

論文審査の結果の要旨

氏名 山形 憲一

本論文は五章から構成されており，金属触媒を用いた芳香族化合物の選択的合成法の研究開発について論じている。

第一章では，研究背景として，芳香族化合物の重要性と歴史的背景が述べられている。多置換芳香族化合物の脂肪族化合物の環化芳香族化による合成例を反応様式ごとに分類し，それぞれの合成的特徴について概説することで，本研究の意義を明確にしている。

第二章では，マンガ触媒による 1, 3-ジカルボニル化合物と末端アルキンとの [2 + 2 + 2] 付加環化反応による多置換ベンゼン合成について述べられている。従来の遷移金属触媒によるアルキンの [2 + 2 + 2] 付加環化反応 (Rupe 反応) では分子間反応での位置選択性の制御は著しく困難であったのに対し，本研究ではマンガ触媒を用いて，1, 3-ジカルボニル化合物と末端アルキンを反応させることにより位置選択的な多置換ベンゼン合成を分子間反応で達成している。本手法は優れた官能基許容性を示すなど，機能性 π 共役分子の合成に有用なものである。

第三章では，第二章で提示されたマンガ触媒の新規な反応の反応機構に関する研究について述べられている。実験的事実から，(1) マンガエノラートのアルキンへの付加，(2) 引き続くもう一分子のビニルマンガ中間体の炭素-金属結合への挿入，(3) ジエニルマンガ中間体のカルボニル基に対する求核付加をへて [2 + 2 + 2] 反応が進行する機構を提唱している。また理論計算の結果から，本反応の最大の特徴である位置選択性の発現に対する理解が得られるとともに，二段階目のアルキンの付加に関して，マンガの d 軌道の関与が必須であるという重要な知見を与えている。

第四章では，インジウム触媒による α -プロパルギル- β -ケトエステルとその窒

素類縁体の環化異性化によるフランならびにピロールの合成について述べている。触媒量のインジウムトリフラート(III)の存在下、 α -プロパルギル- β -ケトエステルの環化異性化反応が進行し三置換フランが収率よく得られることを見いだしている。また、本手法は α -プロパルギル- β -ケトエステルの窒素類縁体であるエナミンを用いるとピロール誘導体も同様に与えることができる。本手法は温和な条件で行うことが可能であり、反応前後で原子が失われることのない原子効率に優れた芳香族複素環合成法である。

第五章は本研究の総括である。第二章から第四章の結果を合成化学と反応化学における意義を述べるとともに、今後の展望について述べている。

なお、本論文第二～四章は中村栄一博士および辻勇人博士、第二章は藤本泰典博士、第三章は吉戒直彦博士および張松林氏との共同研究であるが、研究計画および検討の主体は論文提出者であり、論文提出者の寄与が十分であると認められる。

本研究は多置換芳香族化合物合成における脂肪族化合物の環化芳香族化という方法に常に付随してきた選択性という問題を、新規しい方法論で解決するとともに、炭素-炭素結合の触媒としてほとんど用いられていなかったマンガンの有用性を示すとともに、反応性を明らかにすることで、有機合成化学ならびに有機金属化学に重要な知見をもたらした。したがって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。