

平成 30年 5月 31日

豊橋技術科学大学長 殿

環境・生命工学専攻

学位審査委員会




委員長

岩佐 精二



## 論文審査及び最終試験の結果報告

このことについて、学位審査会を実施し、下記の結果を得ましたので報告いたします。

学位申請者	琴崎 真任		学籍番号	第113512号
申請学位	博士(工学)	専攻名	大学院工学研究科博士後期課程 環境・生命工学 専攻	
博士学位 論文名	官能基化ジアゾ化合物とオレフィン類との高立体選択的シクロプロパン化反応の開発 (Development of Highly Stereoselective Cyclopropanation Reactions of Functionalized Diazo Compounds with Olefins)			
論文審査の 期間	平成 30年 4月 12日 ~ 平成30年 5月 31日			
公開審査会 の日	平成30年 5月15日	最終試験の 実施日	平成30年 5月15日	
論文審査の 結果※	合格		最終試験の 結果※	合格
審査委員会(学位規程第6条)				
学位申請者にかかる博士学位論文について、論文審査、公開審査会及び最終試験を行い、別紙論文内容の要旨及び審査結果の要旨のとおり確認したので、学位審査委員会に報告します。				
委員長	伊津野 真一 			
委員	岩佐 精二 	柴富 一孝 		
	印	印		
	印	印		

※論文審査の結果及び最終試験の結果は「合格」又は「不合格」の評語で記入すること。

## 論文内容の要旨

本論文は、スルホンやトリフルオロメチル基が隣接した官能基性カルベンの反応性をオキサゾリニルフェニル-遷移金属触媒を用いて立体的に制御し、相当する光学活性シクロプロパン化合物を高い光学純度で与える触媒的不斉合成反応について検討したもので7章から構成されている。第1章ではシクロプロパン骨格を含む有機化合物の発見と合成について総説し、第2章で官能基性カルベンの生成と立体的制御に基づく応用について、本研究の背景と関連づけてまとめられている。第3章では、オキサゾリニル系不斉配位子を用いた光学活性遷移金属触媒系の開発とその応用としてジアゾスルホンとオレフィン類との触媒的不斉シクロプロパン化反応を見出している。さらに、第4章では、第3章で得た知見をもとにジアゾスルホンを分子内反応に展開し、触媒不斉分子内シクロプロパン化反応がまとめられている。第5章では医薬品合成に重要なトリフルオロジアゾエタンとオレフィン類との触媒的不斉シクロプロパン化反応を見出している。各章末に本論の簡潔な研究成果がまとめられ6章から7章に文献および実測スペクトルデータを含む実験項の詳細がまとめられている。本研究で見出された新規触媒系は医薬品に有用な光学活性有機化合物の提供に大きな役割を果たすものと期待される。

## 審査結果の要旨

本論文は、遷移金属-炭素結合を含む触媒系であるオキサゾリニルフェニル-遷移金属触媒を用いて、スルホンやトリフルオロメチル基が隣接した官能基性カルベンの反応性を立体的に制御し、相当する光学活性シクロプロパン化合物を高い光学純度で与える触媒的不斉合成反応について研究されている。ジアゾスルホンとオレフィン類との反応では、様々な新規触媒の創成を含めて検討し、その結果、ルテニウム系触媒を用いて従来にない高い立体選択性を示す反応系を開発している。具体的には、ジアゾスルホンとスチレン系オレフィン類との触媒的不斉反応は、光学活性オキサゾリニルフェニル-Ru(II)金属触媒を用いることで反応は速やかに進行し、極めて高い立体選択性を示すことを明らかにした。特に窒素や酸素などのヘテロ原子が置換したオレフィン系では、ほぼ完全な立体選択性を達成している。さらに、これらの知見を基にジアゾスルホンを分子内反応に展開し、世界で初めてのジアゾスルホンの高立体選択的な触媒的不斉分子内シクロプロパン化反応を報告している。一方、不安定なトリフルオロジアゾエタンのカルベントランスファー反応であるオレフィン類とのシクロプロパン化反応においても、優れた立体選択性を伴いシクロプロパン化反応が進行することを見出している。得られた生成物の鏡像体過剰率は97%以上に達し、高度な立体制御を達成している。トリフルオロジアゾエタンのような立体化学的に最小のカルベン前駆体を用いて高度な立体制御を達成することが明らかとなりトリフルオロシクロプロパンが殺虫剤や医薬品などの重要な部分構造であることから、本研究で見出された触媒的不斉シクロプロパン化反応に関する膨大な知見は、医薬品に有用な光学活性有機化合物の提供やその候補群の開発に大きな役割を果たすものと期待される。

以上により、本論文は博士(工学)の学位論文に相当するものと判定した。

(各要旨は1ページ以上可)