

氏名	CHRISTOPHER ERNEST JOHN CORDONIER
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第3141号
学位授与の日付	平成18年 3月24日
学位授与の要件	自然科学研究科物質分子科学科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Efficient Synthesis, Formation Mechanism and Chemical Behavior of 2 <i>H</i> - and 4 <i>H</i> -Azepines (2 <i>H</i> -及び4 <i>H</i> -アゼピンの合成, 生成機構と化学的挙動に 関する研究)
論文審査委員	教授 木村 勝 教授 佐竹 恭介 教授 高木謙太郎

学位論文内容の要旨

Synthetic methods for producing novel 2*H*-azepines and 4*H*-azepines were developed by which a variety of new azepines were synthesized with high efficiency. Mechanistic analysis of the new reactions developed for the azepine synthesis yielded sufficient evidence to prove the mechanism by which they occur. Chemical properties of the new azepines formed, including the 1,5-hydrogen shift, were characterized. As well the electrophilic nature of 2-alkoxyazepinium ions towards nucleophiles and the reactivity of 3*H*-azepines towards electrophilic bromine were further elucidated.

論文審査結果の要旨

申請者の論文で特に興味深い点はトロピリウムカチオンと同じ環状6 π 電子系で窒素原子を一つ含むアゼピニウムカチオンの反応性が高く、トロピリウムカチオンには反応しないベンゼンなどの芳香族化合物との求電子反応を起こすことを確認した点にある。この反応性を分子軌道論を用いた計算で解析したり、反応し難い求核剤を反応させるための置換基を導入し、新しいアゼピニウムカチオンの利用範囲を拡大した。さらに[1,5]水素移動をたくみに利用して不安定な構造と考えられた2H⁻および4H⁻アゼピン類を単離したことも特筆されることである。この[1,5]水素移動も反応機構を明確にした後、反応速度を測定し、系全体に歩きわたる水素のうち安定に存在する異性体と単離される異性体との関係を明らかにした。この論文の内容は国際誌に発表され国際的な基準に照らしても博士の学位に相応しい内容であると認められた。論文の発表会においては化学的な内容を正確に伝えるために英語で発表、質疑には英語には英語、日本語の質問に対しては日本語とそれぞれの言葉で丁寧に、明確に答えていた点も評価したい。

最後に世界最初にアゼピニウムカチオンの存在を明らかにした研究にも関与したことが参考論文になっている。これを含めてこの分野に大きなインパクトを与える貢献をした。以上は学位を与えるのに十分な内容である。