

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

氏 名 森 翔 大

論 文 題 目

ルテニウム触媒を用いる1,6-ジインの新規環  
化反応の開発と環外ジエン生成物のペリ環状  
反応への応用

### 論文審査担当者

主 査	名古屋大学教授	山 本	芳 彦
委 員	名古屋大学特任教授	福 山	透
委 員	名古屋大学教授	北 村	雅 人
委 員	名古屋大学准教授	横 島	聡
委 員	名古屋大学講師	澁 谷	正 俊

森翔大君の論文「ルテニウム触媒を用いる 1,6-ジインの新規環化反応の開発と環外ジエン生成物のペリ環状反応への応用」は、ルテニウム錯体を触媒として用いる 1,6-ジインの環化反応の開発と、その生成物である環外ジエンの合成化学的応用について述べている。異なるルテニウム触媒系を駆使し、三種の新規環化手法の開発に成功している。本論文は5章から成っている。

1章は序論であり、本研究の背景としてこれまでの環外ジエン合成法とその課題、および、ルテナサイクル中間体の特徴的な反応性を概観し、本研究の目的と意義を述べている。

2章では、カチオン性ルテニウム錯体を触媒として用いると、Hantzsch エステルからの水素移動を伴う 1,6-ジインの環化が進行することを見出し、この「水素移動還元環化反応」の生成物選択性と反応機構について述べている。末端に芳香族置換基を持つ 1,6-ジインからは、主に環外ジエンが生成するのに対し、アルキル基を末端置換基とする 1,6-ジインでは二重還元が進行し、シクロアルケンが得られることを述べている。種々の検証実験に基づき、この生成物選択性の発現機構を考察するとともに、環外ジエンが Diels-Alder 反応へと応用できることも示している。

3章では、これまで環外ジエンが主に Diels-Alder 反応に活用されており、より発展的な応用研究が進んでいないことに着目し、環外ジエンの光環化芳香族化反応を指向した反応開発について述べている。中性のルテニウム錯体を触媒として選定し、1,6-ジインとカルボン酸を反応させる「ヒドロカルボキシル化環化反応」を達成した研究成果について論じ、生成物である芳香族置換環外ジエンの立体化学制御について反応機構を基に考察している。さらに、環化生成物の光環化芳香族化反応にも成功し、天然物や生理活性化合物に見出されるアリアルナフトール骨格が効率良く得られることを示している。また、アリアルナフトール骨格の炭素-水素結合を活性化して置換基を導入する手法について記述している。

4章では、新規ルテニウム触媒環化反応を探索している過程で見出された、1,6-ジインの「ヒドロカルバモイル化環化反応」について述べている。溶媒として用いたジメチルホルムアミド (DMF) のホルミル炭素-水素結合の切断を伴う 1,6-ジインの環化反応が進行し環外ジエン構造をもつジエニルアミドが生成すること、水を添加することにより DMF の当量を減らすことができ

ることについて述べている。特に、DMFに代えてN-アリルホルムアミドを用いると、ヒドロカルバモイル化環化反応に続き、環外ジエンの分子内Diels-Alder反応が進行し、三環性ラクタムが得られることを報告している。また、種々の検証実験に基づき、同反応がルテニウムヒドリドに触媒される特異な機構で進行することを提案している。

5章では、以上で得られた知見を総合して、本論文を総括している。

以上のように、本論文は、ルテニウム触媒を巧みに使い分け、三種類の新規環化反応を達成し、様々な1,6-ジインから環外ジエンを得る手法についてまとめ、さらに生成物を環化付加反応や光環化反応に応用して複雑な多環分子骨格が構築可能であることを示しており、学術上、創薬科学上寄与するところが大きい。よって本論文提出者である森翔大君は博士（創薬科学）の学位を受けるに十分な資格があるものと判定した。