

平成21年11月2日




豊橋技術科学大学長 殿

審査委員長 伊津野 真一



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 | Kesiny Phomkeona | 学籍番号 | 第069203号 |
| 申請学位 | 博士(工学) | 専攻名 | 機能材料工学 |
| 論文題目 | Synthesis of Novel Transition Metal Catalysts having Metal-Carbon σ -Bond and their Application to Catalytic Asymmetric Reactions (金属-炭素 σ 結合を有する新規遷移金属錯体の創成とその不斉触媒反応への応用) | | |
| 公開審査会の日 | 平成21年11月2日 | | |
| 論文審査の期間 | 平成21年9月10日～平成21年11月2日 | 論文審査の結果 | 合格 |
| 最終試験の日 | 平成21年11月2日 | 最終試験の結果 | 合格 |
| 論文内容の要旨 | <p>本論文は、新規sp^2炭素-金属結合を含むオキサゾリニルフェニル-ルテニウム触媒を用いたカルベントランスファー反応を中心とする様々な触媒的合成反応の開発について検討したもので6章から構成されている。本論文の第1章では、カルベントランスファー反応に関する最も優れた成果について分子触媒を中心に概説した。第2章および第3章では、2,6-ビス(オキサゾリニル)フェニル(Phebox)-および2-フェニルオキサゾリン(Pheox)-ルテニウム錯体を用いた触媒的不斉カルベントランスファー反応についての研究成果をまとめた。いずれの触媒系も、極めて高立体選択的に反応が進行することを見出した。これらの新規触媒系を分子内反応に応用し、立体選択性が>99%eeに達する医薬品の形式全合成を達成した。加えて、架橋型高分子担持不斉触媒としての展開にも成功した。第4章ではPheox-ルテニウム錯体を触媒とするジアゾエステル類の触媒的X-H挿入反応を検討し、特に、N-H結合へのカルベン挿入反応も極めて高速で進行し、相当するグリシン誘導体を定量的に与える経路を確立している。第5章では、新規fac型不斉配位子の一例として3座系-fac-xanteneの創成およびニトロソ類の触媒的不斉1,3-双極環化付加反応、Diels-Alder反応への展開についての研究についてまとめた。各章末には、関連文献、未知化合物の全構造解析データおよびスペクトルを添付した。</p> | | |
| 審査結果の要旨 | <p>本論文は、触媒的有機合成反応において高効率、高立体選択性を示す遷移金属-炭素σ結合を含む新規オキサゾリニル不斉触媒系の開発について研究されている。カルベントランスファー反応を経由する反応では、従来にない高いエナンチオ選択性を誘起するルテニウム系触媒を開発した。具体的には、2,6-ビス(オキサゾリニル)フェニル(Phebox)-および2-フェニルオキサゾリン(Pheox)-ルテニウム錯体を用いたジアゾエステル類のカルベントランスファー反応では、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た。この反応で得られた生成物の鏡像体過剰率は99%以上に達し、温和な反応条件で完全な立体制御を可能にした初めての例である。同時に、N-Hへのカルベントランスファー反応において優れた触媒機能を示し、グリシン誘導体を定量的に与える経路を確立したことから本触媒が極めて有用であることを明らかにした。さらに開発した分子触媒系を架橋型高分子担持触媒とし、再利用性を付与することにも成功している。本研究で見出された新規触媒系に関する膨大な知見は、農薬を含めて医薬品として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、博士(工学)の学位に値すると判断される。これらの成果は8編の原著論文に発表されている。</p> | | |
| 審査委員 | 伊津野 真一  | 竹市 力  | 岩佐 精二  |
| | 印 | 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。