

氏名(本籍)	さいとう 齊藤	きよし 潔	(兵庫県)		
学位の種類	理学博士				
学位記番号	博甲第648号				
学位授与年月日	平成元年3月25日				
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当				
審査研究科	化学研究科				
学位論文題目	Synthesis and Application of Hemin Copolymer as Polymer Reagents (高分子試薬としてのヘミン共重合体の合成と応用)				
主査	筑波大学教授	理学博士	原	田	馨
副査	筑波大学教授	理学博士	柿	澤	寛
副査	筑波大学教授	理学博士	日	高	人
副査	筑波大学教授	理学博士	古	川	尚
			尚	道	

### 論 文 の 要 旨

本論文は2部よりなり、第1部においてヘミン共重合体の合成とそのイオン交換特性について、第2部においてビーズ状ヘミン共重合体の高分子試薬としての機能について研究した。第1部第1章において溶液重合による架橋型ヘミン共重合体を合成し、そのポリマーのシアンイオン特性について研究し、シアンイオン交換反応の平衡論的解析、ESRスペクトルの測定、架橋度と比表面積等について研究を行った。更に第2章において懸濁重合法によりビーズ状ヘミン共重合体を合成し、同じくそのポリマーのキャラクタリゼーションを行った。一般にヘミンのような錯体モノマーは溶媒に不溶であるので、このような系における懸濁重合の例は殆ど見られないが、ヘミンを共重合する種々の有機溶媒の検討を詳細に行い懸濁重合に成功した。得られた共重合体は溶液重合により得られた共重合体より更に大きな比表面積を有し、ヘミンの第6配位座にシアンイオンが配位することがESRの研究から明らかになった。第3章においてはシアンイオンの他に、アジドイオン、チオシアン酸イオンに対するイオン交換特性について調べ、これらのイオンがヘミン残基の第6配位座に配位することを明らかにした。

第2部において配位したビーズ状ヘミン共重全体の高分子試薬としての機能を研究し、第1章においてシアンイオン、アジドイオン及びチオシアン酸イオンを配位したヘミン共重合体を用い非極性溶媒中でハロゲン化アルキルの求核置換反応を検討した。一般に置換反応が進行しないと考えられる第3級ハロゲン化アルキルも高収率で反応が進行した。第2章においてこのヘミン共重合体を用いて置換反応の立体化学についての知見を得るために光学活性 $\alpha$ -ハロゲン酸エステルを用い求

核置換反応を行い、生成物の立体配置が保持されており、見かけ  $S_Ni$  型の反応が進行することを明らかにした。上記の化学反応生成物はヘミン残基に配位した状態で得られるが、これらの生成物はエーテル、ヘキサン等で容易に脱着することが出来る。それ故共重合体は合成反応と共に、分離に利用出来ることが明らかになった。第4章においてシスまたはトランスのエポキシ環開環反応をアジドイオンを配位したヘミン共重合体を用いて行い、一般溶液反応と異なる立体化学的反応が進行することを明らかにした。第5章において光学活性シッフ塩基とシアンイオンを配位したヘミン共重合体との付加反応を行い、極めて高い鏡像体過剰率 (99%) で  $\alpha$ -アミノ酸の不斉合成を行った。第6章において  $\alpha$ -ブロモケトンとシアンイオン配位したヘミン共重合体との反応を行い *cis*-シアノオキシランを得その立体制御機構について検討を行った。

## 審 査 の 要 旨

本研究はポルフィリン環を含む新しい架橋型ヘミン共重合体を先ず合成し、そのイオン交換機能について組織的に調べ、次いで種々のアニオンの配位したヘミン共重合体を高分子試薬として用い種々の置換反応を行い多くの新しい知見を得た。これらは溶液中における一般の置換反応とは異なり、ポルフィリン環近辺で起こる高度に立体的に制御された反応であることをはじめて明らかにした。本研究は金属ポルフィリン錯体を適当に高分子化することにより高分子試薬とすることに成功したものであり、ヘミン共重合体を利用する最初の組織的研究として高く評価出来る。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。