

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	レニウム(I)触媒によるプロパルギルエーテルからの α, β -不飽和カルベン錯体の簡便な発生法の開発とその炭素骨格形成反応への利用
Title(English)	
著者(和文)	十河秀行
Author(English)	Hideyuki Sogou
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10288号, 授与年月日:2016年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岩澤 伸治,鷹谷 絢,豊田 真司,大森 建,工藤 史貴
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10288号, Conferred date:2016/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	十河 秀行	
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名
	主査	岩澤 伸治	教授	審査員	大森 建	准教授
	審査員	鷹谷 絢	准教授			
		豊田 真司	教授			
		工藤 史貴	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「レニウム(I)触媒によるプロパルギルエーテルからの α , β -不飽和カルベン錯体の簡便な発生活の開発とその炭素骨格形成反応への利用」と題し、序論、本論二章、および総括から構成されている。

「序論」では、近年広く研究されている遷移金属錯体によるアルキンの求電子の活性化を契機とした触媒反応、特に α , β -不飽和カルベン錯体中間体の発生とその利用に関してこれまでの研究を紹介し、不飽和カルベン錯体中間体の簡便な発生活の開発を行うことの意義について述べている。

「第一章 第一節」では、プロパルギルエーテルに求電子的な遷移金属触媒を作用させ、ヒドリド移動反応を利用して α , β -不飽和カルベン錯体中間体を発生させる手法の開発と、これを利用したシロキシジエンとのシクロヘプタジエン環形成反応について検討を行った結果について述べている。さまざまな条件検討を行い、基質としてプロパルギルベンジルエーテル誘導体を用い、十分に加熱乾燥させた MS4A 存在下、2.5 mol% のヨウ化レニウム(I)カルボニル錯体と基質に対して等モル量のシロキシジエンを 1,4-ジオキサン中にて 100 °C で作用させることで、シクロヘプタジエン誘導体が高収率で得られることを見いだした。本反応において、MS4A を添加しない場合、オレフィン部位が異性化したシクロヘプタジエン誘導体得られることも明らかにしている。

「第一章 第二節」では、第一節で述べた反応の基質一般性について検討を行った結果について述べている。本反応には様々なアリール基やアルケニル基、アルキル基がその 4 位に置換した 2-トリイソプロピルシロキシ-1,3-ジエンが適用可能であることを見いだした。さらに、プロパルギルエーテルの基質一般性として、第三級のプロパルギルエーテルに限らず、第二級、第一級のプロパルギルエーテルも本反応に利用可能であり、対応するシクロヘプタジエン誘導体を高収率で与えることを見出し、本反応が広い基質一般性を示すことを明らかにした。

「第一章 第三節」では、本反応の反応機構について検討を行った結果について述べている。本反応を短時間で停止したところ、目的のシクロヘプタジエン誘導体に加え *trans*-ジビニルシクロプロパン誘導体得られたこと、さらに得られた *trans*-ジビニルシクロプロパン誘導体を、1,4-dioxane 中で 100°C にて加熱したところ、シクロヘプタジエン誘導体へと変換されたことから、本反応が α , β -不飽和カルベン錯体中間体によるシロキシジエンのシクロプロパン化、続くジビニルシクロプロパン転位によって進行していることを明らかにした。また、アルキン末端の水素を重水素に置換したプロパルギルエーテルを用いて反応を行った結果から、本反応の不飽和カルベン錯体中間体の発生する反応機構として、アルキン末端水素の 1,2-転位を伴いビニリデン錯体中間体を形成した後に、ビニリデン炭素への 1,5-ヒドリド移動、続くカルボニル化合物の脱離が進行することで不飽和カルベン錯体中間体が生じることを明らかにした。

「第二章」では、第一章で開発した α , β -不飽和カルベン錯体中間体の発生活を利用し、その β 位炭素への求核剤の付加を契機とする反応の開発を行った結果について述べている。そして第三級のプロパルギルエーテルを基質とし、シロキシジエンに代えかさ高いシリルエノールエーテルを用いて同様の条件下プロパルギルエーテルとの反応を行うと、シリルエノールエーテルが不飽和カルベン錯体中間体の β 位に求核付加して生じた中間体から、アルケニルレニウム錯体部位の α 位水素のオキシニウム部位への 1,5-ヒドリド移動がさらに進行し、ヒドロプロパルギル化体得られることを見いだしている。本反応は各種の第三級のプロパルギルエーテル、及び β 位に置換基を持つシリルエノールエーテルに対し一般性良く進行する。本反応はさらなる結合形成の足がかりとなるプロパルギル基を導入できるだけでなく、生じたオキシニウム部位へのヒドリド移動による高立体選択的還元によりシリルエーテルへと変換できる合成化学的価値の高い反応である。また本反応は、アルケニルレニウム錯体中間体からのヒドリド移動反応によるシリルオキシニウム部位の還元とビニリデン錯体中間体の生成過程を含んでおり、反応化学的にも大変興味深い反応である。

「総括」では、本研究の知見をまとめるとともに、 α , β -不飽和カルベン錯体の触媒的な発生活とその利用法の開発に成功した意義について述べている。

以上、本論文では、入手および取扱い容易なプロパルギルエーテルから簡便に α , β -不飽和カルベン錯体中間体を発生させる手法の開発を行い、生理活性物質等に見られるシクロヘプタジエン骨格を効率的に構築できる触媒反応の開発に成功した。また、シリルエノールエーテルのヒドロプロパルギル化反応という新しい形式の反応の開発にも成功した。これらの成果は、触媒的な α , β -不飽和カルベン錯体中間体の新たな発生活とその利用法に関する知見として有機合成化学の分野で重要なものであり、理化学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値があるものと認められる。