

博士論文審査報告書

論 文 題 目

Gold(I)-Catalyzed Construction of Nitrogen-Containing Medium-Sized Ring and Azaspirocyclic Systems

金(I)触媒による含窒素中員環ならびにアザスピロ環の構築

申 請 者

Mamoru	ITO
伊藤	守

Department of Chemistry and Biochemistry
Research on Reaction Organic Chemistry

February, 2019

本報告書は、申請者（伊藤守）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、山本佳奈）の4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、2018年10月27日に開催された博士学位論文予備審査会、ならびに2018年11月8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、2018年11月22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”Gold(I)-Catalyzed Construction of Nitrogen-Containing Medium-Sized Ring and Azaspirocyclic Systems”であり、全四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、2018年12月18日に申請者から審査員4名に提出され、査読された。2019年1月8日11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30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。なお審査員より、公聴会での発表内容の一部が博士論文に記載されていないことが指摘された。そこで主に反応機構に関する記述が追記され、博士論文最終版として2019年1月17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。

本論文は四章より構成されていた。第一章は金触媒を用いた種々の形式の合成変換に関する紹介であり、研究の背景および目的について適切に述べられていた。

第二章ではまず、これまで報告された金(I)触媒を用いた含窒素中員環の構築法について記述されていた。第一節では、7-endo-dig 選択的環化異性化によるジベンザゼピン骨格構築について述べられていた。高い平面性による反応加速効果を期待し、カルバゾール骨格を有する2-アルキニルジフェニルアミン誘導体を用いることにより、所望の7-endo-dig 環化体であるジベンザゼピン誘導体を選択的に得ることに成功している。次にカルバゾールに代え、インドリン骨格を持つ基質を用い、さらにカチオン性金(I)触媒に触媒量のピリジンを追加することで、高収率で7-endo-dig 環化体を得ている。最後に、環状構造を持たないアミンである2-アルキニルジフェニル-N-メチルアミン誘導体でも、高い反応温度を必要とするが高収率で目的の環化体を得ている。第二節では、8-exo-dig 選択的環化異性化によ

るジベンゾジアゾシン骨格構築について述べられていた。2-プロパルギルアミノトリフェニルアミン誘導体を用い、ホスフィン配位子、あるいは *N*-ヘテロ環状カルベン(NHC)配位子を有するカチオン性金(I)触媒存在下、円滑に環化異性化が進行し、所望のジベンゾジアゾシン誘導体を高収率で得ている。基質のデザインと触媒の適切な選択により、従来困難な含窒素中員環骨格の構築を高い原子効率で達成している点で評価できる。

第三章ではまず、フェノール類の脱芳香族化を伴う分子内反応によるスピロ化合物の合成に関して適切にまとめられていた。そして、申請者が開発したイナミド由来の金カルベノイド種を用いたフェノール類の脱芳香族化を伴うスピロ環化について述べられていた。基質として *p*-メトキシベンジルアミン由来のイナミドを用い、金(I)触媒と *N*-オキシドにより、スピロ環化を達成している。金触媒の配位子として、NHC配位子を用いること、酸化剤としてのキノリン *N*-オキシドに加え、さらに触媒量のキノリンを添加剤として用いることが、高収率の達成における鍵であった。反応系を丹念に精査し、理論的に最適化を進め、有毒かつ取扱いが困難なジアゾ化合物を用いず脱芳香族化を達成した点で高く評価できる。

第四章は総括であり、本研究から得られた結果を的確にまとめていた。なお、第二、三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。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。

2019年1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

(副査) 早稲田大学理工学術院准教授 Ph.D.(UC Berkeley) 山本佳奈