

平成21年 3月 3日

豊橋技術科学大学長 殿

審査委員長 竹市 力



論文審査及び最終試験の結果報告書

このことについて、下記の結果を得ましたので報告いたします。

学位申請者	荒川 幸弘	学籍番号	第 0 2 3 5 0 4 号
申請学位	博士 (工学)	専攻名	機能材料工学
論文題目	Design and synthesis of polymer-supported chiral catalysts (高分子固定化型不斉触媒の設計と合成)		
公開審査会の日	平成21年 2月 5日		
論文審査の期間	平成21年 1月29日～平成21年 3月 2日	論文審査の結果	合格
最終試験の日	平成21年 2月 5日	最終試験の結果	合格

論文内容の要旨

本論文は、不斉触媒を高分子に固定化することによって、高分子鎖によって構築される反応場が立体選択的有機反応に及ぼす影響について詳細に検討を加えることを目的としている。不斉触媒の担体として用いる高分子主鎖の構造、架橋構造、不斉触媒の導入率を適切に調整することによって、反応に用いる媒体や基質分子の構造に応じた最適の触媒活性を発揮できる高分子触媒の設計を行っている。第1章は序論であり、不斉合成反応に高分子固定化型触媒を用いることの重要性と、これまでの研究成果について解説し、問題点を指摘した上で、高活性を得るための高分子触媒の設計指針について述べている。第2章では、側鎖に親水性置換基として、スルホン酸塩を導入した高分子固定化型触媒の調製法についてまとめている。第3章では、第2章で調製した高分子不斉触媒の性能を評価するために、ケトンの水素移動型不斉還元反応を取り上げ、種々の条件下での不斉反応を行っている。第4章では、光学活性第四級アンモニウム塩の高分子への固定化について、イオン結合型の固定化法を開発し、不斉有機分子触媒の高分子固定化について新規調製法を提案している。第5章では、光学活性アンモニウム塩を固定化した高分子を用いて、グリシン誘導体の不斉アルキル化反応を行い、高分子触媒の性能を評価した。さらに本研究で得られた結果についての総括を行い、高分子固定化型触媒の将来の展望を述べている。

審査結果の要旨

本論文は、高反応性、高立体選択性を示す新規高分子固定化型不斉触媒の開発についての研究をまとめたものである。環境負荷を与える有機溶媒の使用を最小限に抑え、水系での反応にも適応できる高分子不斉触媒はこれまでにほとんど知られていない。本研究では不斉触媒の担体として用いる高分子の側鎖に第四級アンモニウム塩構造を導入し、高分子触媒に親水性を付与することで、水系での反応を可能にした。第四級アンモニウム塩は、合成が容易であり、その構造の多様性から高分子担体の親水性-疎水性バランスを微調整することができる。高分子固定化型不斉触媒の性能を評価するため、水素移動型不斉還元反応をモデル反応として取り上げている。この高分子触媒は水系で有機基質分子を効率よく取り込み、高分子中の触媒部位により不斉反応が進行し、低分子触媒を上回る不斉選択性で光学活性生成物を与えることを見出した。また、光学活性第四級アンモニウム塩が多くの不斉反応の不斉有機分子触媒として優れていることに注目し、光学活性アンモニウム塩を高分子スルホン酸にイオン結合で固定化する方法を新たに開発した。この高分子触媒はグリシン誘導体の不斉アルキル化反応に極めて効果的に作用し、アミノ酸合成に威力を発揮することがわかった。高分子触媒は何度でも繰り返して使用することができる。本論文の内容は、IFが10を超える学術雑誌を含めて9報の論文にまとめられている。従って本論文は博士(工学)の学位論文に相当するものと判定した。

審査委員

竹市 力



辻 秀人



岩佐 精二



伊津野 真一

印

印

(注) 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。