

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	希土類触媒によるアレンC(sp ²)-H活性化を経るアレンとアルケンまたはアルキンとの位置および立体選択的[2+2]環化反応
Title(English)	Regio- and Stereoselective [2 + 2] Annulation of Allenes with Alkenes and Alkynes via Rare-Earth-Catalyzed Allene C(sp ²)-H Activation
著者(和文)	徐文軒
Author(English)	Wenxuan Xu
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12290号, 授与年月日:2022年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:村橋 哲郎,田中 健,田中 克典,高尾 俊郎,伊藤 繁和,侯 召民
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12290号, Conferred date:2022/12/31, 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		Wenxuan Xu	
論文審査 審査員	主査	氏 名	職 名	審査員	氏 名	職 名
		村橋 哲郎	教授		高尾 俊郎	准教授
	審査員	侯 召民	特定教授		伊藤 繁和	准教授
		田中 健	教授			
		田中 克典	教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「希土類触媒によるアレン $C(sp^2)$ -H 活性化を経るアレンとアルケンまたはアルキンとの位置および立体選択的[2+2]環化反応」と題して英文で書かれ、4章からなっている。

第1章「序論」では、アレンと4員環化合物および希土類触媒によるC-H官能基化反応の開発について学術的背景を述べている。まず、アレンと4員環化合物の合成手法や有用性の他、アレン類を用いた[2+2]環化反応について概観し、続いて、ハーフサンドイッチ型希土類触媒の開発経緯についてまとめるとともに、これらの希土類触媒を用いたC-H官能基化反応について概説している。

第2章「希土類触媒によるアレン $C(sp^2)$ -H 活性化を経るアレンとアミノアルケンとの位置および立体選択的[2+2]環化反応」では、ハーフサンドイッチ型希土類触媒を用いることにより、アレン類とアミノアルケンとの位置および立体選択的[2+2]環化反応の開発に成功し、この反応における触媒の金属や配位子の効果に加え、基質の置換基効果や反応機構を解明している。スカンジウム触媒を用いた一置換アレン類とアミノ基を有するアルケン類との反応では、分子間で[2+2]環化反応が進行し、メチレンシクロブタン骨格を有する化合物が高収率で得られている。また、1,3-二置換アレンとアミノアルケンとの反応では、シクロブテン骨格を有する化合物が選択的に得られている。1-アリーール-3-アルキル二置換アレン類とアミノアルケンとの反応では、イオン半径のより大きなイットリウム触媒が高い選択性を示し、シクロブテン骨格を有する化合物が高収率で得られている。このように[2+2]環化反応において、触媒の金属やアレン類の置換基が生成物の構造や立体選択性に大きな影響があることを明らかにしている。さらに、重水素標識した基質を用いて反応を行うことにより、アレン類の $C(sp^2)$ -H 活性化を経由して、触媒反応が進行することを解明している。

第3章「希土類触媒によるアレン $C(sp^2)$ -H 活性化を経るアレンとアミノアルキンとの位置および立体選択的[2+2]環化反応」では、ハーフサンドイッチ型セリウム触媒を用いることにより、アレン類とアミノアルキンとの位置および立体選択的[2+2]環化反応の開発に成功し、触媒の金属効果や反応機構の解明をおこなっている。セリウム触媒を用いた、一置換アレン類とアミノ基を有するアルキン類との反応では、分子間で[2+2]環化反応が進行し、3-アルキリデンシクロブテン骨格を有する化合物が高収率で得られている。また、重水素標識した基質を用いた速度論解析により、反応機構を明らかにしており、アレン類の $C(sp^2)$ -H 活性化によりセリウムアレニル種が生成後、セリウムプロパルギル種に異性化して反応が進行することを解明している。この反応性は、スカンジウム触媒を用いた同様の反応において異性化が起こらずスカンジウムアレニル種のまま反応が進行することと対照的であり、顕著な希土類金属の効果を観測している。

第4章「総括」では、本研究で得られた成果をまとめ、その学術的意義を明らかにしている。

これを要するに本論文は、希土類触媒を用いてアレン類とアルケン類およびアルキン類の位置および立体選択的[2+2]環化反応の検討をおこなった結果であり、さらに、速度論解析により反応機構を検討した結果である。従来の手法では合成することが困難な、メチレンシクロブタンやシクロブテン化合物の立体選択的な合成に成功している。また、この触媒反応において、希土類触媒の金属や配位子の種類、アレン基質の置換基の種類が、生成物の構造や立体選択性に影響を与えることを実証している。さらに、重水素標識した基質を用いた実験や速度論解析に基づいて反応機構の解明もおこなっている。これらの成果は、様々な天然物や生理活性化合物に見られるシクロブタンおよびシクロブテン骨格の構築反応を開発する上での重要な知見を与えるものであり、工学上及び工業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。