

氏名 磯部 錦平
学位 博士 (工学)
学位記番号 新大院博 (工) 第 214 号
学位授与の日付 平成 18 年 3 月 23 日
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
博士論文名

シリカゲル固定アミン触媒を用いる環境調和型有機合成反応の開発

論文審査委員
主査 教授 萩原 久大
副査 教授 安東 政義
副査 教授 鈴木 敏夫
副査 教授 洞口 高昭
副査 教授 坪川 紀夫

博士論文の要旨

本論文は「シリカゲル固定アミン触媒を用いる環境対応型有機合成反応の開発」と題され、序論・総括を含め全部で6章から成っている。無定形シリカゲル上に固定化したアミン残基を触媒活性種とし、各種求核反応に展開している。シリカゲル固定アミン触媒はいずれの反応も回収・再使用しており、環境に適合した新規有機素材合成法を開発した論文である。

第1章は序論である。

第2章では、シリカゲル固定アミン触媒を用いる β -ケトエステルの新規エステル交換反応について述べられている。

第3章では、シリカゲル固定アミン触媒を用いる水溶媒中での Knoevenagel 反応による α, β -不飽和エステル類の新規合成法について述べられている。

第4章では、シリカゲル固定アミン触媒を用いる水溶媒中での連続的 Knoevenagel/Mislow-Evans 転位反応による γ -ヒドロキシ α, β -不飽和ニトリル類の新規合成法について述べられている。

第5章では、シリカゲル固定アミン触媒を用いる水溶媒中でのマイクロ波加熱連続的 Three Components 反応による tetrahydrobenz[b]pyran 類の新規合成法について述べられている。

第6章は総括である。

審査結果の要旨

本論文の第2章では、シリカゲル固定アミン触媒を用いる β -ケトエステルのエステル交換反応について述べられている。エステル交換反応の触媒についてはこれまで幾つかの例が知られているが、反応条件が温和で、かつ再使用可能な触媒反応例はこの反応が始めてである。反応操作も簡便であり、大量合成に向けた展開が期待できる。

本論文の第3章では、シリカゲル固定アミン触媒を用いる水溶媒中での Knoevenagel 反応について述べられている。水は安価、安全で最も環境に適合した反応溶媒である。Knoevenagel 反応生成物は各種化学反応の出発基質として重要な位置を占めており、その合成の溶媒として水を選んだ着眼点は高く評価できる。

本論文の第4章では、シリカゲル固定アミン触媒を用いる水溶媒中での連続的 Knoevenagel/Mislow-Evans 転位反応について述べられている。第3章の成果をさらに展開した研究であるが、1つのフラスコ内で5つの素反応が連続的に進行し、反応論的にも非常に興味深い反応となった。

本論文の第5章では、シリカゲル固定アミン触媒を用いる水溶媒中でのマイクロ波加熱連続的 Three Components 反応について述べられている。2~4章では2つの基質がシリカゲル固定アミン触媒により反応した例であるが、本章では、3つの基質が連続的に反応し複素環化合物を合成する方法を開発している。特筆すべきは反応活性化にマイクロ波加熱法を導入した事であり、この方法により反応の進行が大きく促進された。これらの生成物は医薬品としても有用であり、応用が期待される。

各章で示された反応はすべて温和な条件で進行し、触媒は回収・再使用可能である。

本論文は和文で書かれてはいるが、投稿論文は全て英文で書かれている。国際学会でのプレゼンテーション能力も充分であり、研究者として今後その成果を世界に向けて発信する申請者の英語能力は十分に認められる。

以上のように、環境に対応した有機素材生産の新しい方法論の開発に成功した本論文は、博士（工学）の博士論文として充分であると認定した。