

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名	宮田 真理
学位	博士 (工学)
学位記番号	新大院博(工)第458号
学位授与の日付	平成29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	Optical Resolution by Circularly Polarized Light and Preparation of Supramolecular Polymer Membranes by Highly Selective Photocyclic Aromatization (高選択光環化芳香族化分解反応を利用した円偏光による光学分割および超分子ポリマー膜調製)
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置換ポリアセチレン類のロジウム—光学活性アミン触媒系によるらせん選択重合(HSSP)により、光学不活性な置換アセチレンモノマーから片巻き優先らせんに起因する光学活性ポリ置換アセチレンの合成を報告している。また、近年、得られたらせんポリマーに膜状態で可視光を照射することで、高選択な環化芳香族化分解反応(SCAT)が起こり、定量的に環化三量体を生成することが明らかとしている。また、この反応は置換ポリアセチレン膜に可視光を照射するだけで定量的に自立性を持つ超分子ポリマー膜を与えることを報告した。

本博士論文は二部7章より構成されている。

第一部では、ラセミらせんポリ置換アセチレンの SCAT を円偏光を用いて行うことで、光を不斉識別に用いたラセミらせんポリマーの光学分割について、最適波長、温度など詳細に検討した結果を報告している。

第二部では、堅い平板状イミノ置換基を有する新規光学活性ポリ置換アセチレンの合成および SCAT により、得られる自立膜の著しい膜強度の向上を達成した成果および動的共有結合であるイミンの交換反応を利用したトポケミカル後重縮合と SCAT さらに剥離により2Dポリマーの合成への展開を報告している。

各部以下の独創的な新規な内容を含んでいる。

(1) 円偏光を不斉源とするラセミらせんポリマーの速度論的光学分割を初めて見出した。しかも円偏光 SCAT により得られた片巻きらせんポリマーは、ロジウム-キラルアミン共触媒系を用いたらせん選択重合 (HSSP) により得られるらせんポリマーを上回るモル楕円率を示すことを報告し、極めて効率よくらせん巻方向選択的な SCAT が進行していることを明らかにした。

(2) 堅い平板状イミノ置換基を有する新規光学活性ポリ置換アセチレンの合成に初めて成功し、膜の SCAT および膜状態でのイミン交換反応が定量的に進行することを明らかにした。特に SCAT では従来の報告よりも膜強度の大きい超分子自己支持性膜を得ることに成功した。また、ジアミンを用いるイミン交換反応を利用したトポケミカル後重縮合、SCAT および剥離により 1D ポリマーからの 2D ポリマーの合成への展開を示した。

審査結果の要旨

本博士論文は、SCAT という極めて特異的な高分子反応のさらなる高度化とその利用と展開に関するものであり、以下の価値ある独創的な内容を多数含んでいた。

(1) ラセミらせんポリ置換アセチレンの SCAT に円偏光を用いることで、光を不斉識別に用いたラセミらせんポリマーの速度論的光学分割を初めて見出した。

(2) 円偏光 SCAT が極めて効率よくらせん巻方向選択的に進行していることを HSSP 法との比較により初めて示した。

(3) 堅い平板状イミノ置換基を有する片巻きらせんポリマーの合成に *N,N*-ジメチルフェニルエチルアミンをキラル共触媒とするロジウム触媒を用いることで初めて成功した。

(4) 堅い平板状イミノ置換基を有する片巻きらせんポリマーのイミン交換反応および SCAT が膜状態で定量的に進行し、強度の高い超分子自己支持膜が得られることを示した。

(5) イミノ基含有片巻きらせんポリマーとジアミンとのイミン交換反応を利用したトポケミカル後重縮合、SCAT および剥離により 1D ポリマーからの 2D ポリマーの合成への展開を初めて示した。

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。