

学 位 審 査 報 告 書

(ふ り が な) 氏 名	いちかわ よしたか 市川 善隆
学位 (専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成 年 月 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理学研究科 化学専攻
(学位論文題目) Synthesis of Optically Active Helical Polyacetylenes through Rhodium/Chiral Diene-Catalyzed Asymmetric Polymerization of Achiral Monomers (ロジウム／キラルジエン触媒を用いたアキラルモノマ ーの不斉重合反応によるらせんポリアセチレンの合成)	
論 文 調 査 委 員	(主査) 林 民生 教授 丸岡 啓二 教授 大須賀篤弘 教授

理 学 研 究 科

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	市川 善隆			
論文題目	Synthesis of Optically Active Helical Polyacetylenes through Rhodium/Chiral Diene-Catalyzed Asymmetric Polymerization of Achiral Monomers (ロジウム／キラルジエン触媒を用いたアキラルモノマーの不斉重合反応によるらせんポリアセチレンの合成)					
(論文内容の要旨)						
らせんは高分子が取り得る最も一般的な高次構造のひとつである．人工的に合成された光学活性らせん高分子としては，ポリイソシアニド，ポリメタクリル酸エステル，ポリキノキサリン，ポリグアニジン，ポリアセチレンなどが知られている．そのなかでも主鎖が炭素－炭素交差二重結合からなるポリアセチレンは，遷移金属触媒存在下でアセチレン類を重合させることにより得られることが古くから報告されている．近年ではロジウム／ジエン触媒を用いた光学活性なアセチレンの重合反応によって，一方向巻きらせん構造を持つポリマーを合成する研究が活発に行われている．一方，キラルな触媒系を使ってアキラルアセチレンの不斉重合反応を行った例は少ない．その一例として，ロジウムに対して過剰量の光学活性アミンを使った反応系が開発されているが，配位子によって不斉環境が精密に構築されたロジウム錯体を用いてアセチレンの不斉重合反応が達成されたことはない．申請者は，キラルジエン配位子の不斉場を利用したアセチレン類の触媒的不斉重合反応によって，光学活性な新規らせんポリアセチレンを合成する手法を開発した． 申請者は，C_2対称なキラルジエン配位子である 2,5-ジメチルテトラフルオロベンゾビシクロ[2.2.2]オクタトリエン (Me-tfb*) を新しい手法によって純粋なエナンチオマーとして合成した．その配位子を持つロジウム錯体をアキラルなアリアルアセチレンの不斉重合反応の触媒として用いたところ，高い平均分子量 (M_n) かつ狭い多分散度 (M_w/M_n) のポリマーを得た．また，このポリアセチレンのCDスペクトルを測定すると，(R,R) 体の配位子から得られたポリマーでは 310 nm付近に負のコットン効果が，また，(S,S) 体の配位子では正のコットン効果がそれぞれ観測された．さらに施光度測定においても比施光度の符号が，配位子として用いたキラルジエンの絶対配置に依存していた．これらの結果は，本ポリマーにらせん構造が誘起されており，その巻き方向 (らせん性キラリティー) が配位子によって制御されていることを示唆している． また申請者は，末端アルキンと内部アルキンからなる様々なジインを用いて，ロジウム／ジエン触媒によるポリアセチレン合成を行い，1,8-ジインの重合反応が効率よく進行することを見つけた．ロジウム／光学活性ジエン配位子 (Me-tfb*) を触媒とするアキラルな窒素架橋 1,8-ジインの重合反応によって合成したポリマーは，旋光度測定とCDスペクトルから，明らかにらせん不斉を示すことがわかった．また，この新規らせんポリマーを様々な有機溶媒に溶かして比施光度の値が変化する過程を調べたところ，本ポリマーは溶液中におけるラセミ化が非常に遅いことがわかった．さらに，内部アルキンに^{13}C原子を導入したモノマーを重合し，得られたポリマーの^{13}C NMR測定を行った．このポリマーはsp^2炭素と同定できる幅広いシグナルを示し，モノマーを構成しているほとんど全ての内部アルキンが反応することで二重結合へと変換されたことがわかった．本重合反応では，末端アルキンの分子間挿入と内部アルキンの分子内挿入が交互に進行し，安定ならせん構造を持つポリアセチレンが得られたと考えられる．						

(論文審査の結果の要旨)

遷移金属錯体を触媒として用いたアセチレン類の重合反応は古くから研究されている。特に、後周期遷移金属錯体であるロジウム触媒を用いた場合、成長段階で立体特異的にアセチレンの重合反応が進行するため、主鎖がシス体のポリアセチレンを合成することが可能である。また近年では、ロジウム／ジェン触媒を用いた光学活性なアセチレンの重合反応によって、一方向巻きらせん構造を持つポリマーを合成する研究が活発に行われている。一方、キラルな触媒を使ったアキラルアセチレンの不斉重合反応を行った例は少なく、キラルポリマーを効率よく合成する触媒系の開発は、有機合成化学・高分子化学における重要な研究課題と言える。申請者は、キラルジェン配位子によって金属周りの不斉環境を精密に制御し、アキラルモノマーの触媒的不斉重合反応を開発している。

まず申請者は、テトラフルオロベンゾバレレン骨格を持つ C_2 対称キラルジェン配位子 (Me-tfb*) を新たに合成した。その配位子を持つロジウム錯体を触媒とするアキラルなアリアルアセチレンの不斉重合反応を行い、高い平均分子量 (M_n) かつ狭い多分散度 (M_w/M_n) のポリマーが得られることを見つけた。得られたポリアセチレンの旋光性やCDスペクトルの測定によって、本ポリマーにらせん構造が誘起されており、その巻き方向(らせん性キラリティー)が配位子によって制御されていることを明らかにしたことから、本論文は学術的に興味深い内容となっている。

次に申請者は、末端アルキンと内部アルキンからなる様々なジインを用いて、ロジウム／ジェン触媒によるポリアセチレン合成を行い、1,8-ジインの重合反応が効率よく進行することを見つけた。申請者が開発した配位子である光学活性ジェン (Me-tfb*)／ロジウム錯体を用いて、アキラルな窒素架橋 1,8-ジインの重合反応を行い、らせん不斉が誘起されたポリマーを合成している。また、得られたキラルポリマーのラセミ化が様々な有機溶媒中で非常に遅いという大変興味深い現象を観測しており、安定ならせん構造を持つ新規ポリアセチレンの開発が達成されている。本重合反応は、末端アルキンの分子間挿入と内部アルキンの分子内挿入が交互に進行した環化重合であり、得られたポリマーの主鎖に環構造が導入されているということが種々の実験によって示されている。この重合反応の形式は、従来までに報告されている光学活性らせんポリアセチレン合成手法とは明らかに異なるため、そのオリジナリティーは高く評価できる。

以上、申請者はロジウム／キラルジェン触媒を用いたアキラルモノマーの不斉重合反応を見つけ、新規光学活性ポリアセチレンの開発に成功している。さらに環化反応を利用した新しい重合反応を開発した。いずれにおいても、触媒反応の条件検討にとどまらず、重合の反応機構を詳細に調べており、学術的に価値の高い研究を行っている。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成23年3月10日に論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果合格と認めた。