

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	カチオン性ロジウム錯体触媒を用いたエナミドと不飽和化合物との不斉分子間[2+2+2]付加環化反応の開発
Title(English)	
著者(和文)	藤井航平
Author(English)	Kohei Fujii
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11796号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:田中 健,村橋 哲郎,田中 克典,伊藤 繁和,桑田 繁樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11796号, Conferred date:2022/3/26, 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	藤井 航平	
		氏名	職名	氏名	職名
論文審査 審査員	主査	田中 健	教授	桑田 繁樹	准教授
	審査員	村橋 哲郎	教授		
		田中 克典	教授		
		伊藤 繁和	准教授		

論文審査の要旨 (2000字程度)

本論文は、「カチオン性ロジウム錯体触媒を用いたエナミドと不飽和化合物との不斉分子間[2+2+2]付加環化反応の開発」と題し、5章からなっている。

第1章「序論」では、医薬品や天然物などの生物活性物質における、1. キラリティー、2. 環状骨格、3. 含窒素化合物(アルカロイド)という3つの重要な構成要素があり、これらをすべて満たす脂環式キラルアミンの触媒的不斉合成において、カチオン性ロジウム錯体触媒による、エナミドを用いた不斉[2+2+2]付加環化反応の有用性を示している。また、脂環式キラルアミンとして、シクロヘキシルアミン、インドール還元体の触媒的不斉合成法について、これまでの報告例を概観し、未達成な課題を明確としている。さらにエナミドを用いた不斉付加環化反応の報告例について述べ、合成化学的応用に課題が残されていることを指摘し、本研究の位置づけを明らかにしつつ、本論文の構成について述べている。

第2章「エナミド、アセチレンカルボン酸エステル、および末端アルキンの化学/位置/ジアステレオ/エナンチオ選択的分子間[2+2+2]付加環化反応」では、カチオン性ロジウム/ピアリールビスホスフィン錯体触媒存在下、エナミドと異なる2種類のアルキンとの分子間交差環化三量化反応が進行し、多置換キラルシクロヘキサジエニルアミドを高選択的に与えることを見出している。*cis*体のエナミドを用いると7員環ロダサイクル中間体からのβ水素脱離が抑制され、還元的脱離が選択的に進行することを明らかにし、種々の末端アルキンを用いて種々のシクロヘキサジエニルアミドを合成している。さらに、得られたキラルシクロヘキサジエニルアミドは、様々な変換が可能であり医薬品開発への応用が期待される。

第3章「エナミド、アセチレンカルボン酸エステル、および末端アルキンの化学/位置/ジアステレオ/エナンチオ選択的分子間[2+2+2]付加環化反応における触媒反応機構」では、第2章で見出した交差環化三量化反応の反応機構について、実験的・計算化学的手法を用いて解析している。実験的解析により、ロジウムへエナミドが強固に配位することで副反応が抑制され、アルキン2成分による酸化的環化とエナミドの挿入が進行する反応機構を提唱している。さらにDFT計算により、ロジウム錯体に対して基質が順次配位することで、化学選択的に交差三量化反応が進行することを見出している。また、還元的脱離において7員環ロダサイクルとロダノルボルナジエンという2つの中間体を經由すること、*cis*体のエナミドを用いることでβ水素脱離が不利であることを示唆する結果を得ている。

第4章「ホモプロパルギルエナミドとアルキンとの不斉[2+2+2]付加環化反応の開発」では、アルキン部位を有するエナミドであるホモプロパルギルエナミドの合成法を確立し、1,6-エンインとして用いることで、カチオン性ロジウム錯体触媒存在下、アルキンとの不斉[2+2+2]付加環化反応が進行し、光学活性インドール還元体が得られることを見出している。

第5章「総括」では、本研究で得られた成果を総括し、今後の展望について述べている。

以上のように本論文は、有機遷移金属錯体に対するエナミドの配位力を活用し、反応性を制御することによる高選択的な反応を検討した結果である。実験的・計算化学的手法により、エナミドのアルケン部位とカルボニル酸素、もしくはアルケン部位による二座配位が高選択的な反応に重要であることを明らかにし、ロジウム-エナミド錯体を經由する高選択的な反応を開発する上で重要な知見を与えるものであり、学術的に意義のある論文である。また、得られた環化生成物は医薬品開発への応用が期待される有用化合物であるため、工学的にも価値のある論文である。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。