

機能材料工学専攻	学籍番号	023504	指導 教員	伊津野 真一 竹市 力
申請者 氏名	荒川 幸弘			

論文要旨 (博士)

論文題目	Design and Synthesis of Polymer-Supported Chiral Catalysts (高分子固定化型不斉触媒の設計と合成)
------	---

(要旨 1,200字程度)

医薬、農薬、香料などの分野での製品開発において、光学的に純粋なキラル化合物の入手はもはや欠かすことができない。触媒の不斉合成は、微量の不斉触媒がキラル源となって、安価なプロキラル化合物から高価なキラル化合物を大量に作り出すことのできる有用な手法である。従来の不斉金属触媒をはじめ、近年では金属を使用しない不斉有機分子触媒の発展も目覚しいが、様々な問題点からそれらの工業的実用化はまだまだ困難な場合が多い。例えば金属触媒の場合、それ自体が非常に高価であることに加え、微量とはいえ金属が生成物へ混入してしまうという問題点がある。一方、有機分子触媒の場合、金属は使用しないが、触媒活性が低いため一度に多量の触媒量が必要となる。これらの問題点の解決には、使用した触媒を回収・再利用することが最も合理的かつ効果的である。触媒の回収・再利用性の向上には、触媒を高分子へ固定化することが最も有効な方法（触媒が反応溶媒に不溶となるため、単純な濾過操作での分離が可能となるため）であり、なんらかの化学結合を介して不斉触媒を固定化させた高分子を「高分子固定化型不斉触媒」と呼ぶ。これは環境にやさしい化学、グリーンケミストリーの観点からも、理想的な有機合成プロセスの実現に繋がる最も魅力的なメソッドロジである。これまで数多くの高分子固定化型不斉触媒が開発されてきたが、一般に多くの場合、高分子に固定化することによって触媒性能(反応性、立体選択性など)が衰えてしまうことが大きな問題点とされてきた。これは、高分子鎖によって作り出された不斉反応場環境が、触媒の活性や選択性を大きく左右することのあらわれであり、高分子構造をデザインしてより好ましい環境を構築できれば、プラスの効果に転じることも十分に期待できる。しかし従来、担体としてはポリスチレンや PEG、シリカなど固定化しやすい材料が適用されるケースがほとんどであり、反応に応じて高分子構造がデザインされ、その化学的な影響が検討された例はほとんどない。本研究では、スルホン酸塩基 ($-\text{SO}_3^- \text{X}^+$) の導入に基づいた新たな高分子触媒デザインにより、非固定化型の低分子触媒に匹敵する性能を持った二種類の高分子固定化型不斉触媒を開発することに成功した。一つは、水媒体中におけるケトンの不斉水素移動反応に有効な高分子固定化型不斉遷移金属触媒である。この反応に効果的とされる不斉遷移金属触媒を固定化したポリスチレンに、ペンダントとしてスルホン酸第四級アンモニウム塩基 ($\text{X}^+ = \text{NR}_4^+$) を導入することにより、水中における触媒活性が飛躍的に向上し、特にエナンチオ選択性については調査した全ての反応基質において低分子触媒を大きく上回る値が観察された。もう一つは、光学活性アミノ酸合成に有効な高分子固定化型不斉有機分子触媒であり、触媒となるキラル第四級アンモニウムカチオン ($^+ \text{Q}^*$) を、スルホン酸塩基の対カチオンとしてイオン結合を介して高分子に固定化する新たな固定化法の開発に成功した。これら二種類の高分子固定化型不斉触媒はいずれも、使用後に容易に反応系から回収され、触媒活性を損なうことなく再利用することが可能であった。