

平成 14 年 6 月 28 日

機能材料工学専攻	学籍番号	975504
申請者氏名	小 村 賢 一	

指導教官氏名	伊津野真一 西山久雄 伊藤浩一
--------	-----------------------

論 文 要 旨 (博士)

論文題目	不斉アルドール反応を利用した光学活性高分子の合成
------	--------------------------

(要旨 1,200 字程度)

キラリティーを有する合成高分子 (光学活性高分子) は、そのキラリティーに基づく新しい機能、物性が注目され近年様々な合成方法が研究されている。なかでも、らせん選択重合による高分子のらせんの方向の制御については、その素晴らしい機能が注目され数多くの報告がなされている。一方、天然の高分子はその多くが光学活性であって不斉炭素を有している。従って高分子の主鎖に不斉炭素を有する光学活性高分子の不斉重合法の開発は、高分子合成において大変重要な研究課題である。本研究は「不斉アルドール反応を利用した光学活性高分子の合成」と題して、近年素晴らしい不斉触媒が開発されている不斉アルドール反応を直接的に利用した光学活性高分子の合成を検討した。「ケテンシリルアセタールを用いたアルドール重合の開発と不斉アルドール重合への応用」と題して、新規の高分子合成方法としてアルドール重合についての検討を行った。実際に重合を行うための新しいモノマーの合成法の確立を行い、様々なルイス酸触媒を用いたアルドール重合を検討した。また、「チオケテンシリルアセタールを用いた不斉アルドール重合への応用および光学活性高分子の立体選択性の評価」と題して、安定かつ高活性なモノマーとしてチオケテンシリルアセタールを新規モノマーとして用いた不斉重合の検討を行った。キラルルイス酸触媒としてアミノ酸であるバリンから誘導されるオキサザボロリジノンを用いた。また、重合での立体選択性を確認するためにモデル反応を行い詳細に立体選択性を検討した。さらに重合で得られる光学活性な高分子を低分子化合物へと誘導しキラルHPLCを用いてその立体選択性を測定し、モデル反応の立体選択性と比較することで重合の際の立体選択性を議論した。さらに、「トリエチルシリルエノールエーテルを用いた不斉アルドール重合への応用とキラル誘導化剤を用いた光学活性高分子の主鎖中の立体選択性の評価」と題して、触媒量のキラルルイス酸を用いた不斉アルドール重合を検討した。触媒はアミノ酸である(L)-トリプトファンから誘導した触媒を用いた。溶解性が高い新規のモノマーを導入することで対応する光学活性高分子を高収率、高分子量で得ることに成功した。また、モデル反応から重合初期での立体選択性を詳細に検討した。さらに、キラル誘導化剤を用いることにより高分子の主鎖中の立体選択性を見積もる新しい方法を検討した。