

氏名	吉田 健太		
授与した学位	博士		
専攻分野の名称	工学		
学位授与番号	博甲第3646号		
学位授与の日付	平成20年 3月25日		
学位授与の要件	自然科学研究科機能分子化学専攻 (学位規則第5条第1項該当)		
学位論文の題目	Studies on RhCl <sub>3</sub> /amine-catalyzed Cyclization of Alkynes Leading to Multi-substituted Benzenes (塩化ロジウム/アミン触媒系を用いたアルキンの環化反応による多置換ベンゼン合成に関する研究)		
論文審査委員	教授 田中 秀雄	教授 酒井 貴志	教授 高井 和彦

### 学位論文内容の要旨

今日、環境問題・エネルギー問題が深刻化する中で、有機合成化学では、省資源、省エネルギーかつ、環境負荷の小さい反応の開発が望まれている。そのための必要条件の一つに、原子レベルでの反応効率 (原子効率) の良いことがあげられる。

アルキンの環化三量化反応による多置換ベンゼン誘導体の合成は原子効率の良い反応の一つとして知られている。多置換ベンゼンは、光材料等の機能性材料や生理活性物質の主骨格等に用いられており、その効率的・選択的合成法の開発は今なお求められている。これまで多くの三量化反応が報告されてきたが、その多くは反応性のよい末端アルキンを用いた系であり、内部アルキンの三量化反応の場合は適用できる基質に制約があり、また位置選択性の完全な制御も未解決の課題として残されてきた。

著者は Rh 触媒に単座アミン配位子を組み合わせた Rh/アミン触媒系を新たに考案し、本触媒系が内部アルキンの三量化反応に極めて有効であることを見出した。また、本触媒系を様々な [2+2+2] 付加環化反応へ適用することにより、高効率な多置換ベンゼンの合成法となることを明らかとした。

まず始めに、内部アルキンの三量化反応の条件検討を行った。添加するアミン配位子として、電子供与性の高い3級アルキルアミンを用いたときに効率よく三量化反応が進行し、中でも *i*-Pr<sub>2</sub>NEt を用いた時に最も良い収率で目的物が得られた。更に用いる金属種、溶媒効果を検討し、RhCl<sub>3</sub>/*i*-Pr<sub>2</sub>NEt/トルエン系が優れた反応性・選択性を示すことを見出した。また本系を用いて基質の適用範囲について検討を行ったところ、末端アルキンにおいても高収率・高位置選択的に三量化反応が進行することが分かった。同様に、ジインとアルキンの [2+2+2] 付加環化反応においても、相当する環化体の生成に成功した。

次に、ヘキサ(2-チエニル)ベンゼン誘導体の合成を行い、その電気化学的特性を調べた。Rh/アミン触媒系を用いることにより、ヘキサ(2-チエニル)ベンゼン誘導体の合成においても効率よく三量化反応が進行することが分かった。また合成されたヘキサ(2-チエニル)ベンゼンは、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行ったところ、電極表面に薄膜の形成が観測された。この薄膜は興味深い電気化学的挙動を示し、レドックス活性を有する電子材料としての応用が期待できる。

以上、著者は、本論文において Rh/アミン触媒系を新たに構築し、環化反応に用いることで、従来は合成が困難とされていた多置換ベンゼン、ヘキサヘテロアリールベンゼン誘導体の高効率な合成に成功した。また本系により合成されたヘキサ(2-チエニル)ベンゼンの電気化学的性質を明らかとし、機能性材料としての有用性を示した。

## 論文審査結果の要旨

アルキンの環化三量化反応による多置換ベンゼン誘導体の合成は原子効率の良い反応の一つとして知られている。多置換ベンゼンは、光材料等の機能性材料や生理活性物質の主骨格等に用いられており、その効率的・選択的合成法の開発が求められている。著者は Rh 触媒に単座アミン配位子を組み合わせた Rh/アミン触媒系を新たに考案し、本触媒系が内部アルキンの三量化反応に極めて有効であることを見出した。また、本触媒系を様々な [2+2+2] 付加環化反応へ適用することにより、高効率な多置換ベンゼンの合成法となることを明らかにした。

まず、内部アルキンの三量化反応の条件検討を行った。添加するアミン配位子として、電子供与性の高い3級アルキルアミンを用いたときに効率よく三量化反応が進行し、中でも *i*-Pr<sub>2</sub>NEt を用いると最も良い収率で目的物が得られた。更に用いる金属種、溶媒効果を検討し、RhCl<sub>3</sub>/*i*-Pr<sub>2</sub>NEt/トルエン系が優れた反応性・選択性を示すことを見出した。また本触媒反応の適用範囲について検討を行ったところ、末端アルキンにおいても高収率・高位置選択的に三量化反応が進行することが分かった。同様に、ジインとアルキンの付加環化反応においても、相当する環化体の生成に成功した。

次に、ヘキサ(2-チエニル)ベンゼン誘導体の合成を行い、その電気化学的特性を調べた。Rh/アミン触媒系を用いることにより、ヘキサ(2-チエニル)ベンゼン誘導体の合成においても効率よく三量化反応が進行することが分かった。また合成されたヘキサ(2-チエニル)ベンゼンの電気化学的性質を明らかとし、機能性材料としての有用性を示した。

以上、著者は、Rh/アミン触媒系を新たに構築し、[2+2+2] 付加環化反応に用いることで、従来は合成が困難とされていた多置換ベンゼン、ヘキサヘテロアリールベンゼン誘導体の効率的な合成に成功している。その成果は、学術的にも実際的にも有意義であり、博士論文の要件を満足しているものと評価する。