

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

氏 名 松 井 一 真

論 文 題 目

シクロペンタジエニルルテニウム錯体触媒

を用いるジインの原子移動型環化反応の開発

### 論文審査担当者

主 査	名古屋大学教授	山 本	芳 彦
委 員	名古屋大学教授	北 村	雅 人
委 員	名古屋大学教授	横 島	聡
委 員	名古屋大学講師	渋谷	正 俊

## 論文審査の結果の要旨

松井 一真 君の論文「シクロペンタジエニルルテニウム錯体触媒を用いるジインの原子移動型環化反応の開発」は、シクロペンタジエニル配位子を有するルテニウム錯体を触媒として用いる、原子移動を伴う $\alpha, \omega$ -ジインの環化反応の開発について述べている。異なるルテニウム触媒系による三種の新規環化手法の開発に成功し、多環式炭素・複素環化合物の効率的な合成法を確立している。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遷移金属カルベン錯体の合成と反応性について述べるとともに、環状ビスカルベノイドとして振る舞うルテナシクロペンタトリエン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応用し、エンジイン化合物の水素移動還元環化反応と生成する環外ジエンの分子内Diels-Alder反応を検討した研究について述べている。分子内に1,6-ジインとアクリル酸エステル部位を有するエンジイン基質を設計・合成し、その水素移動還元環化/分子内Diels-Alder タンデムプロセスを効率よく進行させ、一挙に多縮環化合物を合成することに成功している。

3章では、ニトロンを酸素原子供与体として用いるシリルジインの酸素移動型[2+2+1]環化付加反応の開発について述べている。ジメチルスルホキシドを酸素原子供与体として用いる $\alpha, \omega$ -ジインの同型式の反応が高温条件で進行して縮環フランを与える知見に基づき、より挑戦的なシリルジインのシリルフランへの変換反応を検討している。より温和な条件で酸素原子を供与する最適なニトロンを同定し、反応効率を飛躍的に向上させ、多様なシリルフランを得ることに成功している。さらに、シリル基を足掛かりとして多様なフランを合成し、酸素移動型[2+2+1]環化付加反応の合成化学的価値を実証している。

4章では、前章で述べたシリルジインの酸素移動型[2+2+1]環化付加反応の開発において、酸素原子供与体を最適化した手法をさらに発展させ、新たな硫黄原子供与体を用いるチオフェンの合成について述べている。有機硫黄化合物は遷移金属錯体に強く配位し触媒毒となることがよく知られており、硫黄原子移動型反応は極めて挑戦的な課題であった。本研究では、チオカルボ

ニル化合物に焦点を当て、多様な誘導体をスクリーニングすることにより、ベンゾオキサゾール-2-チオンが優れた硫黄原子供与体であることを発見し、カチオン性ルテニウム錯体を触媒とする $\alpha, \omega$ -ジインの硫黄原子移動型[2+2+1]環化付加反応の開発に成功している。本反応は、適量の水の存在が不可欠であり、空気下で反応が進行し、多様な縮環チオフェンを与えることを実証している。幅広い適用範囲を有し、固体状態で蛍光性を示す「ドナーアクセプター型」縮環チオフェンの合成にも応用している。

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、本論文では、水素、酸素および、硫黄供与体を使い分け、三種類の新規環化反応を達成し、様々な $\alpha, \omega$ -ジインから多環化合物を効率的に合成する手法についてまとめ、複雑な多環分子骨格の効率的構築に新たな進展をもたらしており、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松井 一真 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。