

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ペンダントアミド部位を有する修飾シクロペンタジエニルロジウム(III)触媒の合成と炭素 - 水素結合官能基化反応への応用
Title(English)	
著者(和文)	山田高之
Author(English)	Takayuki Yamada
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11461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, 穂田 宗隆, 村橋 哲郎, 桑田 繁樹, 伊藤 繁和
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11461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	山田 高之	
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	穂田 宗隆	教授		
		村橋 哲郎	教授		
桑田 繁樹		准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「ペンダントアミド部位を有する修飾シクロペンタジエニルロジウム(III)触媒の合成と炭素-水素結合官能基化反応への応用」と題し、ペンダントアミド部位を有した修飾 $\text{Cp}^*\text{Rh(III)}$ の合成と、C-H 結合官能基化反応への応用について述べられており、序論と三章構成の本論から構成されている。

序論では、修飾 Cp^*Rh 触媒を用いた炭素-水素結合官能基化反応を、1)触媒活性の向上、2)位置および立体選択性の向上、3)化学選択性の向上、の3種類に分類し、それぞれの反応と用いられている修飾 Cp^*Rh 触媒について述べられている。近年、修飾 Cp^*Rh 触媒を用いることで、 Cp^*Rh 触媒ではなし得なかった分子変換を達成できるようになっているが、錯体合成の困難さから触媒のバリエーションが限られていることを課題として明確にしている。この課題に題して、置換基導入が比較的容易なペンダントアミド部位を有する Cp^*Rh 触媒を用いて、系統的に触媒と反応の探索を行うことで、既知反応だけでなく、新規分子変換反応への応用が期待できることについて説明している。

本論第一章「修飾 $\text{Cp}^*\text{Rh(III)}$ 触媒を用いた *N*-アシロキシベンズアミドおよびアクリルアミド誘導体と内部アルキンとの形式的 Lossen 転位を経由する酸化的[3+2]環化反応」では、形式的な Lossen 転位と酸化的[3+2]環化反応が連続的に進行し、対応する多置換インドール誘導体が収率よく得られることを述べている。また、ベンズアミド誘導体だけでなく、アクリルアミド誘導体に対しても検討を行ったところ、形式的な Lossen 転位と酸化的[3+2]環化反応が連続的に進行し、対応する多置換ピロール誘導体が得られることも明らかにしている。メカニズム実験および計算化学的知見に基づいて、7員環ロダサイクル中間体から形式的な Lossen 転位が進行し、MeOH の付加および還元的脱離が進行することで目的の多置換インドール誘導体を与える1つの触媒サイクル中での反応経路を提案している。

第二章「修飾 $\text{Cp}^*\text{Rh(III)}$ 触媒を用いた *N*-アシロキシヘテロールカルボキシアミドと内部アルキンとの形式的 Lossen 転位を経由するアルケニル化反応と酸化的[3+2]環化反応」では、形式的 Lossen 転位を経由した C-C 結合生成のみが進行したアルケニルヘテロ芳香環化合物が、主生成物として得られることを見出している。また、非対称アルキンの基質適用範囲の調査を進めていく過程で、立体的にかさ高い内部アルキンを用いた場合には、形式的な Lossen 転位からのアルケニル化反応の代わりに、[3+2]環化反応が進行した[5,5]環縮ヘテロールを主生成物として与えることを述べている。

以上の第一章および第二章により、ペンダントアミド部位を有する Cp^*Rh 触媒を用いて *N*-アシロキシアミド誘導体と内部アルキンとの反応を行ったところ、形式的 Lossen 転位を経由した新規分子変換反応が進行することを述べている。また、反応としての新規性だけでなく、多置換ピロール合成およびヘテロール化合物において、従来法では不安定なエナミドやヘテロールアミンを出発原料として用いる必要があったが、本手法では安定な原料であるアクリルアミド誘導体およびヘテロールカルボキシアミドをビルディングブロックとして採用でき、合成化学的に高い有用性をもつことを述べている。

第三章「インドールおよびピロールカルボキシアミドとアルキンとの酸化的[4+2]環化反応における修飾 $\text{Cp}^*\text{Rh(III)}$ 触媒の置換基効果」では、 Cp^*Rh 錯体の立体的および電子的環境が、内部および末端アルキンとインドールおよびピロール-1-カルボキシアミドとの[4+2]環化反応において、触媒活性と位置選択性に大きな影響を与えることについて述べている。また、本反応のような C-H 結合切断以外の箇所には律速段階が存在するような系に対しては、Rh 上の電子密度を下げた $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ よりも、Cp 環上の電子状態とペンダントアミドの配位能の調節で基質の配位平衡をコントロールできる $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ の方が優れていたことを明らかにしている。そして、これらの結果は、修飾 Cp^*Rh 錯体触媒を用いた C-H 結合官能基化反応を行う上で、最適な錯体の選択に役立つ重要な知見であることを述べている。

これを要するに、本論文では、Cp 環への高い配位能をもつ第3級ペンダントアミド部位の導入、Cp 環上の置換基の電子状態の最適化、および反応基質の設計により、Lossen 転位のような転位反応の促進や基質の配位平衡の制御が可能であるという重要な知見が得られており、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。