

論文内容の要旨

本論文は、シンコナルカロイドエステル誘導体およびウレタン誘導体の高分子化の手法として、溝呂木-Heck 重合による主鎖型キラル高分子合成法とポリシロキサンへの固定化反応を開発し、得られたシンコナルカロイド高分子の有する不斉触媒機能の評価に関する研究をまとめたものである。論文は以下の6章からなっている。

第1章では、本研究の背景として、不斉反応に用いることのできる高分子固定化型有機分子触媒の関連分野の研究を紹介し、高分子不斉触媒の合成法および高分子不斉触媒を用いる不斉反応に関する特徴についてまとめている。第2章では、シンコナルカロイド誘導体の有機分子触媒としての主要な応用例を解説し、不斉触媒としての有用性について述べている。また、シンコナルカロイド誘導体の有機分子触媒について、高分子触媒の開発が必要であることを説明している。第3章では、溝呂木-Heck 反応を用いたシンコナルカロイドエステル型高分子の合成法を確立した。特に6'-OHを有するシンコナルカロイドエステル誘導体を繰り返し単位としたキラル高分子の合成法を明らかにした。さらに、得られた高分子の不斉触媒性能を評価するために、マイケル付加型不斉反応を選び、キラル高分子の触媒性能を調査した。第4章では、これまでに例のないシンコナルカロイドウレタン誘導体の合成に取り組み、溝呂木-Heck 重合による高分子化の詳細をまとめている。第5章では、ポリ(メチルヒドロシロキサン)とシンコナルカロイド誘導体のヒドロシリル化反応を用いて、ポリシロキサンへのシンコナルカロイド誘導体の新たな固定化法を開発した。第6章は本論文の研究成果をまとめ、その考察を行っている。

審査結果の要旨

本論文は、医薬品等の合成に重要な光学活性化合物の合成反応に用いる不斉有機分子触媒の高分子化に関する研究をまとめたものである。シンコナルカロイドエステル誘導体およびウレタン誘導体は、天然に豊富に存在する植物由来のシンコナルカロイドを原料に合成できる有用な不斉有機分子触媒である。これらを高分子化することにより、反応後に反応系から触媒の分離が極めて容易になる。高分子化された触媒の構造を微調整できると、それぞれの反応に最適化された高分子触媒を用意することができる。本論文では、シンコナルカロイドエステル型、ウレタン型高分子の合成に初めて成功し、その優れた不斉触媒性能を見出している。

シンコナルカロイドエステル誘導体、ウレタン誘導体の不斉有機分子触媒としての性能を損なうことなく、高分子化する方法はこれまでに知られていないが、本研究では、2つの手法を用いてこれに成功している。シンコナルカロイド誘導体の官能基の多様性と特定の官能基のみで高分子化を進行させる反応の可能な組み合わせを見つける必要がある。本研究では、シンコナルカロイド誘導体の触媒活性に必要な官能基に対して全く影響を与えないことのない反応として、溝呂木-Heck 反応とヒドロシリル化反応を選択している。シンコナルカロイドが末端オレフィン構造を有していることに着目し、その反応性を利用する重合反応を開発した。溝呂木-Heck 反応では、他の様々な官能基が分子中に存在していても、芳香族キライドと末端オレフィンが定量的に反応できる。この反応を用いて、シンコナルカロイド誘導体の高分子化に成功した。ヒドロシリル化反応では、ポリ(メチルヒドロシロキサン)とシンコナルカロイド誘導体の末端オレフィンとの反応により、高分子化が可能であることを明らかとした。これらの重合法で得られたシンコナルカロイド高分子は、構造の微調整が容易であり、対応する低分子触媒の性能を維持することができた。また、これらの高分子触媒は多くの有機溶媒や水に不溶であるため、反応系からの分離が極めて容易である。分離、回収された高分子は、何度でも再利用することができる。これらの高分子触媒は、フローシステムなどを利用した反応の自動化に大きく貢献することが期待される。

以上により、本論文は博士(工学)の学位論文に相当するものと判定した。