

Title	軸不斉化合物を利用する不斉反応に関する研究
Author(s)	加納, 重義
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/11094/2510
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

氏名・(本籍)	か 加	のう 納	しげ 重	よし 義
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	7904	号	
学位授与の日付	昭和62年10月21日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	軸不斉化合物を利用する不斉反応に関する研究			
論文審査委員	(主査)			
	教授	畑田 耕一		
	(副査)			
	教授	近松 啓明	教授	村橋 俊一 助教授 岡本 佳男

論文内容の要旨

オルソ位四置換ビフェニル類は1, 1'-単結合まわりの回転が阻害されて軸不斉となることが知られている。本報文は、これまでに例のないビフェニル化合物をキラル認識基として利用した不斉反応について調べた結果をまとめ、高選択的な触媒の開発と同時に反応における不斉誘導の方向をビフェニルのC₂キラリティーによって合理的に解釈しようとしたものである。キラルなビフェニルで修飾した金属水素化物を用いてプロキラルなケトン還元した結果、高い光学収率でアルコールが得られた。LiAlH₄やBH₃を両オルソ位に水酸基を持ったビフェニルで修飾したものはとりわけ優れた不斉水素化剤となった。高い光学収率を得るためには水素化剤に対して一分子の簡単なアルコールやアミンを添加する必要がある、添加物の効果について不斉還元機構から議論を加えた。さらに、軸不斉ビフェニル化合物は重合触媒の不斉素子としても優れた有用性があることを見出した。グリニャール試薬と両オルソ位にアミノ基を持ったビフェニルの反応生成物を用いてラセミのメタクリル酸エステルをトルエン中、-30°Cで重合すると、R配置の触媒は(S)-モノマーを優先して重合しラセミ体の速度論的な分割が達成できた。ポリ(メタクリル酸トリフェニルメチル)はその特異な螺旋構造から種々のラセミ体の光学分割試剤となる。このような実用性の高い光学活性ポリマーを高収率で与えるアニオン触媒として、軸不斉なビフェニルを置換基に持つテトラメチルエチレンジアミン誘導体と種々の有機リチウム化合物の錯体を開発した。これらの二種類の重合について相当するビナフチル誘導体を用いた場合の重合結果と対比して触媒の選択性を議論するとともに、アニオン重合機構についても詳細に検討した。

論文の審査結果の要旨

不斉合成反応に必要なキラル試薬の調製には、従来天然の光学活性体やその誘導体が用いられて来たが、最近軸不斉なビナフチル化合物を利用した光学収率の高い不斉反応が次々と報告されるようになった。本論文は軸不斉化合物の一つであるオルソ位四置換ビフェニル類に着目し、これらをキラル試薬に用いた不斉還元ならびに不斉重合反応を行ない、光学収率の高い試薬あるいは開始剤を開発するとともにその反応機構を明らかにしたものである。先ず、カルボニル化合物の還元剤として広く用いられている水素化リチウムアルミニウムを二つのアミノ基あるいは水酸基を有する軸不斉ビフェニル化合物で修飾して得られるキラルな水素化剤を用いてアルキルフェニルケトンの還元を行ない、軸不斉ビフェニル化合物がビナフチル化合物と同様に高い不斉識別能を示す有用な化合物であることを見出した。特に2, 2'-ジヒドロキシ-6, 6'-ジメチルビフェニルは不斉修飾剤として優れた性能を有して居り、これをポリスチレンに担持した試薬による不斉還元を行なうことにより、不斉還元反応の機構を明らかにした。

次いで、2, 2'-ジアミノ-6, 6'-ジメチルビフェニルなど両オルト位にアミノ基を持った軸不斉ビフェニル化合物とグリニヤール試薬との反応生成物を開始剤としてラセミのメタクリル酸 α -メチルベンジルを重合させると高度な不斉選択重合が起こり、(R)-配置の開始剤が(S)-モノマーを優先して重合させることを見出し、アキラルなモノマーとの共重合反応を巧みに利用してこの反応が触媒規制型の配位アニオン重合であることを明らかにした。さらに、有機リチウム化合物がテトラメチルエチレンジアミンの配位により活性化されることに着目し、軸不斉なピアリアル基を置換基に持つテトラメチルエチレンジアミン誘導体と種々の有機リチウム化合物との錯体を合成し、これらを開始剤としてプロキラルなモノマーであるメタクリル酸トリフェニルメチルを重合させると、高度にイソタクチックでほぼ完全に一方巻きの剛直ならせん構造を有する光学活性ポリマーが高収率で得られることを見出した。また、(R)-配置の開始剤と(S)-配置の開始剤からは、それぞれ逆のヘリシティィーを持つポリマーの出来ることを、ポリマーのヘキサヘリセンに対する選択吸着能から確め、これらのポリマーの示す大きな旋光度がポリマー主鎖の一方巻きならせん構造により説明出来ることを示した。

以上の結果は、軸不斉ビフェニル化合物がケトンの不斉還元ならびにメタクリル酸エステルの不斉重合反応に有効に利用し得ることを見出し、反応機構を明らかにしたもので、不斉反応の研究の進歩に大きな貢献をしたものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。