

博士論文審査報告書

論 文 題 目

遷移金属触媒によるシクロプロパン形成反応
と PPAP 類の触媒的不斉全合成の研究

Research on Transition Metal-Catalyzed
Cyclopropane Formation and Catalytic
Asymmetric Total Synthesis of PPAPs

申 請 者

| | |
|------|--------|
| 植竹 | 裕太 |
| Yuta | UETAKE |

化学・生命化学専攻 化学合成法研究

2015 年 2 月

本報告書は、申請者（植竹裕太）の博士論文を審査した結果をまとめたものである。

申請者の指導教授（中田雅久）は、申請者の博士学位請求の申し出を受け、申請者の博士論文概要書（以下、概要書）をもとに化学・生命化学専攻有機化学部門の教員と博士論文受理申請の可否を協議した。その結果、申請者の博士論文は博士(理学)の学位を申請するに十分な内容を含むと判断された。これを受け、2014年11月20日開催の化学・生命化学専攻教室会議（以下、教室会議）において概要書をもとに指導教授から申請者の博士論文の内容について説明が行われ、申請者の博士学位論文受理申請が承認された。同時に申請者の博士論文審査員（主査：中田雅久、副査：鹿又宣弘、柴田高範）が選出された。その後、2014年12月18日開催の先進理工学研究科運営委員会において、申請者の博士学位論文受理、上記博士論文審査員が承認された。

博士論文の原稿は、2015年1月13日に申請者から審査員に提出され、2015年1月31日13時から開催された博士論文公聴会（以下、公聴会）までの間に査読された。公聴会では申請者の博士論文に関する発表が約40分、審査員との質疑応答が約20分行われた。公聴会終了後に申請者の学位申請に関する協議が審査員により行われ、申請者は博士(理学)の学位を授与されるに十分な学識、研究経験を身につけていると判断された。また、申請者は化学・生命化学専攻における「課程による博士学位授与の要件」を満たしていることが確認された。申請者は、審査員の指摘により論文原稿を修正し、さらにその修正点を含め主査が再確認した上で、最終稿として提出した。

以下は本論文の審査結果である。

第1章は序論であり、本研究の研究背景について適切かつ十分に述べていた

第2章では、触媒的不斉分子内シクロプロパン化反応(CAIMCP)による bicyclo[3.3.1]nonane 骨格の構築について述べている。申請者は α -ジアゾ- β -ケトスルホンの CAIMCP を水存在下で行うと、反応系中で生成したシクロプロパン環の開環が進行し、所望の bicyclo[3.3.1]nonane 誘導体(79%, 84% ee)を得ることに成功した。銅カルベン錯体の反応としては本反応の前例はない。したがって、本研究結果は有機合成化学的に高く評価できる。

第3章では、nemorosone、garsubellin A、clusianone、hyperforin の形式不斉全合成について述べている。申請者は第2章に記載の bicyclo[3.3.1]nonane 誘導体から上記4つの天然物の形式不斉全合成に成功した。これは複数の PPAP 類を分岐的な合成ルートにより不斉全合成可能であることを実証した点で有機合成化学的に高く評価できる。

第4章では、Au(I)触媒による酸化的エンイン環化について述べている。申請者は Au(I)触媒存在下、末端アルキンを有する 1,5-エンインに 8-methylquinoline N-oxide を作用させ、シクロプロパン化合物を得た。特にイノエートの反応を位

置選択的に進行させ、従来、 α -ジアゾ β -ケトエステルからのみ合成されていたシクロプロパン化合物を合成可能とした研究成果は前例がないため、有機合成化学的価値が高い。

第5章では、不斉 *N*-heterocyclic carbene (NHC)三座配位子の開発について述べている。申請者は NHC と光学活性ビスオキサゾリンからなる新規不斉 NHC 三座配位子を設計し、Ag(I) 錯体として合成することに成功した。また、この Ag(I) 錯体に CrCl₂ を作用させて合成した Cr 錯体は Cr(III)錯体であることを単結晶 X線結晶構造解析により明らかにした。さらに、この新規配位子の Pt 錯体の合成と、それを利用したエンイン環化によるシクロプロパン化合物の合成にも成功した。創製した不斉 NHC 三座配位子の他の金属錯体は、新規不斉触媒となる可能性があるため、有機合成化学的に有用である。

第6章は総括であり、本研究で明らかにした結果を適切に総括していた。

第7章は実験項である。実験項は本論文に記載されている新規化合物の合成方法、分析データであり、本論文の内容を裏付けるものであることを確認した。また、参考文献は適切に引用されていた。

以上のように、本論文は有機合成化学の発展に貢献する有用な研究成果をまとめたものであり、学術的に高く評価できる。

従って、本論文は博士(理学)の学位論文として価値があるものと認める。

2015年2月

審査員

| | | | |
|------|--------------|----------------|------|
| (主査) | 早稲田大学理工学術院教授 | 薬学博士 (東京大学) | 中田雅久 |
| (副査) | 早稲田大学理工学術院教授 | 工学博士 (早稲田大学) | 鹿又宣弘 |
| (副査) | 早稲田大学理工学術院教授 | 博士 (理学) (東京大学) | 柴田高範 |

