

氏 名	やす い ひろ と 安 井 浩 登
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2931 号
学位授与の日付	平 成 20 年 3 月 24 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 材 料 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Addition to 1-Aryl-1-alkynes and <i>N</i> -Alkynyl Amides (1-アリール-1-アルキンならびに <i>N</i> -アルキニルアミドに対する付加反応に 関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 寫 幸 一 郎 教 授 檜 山 爲 次 郎 教 授 松 原 誠 二 郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、1-アリール-1-アルキンおよび *N*-アルキニルアミドへの付加反応に関する研究の成果についてまとめたものである。炭素-炭素三重結合への付加反応は、最も基本的かつ重要なオレフィン類の合成法であり、今なお活発に研究が行われている分野である。この反応形式の利点として、直接的でかつ短工程でオレフィン類を合成可能な点があげられる。しかし、炭素-炭素三重結合は反応性に乏しく、何らかの手法によって活性化を行う必要がある。また、アルキンへの付加反応では一般に位置および立体異性体が生じるため、それらをいかに制御するかが重要な課題である。申請者は、第9族遷移金属錯体に注目し、1-アリール-1-アルキンに対する付加反応の検討を行った。また、窒素官能基を有するアルキンに対する付加反応についても検討を行った。

第1章、第2章では、第9族遷移金属錯体に注目し1-アリール-1-アルキンに対する付加反応の検討を行った。

第1章ではコバルト触媒を用いる内部アルキンのアリル亜鉛化反応について記述している。一般に、内部アルキンのカルボメタル化反応は末端アルキンのそれと比較して難しく、収率良く進行する例はそれほど多くない。コバルト錯体存在下、アリル亜鉛反応剤を作用させると内部アリールアルキンのアリル亜鉛化反応が収率よく進行することを見いだした。続いて、アリル亜鉛化反応で生じるビニル亜鉛種の変換反応の検討を行った。アリル亜鉛化反応を行った後、銅触媒を加え、続いて臭化アリルを作用させると、ジアリル化された生成物が得られた。また、同様に調製したビニル亜鉛種にヨウ素を反応させると対応するヨウ化物が得られた。

第2章では、ロジウム触媒による内部アルキンの共役ジエンへの異性化反応について述べている。これは、内部アルキンへの有機金属反応剤の付加反応を検討している際に偶然発見したものであるが、遷移金属触媒の作用によって内部アルキンが共役ジエンに異性化することはほとんど知られていなかった。この異性化反応では、アルキンが芳香環に共役している必要はなく、同様の反応条件下でシクロドデシンが1,3-シクロドデカジエンに異性化することを併せて見いだした。さらに、同条件下で環状アレンも対応する1,3-シクロアルカジエンに異性化することを明らかにした。また、内部アルキンの共役ジエンへの異性化反応がパラジウム触媒を用いても進行することを併せて示している。

第3章および第4章では、窒素置換アルキンを用いた反応開発の成果について説明している。アミノ基がアルキン炭素上に置換したアセチレンは、イナミンと呼ばれ、極めて電子豊富なアルキンであり高い反応性を有している。従って、含窒素化合物を合成する上で、有用な合成中間体であり古くから研究が行われている。しかしながら、アルキニルアミンの合成および取り扱いには困難であり、有機合成への利用は限定的であった。一方、窒素上に電子求引基を導入したアルキニルアミン、すなわち *N*-アルキニルアミドは多くの場合シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製が可能であり、合成および取り扱いが容易なイナミンの代替化合物と言える。近年、*N*-アルキニルアミドの簡便合成法が相次いで報告され、その有機合成への利用が注目を集めている。第3章、第4章で *N*-アルキニルアミドに対する付加反応に関する検討の結果について述べている。

第3章では、*N*-アルキルアミドに対するシリルメタル化反応について検討している。本反応を利用して、窒素官能基を有する多置換ビニルシランの合成に成功している。さらに、ルイス酸触媒を用いシリル基をアセチル基に変換できることも見いだしている。また、*N*-アルキルアミドに対するカルボメタル化を鍵反応とするアザクライゼン転位反応についても検討を行い、4-ペンテンニトリル誘導体が合成できることを明らかにしている。

第4章では、ジフェニルジチオホスフィン酸を用いた*N*-アルキルアミドのヒドロチオ化反応について記述している。詳細な反応機構に関する検討を行った結果、本反応がケテンイミニウム中間体を經由することを明らかにしている。また、生成物であるケテン-*N,S*-アセタールの変換反応についても検討を行い、置換チオアミドに導くことができることを明らかにしている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、1-アリール-1-アルキンおよび*N*-アルキルアミドへの付加反応に関する研究の成果についてまとめたものであり、主な成果は次の通りである。

1. コバルト触媒を用いる内部アルキンのアリル亜鉛化反応が位置および立体選択的に進行することが明らかにされている。反応系中で生成するビニル亜鉛の変換反応に関しても、併せて明らかにされている。
2. ロジウムまたはパラジウム触媒による内部アルキンの共役ジエンへの異性化反応が進行することが述べられている。本反応を利用することで、芳香環と共役するアルキンのみならず、環状アルキンや環状アレンから対応する1,3-ジエンへの異性化反応が進行することが明らかにされている。
3. *N*-アルキルアミドに対するシリルメタル化反応について明らかにされている。本反応を利用することで、窒素官能基を有する多置換ビニルシランの合成に成功している。
4. *N*-アルキルアミドに対するカルボメタル化を鍵反応とするアザクライゼン転位反応について検討を行い、4-ペンテンニトリル誘導体が合成できることを明らかにしている。
5. ジフェニルジチオホスフィン酸を用いた*N*-アルキルアミドのヒドロチオ化反応について明らかにしている。詳細な反応機構に関する検討を行った結果、本反応がケテンイミニウム中間体を經由することを明らかにしている。

本論文は、1-アリール-1-アルキンおよび*N*-アルキルアミドへの付加反応に関する研究の成果についてまとめたものであり、学術上、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20年2月22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。