

氏名 モハメド アミヌール ハック
Md. Aminul Haque

主論文審査の要旨

《本文》

本論文は多くの天然物の基本骨格を成すテトラミン酸（ピロリジン-2,4-ジオン）誘導体とテトロン酸（4-ヒドロキシブテノリド）類を用いた新規有機過酸化物の合成およびそれらに関連した反応についてまとめたものである。テトラミン酸およびその誘導体は最も重要な複素環化合物の一つであり、抗生作用、抗菌性、抗潰瘍性、細胞毒性、抗カビ活性、抗腫瘍性などの生理活性を示す化合物が多く知られている。また、テトロン酸類はビタミンCで代表される骨格を成し、数多くのテルペン類、アルカロイド、キノコ黄色色素プルヴィン酸の骨格にも含まれている。このように、テトラミン酸およびテトロン酸誘導体の生理活性に関する重要性の観点から、様々な生理活性を示すペルオキシ官能基を持つテトラミン酸およびテトロン酸の新規誘導体の合成を検討した。本学位論文の重要な点は、マンガン(III)触媒有酸素酸化反応を利用してテトラミン酸誘導体への直接ヒドロペルオキシ化を見出したこと、また、このヒドロペルオキシ化生成物は自発的に転位反応を起こし、安定なオキサゾリジノン骨格に変換されることを発見したこと、テトラミン酸誘導体とアルケン類の反応からヒドロペルオキシアルキル化反応を試みたところ、エンドペルオキシ化が優先的に起こることを見出したこと、テトロン酸とアルケン類の反応からヒドロペルオキシアルキル-エンドペルオキシド類が得られること、さらに、3位に置換基を持たせたテトロン酸誘導体との同様の反応からはエンドペルオキシ化生成物が定量的に得られることを見出したこと、最後に、得られたエンドペルオキシ化生成物のパラジウム触媒による水素化分解によって、ハチ毒に代表されるビシクロラクトン（Hagen's gland lactone）類の骨格合成を達成した点にある。

学位論文の草稿は第1章の緒言および本論4章から構成されている。**第1章**の緒言では自然界に存在する多種多様の有機過酸化物を概説し、マンガン(III)を用いたラジカル環化反応および触媒的有酸素酸化反応によるペルオキシ化を述べ、本反応の位置づけを論じると共に本学位論文研究の目的を述べている。**第2章**では原料となる3-アルキル置換テトラミン酸誘導体の合成およびマンガン(III)触媒有酸素酸化反応による直接ヒドロペルオキシ化反応を細述し、生成物の構造決定を詳しく述べている。また、得られたヒドロペルオキシテトラミン酸誘導体は自発的に分解し、安定な化合物を与えた。この分解生成物がオキサゾリジノン類であることを各種スペクトルおよび元素分析によって構造決定し、そのユニークな転位反応機構を議論している。**第3章**では3-アルキル置換テトラミン酸誘導体とアルケン類の反応を、マンガン(III)触媒有酸素酸化反応条件下で行ったところ、ヒドロペルオキシアルキル化が起こるのではなく、エンドペルオキシ化反応が優先的に起こり、アザジオキサビシクロ[4.3.0]ノナン類が定量的に得られることを述べている。また、このエンドペルオキシ化反応の機構を詳しく議論している。**第4章**ではマンガン(III)触媒有酸素酸化反応

をテトロン酸とアルケン類の反応に適用し、ヒドロペルオキシアルキル-エンドペルオキシド類が合成できること、また、3位に置換基を持つテトロン酸誘導体を用いた同様の反応からはエンドペルオキシ化生成物であるトリオキサビシクロ[4.3.0]ノナン類が定量的に得られることを詳細に述べている。さらに、ハチ毒に代表されるビシクロラクトン (Hagen's gland lactone) 類の骨格合成を行うため、この反応を高温で試みている。しかし、高温の反応ではテトロン酸への置換反応しか起こらず、結果として、有酸素酸化反応で得られたトリオキサビシクロ[4.3.0]ノナン類をパラジウム触媒水素化分解することによって、ビシクロラクトン (Hagen's gland lactone) 類の基本骨格が合成できることを述べている。第5章では第2章から第4章までに得られた知見を総括し、マンガン(III)触媒有酸素酸化反応の機構についてまとめ、この反応が本研究で述べた複素環縮環有機過酸化物の合成に有用であることを結論づけている。

本学位論文は査読付き英文論文3報にまとめられ、国際英文雑誌に公表された。また、本学位論文の一部は4つの国際化学会で英語により発表されており、2報の英文proceedings (査読付) がある。さらに、各章の内容は国内において日本化学会春季年会 (1件) および複素環化学討論会 (1件) やその他の化学講演会 (3件) においても発表され、公表済みである。よって、本審査委員会は本学位論文が博士 (学術) の学位論文審査の対象として十分な内容を持つと判断した。また、学位論文提出者の母国であるバングラデシュでは共通語として英語が日常的に使用されており、本学位論文も英文で書かれ、国際化学会等においてもすべて英語による発表経験があることから、英語による発表能力、質疑応答力等も十分であると判断した。

最終試験の結果の要旨

本審査委員会は、学位論文提出者の英語による発表に対して、本論文の内容及び関連分野の専門的な事項について英語口頭による試験を行った。その結果、学位論文提出者は当該専門分野に対して十分な知識と理解力を有すると判断した。また、外国語能力について、学位論文は英文で書かれており、投稿論文はすべて権威ある英文国際誌に公表されていること、また、国際化学会 (4回) や国際フォーラム (2回) の発表時にはすべて英語を共通語として発表を行なっていること、さらに学位論文提出者は母国において英語を共通語としていることから、研究者として十分な英語の語学力があると認めた。以上により、最終試験は合格と判定した。

審査委員 (主査)	理学専攻化学講座教授	西野 宏
審査委員	理学専攻化学講座教授	市村 憲司
審査委員	理学専攻化学講座教授	入江 亮
審査委員	理学専攻化学講座准教授	石川 勇人
審査委員	理学専攻生命科学講座教授	谷 時雄