

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                |    |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|-------|
| 京都大学                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 博士（工 学）                                                                                        | 氏名 | 井本 裕顕 |
| 論文題目                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Synthesis of P-Stereogenic Polymers and Related Cyclic Compounds<br>(不斉リン原子を有する高分子および環状化合物の合成) |    |       |
| (論文内容の要旨)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                |    |       |
| <p>本論文は、新たな高分子材料・機能性分子として、不斉リン原子を構成要素に用いた光学活性高分子・環状化合物について、合成および構造や機能の評価に関して結果をまとめたものであり、2部構成8章からなっている。リン原子は、遷移金属と強く配位することが可能であり、かつ構造的に安定な不斉中心として光学活性分子の構成要素となり得る。本博士論文では、このような不斉リン原子を主骨格に導入することで、これまでにない機能性材料の創出を行っている。</p> <p>第1部は第1章から第5章で構成されており、不斉リン原子を主鎖に有する光学活性高分子・オリゴマーの合成と構造・機能についての研究がまとめられている。</p> <p>第1章では、不斉リン原子を主鎖に有する光学活性高分子の合成、およびリン原子の配位能を利用した高分子遷移金属錯体の合成について検討がなされている。遷移金属が配位することによってリン原子周りのコンホメーションが変化し、それに伴って高分子主鎖の高次構造が大きく変化することを見出した。また、遷移金属の添加量に応じて配位形式および高次構造が変化する様子を円二色性(CD)スペクトル測定と NMR 測定によって追跡し、その構造に関して詳細に検討している。</p> <p>第2章では、剛直な主鎖骨格と柔軟な主鎖骨格に、それぞれ不斉リン原子を組み込んだ光学活性高分子を合成し、不斉リン原子周りの剛直性が、その高分子の高次構造にどのような影響を与えるかについて検討がなされている。その結果、不斉リン原子周りの骨格を剛直にした場合と柔軟にした場合とで、全く逆のキラリティーを示すことが CD スペクトルによって観測された。主鎖構造のキラリティー反転に関して、密度汎関数法などの分子軌道計算によって詳細に検討している。剛直な主鎖骨格の高分子は高次構造が明確であり、これと比較することで予測が困難である柔軟な主鎖骨格の高分子の高次構造を検証することに成功した。</p> <p>第3章では、不斉リン原子と 1,2,3-トリアゾール環を主鎖の繰り返し単位に有する光学活性高分子を合成し、遷移金属との配位挙動を調べている。得られた高分子は配位能の異なるリン原子と窒素原子を持つため、様々な配位形式をとることが可能である。そこで、二座および四座で配位可能な金属をそれぞれ添加したところ、遷移金属の配位形式に応じて、高次構造に大きな変化が引き起こされることを CD スペクトル測定によって見出している。構造解析のために低分子モデル化合物を合成し、金属の種類による配位形式の違いを検討した。</p> |                                                                                                |    |       |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |         |    |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----|-------|
| 京都大学                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 博士（工 学） | 氏名 | 井本 裕頭 |
| <p>第4章では、遷移金属を規則正しく配列する足場材料としての応用を志向して、異なる二種類の置換基をもつ不斉リン原子をエチレン鎖で繋げて配列したオリゴホスフィンを合成している。単一の置換基をもつ不斉オリゴホスフィンと比較して、二種類の置換基をもつ不斉オリゴホスフィンは、分子鎖が長くなってもキラリティを保ち、また熱特性にも変化が現れた。さらに、リン原子の置換基によってその孤立電子対の配位能は大きく変化し、特定の置換基を有するリン原子について、配位しているボランを選択的に除去できることを見出した。</p> <p>第5章では、第4章で合成したオリゴマーをポリマーへと拡張し、不斉リン原子がエチレン鎖で繋がった光学活性ポリホスフィンを交互共重合によって合成している。得られた高分子のリン原子を保護しているボランは、適切な条件下で除去することが可能であった。さらに、低濃度下で重合反応を行うことで2つのモノマー間での環化反応が優先的に起こり、光学活性 12-ホスファクラウン-4 を合成・単離することに成功している。この環状リン化合物は、12-クラウン-4 の酸素原子が全て不斉リン原子に置き換わった構造である。これは、ゲスト分子と相互作用する配位部位を全て不斉ヘテロ原子に置き換えた光学活性クラウンエーテル誘導体の最初の合成例である。</p> <p>第2部は、第6章から第8章で構成されており、不斉リン化合物を前駆体として用いた環状リン化合物の立体制御合成についてまとめている。</p> <p>第6章では、不斉リン化合物を前駆体として用い、分子内環化反応によって 1,4-ジホスファシクロヘキサンの <i>trans</i> 体のみを立体特異的に合成することに成功している。得られた環状リン化合物の構造は単結晶 X 線構造解析によって同定された。1,4-ジホスファシクロヘキサンは遷移金属と配位高分子を形成することが可能であり、本手法は分子集積型錯体を構築する上での有力なビルディングブロックの簡便な合成法となる。</p> <p>第7章では、不斉リン原子を環骨格に有する光学活性クラウンエーテル誘導体の合成に成功している。この光学活性ホスファクラウンは、ゲスト分子と直接相互作用するヘテロ原子上に不斉を有する光学活性クラウンエーテルの初めての合成例である。合成経路を工夫することで、不斉源の片方のエナンチオマーである (-)-スパルテインから光学活性ホスファクラウンの両エナンチオマーを作り分けることにも成功した。さらに、リン原子の特徴を活かして遷移金属錯体を合成し、その構造を明らかにした。</p> <p>第8章では、第7章で確立した合成法に基づき、様々な環サイズを有する光学活性ホスファクラウンを合成している。さらに、リン原子の特徴を活かしてパラジウム錯体を合成し、これを用いた触媒的不斉 1,4-付加について検討している。その結果、反応の収率および立体選択性は、環のサイズに依存して大きく変化することが見出された。触媒機能の差異について、その結晶構造解析から詳細に検討を行っている。</p> |         |    |       |

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、構造と機能に大きな潜在的特長をもつリン原子を不斉中心として組み込んだ高分子・有機構造体の創製を目標に研究した成果についてまとめられたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 第1章から第3章にまとめられている不斉リン原子を主鎖に有する光学活性高分子の研究では、遷移金属をリン原子に配位することによって高分子主鎖全体に不斉誘起を行うことに成功している。高い機能性を持つ遷移金属が不斉空間に配置された高分子は、高分子不斉触媒や機能性分子の配向制御などへの応用が大いに期待できる。
2. 第4章および第5章にまとめられている光学活性オリゴホスフィン・ポリホスフィンの研究では、遷移金属を一次元に規則正しく配列する足場材料としての応用を志向した分子設計がなされている。リン原子の置換基を巧みに設計することによって、配位能や物理的特性を制御する手法を確立することに成功している。
3. 第6章にまとめられている環状リン化合物の立体特異的合成法の研究では、不斉リン化合物を前駆体として有効に用いることで、分集積型錯体の有力なビルディングブロックの簡便な合成法を提唱している。
4. 第7章および第8章にまとめられている不斉ホスファクラウンの合成と機能の研究では、不斉ヘテロ原子を有するクラウンエーテルの初めての合成に成功しており、さらにリン原子の特徴を活かした遷移金属触媒としての機能開拓も行っている。

本博士論文は、高分子・有機構造体の分野では着目されることのなかった「不斉リン原子」に焦点をあて、その構造と機能について検討を重ねている。全く新しいタイプの光学活性高分子や環状化合物が創出されており、高分子化学や構造有機化学の分野に新たな指針を与えるものである。

本論文は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成24年2月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。