

平成30年 2月 6日

埼玉工業大学大学院工学研究科長殿

学位論文審査委員会

主 査 岩 崎 政 和



副 査 石 川 正 英



副 査 有 谷 博 文



副 査 木 下 基



副 査 萩 原 時 男



### 学位（博士）論文及び最終試験の審査結果について（報告）

専攻名：博士後期課程 応用化学専攻

学籍番号：1523001

院生氏名：あざみ ひでかず  
浅見 秀和

論文題目：プロパルギル化合物のカルボニル化反応における  
新規な中間体の発見とクロスカップリング反応への応用

上記の学位（博士）論文について、平成30年2月6日に審査および最終試験を行い、その結果を下記のとおり報告します。

#### 記

- 1 学位論文の内容の要旨：別紙に示す。
- 2 審査意見：博士論文、最終試験（公聴会）における発表と質疑応答状況、業績、修得単位を工学研究科課程博士学位審査基準ならびにディプロマ・ポリシーに照らし、博士（工学）の学位にふさわしいものと判断された。
- 3 学位に付記する専攻分野の名称（いずれかを○で囲む）  
工学                      学術
- 4 学位を授与できるか否かの意見
  - 1) 審査結果（いずれかを○で囲む）
    - ① 学位論文及び最終試験の判定      合格                      不合格
    - 2) 意見 上述のとおり

平成 30 年 2 月 6 日

埼玉工業大学大学院工学研究科博士後期課程

## 学位（博士）論文要旨

所属・氏名	専攻名	学籍番号	氏名
	応用化学 専攻	1523001	浅見 秀和
研究指導教員名	応用化学 専攻	岩崎 政和	(印)
研究指導補助教員名	工学専攻		(印)
論文 題目	プロパルギル化合物のカルボニル化反応における 新規な中間体の発見とクロスカップリング反応への応用		

### 要旨の内容

本論文は、Pd(0)、Pt(0) 錯体とプロパルギル化合物の一酸化炭素存在下での新規なシクロブテノン錯体の合成-反応性についてまとめたものである。

第 1 章では、背景としてクロスカップリング反応の歴史について述べ、鈴木・宮浦反応を代表とするクロスカップリング反応を例に、その後目覚ましい発展を遂げることで現代の有機合成化学を築き上げるまでに至った背景を示した。また、プロパルギル化合物の利用についても述べ、金属錯体触媒を用いた有機合成反応ならびにプロパルギル化合物の合成化学的な重要性を示した。第 2 章では、本論文の目的として従来のプロパルギル化合物の有機金属錯体上での反応について述べ、その過程における鍵中間体として種々の  $\eta^1$  型のアレニル錯体、あるいはプロパルギル錯体が提案されていることを示した。しかしながら、カルボニル化反応についての知見は少なく本系における重要性が示唆される事から、Pd(0)、Pt(0) 錯体上でのプロパルギル化合物のカルボニル化反応について検討を行うこととした。第 3 章では、Pd(0)、Pt(0) 錯体上でのプロパルギル化合物の一酸化炭素存在下での反応について述べた。本反応で得られた各種錯体を単結晶 X 線結晶構造解析で分析を行ったところ、新規なシクロブテノン配位子を有する金属錯体が生成することを明らかにした。プロパルギル化合物の触媒的カルボニル化反応でこのような中間錯体の存在は提案されておらず、本研究の重要性を再認識することとなった。一方では、本錯体は新規な四員環合成手法の開発につながるものと推測でき、その重要性は他の四員環配位子を有する各種金属錯体とは一線を画すものである。第 4 章では、第 3 章で報告したシクロブテニル錯体と各種有機金属試薬（銅アセチリド、有機亜鉛試薬、有機ホウ素試薬、Grignard 試薬）との反応を試みた。その結果、シクロブテニル錯体が有機金属試薬によるトランスメタリゼーション-還元的脱離によりシクロブテノン骨格を有機物の形として取り出すことが可能であることを見出した。また、Pd(0) 錯体を触媒的に用いた反応系についても検証を行い、プロパルギルクロリド+末端アルキンを一酸化炭素加圧下で反応をさせることで、低収率ではあるがシクロブテノン化合物が、Pd(0) に対し触媒的に生成することを世界で初めて見出し、本反応は新規な四員環合成手法へと展開しうることを示した。一方で、有機リチウム試薬を用いた系においては四員環生成物得られず、開環した生成物が得られることが分かり、この反応系においては、他の有機金属試薬を用いた系とは異なる反応性を示すことが明らかにした。これらの結果は従来の手法では、合成が困難であったシクロブテノン化合物の合成において一石を投じるであろうという成果となった。最後に第 3 章、第 4 章で得られた知見を総括し、結論を述べた。