

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	濱崎 太郎
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 千田 憲孝
		慶應義塾大学教授	理学博士 山田 徹
	慶應義塾大学准教授	博士（工学） 高尾 賢一	
	学習院大学教授	博士（理学） 草間 博之	
(論文審査の要旨)			
<p>学士（理学）、修士（理学）濱崎太郎君提出の学位請求論文は、「パラジウム触媒によるチェーンウォーキングを利用したジエン類の環化異性化反応に関する研究」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>炭素-炭素結合は有機分子の骨格を形成する最も重要な結合の一つである。一般的に炭素-炭素結合は基質の反応活性点どうしを連結することにより構築される。一方、オレフィン重合において広く知られているチェーンウォーキング機構においては、アルキル金属種がβ-ヒドリド脱離とオレフィンの挿入を繰り返すことで、途中で解離することなく金属が炭素鎖上を移動することにより最初の反応点と異なる炭素上へ移動できる。この機構を利用することにより出発物質がもつ反応活性な位置とは異なる炭素上での結合構築が可能となるが、このようなチェーンウォーキングの特長を有機合成反応に利用した報告は少ない。そこで、チェーンウォーキングを活用した有機合成における新しい形式の炭素-炭素結合構築法の開拓とその反応機構解明を目的として研究を行った。本研究において著者はパラジウム触媒を用いたジエン類の環化異性化反応を開発し、その反応を用いることにより五員環骨格をもつ様々な化合物を合成した。</p> <p>序論では、チェーンウォーキング機構を利用したポリマー合成反応の例を示し、それら反応の特徴について述べるとともに、チェーンウォーキング機構で進行すると提唱されてい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、それら触媒反応に関する報告はほとんど無く、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>第1章では、1,10-フェナントロリン配位子をもつパラジウム錯体を触媒として用い、シクロヘキセン環と末端アルケン部位を併せもつ1,n-ジエンと反応させると、五員環化合物が高選択的に生成することを述べている。この反応における主生成物は、反応混合物を硝酸銀シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより効率的に単離できることを述べている。また重水素標識実験などの反応機構に関する検討から、本反応が当初の推定通りチェーンウォーキング機構で進行していることを示唆する結果を得た。</p> <p>第2章では、環状アルケン部位と末端アルケン部位を併せもつ様々な1,n-ジエンのチェーンウォーキングを経る環化異性化反応を行った後、酸化白金を触媒に用いる水素添加反応を行うことにより飽和生成物への変換を行った結果について述べている。本手法を利用することにより内部アルケン部位がシクロヘキセンである1,n-ジエンを、対応するビスクロ[4.3.0]ノナン誘導体に変換可能となった。さらに、シクロペンテン部位をもつジエンからは、ビスクロ[3.3.0]オクタン骨格をもつ化合物が合成できることも述べている。また炭素鎖上に第三級炭素をもつ化合物や分子鎖上に窒素原子をもつ化合物を用いた場合でも、目的とする環化異性化生成物が得られることを述べている。</p> <p>第3章では、本反応が非環状内部アルケン部位と末端アルケン部位を併せもつ様々な1,n-ジエンにも適用可能であり、対応するシクロペンタンおよびピロリジン誘導体得られることを述べている。非環状三置換アルケン部位をもつジエンの環化異性化反応も効率的に進行し、五員環生成物を与えた。さらにプロスタグランジン類の基本骨格をもつ炭化水素であるプロスタンを、本反応を利用して1,12-ジエンより7工程で合成できることについても述べている。</p> <p>第4章では、ピリジン-オキサゾリン配位子をもつパラジウム錯体を触媒として用いた場合にも、同様の環化異性化反応が進行し、様々な1,n-ジエンに適用可能であることを述べている。また、非環状内部アルケン部位をもつジエンの環化異性化反応において、光学活性なピリジン-オキサゾリン配位子を用いることにより、本手法を不斉反応へと展開できることも明らかにしている。</p> <p>以上、本研究成果は、パラジウム触媒によるチェーンウォーキング機構を経るジエン類の環化異性化反応を経る新規分子変換法の開発に重要な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>		