

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 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	會田 侑正	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	田中 健	教授	稲木 信介	准教授
	審査員	田中 克典	教授		
		田中 浩士	准教授		
庄子 良晃		准教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

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、序論と二部構成の本論、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く、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ることを示している。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 1,2-二置換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し、開発した反応で得られたキラル 1,3-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、本研究の意義と目的を明らかにしている。

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ている。

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ている。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与えることを述べている。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) さまざまなジインとインデン/1,2-ジヒドロナフタレン/ベンゾフルベンとの不斉反応、が進行する基質と配位子の組み合わせについて述べている。

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ている。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ている。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-ナフトキノンの類縁体との付加環化/芳香族化が進行することを述べている。

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 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することを述べている。また、インデン/1,2-ジヒドロナフタレン/ベンゾフルベンとの付加環化反応が高選択的に進行する基質と配位子の組み合わせについて述べている。

第 2 部「不斉[2+2+2]付加環化反応を鍵とするキラル  $\pi$  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、キラルトリプチセンやキラルシクロファンといったキラル  $\pi$  共役分子の不斉合成を検討している。すなわち第 1 章「異なる 3 種類の拡張  $\pi$  共役系を有する歪んだキラルトリプチセンの不斉合成」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  $\pi$  共役系を有する歪んだキラルトリプチセンを 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ている。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することにより、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ことを述べている。

これを要するに、本論文では、カチオン性ロジウム錯体触媒を用いてジインと環状アルケンとの不斉[2+2+2]付加環化反応を開発し、この反応を鍵としてキラルトリプ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も達成しており、工学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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。