

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	関根 康平
論文審査担当者：	主査	慶應義塾大学教授	理学博士 山田 徹
	副査	慶應義塾大学教授	博士（工学） 垣内 史敏
		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（工学） 高尾 賢一
<p>(論文審査の要旨)</p> <p>学士（理学）、修士（理学） 関根 康平 君の学位請求論文は、「銀触媒によるアルキンの活性化を基軸とする二酸化炭素利用法の開発」と題し、3章8節から構成されている。</p> <p>二酸化炭素は高い酸化状態にあり熱力学的に安定で、低毒性で取扱いが容易であり、また工業的には廃棄物として大量に供給可能であることから、特に有機化学的には炭素資源として魅力的な化合物である。二酸化炭素の有機合成化学的利用の研究が古くから進められてきたが、多くの場合、二酸化炭素の化学的安定性から高温高压の厳しい反応条件の適用が必要であった。著者が所属する研究グループはこれまでに、銀触媒によりカーボナートのアルキンに対する求核的環化工程が効果的に促進され、プロパルギルアルコールが二酸化炭素と温和な条件で反応することを見出した。しかし、求核種はアミンやアルコールに限定され、有機合成化学上有用な炭素-炭素結合形成反応への展開が望まれていた。また、高付加価値化合物への誘導も解決すべき課題であり、著者は、生成が示唆されるビニル銀中間体の捕捉反応により、ヨードビニルオキサゾリジノンへの誘導に成功した。</p> <p>第1章では、エノラートを二酸化炭素に対する炭素求核剤として用いる炭素-炭素結合形成反応について述べている。反応の結果、熱的に不安定なβ-ケトカルボン酸が生成するが、これを銀触媒によるアルキンへの環化反応を連続的に行わせ、安定なラクトン誘導体に誘導できると考えた。詳細な検討の結果、触媒量の安息香酸銀、塩基として7-メチル-トリアザビシクロ[4.4.0]-5-デカエンを用いると、目的とする反応が種々の基質に対して円滑に進行し、対応する5員環ラクトンが高収率で得られることを見出した。また、¹³C NMRによる実験から、銀触媒はπルイス酸としてアルキンを活性化するほかに、エノラート生成過程にもルイス酸としてカルボニル基を活性化していることが示唆された（第1節）。またこの反応を脂肪族ケトンに対して適用すると、副生成物としてカルボキシル基を有するフラン誘導体が見出された。フラン誘導体の生成機構に関する考察から、オルト位にアルキンを持つアセトフェノンを出発原料とすれば、カルボキシル基を有するジヒドロイソベンゾフラン誘導体が見出されると想定した。検討の結果、二酸化炭素雰囲気下、触媒量の酢酸銀と1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンを塩基として作用させると、種々の基質からカルボキシル基を有するジヒドロイソベンゾフランが高収率で得られることを明らかにした（第2節）。</p> <p>第2章では、銀触媒により、プロパルギルアミンに対する二酸化炭素とヨード基の連続導入反応について述べている。アミノ基により二酸化炭素が捕捉された結果生じるカーバメートがアルキンに対して環化すれば、反応後にビニル銀中間体が生成し、これがヨウ素カチオンにより捕捉され、(E)-ヨードビニルオキサゾリジノンが見出されると想定した。詳細な検討の結果、様々の第一級および第二級アミンに対して目的化合物が立体選択的に得られることを見出した。</p> <p>第3章では、銀触媒を用いる炭素-炭素結合形成反応に連続する環化反応の展開について述べている。アリル位にトリメチルシリル基をもつ共役エンイン化合物を出発原料とし、カルボアニオン等価体の二酸化炭素への求核付加により生成するカルボキシラートが、銀触媒により活性化されたアルキンにより捕捉され、5員環の2-フラノンおよび6員環の2-ピロンが見出された。アルキン末端の置換基により生成物の選択性が変化し、芳香環置換の場合は2-フラノンに高い選択性を示し、アルキル置換の場合は2-ピロンが優先的に得られることを明らかにした。</p> <p>以上のように本論文の著者は、有機合成化学的な二酸化炭素の炭素資源としての利用に関して、新しい触媒反応の開発研究に多大の貢献が認められる。</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	学位請求論文を中心にして関連学術について上記審査委員会で試問を行い、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。		