

豊橋技術科学大学長 殿

平成 20年 2月 25日

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	高橋 美由起	学籍番号	第 0 1 3 5 2 0 号
申請学位	博士(工学)	専攻名	機能材料工学
論文題目	高分子固定化型光学活性1,2-ジアミンの合成と不斉水素化反応への応用		
公開審査会の日	平成 20 年 2 月 22 日		
論文審査の期間	平成 20年 1月 23日～平成 20 年 2月 25 日	論文審査の結果	合格
最終試験の日	平成 20 年 2 月 22 日	最終試験の結果	合格

論文内容の要旨

本論文は、光学活性 1,2-ジアミン類が様々な遷移金属錯体のキラル配位子として有効であることに着目し、このキラル配位子を高分子へ固定化することによって高分子固定化型不斉触媒を創製することを目的としている。不溶性の高分子触媒は、反応系からの分離、回収、再使用等が可能であり、光学活性体合成を著しく容易にできる。論文は次の5章から構成される。第1章は序論であり、光学活性 1,2-ジアミン類が、多くの不斉触媒のキラル配位子として重要な役割を演じていることを解説している。さらにキラル配位子の高分子固定化によって得られる様々な利点についても詳細な議論を行っている。第2章「1,2-ジアミンモノマーの合成」では、1,2-ジアミンの高分子への固定化を実現するため、重合性官能基を導入した 1,2-ジアミンモノマーの合成の詳細をまとめた。第3章「高分子固定化型 1,2-ジアミンの調製」では、第2章で合成法を確立した 1,2-ジアミンモノマーの重合による高分子固定化型 1,2-ジアミン合成法をまとめた。第4章「芳香族ケトンの不斉水素化反応への応用」および第5章「イミンの不斉水素化反応への応用」では、得られた高分子固定化型 1,2-ジアミンからルテニウム(II) - ジホスフィンとの錯体を調整し、不斉水素化反応への応用を検討することにより、高分子固定化型配位子の有用性を示した。第6章「結論」で、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、高効率、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。光学活性 1,2-ジアミンはキラル配位子として極めて重要な分子であるが、高分子に固定化された例は報告されていない。本研究では、光学活性 1,2-ジアミンから、新規 1,2-ジアミン型キラルモノマーの合成に成功した。得られたキラルモノマーは様々なビニルモノマー類との重合が可能で、高分子中の 1,2-ジアミンの含有量、架橋度などを自在に制御できる。1,2-ジアミンとルテニウム(II) - ジホスフィンとの錯体はケトンやイミンの不斉水素化反応により、対応する光学活性アルコールやアミンを生成することが明らかとなっているので、高分子固定化型キラル 1,2-ジアミンの性能を評価するために、高分子固定化型錯体を調整した。高分子固定化型触媒は、溶媒に不溶のため不均一反応であるにもかかわらず、水素化反応は速やかに進行し、ほぼ定量的に光学活性生成物を生成することを見出した。得られた光学活性アルコールの光学純度は99%以上に達する。また、高分子固定化触媒は不溶性であるため、反応系からの分離がきわめて容易であり、15回以上の再使用も可能であった。本論文では、これまでにまったく例のなかった光学活性 1,2-ジアミンの高分子固定化に成功し、ケトンおよびイミンの不斉水素化反応を効率よく触媒することを見出した。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



印

岩佐 精二



印

伊津野 真一



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。