

平成 14 年 2 月 22 日

機能材料工学専攻	学籍番号	931504	指導教官氏名	伊津野 真一
申請者氏名	熊谷 逸裕			西山 久雄

論文要旨 (博士)

論文題目	不斉アリル化反応を応用した光学活性高分子の合成
------	-------------------------

要旨 (1200字程度)

光学活性高分子は、ラセミ体の光学分割用媒体や不斉反応のキラル触媒など、キラリティーを持たない高分子では成しえない機能を示す可能性を持っており、これを合成することは極めて興味深いテーマの一つである。一方、不斉合成は数多くの研究者達の精力的な研究により、優れた不斉触媒や、有用な不斉反応が開発されており、現在ではほぼ完全にキラリティー制御が可能な不斉触媒の例も報告されている。とりわけ、不斉炭素-炭素結合生成反応はキラリティーを制御しながら新たな炭素結合を生成させることができるため、有機合成、天然物合成において極めて重要な反応であり、多くの有用な反応が開発されている。この不斉炭素-炭素結合生成反応を応用し、分子内に二つの反応部位を有するモノマーを用いて、分子内で繰り返し不斉反応を起こしてゆけば、主鎖に不斉炭素を有する光学活性高分子を合成することが可能なはずである。しかしながら、このようなアプローチ (不斉合成重合) による光学活性高分子の合成はこれまでほとんど報告されていない。そこで、本研究は、「不斉アリル化反応を応用した光学活性高分子の合成」という題目で、重要な炭素-炭素結合生成反応の一つである、不斉 Sakurai-Hosomi アリル化反応を応用した新規不斉合成重合を開発し、不斉アリル化重合と名付けた新規不斉合成重合による光学活性高分子の合成を検討した。

モノマーであるジアルデヒドおよび、ビスアリルシラン合成し、これをキラルルイス酸触媒存在下で反応させることにより、水酸基と *exo* メチレンを有するユニークな構造を持ったアリル化重合体を得られた。この重合体は旋光性を示し、これが光学活性高分子であることが確認された。不斉重合を検討する場合、得られた光学活性高分子の詳細な立体構造を決定するためには主鎖の不斉炭素の光学純度を決定する必要があるが、高分子という性質上、使用できる分析機器に制限があるため光学純度を決定することは困難である。そこで本研究では分子内に Ph-Si 結合を有するモノマーを合成した。このモノマーを用いて不斉重合を行った場合、得られた光学活性高分子はフッ素アニオンにより容易に Ph-Si 結合が切断され、ホモアリルアルコールに分解される。これをキラル HPLC 用いて分析することにより、光学活性高分子の主鎖の不斉炭素の光学純度を決定することに成功した。さらに、分子内にアリルシラン構造とアルデヒドの両方を持つ A-B タイプモノマーを合成し、一成分系不斉自己アリル化重合を行った場合も、キラルルイス酸触媒存在下、重合は進行し、旋光性を有する光学活性アリル化重合体を得られた。本検討で得られた知見は、不斉合成重合が光学活性高分子の合成法として有用な方法であることが明らかになった。