

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名	ZHANG GENG
学位	博士(工学)
学位記番号	新大院博(工)第421号
学位授与の日付	平成27年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
博士論文名	Synthesis of one-handed helical cis-cisoidal polyphenylacetylenes by controlled helix-sense-selective polymerization (制御されたらせん選択重合による片巻らせんシスシソイダルポリフェニルアセチレンの合成)
論文審査委員	主査 教授・青木 俊樹 副査 教授・金子 隆司 副査 教授・八木 政行 副査 教授・山内 健 副査 助教・寺口 昌宏

博士論文の要旨

申請者の所属する研究室ではアキラル置換アセチレンモノマーのキラル触媒系(=重合開始剤+不斉源)による不斉重合の一種である、主鎖のらせんの巻き方向が選択されたポリマーを得ることのできる触媒的らせん選択重合(HSSP)を見出し、約50種以上の適するモノマーを合成してきた。また、この重合の触媒量(0.3%)の不斉源での実現にも成功している。この方法はアセチレンのHSSPの唯一の方法である。特に、申請者の所属する研究室ではHSSPに関して、いくつかの予想外の重要な現象を発見してきた。これらは自己増殖不斉重合の可能性を秘めたものであった。たとえば、申請者の所属する研究室ではHSSPによる2つの水酸基を持つアキラルモノマー(RDHPA)よりのらせんポリマーの巻き方向は、キラル共触媒(不斉源)のキラリティーの符号だけでなく、他のキラリティー以外の条件(アキラル条件)でも制御できることを見出した。たとえば、不斉源の重合開始剤に対するモル比を変えることで、同一のキラリティーの不斉源を用いても、生成ポリマーの光学純度の符号と絶対値が大きく変わることを見出した。このことから機構に関わる複数のキラル重合活性種の存在が示唆された。

本博士論文は上記の発見をさらに展開し、HSSP という高度な規則性ポリマーを与える重合のさらなる高度化と機構解明、そして利用に関するものであり、以下の内容を含んでいる。

(1)らせん選択重合で得られた水酸基とかさ高い置換基を持つモノマーよりの片巻きらせんポリマーが、らせん選択重合のキラル共触媒として機能することを見出した。この規制力は低分子のキラルアミン同様に十分強いものであり、このポリマーの重合時 in situ での自己増幅性が内在する可能性が示唆された。

(2)申請者の所属する研究室では水酸基を持つモノマー(1)はきついピッチのシスシソイドポリマーを与え、水酸基を持たないモノマー(2)は緩いピッチのシストラソイドポリマーを与えることを見出している。本論文ではキラルおよびアキラルな1または2タイプのモノマーを共重合し、重合時におけるキラル増幅を見出した。

審査結果の要旨

本博士論文は、HSSP という高度な規則性ポリマーを与える重合のさらなる高度化と機構解明、そして利用に関するものであり、以下の価値ある独創的な内容を含んでいた。

(1)らせん選択重合で得られた水酸基とかさ高い置換基を持つモノマーよりの片巻きらせんポリマーが、らせん選択重合のキラル共触媒として十分な効率をもって機能することを見出したことは基礎面および応用面両面において高い価値を有している。また、このポリマーの重合時 in situ での自己増幅性が内在する可能性が示唆されたことは、非常に興味深い。

(2)単独ではそれぞれきついピッチのシスシソイドポリマーと緩いピッチのシストラソイドポリマーを与えるキラルおよびアキラルな1または2タイプのモノマーの共重合において、重合時におけるキラル増幅を見出したことは、この重合の基礎面そして応用面から価値がある。

よって、本論文は博士(工学)の博士論文として十分であると認定した。