

博士論文審査報告書

論文題目：Durability of the Chiral Modified Heterogeneous Catalyst in Hydrogenation

「キラル修飾固体触媒の水素化反応における耐久性」

申請者氏名：Kim, Taeyeon

(キムテヨン)

1. 論文内容の要旨

パラジウム触媒にシンコニジンを共存させて触媒表面をキラル修飾し、 α, β 不飽和カルボン酸の不斉水素化を行う反応について詳細に検討している。この触媒系は 2004 年に「前処理 Pd/C」が主査の研究室で見いだされたのをきっかけに、一気に研究競争の激しくなった反応であり、申請者は 2007 年から触媒の耐久性の向上に主眼を置いた研究を一貫して行い、多くの成果を他に先んじて得ている。

最初の研究として反応の溶媒効果の再実験を行ったが、この際、特定の溶媒（トルエン）では高立体区別に必須であった 0.6~1 当量のアミンの添加が不要であることを見いだした。この結果は生成物の触媒からの脱離過程が非イオンのことになることによりもたらされたと考えられる (J. Mol. Catal., Chem., 2010)。またその間に新しい Pd/C の前処理法を見だし、その機構が触媒担体内の残留水と関連することを示した。すなわち、触媒に反応溶媒であるジオキサンを加え、共沸することにより担体内の水を効率的に取り除き、高い不斉収率を得ている。同時に従来の前処理法（溶媒と水素、80 度）に関しても有益な考察をしている (Catal. Lett., 2009 の 2)。

一般に Pd/C を用いる反応を有機溶媒中で行うと、発火の危険性があり、水中で行うことが実用面では望ましい。しかし、水は極性が高く、弱い相互作用による不斉反応系での高立体区別は困難と予想されていた。しかし、Admixed 触媒と名付けた新しい反応手法を導入することでこれを解決した。すなわち、Pd/C から水を除いた後に極少量のトルエンを予め加えておくと、水中でも高い立体区別が行われることを見いだした。この反応条件は通常の 2 層反応とは異なり、有機層-固体触媒のバランスが表面張力により安定な定常状態に保たれていると考えられる。Admixed 触媒は取り扱いが容易で耐久性が高く、触媒の再利用も容易に行えることを実証した (Catal. Lett., 2009 の 1)。なお、この手法は特許も取得した。

触媒の高耐久化の一環として調整済み触媒の安定化を行い、市販化するに至った (Topics Catal., 2010)。さらに触媒の高耐久性をめざして 2'-アルキルシンコニジンを合成した。この新規修飾剤はその選択性起因能力は若干低下するものの、触媒への吸着定数はさほど低

下せず、多大の水素化耐性を持たせることに成功した。たとえば 2-BuCD は CD より約 80 倍水素化条件下で安定であり、高温や高圧の水素化などに利用可能と思われる。この結果も含め、今後 2～3 報の論文投稿を予定している。

2. 論文審査結果

修士と博士の 4 年半にわたる不斉固体触媒の研究としてその研究成果は一貫しており、すでに一連の論文として公表されている。触媒調製、反応条件、修飾剤構造、など広範囲に検討した結果であり、不斉固体触媒の耐久性に関するまとまった研究成果として、十分な学術的な進展をもたらしたと評価される。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものとして認める。

また、平成 23 年 7 月 25 日、論文内容およびこれに関連する事項について試問を行った結果、合格と判定した。

2011 年 7 月 25 日

主査：杉村 高志 印
副査：鳥海 幸四郎 印
：水谷 文雄 印
：田中 庸裕 印
(京都大学大学院工学研究科、教授)