

論文内容要旨

報告番号	甲 先 第 424 号	氏 名	原 桃子
学位論文題目	グアニジン型不斉高分子触媒の開発		
<p>内容要旨</p> <p>不斉有機分子触媒を用いた不斉合成は、光学活性化合物を効率的に人手するのに有用な手段であり、優れた触媒活性や立体選択性を発揮する触媒の設計・開発が世界中で盛んに行われている。グアニジン構造は不斉有機分子触媒の活性点の候補の一つであり、強塩基性を活かしたグアニジン型不斉Bronsted塩基触媒としての有用性が見出されている。しかし、グアニジノ基の配座固定には煩雑な多段階の合成ステップが必要であることと、グアニジノ基の強塩基性ゆえに、単離精製や回収・再利用が困難であることが課題として挙げられる。近年、活性点をポリマー担体に担持したキラル高分子触媒が、触媒の安定性や実用性の観点から注目を集めており、グアニジン型不斉触媒もキラル高分子触媒への展開が期待されるが、グアニジノ基の高分子への担持については、これまでにほとんど報告例がない。本研究では、高分子と低分子両方の観点から、新規グアニジン型不斉触媒の設計に取り組んだ。第二章では、キラルジアミンとビスカルボジイミドの重付加反応および段階的な分子鎖の伸長による、キラルポリグアニジンおよびキラルオリゴグアニジンの合成法を確立した。合成したポリ／オリゴグアニジンについて、理論的および実験的手法にて物性評価を行い、構造的・光学的特性だけでなく、分子間会合による重合の機構を明らかにした。ポリ／オリゴグアニジンは共役付加反応において不斉Bronsted塩基触媒として機能することを見出した。近年ポリマー構造にキラル有機触媒を組み込むための強力な手法となりつつある、段階的な重合反応を通じたポリマー主鎖の修飾を行った本研究の結果は、構造設計の多様性・簡便な合成および物性評価の観点から、長らく脚光を浴びていないキラルポリグアニジン触媒設計の発展に有用であると考えられる。</p> <p>第三章では、筆者は、アキラルなリン酸ジエステルの特異的な非共有結合性相互作用による構造修飾戦略に基づいた不斉Bronsted塩基触媒の設計を行い、新規キラル二塩基性分子を開発した。この塩基触媒は、比較的弱い塩基性を有するグアニジノ基と、立体制御の鍵となるアキラルなリン酸ジエステルとの選択的な非共有結合性相互作用を起こす第一級アミノ基を有する二塩基性分子であり、共役付加反応において高立体選択性を発揮することを明らかにした。また、この二塩基性分子はポリマー樹脂へと担持が可能であり、グアニジノ基を有するキラル高分子触媒の新たな設計指針となり得ると考える。本研究で取り組んだ、非共有結合性相互作用を利用した触媒の構造修飾を基軸に、触媒の簡便な調製と基質に応じた触媒のオンデマンド設計の発展が期待される。</p>			