

|              |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | THE STUDY ON NEW METHOD FOR ELECTROPHILIC ACTIVATION OF ALKYNES USING LEWIS-ACID CATALYSTS AND ITS APPLICATION TO SYNTHETIC CHEMISTRY                                                                                                                                |
| Author(s)    | 井上, 博生                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Citation     | 大阪大学, 2002, 博士論文                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Version Type |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/43491">https://hdl.handle.net/11094/43491</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">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >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           | 井 上 博 生                                                                                                                                                                           |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (工 学)                                                                                                                                                                         |
| 学 位 記 番 号     | 第 1 6 9 8 3 号                                                                                                                                                                     |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平 成 14 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     | THE STUDY ON NEW METHOD FOR ELECTROPHILIC ACTIVATION OF ALKYNES USING LEWIS-ACID CATALYSTS AND ITS APPLICATION TO SYNTHETIC CHEMISTRY (ルイス酸触媒によるアセチレン類の新しい活性化法およびその合成化学的利用に関する研究) |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 村 井 眞 二                                                                                                                                                               |
|               | (副査)<br>教 授 野 村 正 勝    教 授 井 上 佳 久    教 授 馬 場 章 夫<br>教 授 神 戸 宣 明    教 授 黒 澤 英 夫    教 授 松 林 玄 悦<br>教 授 真 嶋 哲 朗    教 授 坂 田 祥 光    教 授 田 中 稔                                         |

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ルイス酸触媒によるアセチレン類の新しい活性化法の開発とその合成化学的利用を図ることを目的として行われた研究のまとめである。その構成は、緒言、本論四章、および総括からなっている。

緒言では、本研究の目的、意義とその背景について述べた。ルイス酸がアセチレン類と反応することにより生成するビニルカチオン種は、求電子的に活性化されているため、弱い求核剤でも反応することが期待されることについて述べた。

第1章では、塩化イリジウム触媒を用いたエンイン類の骨格再配列反応について述べた。末端アセチレンを有するエンイン類は、一酸化炭素配位子を持つ塩化イリジウム触媒により骨格再配列反応が進行し、1-ビニルシクロペンテンが生成することを示した。アセチレン末端炭素上に置換基を持つエンイン類の場合は、塩化イリジウム-シクロオクタジエン錯体に酢酸を添加した触媒系で、エンインのオレフィン二重結合の開裂を伴わない環化異性化反応が進行し、1,3-ジエンが生成することについて述べた。

第2章では、ルイス酸とアセチレン類との反応により発生させたビニルカチオン種をベンゼン環で捕捉した反応について述べた。特にエンイン類の骨格再配列反応に活性を示した塩化ルテニウムや塩化白金のような遷移金属ルイス酸触媒が活性を示すことを述べた。

第3章では、第2章で述べた反応において、典型金属ルイス酸である塩化ガリウムも有効であり、これが最も触媒活性が高く、電子吸引性置換基を持つベンゼン環でも反応が進行することを示した。

第4章では、第3章で見出した知見をもとに、塩化ガリウムをエンイン類の骨格再配列反応に応用した結果について述べた。その結果、遷移金属ルイス酸触媒を用いた場合には適用できなかった、オレフィン末端2置換エンインが適用できることを示した。さらにオレフィン末端1置換エンイン類を用いて反応を行った場合は、オレフィン部分に関して反応が立体特異的に進行していることがわかり、遷移金属ルイス酸を用いた場合とは異なる反応選択性を示すことを述べた。

総括では、以上の研究結果をまとめ、本研究により見出された反応は、いずれもルイス酸によるアセチレンの活性化を鍵として進行する反応であることについて述べた。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、ルイス酸触媒によるアセチレン類の新しい活性化法の開発とその合成化学的利用への展開に関するものである。主な成果を要約すると次のとおりとなる。

- (1)塩化イリジウム触媒を用いたエンイン類の骨格再配列反応では、触媒だけでなくエンイン類の置換形式が重要であることを明らかにしている。すなわち、末端アセチレンを有するエンイン類を用い、一酸化炭素配位子を持つ塩化イリジウム触媒を用いた場合は、骨格再配列反応が進行する。
- (2)ルイス酸とアセチレン類との反応により発生させたビニルカチオン種をベンゼン環で捕捉した反応について述べており、ビニルカチオン種を発生させるためには、ソフトなルイス酸を用いることが望ましいことを明らかにしている。このことから遷移金属ルイス酸よりも塩化ガリウムが最も高いアセチレン活性化能力を示すことを明らかにしている。
- (3)(2)の結果に基づき、塩化ガリウムをエンインの骨格再配列反応に触媒として用いた結果、塩化白金や塩化ルテニウム系では適用できなかった基質も適用可能となることを明らかにしている。特に、オレフィン末端1置換エンイン類の場合は、オレフィン部分に関して反応が立体特異的に進行するという特徴を持つことを明らかにしている。

以上のように、本論文はルイス酸によるアセチレン類の活性化および発生したビニルカチオンの炭素求核剤による捕捉が、炭素-炭素結合形成法として有効であることを示している。ここで得られた成果は、広く有機合成化学や有機金属化学の分野に貢献するところが多い。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。