

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲	第 10624号
------	-----	----------

氏 名 岩花 宗一郎

### 論 文 題 目

Studies on Synthesis and Structures of Optically Active Riboflavin-Derived Molecules and Polymers and Their Application as Organocatalysts and Sensory Materials

(リボフラビンより誘導した光学活性分子および高分子の合成と構造ならびに有機触媒とセンシング材料への応用に関する研究)

### 論文審査担当者

主査 名古屋大学  
委員 名古屋大学  
委員 名古屋大学  
委員 名古屋大学

教授 八島 栄次  
教授 関 隆広  
教授 山口 茂弘  
講師 飯田 拓基

## 論文審査の結果の要旨

岩花宗一郎君提出の論文「Studies on Synthesis and Structures of Optically Active Riboflavin-Derived Molecules and Polymers and Their Application as Organocatalysts and Sensory Materials (リボフラビンより誘導した光学活性分子および高分子の合成と構造ならびに有機触媒とセンシング材料への応用に関する研究)」は、天然由来のリボフラビン(ビタミン B2) から合成した酸化還元触媒やリボフラビン部位を主鎖に有する光学活性高分子の合成とその有機触媒能やセンシング能に関して詳細に研究した成果をまとめたものであり、以下の 5 章から構成されている。

序章では、これまでに行われてきたフラビン部位を有する様々の有機分子・高分子の合成とその有機触媒能やセンシング能に関する研究の背景についてまとめ、本研究の目的と意義について述べている。さらに本論文の構成および概要を示し、本研究の成果をまとめている。

第 1 章では、リボフラビンから合成した酸化還元触媒と光学活性な N-ヘテロ環状カルベン (NHC) 触媒からなる二成分有機分子触媒を用いた不斉選択的な酸化反応について述べている。二成分有機分子触媒がラセミのアルコール存在下、アルデヒドの酸化的エステル化反応の良好な触媒として機能し、アルコールの速度論的光学分割に有用であることを見出している。また、本触媒がチオエステルや酸化的アミド化反応にも適用可能であることも明らかにしている。

第 2 章では、リボフラビン部位を主鎖に有する光学活性高分子の合成と、その有機触媒能やセンシング能に関して詳細に検討した結果について述べている。安価で光学活性なリボフラビンを出発物質に用いて、リボフラビン部位を主鎖に有する高分子の合成に初めて成功し、得られた高分子が一方向巻きのらせん状にねじれたキラルな超分子会合体を形成することを明らかにしている。さらに、この高分子が過酸化水素存在下、スルフィドの不斉酸化に有効な高分子不斉触媒として働き、単量体のモデル化合物を触媒として用いた場合より高い不斉選択性を示すことを見出した。また、得られた高分子フィルムが一級、二級アミンを特異的に認識し、短時間で色の変化を示す高感度センシング材料として機能することも明らかにしている。

第 3 章では、2 章で合成した光学活性なリボフラビン含有高分子を蛍光性のリボフラビン誘導体と混合したポリ塩化ビニルフィルムを作製し、種々の有機化合物蒸気に対する蛍光センシング能に関して詳細に検討した結果について述べている。調製したフィルムは蛍光性を示さないのに対し、一級、二級アミンの蒸気との選択的な反応により、速やかに黄緑色の蛍光を発することを見出した。さらに、キラルな一級アミン(1-phenylethylamine) 蒸気下で、フィルムの吸収および蛍光スペクトルの変化を測定したところ、S 体のアミンが R 体のアミンより 2.5 倍速く反応して色と蛍光変化をもたらすことを見出し、アミン蒸気のキラリティーをも識別できることを明らかにしている。

第 4 章では、生体内でフラビン酵素が示す不斉酸化反応の酸化活性種のモデル化合物として、フラビン環の 4a 位にヒドロキシ基を有するリボフラビン誘導体を合成し、その 4a 位の不斉炭素の絶対配置の決定に関して述べている。時間依存密度汎関数法により、フラビン環の 4a 位にヒドロキシ基を有するリボフラビン誘導体の円二色性 (CD) スペクトルの計算を行い、計算で求めた CD スペクトルと実測の CD スペクトルの比較から、4a 位の不斉炭素の絶対配置を決定した。本研究成果は、今後、様々なフラビン酵素や人工フラビン触媒系の反応機構の解明に役立つだけでなく、新規な人工フラビン触媒の設計にも繋がると期待される。

以上のように本論文は、天然由来のリボフラビンを出発物質とした新規な機能性物質の創製とその有機触媒やセンシング材料への応用について詳細に検討した結果をまとめたものであり、その内容は学術上、工業上寄与するところが大きい。よって、本論文提出者、岩花宗一郎君は、博士(工学)の学位を受けるのに十分な資格があるものと判定した。