

論文審査の結果の要旨

報告番号	博（工）甲 第7号	氏名	森 崇理
学位審査委員	主査	木村 正成	
	副査	岩尾 正倫	
	副査	馬越 啓介	
論文審査の結果の要旨			
<p>森 崇理氏は、2012年3月に長崎大学大学院工学研究科博士前期課程 総合工学専攻を修了後、同年4月に長崎大学大学院工学研究科博士後期課程 生産システム工学専攻へ進学し、現在に至っている。同氏は、工学研究科博士後期課程に進学以降、当該課程の所定の単位を修得するとともに、メタラサイクルを活性中間体とする新形式有機合成反応の開発に関する研究を行い、その成果を2014年9月に主論文「ニッケラサイクルを介した位置および立体選択的多成分連結反応に関する研究」として完成させ、参考論文として、学位論文の印刷公表論文4編（うち審査付き論文4編）、学位論文の基礎となる論文5編（うち審査付き論文5編）、その他の論文1編を付して、博士（工学）の学位を申請した。</p> <p>長崎大学大学院工学研究科教授会は、2014年9月17日の定例教授会において論文内容等を検討し、本論文を受理して差し支えないものと認め、上記の審査委員を選定した。委員は主査を中心に論文内容について慎重に審議し、公開論文発表会を実施するとともに、最終試験を行い、論文審査および最終試験の結果を2014年11月19日の工学研究科教授会に報告した。</p> <p>本論文は、ニッケルを触媒とする高効率有機合成反応の開発を目的としており、特にニッケラサイクルを活性中間体とする新形式有機合成反応の開発に関する研究を行ったものである。現代の有機合成反応において、如何にして効率良く反応を制御し、高選択的に目的とする標的化合物を合成するかが重要な課題である。そのためには、反応のステップ数を少しでも削減し、高位置および立体選択的な炭素骨格形成の開発が必須である。そのような観点から、本研究では、ニッケル触媒が不飽和炭化水素とアルデヒドや二酸化炭素をはじめとするカルボニル化合物との付加反応を可能にし、炭素-炭素結合形成反応が制御可能であることを明らかにした。</p> <p>第1章では、アルキン類とビニルシクロプロパンまたはビニルエポキシドと有機亜鉛の高選択的カップリング反応を開発している。本法は中間体のオキサニッケラサイクルの構造の違いにより、立体選択性が異なる。ニッケル触媒存在下、ビニルエポキシドとアルキン及びジメチル亜鉛の3成分を反応すると、ヘプタジエニルアルコールが得られたが、その際、<i>E</i>体と<i>Z</i>体の混合物であった。一方、マロン酸エステルから合成したビニルシクロプロパンを同条件下で反応すると、同様な3成分連結反応が進行したが、極めて高い<i>E</i>選択性が観察された。本法は、不飽和カルボン酸や不飽和アルコールの簡便的合成法として有用であり、医薬品合成の新手法として期待が高い。</p>			

第2章では、単糖類とアミンから調製した*N,O*-アセタールと共役ジエンとの還元的カップリング反応を検討した。本法では、ニッケルを触媒として有機ホウ素をルイス酸かつ還元剤として用いているところが特徴である。この時、有機ホウ素は、水やアルコール共存下でも加水分解を受けることなくルイス酸かつ還元剤として作用している。しかも、糖の水酸基を保護することなくそのまま求電子剤として用いることができる点が興味深い。また、非常に高い1,3-選択性を示したことから、糖質化学の新しい合成変換技術として今後期待できる。

第3章では、ジケテンとアルキンのカップリング反応を利用した不飽和カルボン酸およびフェニル酢酸誘導体の新規合成法の開発を行った。第1章で開発した手法とは全く異なる合成戦略に基づいた高選択的不飽和カルボン酸の簡便的合成法として興味深い。不飽和カルボン酸は医薬品や農薬などの生物活性物質のみならず、バイオディーゼルオイルとしても活用できることから、本合成法の確立は、様々な分野への波及効果が期待できる。また、フェニル酢酸は向神薬などの有用な医薬品中間体として極めて有用であるが、その効率的な合成法は殆ど開発されていない。そのような観点から、本研究では入手容易で安価なジケテンを用いた不飽和カルボン酸とフェニル酢酸の選択的合成法を開発した。ニッケル触媒存在下、アルキンとジケテンをジメチル亜鉛共存下で反応すると、一段階で不飽和カルボン酸が高収率で得られた。一方、ジメチル亜鉛の代わりに、モノエトキシジエチルアルミニウムを用いると、フェニル酢酸誘導体を得られた。更に興味深いことに、トリフェニルホスフィンを配位子として共存させると、ジケテンの炭素-炭素二重結合が切断されながら、アルキンとの付加反応を行い、C2対称フェニル酢酸誘導体を与えた。これらの生成物の構造はX-線構造解析により明らかにした。特に、炭素-炭素二重結合が切断反応を受けながら、環化付加反応する反応例は非常に珍しく、新形式の炭素-炭素骨格形成法として興味深い。本研究内容は、化学総合雑誌の中で最も国際的に評価が高い*Angewandte Chemie International Edition* (Wiley-VCH, impact factor 11.336) に掲載されている。

以上のように本論文は、遷移金属触媒を用いた新形式有機合成反応の開発に関して、独創性があり、高い学術的価値を有するものと評価できる。

学位審査委員会は、森 崇理氏の研究成果が有機化学・有機金属化学の分野において極めて有益な成果を得るとともに、高効率合成化学の進歩発展に貢献するところが大きく、博士(工学)の学位に値するものとして合格と判定した。

また、工学研究科在学期間短縮に関する申合せ第2条博士後期課程(3)に規定されている業績基準を満たしていることから、在学期間の短縮が適当であると判断した。