

氏 名	かど 門 脇 しょう
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2826 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 合 成 ・ 生 物 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Development of New Cyclization Reactions Catalyzed by Transition Metals (遷移金属によって触媒される新規環化反応の開発)
論文調査委員	(主 査) 教 授 村 上 正 浩 教 授 杉 野 目 道 紀 教 授 大 寫 幸 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、遷移金属錯体触媒による、アレン、アルキンおよびシクロブタノンを反応基質として用いた新規環化反応の開発について述べたものであり、序章と7章の本章からなっている。

序章では全章に関する背景、および本研究で得られた結果に関する要旨を論じている。

第1章では、アレンインに対しモリブデン—アルキリデン錯体の一つである Schrock 錯体を触媒前駆体として作用させると、アルキンとアレンの内部二重結合とで閉環し、環状ビニルアレン（環状1,3,4-トリエン）を良好な収率で与える反応を報告している。この章では、交差実験等の反応機構に関する研究を通して、モリブデン—ビニリデン錯体が真の活性種として反応を触媒していることを明らかにしている。

第2および第3章では、アレンインに白金錯体を作用させた反応について報告している。白金触媒下でのアレンインの反応をトルエン中で行った場合には環化異性化反応が進行し、二環性シクロブテン類が得られたのに対し、メタノール中では水和を伴う環化反応が進行し、環状 γ , δ -不飽和カルボニル化合物が生成した。これらの反応は、白金錯体が Lewis 酸としてアルキンに作用することでアルキンの親電子性が増加し、引き続いて、このアルキンにアレンの内部二重結合が反応することで進行している。反応溶媒を選択することで、異なる反応生成物を作り分けることに成功している。

第4章では、2-(*o*-スチリル)シクロブタノンに対してトリハロゲン化イッテルビウム塩を作用させることにより β -ハロナフタレンを与え、一方、同様の基質にトリス（トリフルオロメタンスルホニル）イッテルビウムを作用させると8員環ケトンを与える反応を、それぞれ見いだしている。これらの反応は、イッテルビウム塩によって活性化をうけたカルボニル基にオレフィンが反応しているが、用いるイッテルビウム塩を使い分けることで、それぞれ異なる反応生成物を得ることができる。

第5章では、イリジウム—ホスフィン錯体触媒存在下、アルキニル（2-アルキニルフェニル）シランに対して、モノアルキンを作用させることで、交差[2+2+2]付加環化反応が進行し、シラフルオレン誘導体を良好な収率で与える反応を報告している。この反応は、新しいシラフルオレン骨格の構築法であり、これまでの合成手法で必要とされた強塩基あるいは強い還元条件は必要としないことを特徴としている。

第6章では、カチオン性ルテニウム錯体触媒存在下、1,3-ジインとジヒドロシランが反応することで、2位および5位にアリール基を有するシロール誘導体を良好な収率で与える反応を報告している。この反応では1,3-ジインに対しトランス-ヒドロシリル化反応が分子間、分子内で連続して起こり、シロール骨格を一挙に構築することができる。この反応は様々な官能基を持つ基質に適用可能であり、多様なシロールを合成できる。また、ジヒドロゲルマンを用いることにより対応するゲルモール誘導体を合成することにも成功している。

第7章では、アリル（2-アルキニルフェニル）シランに対し、カチオン性金錯体触媒を作用させることで、3位にアリール基を有するシラインデン誘導体を良好な収率で与える反応を報告している。この反応では、アルキンに対して、トランス

ーアリルシリル化反応が起こり、シロール骨格を構築している。この反応は温和な条件で進行し、かつ高い官能基許容性を持つ。

また、第5、第6および第7章において合成したシロールの吸収・発光スペクトル、ガラス転移温度、および蛍光量子収率の測定を行い、各シロールの物性評価も行った。

論文審査の結果の要旨

本論文は、アレン、シクロブタノンを経験として用いた遷移金属触媒による新規環化反応の開発、およびアルキンを経験として用いた遷移金属触媒によるシロール合成反応の開発について述べたものであり、得られた成果は次の通りである。

- 1) モリブデン触媒によるアレンインの閉環メタセシス反応を見いだした。この反応は、通常のメタセシス反応とは異なり、金属ビニリデン錯体が系中で発生し、それが触媒活性種として働くことを特徴としている。
- 2), 3) アレンインに白金触媒を作用させることで進行する環化異性化反応、および水和を伴う環化反応を見いだした。これらの反応では、単に溶媒を使い分けることでそれぞれの反応を選択することができる。
- 4) イッテルビウム塩による2-スチリルシクロブタノン類の環化反応を見いだした。この反応は、二種類のイッテルビウム塩を選択することで、 β -ハロナフタレン、および8員環ケトンを作り分けることができる。
- 5) イリジウム触媒による[2+2+2]付加環化反応を利用して、シラフルオレンの新たな合成法を開発した。この反応では、シロール環、およびそれに縮環したベンゼン環を一挙に、しかも高い原子効率で構築することができる。
- 6) シロール骨格の新たな合成法として、ルテニウム触媒による1,3-ジインの二重トランス-ヒドロシリル化反応を見いだした。この反応により、2位および5位に多様なアリール基を持つシロールを合成することができる。
- 7) 金触媒による、アルキンへの分子内トランス-アリルシリル化反応を利用した、シラインデンの新しい合成法を開発した。この反応は温和な条件で進行し、かつ高い官能基許容性を持つ。

以上本論文は、アレン、アルキン、およびシクロブタノンを合成素子として用いる遷移金属錯体触媒による新規環化反応について論じており、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成19年2月5日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。