

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 1279   号
------	----------------

氏 名 石立 涼馬

### 論文題目

Studies on Helicity Induction and Memory of Polyacetylene Derivatives Bearing Dynamically Chiral Pendants and Their Applications to Chiral Separation  
(動的キラルな側鎖を有するポリアセチレン誘導体のらせん誘起と記憶およびキラル分離への応用に関する研究)

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	八島 栄次
委員	名古屋大学	教授	斎藤 進
委員	名古屋大学	教授	浅沼 浩之
委員	名古屋大学	准教授	高野 敦志

## 論文審査の結果の要旨

石立涼馬君提出の論文「Studies on Helicity Induction and Memory of Polyacetylene Derivatives Bearing Dynamically Chiral Pendants and Their Applications to Chiral Separation (動的キラルな側鎖を有するポリアセチレン誘導体のらせん誘起と記憶およびキラル分離への応用に関する研究)」は、動的キラルなビフェニ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誘起と記憶、不斉増幅と一方向巻きのらせん構造を記憶として保持した光学活性らせん高分子の光学分割能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らせん高分子の合成と応用に関する研究の背景、特に合成らせん高分子が示す不斉増幅現象や非共有結合相互作用を利用したらせん構造の制御および高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 用のキラル固定相への応用に関する研究についてまとめ、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、光学活性アルコールを用いた、側鎖に様々の極性官能基を有するポリ(ビフェニルイルアセチレン)誘導体へのらせん構造の誘起と記憶、およびそれらをHPLC用のキラル固定相に用いた光学分割能について調べた結果を述べている。側鎖にエステル基やカルバメート基を有するポリ(ビフェニルイルアセチレン)誘導体にも一方巻きのらせん構造が誘起・記憶できることを見出すとともに、生成らせん高分子をシリカゲルにコーティングして調製したキラル固定相が、多くのラセミ体に対して高い光学分割能を示すことを明らかにしている。さらに、シリカゲル上で高分子を分子間で架橋し、同様のらせん構造の誘起と記憶を行うことで、鏡像異性体の溶出順序を自在にスイッチ可能な耐久性の格段に優れた化学結合型キラル固定相の開発に成功している。

第2章では、前章の結果を受け、側鎖にさらに複数の極性官能基を有するポリ(ビフェニルイルアセチレン)誘導体を合成し、光学活性アルコールを用いたらせん構造の誘起と記憶、光学分割能について検討した結果について述べている。新たに合成したポリ(ビフェニルイルアセチレン)誘導体が、光学活性アルコールとの相互作用を介して、一方向巻きに片寄ったらせん構造を形成し、光学活性ゲストを除去した後もらせん構造を記憶として保持可能であることを明らかにするとともに、らせん構造を記憶として有する高分子がHPLC用キラル固定相として十分機能することも明らかにしている。

第3章では、動的キラルなビフェニル基を側鎖に有するポリ(ビフェニルイルアセチレン)誘導体の不斉増幅挙動について詳細に調べた結果について述べている。アキラルおよび光学活性モノマー、さらに光学純度の異なるモノマーを共重合したところ、共重合体のらせんの片寄りがキラルモノマーの含有率およびその光学純度に対して著しい正の非線形効果、すなわち、極めて大きな不斉増幅を示すことを見出している。さらに、これらの共重合体に対して絶対配置の異なる光学活性アルコールを添加したところ、らせんの片寄りのさらなる増幅と巻き方向の反転と記憶が可能であることを見出している。従来の動的らせん高分子では、らせんの片寄りはキラルモノマーの含有率および光学純度に依存し、らせんの巻き方向は導入したキラルモノマーによって決定されることから、本研究で得られた結果は、これまでの動的らせん高分子の不斉増幅の常識を覆す成果であると言える。

以上のように本論文は、一方向巻きに片寄ったらせん構造の誘起と記憶が可能な種々の高分子の合成と不斉増幅、および光学識別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、本論文提出者である石立涼馬君は、博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判定した。