

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名	YIN GUANWU		
学位	博士(工学)		
学位記番号	新大院博(工)第466号		
学位授与の日付	平成29年9月20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	Control of the helical sense without chiral sources and by achiral factors in helix-sense-selective polymerization (HSSP) and characterization of the resulting polymers by highly selective photocyclic aromatization (SCAT) - Absolute HSSP, reversal HSSP and SCAT analysis - (らせん選択重合(HSSP)におけるらせん巻き方向の不斉源非存在下およびアキラル要因による制御と生成高分子の高選択光環化分解(SCAT)による分析 -絶対 HSSP, アキラル制御 HSSP, SCAT 分析-)		
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、多く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%)の不斉源での実現や触媒の改良などにも成功している。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この 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、不斉源無しでも条件によっては HSSP が起こることを見出している (絶対 HSSP)。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) よりのも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 (アキラル制御 HSSP)。アキラル条件の例として、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。また、申請者の所属する研究室ではこの HSSP で得られたキラルポリマーが、光照射により、定量的に対応する環化三量体を与える反応 (SCAT) を報告している。

本博士論文は上記の発見をさらに展開し、絶対 HSSP およびアキラル制御 HSSP のさらなる最適化と機構解明、そして SCAT を用いた HSSP 体のキャラクタリゼーションに関するもの (SCAT 分析) であり、以下の内容を含んでいる。

(1) 絶対 HSSP: 不斉源が自発的に生じるモノマーのキラルな自己集合体(キラル超分子)であることを見出し、意図的なキラル超分子の調製と、HSSP の再現に成功した。

(2) アキラル制御 HSSP: 適する条件と適さない条件を種々見出し、二回の逆転現象を確認した。

(3) SCAT 分析: 共重合体の SCAT 体の GPC あるいは NMR により、これまで不可能だったマイクロ構造の解析を可能とした。

審査結果の要旨

本博士論文は、絶対 HSSP およびアキラル制御 HSSP のさらなる最適化と機構解明、そして SCAT を用いた HSSP 体のキャラクタリゼーションに関するもの (SCAT 分析) であり、以下の価値ある独創的な内容を含んでいた。

(1) 絶対 HSSP の機構を見出し、意図的なキラル超分子の調製と、HSSP の再現に成功した。極めて独創的であり、不斉合成の分野の発展だけでなく、ホモキラリティー解明の一助としても期待できる。

(2) アキラル制御 HSSP の適する条件と適さない条件を種々見出し、二回の逆転現象を確認し、その機構を解明した。独創的であり、不斉合成の分野の発展だけでなく、ホモキラリティー解明の一助としても期待できる。

(3) SCAT 分析: 共重合体の SCAT 体の GPC あるいは NMR により、これまで不可能だったマイクロ構造の解析を可能とし、新たな分析方法の開発を実現した。

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。