



Title	多点制御型不斉触媒の新規固定化法の開発
Author(s)	関口, 哲也
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44048
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	関 口 哲 也
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 17528 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 15 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学 位 論 文 名	多点制御型不斉触媒の新規固定化法の開発
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 笹井 宏明 (副査) 教 授 楠本 正一 教 授 高橋 成年

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、2分子の BINOL および 1 原子の中心金属、アルカリ金属より構成される Al-Li-bis(binaphthoxide) complex (ALB) のように、複数の配位子を含む不斉触媒 (Multicomponent Asymmetric Catalyst : MAC) の新規固定化法の開発をおこなった。従来からおこなわれてきた触媒の固定化のように、無作為に配位子を固相に導入してから触媒調製する方法では、複数の配位子間の距離や相対配置を制御することができないため、MAC を固定化することは困難である。そこで 2 種類の固定化 MAC の調製法を検討した。1 つは、触媒と類似の構造を持つ安定な分子 (触媒アナログ) を担体に導入し、その後に触媒活性を持つ分子へと変換する方法である。この手法を用いてポリスチレン樹脂に固定化した BINOL から調製した ALB 型触媒を使うことにより、2-シクロヘキセノンとマロン酸ジベンジルエステルとのマイケル反応において付加体を 56%ee で得ることができた。しかし、ポリスチレンの官能基の配置は制御されていないため、配位子の位置をさらに精密に制御するには、新たな固定化法が必要であると思われた。そこで、重合部位を有する触媒アナログを他のモノマーおよび架橋剤と共重合してポリマーを合成し、配位子を固定化する方法を検討した。触媒アナログを共重合することによって、アナログ分子はポリマー鎖上の任意の位置に固定化されるため、錯体形成に最適な配置で配位子を担体上に導入できると期待された。この手法を用いて合成したポリマーから調製した ALB 型触媒を用いることにより、マイケル反応において生成物を 91%ee で得ることに成功した。更にこのポリマーは他の MAC の固定化にも応用でき、ポリマー担持 Ti-BINOL 二核錯体の固定化に成功した。調製したポリマー担持 Ti-BINOL 二核錯体は、エチルグリオキシレートと α -メチルスチレンとのカルボニル・エン反応において付加体を定量的に 91%ee で与えた。

もう一方の MAC 固定化法は、dendronized polymer を使う方法である。これまでに数多くの dendronized polymer 担持触媒が開発されてきている。しかし、一般に dendronized polymer の合成には多段階の工程が必要で、その収率は低い。そこで、dendronized polymer の構成要素である dendron を導入したポリマー (dendronized polymer) を利用することにより、dendronized polymer 担持触媒と同等の触媒活性が期待できる固定化触媒を簡便に調製する方法を検討した。2 分子の BINOL を構成要素とする dendron をアクリル酸エステルに導き、MMA との共重合によりポリマーを合成した。このポリマーから調製した ALB 型触媒を用いてマイケル反応をおこなったところ、付加体を収率 93%、91%ee で得ることに成功した。この数値はすでに報告した dendronized polymer 担持 ALB の結果を上回るものであった。また、このポリマーから調製した Ti-BINOL 二核錯体は、収率の低下は見られたものの高い立体選択性を保持したまま再利用可能であった。

以上のように筆者は、複数の配位子から構成される不斉触媒の新規固定化法の開発に成功した。

論文審査の結果の要旨

本論文の著者は、複数の配位子を含む不斉触媒の新規固定化法について、二種類の方法を開発した。一つは、触媒と類似の構造を持つ安定な分子（触媒アナログ）を担体に導入し、その後に触媒活性を持つ分子へと変換する方法である。重合部位を有する触媒アナログを他のモノマーおよび架橋剤と共重合してポリマーを合成し、配位子を固定化する方法を検討したところ、触媒的不斉マイケル反応において生成物を最高 91%ee で得ることに成功している。更にこの方法により Ti-BINOL 二核錯体の固定化にも成功し、本手法の一般性を示している。

もう一方の固定化法は、デンドリマーの構成要素であるデンドロンを導入したポリマーを利用する方法である。二分子の BINOL を構成要素とするデンドロンをアクリル酸エステルに導き、MMA との共重合によりポリマーを合成した。このポリマーから調製した ALB 型触媒を用いてマイケル反応をおこなったところ、付加体を収率 91%、93% ee で得ることに成功している。この数値はすでに著者らが報告したデンドリマー担持 ALB の結果を上回るものである。また、このポリマーから調製した Ti-BINOL 二核錯体は、収率の低下は見られたものの高い立体選択性を保持したまま再利用可能である。

以上のように著者は、多点制御型不斉触媒の概念的に新しい固定化法の開発に成功しており、博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認める。