

氏名(本籍)	諸 ^{もろ} 角 ^{ずみ} 達 ^{たつ} 也 ^や (神奈川県)				
学位の種類	博士(工学)				
学位記番号	博甲第1108号				
学位授与年月日	平成5年3月25日				
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当				
審査研究科	工学研究科				
学位論文題目	高選択的反応の分子設計とその応用				
主査	筑波大学教授	工学博士	白川	英樹	
副査	筑波大学教授	工学博士	内島	俊雄	
副査	筑波大学助教授	工学博士	木瀬	秀夫	
副査	東京大学教授	工学博士	小宮山	真	

論文の要旨

近年、地球環境の保全や資源の有効利用が求められている。そこで目的の化合物を効率的かつ高選択的に合成できる反応システムの開発が望まれる。

本研究では、工業的に重要な化合物である4-および2-(ヒドロキシメチル)フェノールの各々を高選択的に合成する手法を開発した。さらに側鎖に官能基を有するポリアミドおよび分子配列が規制されたポリアミドを選択的に合成することに成功した。

環状のオリゴ糖であるシクロデキストリンに触媒基として4級アンモニウム塩、ヒドロキシプロピル基またはグルコース残基を導入した修飾シクロデキストリンを用いると、フェノールとホルムアルデヒドから4-(ヒドロキシメチル)フェノールを88%の選択性で合成できることを見出した。それに対し、非修飾シクロデキストリンでは、選択性は著しく低いものである。修飾シクロデキストリンを用いた反応系では、修飾シクロデキストリンとフェノールとが包接複合体を形成し、フェノールのパラ炭素の近傍に触媒基が固定される。そのためにホルムアルデヒドによるパラ位への反応が顕著に加速され、目的とするパラ置換体を高選択的に与える。

一方、オルト位置置換体の選択的合成には、亜鉛金属塩ならびに希土類金属塩(ランタン、プラセオジウムおよびネオジウムの塩化物)が有効であることを見いだした。酢酸亜鉛および塩化プラセオジウムを用いた場合の2-(ヒドロキシメチル)フェノールの選択性は96%であった。それに対し、金属塩不在下では選択性は全く観察されず、反応速度も遅かった。これらの金属塩存在下では、金属塩がフェノールのオルト炭素とホルムアルデヒドが接近するように分子配向を固定することにより、オルト位への反応が速やかに起こり、目的とするオルト置換体を高選択的に与える。

また、カルボン酸の有効な活性化剤であるジフェニル（2,3-ジヒドロ-2-チオキソ-3-ベンゾオキサゾリル）ホスホナートを用いることにより橋架け反応を起こすことなく、側鎖に水酸基、アミノ基、カルボキシル基等の求核性官能基を有するポリアミドを直接重縮合法により簡便に得ることに成功した。さらに、この知見を発展することにより、イソフタル酸と2,6-ジメチルフェニレンジアミンから定序性ポリアミドを合成することに成功した。ここでは活性化剤が、基質間の反応性の差を認識し、目的の反応が選択的に進行している。

以上のように選択的な有機反応を分子設計する種々の手法を開発するとともに、それらの作用機構を物理化学的手法および動力学的手法を用いることにより解明することに成功した。

審 査 の 要 旨

工学的に有用な置換フェノールを選択的に合成する手法を開発し、その作用機構を詳細に解明した。様々な選択的有機合成反応の開発に適用可能な方法論を開発した意義は高く評価される。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。