

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 14481 号
------	---------------

氏 名 伊藤 正樹

### 論文題目

Studies on Helicity Control of Helicate and Polyacetylene Derivatives Mediated by Deracemization and Applications to Chiral Materials

(デラセミ化を介したヘリケートおよびポリアセチレン誘導体のらせん構造制御とキラル材料への応用に関する研究)

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学	工学研究科	教授	八島 栄次
委員	名古屋大学	理学研究科	教授	田中 健太郎
委員	名古屋大学	工学研究科	教授	上垣外 正己
委員	名古屋大学	工学研究科	准教授	井改 知幸

## 論文審査の結果の要旨

伊藤正樹君提出の論文「Studies on Helicity Control of Helicate and Polyacetylene Derivatives Mediated by Deracemization and Applications to Chiral Materials (デラセミ化を介したヘリケートおよびポリアセチレン誘導体のらせん構造制御とキラル材料への応用に関する研究)」は、デラセミ化を基軸として両末端がスピロボレートで架橋されたラセミの二重らせんヘリケートおよび軸性キラルなビアリアル基を側鎖に有するポリアセチレン誘導体への一方向巻きに片寄ったらせん構造の制御と得られた一方向巻きのらせん高分子のキラル材料への応用について詳細に研究した成果をまとめたものであり、以下の4章から構成されている。

序章では、これまでに行われてきたデラセミ化反応および二重らせんヘリケートとらせん高分子の合成、構造と応用に関する研究の背景についてまとめ、本研究の目的と意義について述べている。さらに本論文の構成および概要を示し、本研究の成果をまとめている。

第1章では、両末端がスピロボレートで架橋され、中央にビスポルフィリン部位を有するラセミの二重らせんポルフィリンヘリケートの触媒量のプレンステッド酸を用いたデラセミ化に基づく光学活性ヘリケートの合成について検討した結果を述べている。少量の酸の添加により、架橋部位であるB-O結合の開裂・再結合が促進され、光学活性ゲストを包接したポルフィリンヘリケートのデラセミ化が加熱することなく進行することを明らかにしている。さらに、このデラセミ化反応を低温で行うことにより、不斉選択性が飛躍的に向上し、らせんの巻き方向のほぼ完全な制御に成功している。

第2章では、高い不斉選択性を有するらせん高分子不斉触媒の開発を目的とし、主鎖の近傍に触媒活性部位を導入した軸性キラルなビアリアル基を側鎖に有するポリアセチレン誘導体を合成し、側鎖のデラセミ化に基づく一方向巻きに片寄ったらせん高分子の合成および不斉触媒への応用に関して詳細に調べた結果について述べている。触媒活性なピリジル-N-オキシド部位を導入した軸性キラルなビアリアル基を側鎖に有する光学活性なアセチレンモノマーからなる一方向巻きのらせん構造を有する高分子を合成したところ、ベンズアルデヒドのアリル化反応に対して、高活性かつ高不斉選択的な触媒活性を示すことを見出している。さらに、光学活性ゲストとの非共有結合相互作用を利用することで、ラセミのモノマーから合成した光学不活性な高分子の側鎖のビアリアル基がデラセミ化し、高分子主鎖に一方向巻きに片寄ったらせん構造を誘起・記憶できることも見出している。得られたらせん記憶型高分子がアリル化反応に対して優れた不斉触媒能を示すことも明らかにし、ラセミのモノマーから高活性ならせん高分子型不斉有機触媒が開発できることを実証している。本研究で得られた結果は、これまでのらせん高分子型不斉触媒の常識を覆す成果であると言える。

第3章では、前章の結果に基づき、ピリジル-N-オキシド部位の3位に様々な置換基を導入したポリアセチレン誘導体を合成し、導入した置換基のらせん構造形成、不斉触媒能および光学分割能に与える影響を検討した結果について述べている。合成したN-オキシド基含有光学活性ポリアセチレンを用いて高速液体クロマトグラフィー用のキラル固定相を調製し、その光学分割能を評価したところ、本研究で合成したらせん高分子が、これまで分離が困難であった様々なキラルアルコールの光学分割に有用であることを明らかにしている。中でも主鎖近傍にプロポキシ基を導入したN-オキシド基含有らせん高分子が、分割を試みた11種類の脂肪族アルコールのすべてに対して市販のキラルカラムより優れた光学分割能を示すことを見出している。

以上のように本論文は、デラセミ化を基軸とした二重らせんヘリケートおよびポリアセチレン誘導体への一方向巻きに片寄ったらせん構造の制御と得られた一方向巻きらせん高分子の不斉触媒能や光学分割能について詳細に検討した結果をまとめたものであり、その内容は学術上、工業上寄与するところが大きい。よって、本論文提出者、伊藤正樹君は、博士(工学)の学位を受けるのに十分な資格があるものと判定した。