

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ロジウム触媒を用いたジインと環状アルケンとの不斉[2+2+2]付加環化反応の開発とキラル芳香族分子合成への応用
Title(English)	
著者(和文)	會田侑正
Author(English)	Yukimasa Aida
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11465号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:田中 健,田中 克典,田中 浩士,庄子 良晃,稲木 信介
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11465号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)

Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位(専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	會田 侑正		指導教員(主)： 田中 健 Academic Supervisor(main)
			指導教員(副)： Academic Supervisor(sub)

要旨(和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「ロジウム触媒を用いたジインと環状アルケンとの不斉[2+2+2]付加環化反応の開発とキラル芳香族分子合成への応用」と題し、キラルロジウム錯体触媒を用いた不斉環化反応の開発と、それを鍵としたキラル芳香族分子の不斉合成について述べられており、序論および本論、結論から構成されている。

序論では、遷移金属錯体触媒を用いたアルキン 2 分子と 1,2-二置換環状アルケン 1 分子の不斉[2+2+2]付加環化反応は、対応するキラル二環式 1,3-シクロヘキサジエンを原子効率よく合成できる有用な反応であるが、その報告例は極めて少ないことを述べた。さらに、得られるキラル 1,3-シクロヘキサジエンの合成化学的応用は未開拓であった。そこで筆者は、カチオン性ロジウム(I)/ビスホスフィン錯体触媒に注目し、これを用いたジインと環状アルケンとの不斉[2+2+2]付加環化反応を系統的に研究することとした。さらに、開発した反応で得られたキラルシクロヘキサジエンを鍵中間体とすれば、キラル芳香族分子の不斉合成が可能になるのではないかと考えた。

本論 第 1 部「ロジウム触媒を用いたジインと環状アルケンとの[2+2+2]付加環化反応」では、用いるジインと 1,2-二置換環状アルケンの対称性に注目し、不斉反応を系統的に研究した。

第 1 章「対称ジインと非対称環状アルケンとの[2+2+2]付加環化反応」では、対称ジインと非対称環状アルケンを用いた検討を行った。すなわち、第 1 節「対称ジインと環状エノールエーテルとの[2+2+2]付加環化/芳香族化反応」では、アルキン両末端が無置換または電子供与性基を有する 1,6-ジインと、環状エノールエーテルとの付加環化/芳香族化/保護が進行し、対応するホモベンジルアルコール誘導体を完全な位置選択性にて与えた。また、第 2 節「対称ジインと 2,3-ジヒドロフランおよびインデン、1,2-ジヒドロナフタレンとの不斉[2+2+2]付加環化反応」では、1) 主にアルキン末端に電子求引性基を有するジインと 2,3-ジヒドロフラン、2) 種々のジインとインデン/1,2-ジヒドロナフタレン/ベンゾフルベンの不斉反応が進行する基質と配位子の組み合わせを見出した。

第 2 章「非対称ジインと対称環状アルケンとの[2+2+2]付加環化反応」では、非対称ジインと対称環状アルケンを用いた検討を行った。すなわち、第 1 節「非対称ジインとシクロアルケンおよびアセナフチレンとの不斉[2+2+2]付加環化反応」ではシクロペンテンおよびアセナフチレンも本触媒系を用いた不斉付加環化反応に適用可能であることを見出した。また、第 2 節「非対称ジインとナフトキノンの[2+2+2]付加環化/芳香族化反応」ではジインと 1,4-ナフトキノンの不斉反応が進行する基質と配位子の組み合わせを見出した。

第 3 章「非対称ジインと非対称環状アルケンとの[2+2+2]付加環化反応」では、非対称ジインと非対称環状アルケンを用いた検討を行った。その結果、2,3-ジヒドロフランを用いると付加環化/芳香族化が完全な位置選択性にて進行した。また、インデンおよびベンゾフルベンの付加環化反応が、高位置および高エナンチオ選択的に進行する基質と配位子の組み合わせを見出した。

第 2 部「不斉[2+2+2]付加環化反応を鍵とするキラル π 共役分子合成への応用」では、第 1 部にて見出したジインと環状アルケンとの不斉[2+2+2]付加環化反応を鍵として、キラルトリブチセンやキラルシクロファンといったキラル π 共役分子の不斉合成を検討した。すなわち、第 1 章「異なる 3 種類の拡張 π 共役系を有する歪んだキラルトリブチセンの不斉合成」では、第 1 部 第 1 章 第 2 節にて見出した不斉[2+2+2]付加環化反応を鍵として、異なる 3 種類の拡張 π 共役系を有する歪んだキラルトリブチセンを 87% ee と高いエナンチオ選択性にて合成することに成功した。また、第 2 章「多環式報告族炭化水素(PAH)を有するキラルシクロファンの不斉合成」では、第 1 部 第 3 章にて見出した位置およびエナンチオ選択的[2+2+2]付加環化反応を鍵として、完全なエナンチオ選択性にて PAH を有するシクロファンの不斉合成を達成した。以上のように筆者は、カチオン性ロジウム錯体触媒を用いた、ジインと環状アルケンとの不斉[2+2+2]付加環化反応が進行する配位子と基質の組み合わせを見出した。さらに、本反応によって得られるキラル 1,3-シクロヘキサジエンを鍵中間体とすることで、キラルトリブチセンおよびキラルシクロファンの高エナンチオ選択的な合成を達成した。

結論では本論文を総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名 : Student's Name	會田 侑正		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	田中 健	
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this thesis “Development of rhodium-catalyzed asymmetric [2+2+2] cycloaddition of diynes with cyclic alkenes and application of enantioselective synthesis of chiral aromatic molecules”, I described the development of the rhodium complex-catalyzed asymmetric [2+2+2] cycloaddition of diynes with cyclic alkenes and the enantioselective synthesis of the chiral aromatic molecules by using these reactions as key steps.

In introduction, I described the transition-metal-catalyzed asymmetric [2+2+2] cycloaddition of two alkynes with a 1,2-disubstituted cyclic alkenes is one of the most convenient methods for the synthesis of chiral bicyclic 1,3-cyclohexadiene with high atom economy. However, the precedents of the reaction have been limited to a few examples and the successful use of the chiral bicyclic 1,3-cyclohexadienes in synthetic application has not been reported so far.

In part 1 of body, I investigated the cationic rhodium(I)/bisphosphine complex-catalyzed asymmetric [2+2+2] cycloaddition of diynes with cyclic alkenes systematically.

In chapter 1 of part 1, I investigated the asymmetric [2+2+2] cycloaddition of symmetrical diynes with unsymmetrical cyclic alkenes. Thus, in section 1 of chapter 1 (part 1), it was found that the cationic rhodium complex catalyzes the one-pot [2+2+2] cycloaddition-aromatization-protection of 1,6-diynes possessing no substituents or the electron-donating group at alkyne termini with cyclic enol ethers to give the corresponding homobenzyl alcohol derivatives. In section 2 of chapter 1 (part 1), it was found that the cationic rhodium complex catalyzes the asymmetric [2+2+2] cycloaddition of diynes possessing the electron-withdrawing group at alkyne termini with 2,3-dihydrofuran or various diynes with indene, 1,2-dihydronaphthalene, and benzofulvenes.

In chapter 2 of part 1, I investigated the asymmetric [2+2+2] cycloaddition of unsymmetrical diynes with symmetrical cyclic alkenes. Thus, in section 1 of chapter 2 (part 1), it was found that cyclopentene and acenaphthylene are capable of reacting with diynes by using cationic rhodium catalyst. In section 2 of chapter 2 (part 1), it was found that the cationic rhodium complex catalyzes the one-pot [2+2+2] cycloaddition-aromatization of diynes with 1,4-naphthoquinones.

In chapter 3 of part 1, I investigated the asymmetric [2+2+2] cycloaddition of unsymmetrical diynes with unsymmetrical cyclic alkenes. As a result, it was found that cationic rhodium complex catalyzes the one-pot [2+2+2] cycloaddition-aromatization-protection of the diyne with 2,3-dihydrofuran to give the corresponding homobenzyl alcohol derivatives in perfect regioselectivity. On the other hands, it was found that indene and benzofulvenes are capable of reacting with diynes by cationic rhodium catalyst to give the corresponding cyclohexadienes with high regio- and enantioselectivity.

In part 2 of body, I investigated the enantioselective synthesis of chiral aromatic molecules via the asymmetric [2+2+2] cycloaddition of a diyne with a cyclic alkene described in part 1. Thus, in chapter 1 of part 2, it was found that the enantioselective synthesis of π -extended distorted chiral triptycenes consisting three distinct aromatic rings could be accomplished by using the asymmetric [2+2+2] cycloaddition described in section 2 of chapter 1 (part 1) as a key step. In chapter 2 of part 2, it was found that the enantioselective synthesis of PAH-based chiral cyclophanes could be accomplished by using the regio- and enantioselective [2+2+2] cycloaddition described in chapter 3 of part 1 as a key step. As described above, it has been established that cationic rhodium complex-catalyzed the asymmetric [2+2+2] cycloaddition of diynes with cyclic alkenes and the highly enantioselective synthesis of chiral triptycene and chiral cyclophanes by using these reactions as key steps.

In conclusion, this thesis was summarized.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).