

# 博士論文審査報告書

## 論 文 題 目

### Transition Metal-Catalyzed Synthesis of Optically Active Amino Acids and Heteroatom-Containing Polycyclic Compounds

遷移金属触媒を用いた光学活性アミノ酸  
および含ヘテロ元素多環式化合物の合成

申 請 者

Yuki	TAHARA
田原	優樹

Department of Chemistry and Biochemistry  
Research on Reaction Organic Chemistry

February, 2016

本報告書は、申請者（田原優樹）がまとめた博士論文に対して、主査（柴田高範）ならびに副査（中田雅久、鹿又宣弘）の3名の審査員が行った審査結果をまとめたものである。

本博士論文審査の申請は、2015年11月13日に開催された博士学位論文予備審査会、ならびに2015年11月19日に開催された化学・生命化学専攻教室会議（以下、教室会議）の議を経て、2015年12月17日開催の先進理工学研究科運営委員会において受理、了承された。なお教室会議では、申請者より提出された「博士論文概要書」をもとに、指導教授の柴田高範から内容説明があった。博士論文の題目は”Transition Metal-Catalyzed Synthesis of Optically Active Amino Acids and Heteroatom-Containing Polycyclic Compounds”であり、全9章から構成される旨の紹介があった。この時点で、本学位審査に関わる業績として査読付学術論文4報が既に発表されており、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。

博士論文の原稿は、2016年1月9日に申請者から審査員3名に提出され、査読された。2016年1月30日14時から開催された公聴会では、申請者の博士論文に関する発表が約35分、審査員との質疑応答が約20分行われた。審査員からの質問に対する回答は明確であり、このことから申請者が研究内容を深く理解し、高い学識を有していることが示された。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、ならびに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の要件」を満たしていることが確認された。なお、審査員の指摘により博士論文が修正され、博士論文最終版として2016年2月1日に化学・生命化学専攻連絡事務室に提出された。

以下は本論文の審査結果である。

本論文は9章より構成されていた。第1章は光学活性アミノ酸合成の序論であり、研究の背景および目的について適切に述べられていた。第2章では四位置換トリプトファン誘導体の合成について説明されており、天然物である *cis*-クラビシピチン酸の全合成について記述されていた。これまでに *cis*-クラビシピチン酸の全合成は多数報告されているが、炭素-水素結合活性化を鍵反応として用い、最小限の保護基の使用により全合成を達成した点で、本業績は評価できる。なお、触媒の構造式、生成物の収率、ならびに最終段階の *cis*-クラビシピチン酸への変換の手順に関する記載の追記を指示した。第3章では、アミノ酸で架橋された1,6-ジイン部分とプロピオール酸エチレングリコールから構成されるトリインを用いる分子内[2+2+2]付加環化反応について述べられていた。本反応は、アミノインダンカルボン酸のエナンチオ選択的不斉合成例としては2例目であり、ほぼ光学的に純粋なアミノインダンカルボン酸が得られる点で評価できる。第4章では、配向基を利用し窒素原子に隣接した  $sp^3$  炭素-水素結合の活性化によりエナンチ

オ選択的に五位置換  $\gamma$ -ラクタムを合成していた。四位置換  $\gamma$ -アミノ酸の触媒的不斉合成例であり、アルケン類の選択で種々の光学活性アミノ酸が得られることが評価できる。実際に本反応を利用し、天然物であるピロラム A の形式全合成を行っていることから、今後の応用が期待される。第 5 章は含ヘテロ元素多環式化合物合成の序論であり、研究の背景および目的について適切に述べられていた。第 6 章ではスルファニルベンゼンおよびホスホリルベンゼンで架橋された 1,6-ジインとモノアルキンとの [2+2+2] 付加環化反応について述べられていた。本反応により、多置換ジベンゾチオフェンおよびジベンゾホスホールオキシドを触媒的に合成できる点が評価でき、不斉反応へ展開していることは、本反応の付加価値を高めている。第 7 章ではジインとベンゾチオフェンジオキシド類との [2+2+2] 付加環化反応について述べられていた。本反応により、最高で 11 環式化合物をワンポットで得られることは評価でき、含硫黄縮合多環式化合物群の効率合成につながる成果と言える。第 8 章ではジフェニルスルフィドおよび 2-フェニルスルファニルベンゼンで架橋された 1,8-ジインとモノアルキンとの [2+2+2] 付加環化反応について述べられていた。触媒的トリベンゾチエピン合成の初めての例であり、それをエナンチオ選択的手法で達成した点で高く評価できる。第 9 章は総括であり、本研究から得られた結果を的確にまとめていた。なお、第 2~4、6~8 章には実験項があり、本論文に記載されている新規化合物の合成方法、分析データが記載され、本論文の内容を裏付けるものであることを確認した。なお、比旋光度測定の際の濃度の記述に関して有効数字を統一するように指示した。また、参考文献は適切に引用されており、本論文の文章・図表に剽窃、盗用は確認されなかった。

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。

したがって、本論文は博士(理学)の学位論文に値すると認める。

2016 年 2 月

審査員

(主査) 早稲田大学理工学術院教授 博士(理学)(東京大学) 柴田高範

(副査) 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