

豊橋技術科学大学長 殿

平成25年2月28日

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	楯山 輝	学籍番号	第063529号
申請学位	博士(工学)	専攻名	機能材料工学
論文題目	キラルフッ素化合物の触媒的不斉合成法の開発		
公開審査会の日	平成25年2月12日		
論文審査の期間	平成25年1月24日～平成25年2月28日	論文審査の結果	合格
最終試験の日	平成25年2月12日	最終試験の結果	合格

論文内容の要旨
 本論文は、有機触媒や新規スピロ構造を含むオキサゾリニルフェニル-二価銅触媒を用いたキラルフッ素導入反応を中心とする様々な触媒的不斉反応の開発について検討したもので7章から構成されている。本論文の第1章では、フッ素導入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章では研究目的および計画を示し、第3章では、新規なスピロ型キラルオキサゾリン配位子(SPYMOX)の設計・合成とその二価銅錯体を用いる触媒的フッ素化反応についての研究成果をまとめた。その結果、極めて高立体選択的に反応が進行することを見出した。第4章では、活性メチレンを連続的に塩素化-フッ素化することで α -クロロ- α -フルオロカルボニル化合物を合成することに成功し、さらに塩素原子を脱離基とした S_N2 反応により様々なキラルフッ素化合物を合成する方法についてまとめた。第5章では、キラルオキサザボロリジンと四塩化スズからなる複合型酸触媒を用いて、フルオロメチルアクリル酸エステルをジェノフィルとした不斉Diels-Alder反応についての成果をまとめた。第6章では、有機分子触媒を1,4-付加反応に適用することで様々なトリフルオロメチル化合物を合成することに成功した。さらに本反応を利用してモノアミン酸化酵素阻害剤の全合成にも成功した。第7章では、本研究の結論が記述されている。

審査結果の要旨
 本論文は、独創的なアプローチによるキラルフッ素化合物の触媒的不斉合成法の開発についてまとめられている。特に新規なスピロ型キラルオキサゾリン配位子(SPYMOX)の合成とその二価銅錯体を用いる触媒的フッ素化反応では、従来にない高いエナンチオ選択性でキラルフッ素化合物の合成に成功している。また、同一炭素上にフッ素原子と塩素原子を持つ光学活性 gem-クロロフルオロ化合物の合成では、塩素原子との置換反応を経由するキラルフッ素化合物への多様な鍵中間体としての有用性を示した。また通常では困難な4級炭素上での S_N2 置換反応を見だし、反応機構への考察も示されている。同時に有機触媒によるキラルフッ素化合物の触媒的不斉合成法の開発を行い、モノアミン酸化酵素阻害剤 Befloxatone の全合成にも成功した。いずれもこれらの反応で得られた生成物は高い鏡像体過剰率を示し、温和な反応条件できわめて有用な光学活性フッ素化合物の合成経路を確立したと考えられる。本研究で見出されたキラルフッ素化合物合成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やフッ素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6編の原著論文に発表されている。

審査委員
 伊津野 真一 辻 秀人 西山 久雄 印
 岩佐 精二 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。