

氏名・(本籍)	い 李	さん 善	よん 英
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	理博第2204号		
学位授与年月日	平成17年3月25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	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻		
学位論文題目	Lewis Acid-Catalyzed Synthesis of Polyaromatic Compounds (ルイス酸触媒を用いた多環状芳香族化合物の新規合成法の開発)		
論文審査委員	(主査) 教授 山本 嘉則 教授 吉良 満夫, 吉藤 正明 助教授 浅尾 直樹		

## 論 文 目 次

- Chapter 1. Conjugate Addition to Sterically Congested  $\alpha, \beta$ -Enoates  
 Chapter 2.  $\pi$ - $\pi$  Chelation Controlled Chemoselective Conjugate Addition  
 Chapter 3. Lewis Acid-Catalyzed Benzannulation via [4+2] Cycloaddition  
 Chapter 4. Synthesis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polyacene and Polymers

## 論 文 内 容 要 旨

### 序論

ナフタレン化合物は様々な天然物やキラルリガンド, 機能性材料などの有用な骨格である。そしてその合成法についても多くの研究が行われているが, 未だにその選択性及び有用性は十分とは言えず, 新たな合成法が必要となっている。今回私はルイス酸触媒を用いることにより, 種々の芳香環化合物の新規合成法を開発したので以下報告する。

### 結果と考察

#### 第一章 : [4+2] 型芳香環形成反応

##### 1. AuX<sub>3</sub>触媒による芳香環化反応

近年当研究室ではルイス酸触媒によるアセチレン結合やオレフィン結合などの不飽和結合の活性化を鍵とする様々な変換反応の開発に成功している。そこで私は $\pi$ 電子活性型ルイス酸として金触媒の活用を試み検討を行った。その結果, 金触媒存在下, アルキニルベンズアルデヒド1とアルキン2を反応させたところ, 一挙にナフチルケトン4が得られることを見出した。この反応は3のようなベンゾピリリウム型中間体が生成した後に, アルキン2との[4+2]型の環化付加反応を経由して進行すると考えられ

る (式1)。

## 2. $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 触媒による芳香環化反応

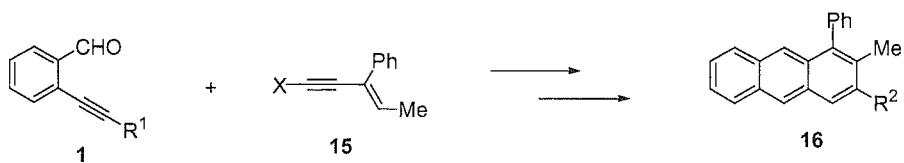
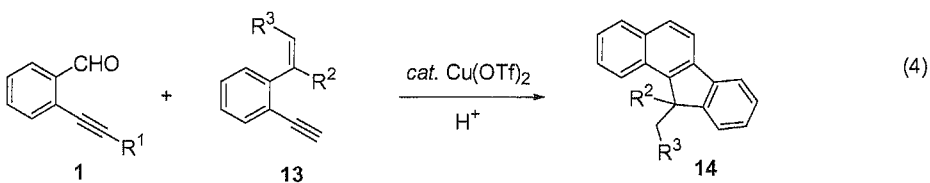
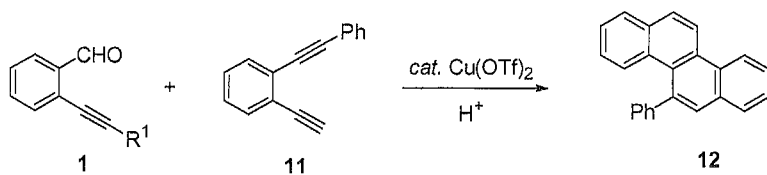
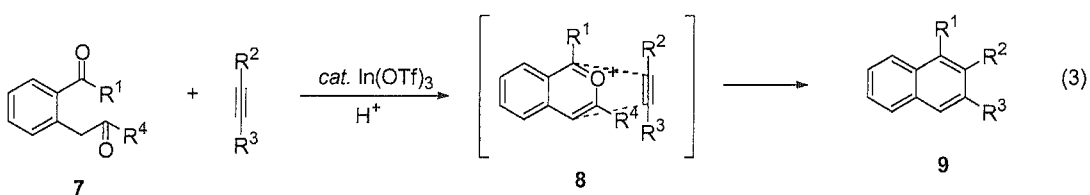
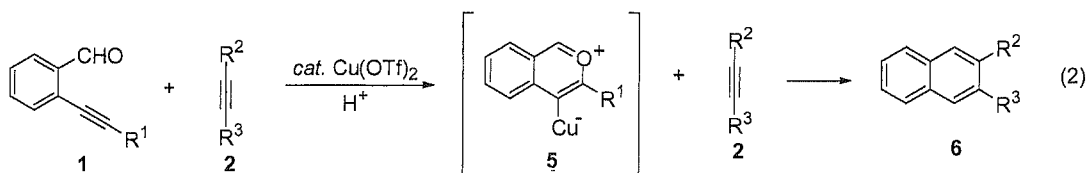
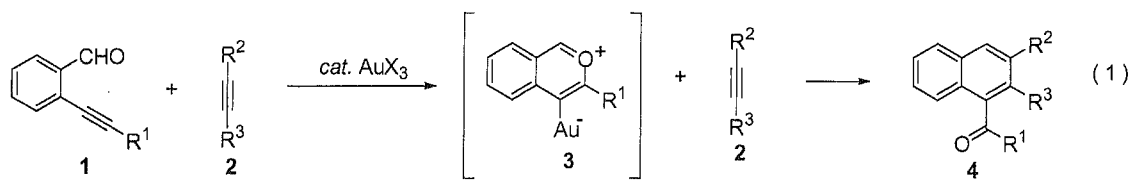
上記と同様な反応を金触媒の代わりに銅触媒を用いて行なった結果、4からケトン官能基が開裂したナフタレン6が主生成物として得られた。種々検討した結果、ブレンステッド酸を用いる事で6のみが選択的に得られる事が分かった。この反応も上記の反応と同じくベンゾピリリウム中間体とアルキンによる[4+2]環化付加反応が進行してナフタレン生成物が得られると考えられる (式2)。

## 3. $\text{In}(\text{OTf})_3$ 触媒による芳香環化反応

ジケトン化合物7は、酸触媒存在下でベンゾピリリウム塩になることが知られている。そこで7とアルキンをインジウム触媒とブレンステッド酸の複合系で反応を行ったところ、予想通りナフタレン化合物9が得られることを見出した (式3)。

## 第二章 : 多芳香環化合物の合成

多芳香環化合物は共役 $\pi$ 電子系を持つためエレクトロカルコンダクタやフォトセンシティブデバイスの材料として注目される化合物である。またBenzofluorene<sup>14</sup>は医薬品としても研究されている。私は上記反応を用いることにより、以下示すように有用な様々な多芳香環化合物の合成を行った (式4)。



## 論文審査の結果の要旨

多置換芳香環化合物の精密合成法の開発は、医薬品開発や機能性化合物の構築のため、現在の有機合成化学で最も注目されている分野のひとつである。そしてその合成法についても様々な研究が行われているが、未だにその選択性及び有用性は十分とは言えず、新たな合成法が必要となっている。本論文において李善英はルイス酸触媒を用いることにより、種々の芳香環化合物の新規合成法を開発した。

第一章の一では、 $\text{AuCl}_3$ 触媒を用いてアルキニルベンズアルデヒドとアルキンからのケトン官能基を有するナフタレン合成法を開発している。この反応はベンゾピリリウム型中間体が生成した後に、それとアルキンとの[4 + 2]型の環化付加反応を経由して進行すると考えられる。

第一章の二では、上記と同様な反応を金触媒の代わりに銅触媒を用いて行なったところ、上記の反応の生成物からケトン官能基が開裂したナフタレンが主生成物として得られる事を見出している。種々検討した結果、ブレンステッド酸を用いる事でケトン官能基が開裂したナフタレンのみが選択的に得られる事が分かった。このように金触媒また銅触媒を使い分ける事でケトン官能基を有するナフタレンとケトン官能基を持たないナフタレンを作る事が可能である。

第一章の三では、ジケトン化合物は、酸触媒存在下でベンゾピリリウム塩になることが知られている。そこでジケトン化合物とアルキンをインジウム触媒とブレンステッド酸の複合系で反応を行ったところ、予想通りナフタレン化合物が得られることを見出した。この反応でアルキニルベンズアルデヒドだけではなくジケトン化合物からも同じくナフタレン化合物を作る事が可能となった。

第2章では、上記反応を用いることにより、有用な様々な多芳香環化合物の合成を行った。

以上、本研究は反応有機化学、有機合成化学の分野に貢献するものであり、著者が自立して研究活動を行うには必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって、李善英提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。