

論文審査の要旨および学識確認結果

報告番号	甲/乙第 号	氏 名	松田 豊
論文審査担当者：			
	主査	慶應義塾大学教授	工学博士 中田 雅也
	副査	慶應義塾大学教授	工学博士 戸嶋 一敦
		慶應義塾大学准教授	博士(理学) 末永 聖武
		慶應義塾大学准教授	博士(工学) 高尾 賢一
<p>(論文審査の要旨)</p> <p>学士(工学)、修士(工学)松田豊君提出の学位請求論文は、「海洋天然物ポリマキセノライドの合成研究」と題し、序論、本論6章、総括、および実験項より構成されている。</p> <p>天然に存在するハイブリッド種(雑種)は、新しい化学構造や生物活性をもった天然物を産出する資源として有用である。ポリマキセノライドは、軟体サンゴのハイブリッド種から単離された天然物であり、セスキテルペンに属するアフリカンユニット(上部)と、ジテルペンに属するセンブランユニット(下部)が、ジヒドロピラン環を介して連結している興味深い化学構造をもつハイブリッド型海洋天然物である。本論文の著者は、このようなユニークな化学構造と生合成機構を併せもつポリマキセノライドに興味をもち、その合成研究を展開した。</p> <p>本論第一章では、ポリマキセノライドの概要と提唱されている生合成機構について述べている。</p> <p>第二章では、ポリマキセノライドの上下セグメントの連結のための基礎研究について述べている。まず、1,1-置換エポキシド骨格をもった上部モデルユニットを用いたエポキシドの開環反応について検討した。次に、この反応を利用し、さらに Johnson-Claisen 転位反応とアルドール反応を経て得た上部モデルセグメントに対するジヒドロピラン環の構築を検討したところ、水酸基の酸化、シリルエーテルの脱保護、6員環環化、脱水反応が一挙に起こり、目的のジヒドロピラン環が合成できることを見いだした。</p> <p>第三章では、ポリマキセノライドのセスキテルペンユニットの合成と、その上部セグメントへの誘導について述べている。セスキテルペンユニットに相当し、天然から単離されたと報告されていたアフリセンオキシドを、三成分連結反応と閉環メタセシスを鍵反応として、保護基を用いない効率的短経路で合成した。また、合成したアフリセンオキシドの構造確認のため、天然物である4種類のアフリカン型セスキテルペノイドも合成した。その結果、天然物として報告された化合物はアフリセンオキシドではないことを明らかにした。さらに、第二章の結果を利用して、上部ユニットであるアフリセンオキシドを、ポリマキセノライドの上部セグメントへと誘導した。</p> <p>第四章では、ポリマキセノライドの下部セグメントの合成について述べている。ヨードアレノレートのアルデヒドへの付加反応を鍵反応として、α-二重結合をもつ5員環ラク톤を合成した。次に、これと、別途合成したヨードアルカンとの鈴木-宮浦カップリングを経て、下部セグメントを合成した。</p> <p>第五章では、ポリマキセノライドの上下セグメントの連結について述べている。第三章と第四章で合成した上下セグメントの連結を、種々の条件下で詳細に検討した結果、これら上下セグメント間のアルドール反応は、連結に適さないことを見いだした。</p> <p>第六章では、ポリマキセノライドのアフリカン-ジヒドロピラン縮環系の構築について述べている。ジヒドロピラン環の新しい構築法として、内部アルキンに対する分子内オキシパラデーションとそれに続くメトキシカルボニル化を考案した。アフリカン部分をもつ内部アルキンモデル化合物に対する上記反応により、これまでに報告例がない 6-endo-dig 型環化-メトキシカルボニル化が進行し、目的のアフリカン-ジヒドロピラン縮環系が構築できることを見いだした。最後に、本反応を利用するために適した上部セグメントと下部セグメントそれぞれの合成に成功した。</p> <p>以上、著者の研究は、ポリマキセノライドの全合成を指向し、そのユニークな化学構造と生合成機構に着目して、独創的な合成経路を立案し実行したものであり、天然物化学および有機合成化学の発展に大いに貢献し、工学上寄与するところが少なくない。</p> <p>よって、本論文の著者は博士(工学)の学位を受ける資格があるものと認める。</p>			
学識確認結果	学位請求論文を中心にして関連学術について上記審査会委員で試問を行い、当該学術に関し広く深い学識を有することを確認した。 また、語学(英語)についても十分な学力を有することを確認した。		

※ ○○ ○○には審査担当者氏名、△△△△には、「上記審査会委員」等と記載する。