

京都大学	博士 (工学)	氏名	神谷 尚明
論文題目	Water-Soluble Helical Polymers as Chiral Catalysts in Asymmetric Reactions in Water (水中不斉反応のキラル触媒のための水溶性らせん高分子)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、水溶性が付与されたらせん高分子ポリ(キノキサリン-2,3-ジイル) (PQX)の外部刺激によるらせん不斉制御と、PQX 主鎖骨格が構築するキラルらせん構造と疎水性環境を利用した水中不斉触媒反応に関して述べたものであり、序章と四章から構成されている。第一章では、キラルカルボン酸側鎖を有する水溶性 PQX の pH によるらせん不斉制御と、一方向巻きキラルらせん構造を利用した水中不斉鈴木-宮浦反応について述べている。第二章においてはキラルカルボン酸側鎖を有する PQX ホモポリマーを配位子とする水中での銅触媒不斉 Diels-Alder 反応について述べている。第三章と第四章においてはキラルオリゴエチレングリコール側鎖を有する PQX の溶媒および温度によるらせん不斉制御と、静水圧によるらせん不斉制御について述べている。以下に各章の概要を示す。</p> <p>序章では、水中不斉有機反応の合成化学的重要性と、らせん高分子のキラルらせん構造の特徴が述べられており、本研究の位置付けと概要が記述されている。</p> <p>第一章では、L-乳酸由来のキラルカルボン酸側鎖を有する PQX の合成とらせん不斉制御について述べており、水中不斉鈴木-宮浦反応への利用を示している。水溶媒中における PQX の円偏光二色性(CD)測定により、pH に依存して主鎖に誘起されるらせん不斉が逆転することを見出している。この PQX にリン配位部位を導入したキラル高分子配位子を合成し、塩基性条件下において完全な一方向巻きらせん不斉を誘起させることで、高収率、高選択的な水中不斉鈴木-宮浦反応を実現した。先行研究において疎水性 PQX 配位子を用いて有機溶媒中でおこなわれた反応よりも高収率、高選択的に生成物が得られており、水溶媒が本反応において良い溶媒効果をもたらすことを見出した。疎水性蛍光プローブである Nile Red (NR)を用いた蛍光測定において、高分子量体の PQX 共存下において NR の蛍光強度が増大したことから、主鎖らせんが反応に適した疎水的な環境を形成していることが示唆されている。</p> <p>第二章では、L-乳酸側鎖を有する PQX ホモポリマーを配位子とする銅触媒水中不斉 Diels-Alder 反応について述べている。1 mol%の硝酸銅と 1000 量体の PQX 存在下、アザカルコンとシクロペンタジエンとの Diels-Alder 反応をおこなうことで、高立体選択的に反応が進行し、高収率で生成物が得られている。PQX の単量体やオリゴマーを用いた場合では収率、選択性が低下したことから、高分子が形成する剛直ならせん構造が不斉反応場の形成に重要であることが示されている。また、アキラルスペーサーユニットを有するランダムもしくはブロック共重合体を用いて反応をおこなったところ、ランダム共重合体を用いた場合において収率が低下した。乳酸側鎖モノマーユニットが隣接するブロック共重合体の方が高い収率を与えたことから、モノマーユニッ</p>			

トを跨いだカルボキシラート側鎖の銅への配位構造が不斉触媒機能の発現に重要であると推察している。また、スケールアップ合成も容易であり、界面活性剤フリーなグラムスケール合成を達成した。

第三章では、キラルオリゴエチレングリコール側鎖を有する PQX の溶媒や温度によるらせん不斉制御について述べている。混合溶媒による特殊な溶媒依存性らせん反転挙動が見出され、純水中または純イソプロピルアルコール(IPA)中では右巻きらせん構造が誘起されるのに対し、水/IPA (60/40)混合溶媒中において左巻きらせん構造が誘起された。NMR の横緩和時間(T_2)を測定したところ、純水もしくは純 IPA 中よりも、混合溶媒中において T_2 が長くなることを見出された。この結果は、混合溶媒中において側鎖が高い運動性を有していることを示している。先行研究において、ポリエチレングリコール(PEG)が純水もしくは純アルコール中よりも混合溶媒中において良く溶媒和されることが報告されており、共良溶媒効果に由来するオリゴエチレングリコール側鎖の溶媒和に基づいたらせん反転挙動であることが示された。

第四章では、外部刺激として静水圧を利用することにより、キラルオリゴエチレングリコール側鎖を有する PQX のらせん不斉制御をおこなっている。200 量体以上の PQX は、水/IPA(75/25)混合溶媒中において、常圧では左巻きらせん構造を、200MPa 下においては右巻きらせん構造を形成し、圧力による完全ならせん不斉制御を達成している。加圧による左右らせん反転の部分モル体積変化を求めたところ、先行研究で示された疎水性 PQX の有機溶媒中での圧力依存性らせん反転における部分モル体積変化の値よりも大きく、圧力に対してより鋭敏にらせん反転することが確認された。また、PQX にリン配位部位を導入して水中不斉鈴木-宮浦反応をおこなったところ、常圧下と高圧下で逆の鏡像異性体を得ることができ、圧力によるエナンチオ選択性のスイッチングを達成した。