

Title	不斉触媒担持ナノ粒子の創製
Author(s)	丸林, 千能
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45614
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 大阪大学の博士論文について をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名 丸 林 千 能

博士の専攻分野の名称 博士(理学)

学位記番号 第 19201 号

学位授与年月日 平成 17 年 3 月 25 日

学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
理学研究科化学専攻

学位論文名 不斉触媒担持ナノ粒子の創製

論文審査委員 (主査)
教授 笹井 宏明

(副査)
教授 中筋 一弘 教授 加藤 修雄

論文内容の要旨

近年、不斉触媒の開発において、アトムエコノミーの観点から、その固定化が活発に研究されている。触媒を固相に担持することで、反応終了後に、ろ過や分液といった簡便な操作で反応系中から触媒を単離・精製でき、触媒の再利用につながり、加えて、精製時に生じる有機廃液の削減が期待できるためである。しかし、これまでの固定化触媒は、ポリスチレンなどの既存のポリマーを固相として用いた場合、結合部位がポリマー内部に埋没して、少量の触媒しか固相に担持できない、あるいは、ポリマーの膨潤により触媒活性部位がポリマー内部に埋没してしまい、反応終了までに長時間を要したり試薬を過剰量必要とするなど、均一系と比べ反応性の低下がみられることが多かった。

学位申請者は、これらの問題を克服した新規固定化触媒を開発すべく研究を開始し、固相として球状ナノ粒子に着目した。球状粒子を用いることで、その表層に触媒を放射状に担持することができ、触媒が固相内部へ埋没することも防げ、基質の接近が容易な固定化触媒が得られると考えた。

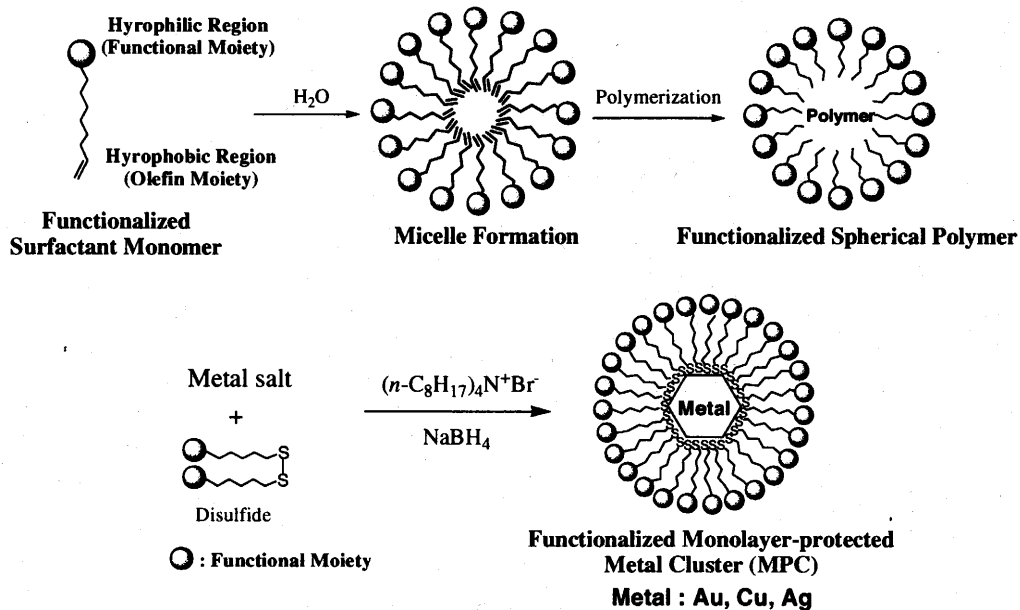


Figure 1 本研究の概略図

そこで、簡便な方法で球状粒子を合成し、その表層に触媒を担持するため、2種類の手法を検討した。1つは界面活性剤のミセル形成能を利用した手法、もう1つは硫黄原子と金属原子の親和性を利用した手法である (Figure 1)。両手法を用いて合成された不斉触媒担持ナノ粒子は、触媒の不斉反応において高い不斉誘起能を示し、酸に対して安定なものであった。

論文審査の結果の要旨

本申請者は、ナノ粒子の機能化による不斉触媒の固相への担持を検討し、新規な2つの方法を見出した。1つは界面活性剤のミセル形成能を利用する手法、もう1つは硫黄原子と金属原子の親和性を利用する手法である。触媒を固相に担持すると、触媒の回収・再利用が可能となり、グリーンケミストリーの推進に有効である。また、球状ナノ粒子の表層に触媒を担持すると触媒が固相内部へ埋没することも防げることから、高活性固定化触媒が得られる。

まず、本申請者は、界面活性剤のミセル形成能を利用する手法では、1,1'-bi-2-naphthol (BINOL) を導入した界面活性剤モノマーから球状ポリマーを初めて合成した。また、ミセル法により別途合成した球状粒子に、あとから BINOL を担持することで、高活性不斉触媒担持球状ナノ粒子の創製を達成した。ミセル法により得られた球状粒子は、同じ原料から合成した直鎖状のポリマーと比べ、約 50 倍以上の BINOL 誘導体を担持できることを明らかにした。

一方、硫黄原子と金属原子の親和性を利用した手法では、球状ナノ粒子を簡便に合成し、その表層に、既存の方法では固定化が困難であった、複数の配位子を構成要素とする不斉触媒を担持することに成功し、最高 98% の光学純度で目的物を得ている。さらに、触媒活性低下の原因が、球状粒子の凝集であることも明らかとした。以上の結果は、新規不斉触媒担持ナノ粒子の創製として独創性、新規性の高い結果である。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。