

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ロジウム触媒を用いたアルキンと不飽和化合物との高選択的分子間三量化反応を基軸とする多官能性鎖状・環状炭素骨格の構築
Title(English)	
著者(和文)	宮内祐太
Author(English)	Yuta Miyauchi
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10135号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:田中 健,三上 幸一,田中 浩士,桑田 繁樹,伊藤 繁和
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10135号, Conferred date:2016/3/26, 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		宮内 祐太	
論文審査 審査員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	田中健		教授		伊藤繁和	准教授
	審査員	三上幸一		教授	審査員		
		田中浩士		准教授			
		桑田繁樹		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アルキンと不飽和化合物との高選択的分子間三量化反応を基軸とする多官能性鎖状・環状炭素骨格の構築」と題し、これまで完全分子内あるいは部分的な分子内反応のみに限られていた、三量化反応における未解決課題の解決を目的とする新規な高選択的分子間三量化反応の開発と、多官能性鎖状・環状炭素骨格構築への応用について述べられており、二部六章から構成されている。

第一部第一章「末端アルキンとカルボニル化合物との分子間三量化反応による $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和カルボニル化合物の合成」では、これまでに達成されていなかったアルキン 2 分子とカルボニル化合物との分子間三量化反応による、 $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和カルボニル化合物の合成について述べている。触媒としてカチオン性ロジウム(I)錯体、アルキンとしてアリールエチニルエーテルを用いると、カルボニル化合物との分子間三量化反応が室温で進行し、対応する $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和カルボニル化合物が高収率かつ完全な位置選択性および高い立体選択性で得られることを明らかにしている。

第一部第二章「末端アルキンとアルキニルアルデヒドとのタンデム分子間三量化反応/分子内不斉付加環化反応によるキラルシクロヘキサジエン誘導体の合成」では、第一部第一章で開発された新規触媒反応の、多官能性炭素骨格構築への応用について述べている。カルボニル化合物として 5-アルキニルアルデヒドを用いると、カチオン性ロジウム(I)錯体触媒存在下、80 °C でアリールエチニルエーテル 2 分子との分子間三量化反応および分子内不斉[4+2]付加環化反応が連続的に進行し、対応するキラルシクロヘキサジエン誘導体が良好な収率かつ完全な位置および立体選択性で得られることを明らかにしている。

第二部第一章「ジフェニルシクロヘキサン架橋末端ジインとアルキンとの連続分子間三量化反応による大環状シクロファンの合成」では、これまでに達成されていなかったジインとアルキンとの連続分子間三量化反応による、大環状シクロファンの合成について述べている。触媒としてカチオン性ロジウム(I)錯体、末端ジインとして L 字型構造を有するジフェニルシクロヘキサン架橋末端ジイン、アルキンとしてジ-*tert*-ブチルアセチレンジカルボン酸エステルを用いると、連続分子間環化三量化反応が室温で進行し、対応する大環状シクロファンが得られることを明らかにしている。

第二部第二章「ジフェニルシクロヘキサジエン架橋末端ジインとアルキンとの連続分子間三量化反応による大環状シクロファンの合成」では、ジインとしてジフェニルシクロヘキサジエン架橋末端ジインを用いると、カチオン性ロジウム(I)錯体触媒存在下、室温でジ-*tert*-ブチルアセチレンジカルボン酸エステルとの連続分子間環化三量化反応が進行し、対応する大環状シクロファンが得られることを明らかにしている。

第二部第三章「大環状シクロファンの芳香族化による多官能性[12]シクロパラフェニレンの合成」では、大環状シクロファンの芳香族化反応による、多官能性シクロパラフェニレン (CPP) の合成について述べている。シクロヘキサジエン架橋部位を有する大環状シクロファンに対し電子還元剤として過剰量のナトリウムナフタレニドを-78 °C で作用させると、芳香族化が進行し[12]CPP ヘキサカルボン酸エステルが得られることを明らかにしている。また、X 線結晶構造解析の結果、[12]CPP ヘキサカルボン酸エステルが 6 つの CH-O 水素結合によって二量体を形成し、一次元的なスタッキングによって規則正しいナノチューブ構造を形成することを見出している。さらに、走査型トンネル顕微鏡解析の結果、[12]CPP ヘキサカルボン酸エステルが Au(111)固体表面上でも自己集合ナノチューブを容易に形成することを見出している。

第二部第四章「シクロヘキサジエン架橋末端ジインとアルキンとの分子間三量化反応」では、シクロヘキサジエン架橋末端ジインとアルキンとの分子間三量化反応について述べている。触媒としてカチオン性ロジウム(I)錯体を用いると、アルキンとの分子間三量化反応が室温で進行し、対応するベンゾバレレン誘導体が良好な収率で得られることを明らかにしている。また、ニトリルとの分子間三量化反応も 80 °C で進行し、対応するアザベンゾバレレン誘導体が中程度の収率で得られることも明らかにしている。

以上、本論文の成果は、分子間三量化反応の未解決課題を解決するとともに、有用物質合成への応用も達成されており、学術的に新規かつ工学的にも意義ある結果が述べられている。したがって、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。