



|              |                                                                                                                                                 |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | STUDIES ON THE NOVEL TRANSITION METAL-CATALYZED CYCLIZATION INVOLVING CARBON-HYDROGEN BOND CLEAVAGE AS THE KEY STEP                             |
| Author(s)    | 藤井, 直明                                                                                                                                          |
| Citation     | 大阪大学, 1998, 博士論文                                                                                                                                |
| Version Type |                                                                                                                                                 |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/40564">https://hdl.handle.net/11094/40564</a>                                                             |
| rights       |                                                                                                                                                 |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

|               |                                                                                                                                                                           |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名           | 藤 井 直 明                                                                                                                                                                   |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (工 学)                                                                                                                                                                 |
| 学 位 記 番 号     | 第 1 3 8 6 4 号                                                                                                                                                             |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成10年 3 月 25 日                                                                                                                                                            |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第4条第1項該当<br>工学研究科分子化学専攻                                                                                                                                               |
| 学 位 論 文 名     | STUDIES ON THE NOVEL TRANSITION METAL-CATALYZED<br>CYCLIZATION INVOLVING CARBON-HYDROGEN BOND<br>CLEAVAGE AS THE KEY STEP<br>(遷移金属触媒による炭素-水素結合切断を基軸とする新分子内環化<br>反応に関する研究) |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 村 井 眞 二                                                                                                                                                       |
|               | (副査)<br>教 授 井 上 佳 久    教 授 馬 場 章 夫    教 授 松 林 玄 悦<br>教 授 坂 田 祥 光    教 授 野 村 正 勝    教 授 池 田 功 稔<br>教 授 黒 澤 英 夫    教 授 眞 嶋 哲 朗    教 授 田 中 稔                                 |

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、遷移金属触媒による炭素-水素結合の二重結合への直接付加を利用した、非共役ジェンの分子内環化反応に関する研究のまとめであり、緒言、本論三章、および総括より構成されている。

緒言では、本研究の目的と意義、およびその背景について述べ、遷移金属錯体を触媒とする非共役ジェンの直接的分子内環化反応、ならびにルテニウムやロジウムなどの遷移金属触媒を用いる炭素-水素結合の直接的切断を鍵過程とする新しい型の分子間炭素-炭素結合形成反応に関するこれまでの研究例を示している。さらにそれら研究例をふまえ、本研究の意義と概略について合わせて示している。

第一章では、ルテニウムまたはロジウム錯体触媒を用いた種々のピリジルジェン類の分子内環化反応について述べている。目的とした環化反応は位置選択的かつ立体選択的に進行したこと、この新しい触媒反応における基質の構造と反応性の関係、さらに添加剤の反応におよぼす影響についても述べている。また、本分子内環化反応を一酸化炭素取り込み反応と組み合わせることにより、環状ケトンの合成へ展開した結果についても述べている。

第二章では、本分子内環化反応を不斉反応へと展開した結果について述べている。適切な光学活性配位子の選択により、不斉環化反応が高い化学収率および不斉収率で進行することを明らかにしている。

第三章では、この新しい触媒反応の反応機構に関する知見を得ることを目的とし、重水素標識実験を行った結果について述べ、本分子内環化反応が炭素-水素結合の切断により開始される反応であることを明らかにしている。また、その標識実験の結果の詳細な解析により、反応系中には5員環と6員環の二種のメタラサイクル中間体が存在し、環化反応はその後者からのみ進行することを明らかにしている。

総括では、以上の研究結果をまとめて述べ、本研究で見出した遷移金属触媒を用いる炭素-水素結合の直接的切断を鍵過程とする新しい型の分子内環化反応の概略について述べている。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、遷移金属触媒による炭素-水素結合の二重結合への直接付加を利用した、非共役ジェンの分子内環化反応に関する研究をまとめたものである。主な成果を要約すると次の通りである。

(1)ルテニウムまたはロジウム錯体触媒を用いると種々のピリジリジエン類の分子内環化反応が位置選択的かつ立体選択的に進行することを明らかにしている。この反応における基質の構造と反応性の関係と、添加剤の反応におよぼす影響についても詳細な検討を加えており、さらに本反応を一酸化炭素取り込み反応と組み合わせた結果、環状ケトンが生成することも明らかにしている。

(2)(1)で述べた触媒反応を適切な光学活性配位子の共存下行うことにより、不斉環化反応が高い化学収率および不斉収率で進行することを明らかにしている。

(3)(1)で述べた触媒反応は炭素－水素結合の切断により開始される新規な形式の環化反応であることを、重水素標識実験を行うことにより明らかにしている。また、詳細な解析により、反応系中には5員環と6員環の二種のメタラサイクル中間体が存在し、環化反応はその後者からのみ進行することを明らかにしている。

以上のように、本論文は炭素－水素結合が分子内二重結合へ直接付加する反応について述べたものである。これらの成果は、均一系触媒化学の分野だけでなく、広く有機金属化学や有機合成化学の分野に対しても貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。