

# 論文審査の要旨および学識確認結果

報告番号	甲 第 号	氏 名	荻原 陽平	
論文審査担当者：	主査	慶應義塾大学教授	博士（工学）	垣内 史敏
	副査	慶應義塾大学教授	理学博士	山田 徹
		慶應義塾大学教授	工学博士	吉岡 直樹
		慶應義塾大学准教授	博士（工学）	羽曾部 卓
		東京農工大学准教授	博士（学術）	平野 雅文
(論文審査の要旨)				
<p>学士（理学）、修士（理学）荻原陽平君提出の学位請求論文は、「遷移金属触媒を用いた多様な形式の不活性炭素-酸素結合切断を経る炭素-炭素結合生成反応の開発と反応機構に関する研究」と題し、序論、本論4章、結論、および実験項より構成されている。</p> <p>遷移金属錯体触媒を用いた分子変換反応は、有機合成化学において不可欠な方法論であり広く研究が行われている。中でも化学的に不活性化炭素-水素結合や炭素-酸素結合の切断を経る触媒的炭素-炭素結合生成反応は、従来法では困難である様式の結合を一段階で形成できるため有用性が高い変換法である。このため近年国内外において活発に関連研究が行われている。著者は、様々な様式の炭素-酸素結合切断を経る触媒的炭素-炭素結合生成反応に関する研究に取り組んでいる。本研究において、酢酸アルケニルの炭素-酸素結合切断を利用した芳香族炭素-水素結合のアルケニル化反応について研究を行い、触媒反応における重要中間体の特徴と性質の解明や反応速度論解析等により炭素-酸素結合切断を利用した炭素-水素結合のアルケニル化の詳細な反応機構を解明している。また、反応機構研究により得た知見を基にして、新しい形式のアルケニル化反応の開発にも成功している。さらに、先例がほとんど無い脂肪族エーテルの炭素-酸素結合切断を経る芳香族ボロン酸誘導体とのカップリング反応ならびに芳香族エステルのアシル炭素-酸素結合切断を利用した反応によるベンゾフェノン誘導体の合成法の開発について述べている。</p> <p>序論では、不活性炭素-酸素結合切断を利用した触媒反応の例を示し、関連する触媒反応の有機合成反応における有用性について述べている。また、それらの触媒反応に関する研究はほとんど報告例が無く、詳細な反応機構に関する知見が必要とされていることについて述べている。</p> <p>本論第1章では、ルテニウム触媒を用いたアリールピリジン類と酢酸アルケニルとの反応による炭素-水素結合のアルケニル化反応の反応機構の解明について述べている。この反応では、酢酸アルケニルの炭素-酸素結合と芳香族炭素-水素結合が切断されて進行するが、その反応機構の詳細は不明であった。著者は、不活性炭素-水素結合および炭素-酸素結合切断という通常困難と考えられる二つの過程を含む本反応の機構の解明を、中間体の単離・構造解析・触媒活性の検討や反応速度論解析を行うことにより達成している。これらの検討により、炭素-酸素結合はβ-アセトキシ脱離を経て切断されることや重要鍵中間体の単離・同定、さらに反応の律速段階についての重要な知見を得ている。</p> <p>本論第2章では、前章で得た知見を基に新規触媒反応を設計し、アルキル(アルケニル)炭酸エステルをアルケニル化剤に用いることにより、アルコールと二酸化炭素の副生を伴う炭素-炭素結合生成反応の開発を行っている。副生成物の酸性度が低いことから、酸性条件で不安定な化合物との反応にも適用できることも述べている。</p> <p>本論第3章では、アルキルエーテルの <math>sp^3</math> 炭素-酸素結合を触媒的に炭素-炭素結合に変換する反応の開発について述べている。著者は、適切な位置にピリジル基をもつアルキルエーテルと芳香族ホウ素反応剤との反応がルテニウム触媒存在下進行し、アルキルエーテルの <math>sp^3</math> 炭素-酸素結合を炭素-炭素結合へと変換できることを明らかにしている。</p> <p>本論第4章では、これまで報告例が無い単純な安息香酸メチル類のアシル炭素-酸素結合切断を経るケトンへの触媒的変換反応の開発について述べている。著者は、様々な <math>RuHCl(CO)(PAr_3)_3</math> 錯体と <math>RuH_2(CO)(PAr_3)_3</math> 錯体の合成法を確立した。次いで、これらを触媒にした安息香酸メチル誘導体とアリールボロン酸エステルとの反応を検討し、<math>RuHCl(CO)\{P(3-MeC_6H_4)_3\}_3</math> とフッ化セシウムを用いた触媒系を用いると、対応するベンゾフェノン誘導体を得られることを明らかにしている。</p> <p>以上、本研究における研究成果は、遷移金属錯体による不活性炭素-酸素結合切断反応の反応機構ならびに炭素-酸素結合切断を経る新規触媒反応の開発を行うために重要となる新しい知見を提供した。上記の研究成果は、有機金属化学分野のみならず有機化学分野の発展に貢献し、理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（理学）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	<p>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。</p> <p>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。</p>			