

氏 名	吉 廻 公 博
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学 位 記 番 号	博 甲 第 159 号
学位授与の日付	平成 10 年 3 月 25 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	工芸科学研究科 機能科学専攻
学 位 論 文 題 目	合成高分子による特異的分子認識能の発現とクロマトグラフィー分離への適用
審 査 委 員	(主査) 教 授 田 中 信 男 教 授 板 谷 明 教 授 木 村 良 晴 助教授 細 矢 憲

論 文 内 容 の 要 旨

物質分離を目的とする高速液体クロマトグラフィーにおいて、カラム充填剤の分子認識能を高めることは、極めて重要な課題である。申請者は高速液体クロマトグラフィー用ポリマー充填剤の機能化を目的として、粒子径均一多孔性ポリマー粒子について、その表面に官能基を導入すること、ならびに特異的な分子認識能を持つ架橋構造を組み込むことを試み、クロマトグラフィー的手法で分子認識能を評価した。研究の意義は、粒子径均一ポリマー微粒子の調製過程において分子認識能を有する部位を粒子表面に選択的に導入することを可能とした点にあり、さらに、構造類似化合物の分離や反応においてこれらの部位の分子識別能力の評価を行った点にある。論文は 6 章より構成されている。

第一章では、表面修飾法によるポリマー充填剤表面への分子認識を行う官能基（セクター）の選択的な導入と、クロマトグラフィー的評価の結果を述べている。従来の共重合法で調製したポリマー充填剤はサリドマイド等に対するキラル認識能をもたないが、表面修飾法で調製したポリマー充填剤は完全分離する能力をもつことなどを明らかにしている。

第二章において、第一章で検討した分子拡散機構を利用した表面修飾法によりポリマー担持触媒を合成し、不斉合成反応におけるエナンチオ選択性を検討して、高分子型のセクターが粒子表面に導入されたことを示している。

第三章では、比較的反応性が低いビニルエステルを架橋剤として用いて、共重合法による官能基の導入を達成するとともに、これにより得られた充填剤の高い疎水性とハロゲン化合物に対する選択的な保持能力を見出している。

第四章では、二段階膨潤重合に分子インプリント法を適用して、この組み合わせが特異的分子認識能の発現を可能とし、高速液体クロマトグラフィー用のインプリント型充填剤を調製する方法として有効であることを示している。さらに、プリント分子と強く相互作用するモノマーを用いなくてもポリマーの架橋構造がプリント分子の形状を記憶して、認識能力が発現することを見出している。

第五章においては、ポリマー充填剤の多孔性構造を形成するために使用する希釈剤の分子形状がポリマー充填剤の架橋構造に記憶され、クロマトグラフィーにおける保持選択性に大きな影響を与えることを見出している。この希釈剤分子のインプリント効果を利用して得られた充填剤が、プリント分子として使用することが困難な、強い毒性を示すコブラナ PCB 類の塩素原子の位置を認識して分離を達成する等の成果を示している。

第六章では、第四章で検討した分子インプリント法と、第一章で検討した分子拡散機構を利用する表面

修飾法とを組み合わせ、粒子径均一ポリマー充填剤を調製し、それぞれに由来する識別部位に基づく分子認識能力が独立して発現することを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、高速液体クロマトグラフィー用ポリマー充填剤の調製において、直鎖型および架橋型の2種類の高分子型セクターを導入する新規な手法について報告したものであり、新規性および独創性に優れている。また、その評価方法についても化学的およびクロマトグラフィー的方法に加えて、不斉反応の触媒としての検討も加えて詳細に行っており、学術的価値の高いものと判断できる。

本論文の基になる論文は、以下に示すようにレフェリー制度のある学術雑誌に5編が掲載され、1編が印刷中である。申請者はこれら6編の中で3編の論文の筆頭著者となり、申請者を共著者とする公表済みの3編の論文においても、研究遂行上極めて重要な役割を果たしている。

- 1) K. Yoshizako, K. Hosoya, K. Kimata, T. Araki, and N. Tanaka,
A polymeric chiral surface functionality immobilized on uniformly sized macroporous polymer beads. *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, 35, pp.2747-2757 (1997).
- 2) K. Hosoya, S. Tsuji, K. Yoshizako, K. Kimata, T. Araki, and N. Tanaka,
Effect of polymer-supported catalytic moiety on an asymmetric ethylation of aldehyde by diethylzinc. *Reactive & Functional Polymers*, 29, pp. 159-166 (1996).
- 3) K. Hosoya, Y. Kageyama, K. Yoshizako, K. Kimata, T. Araki, and N. Tanaka,
Uniformly-sized polymer-based separation media prepared using vinyl methacrylate as a cross-linking agent. Possible powerful adsorbent for solid-phase extraction of halogenated organic solvents in an aqueous environment. *Journal of Chromatography A*, 711, pp. 247-255 (1995).
- 4) K. Hosoya, K. Yoshizako, Y. Shirasu, K. Kimata, T. Araki, N. Tanaka, and J. Haginaka,
Molecularly imprinted uniform-size polymer-based stationary phase for high-performance liquid chromatography. Structural contribution of cross-linked polymer network on specific molecular recognition. *J. Chromatogr. A*, 728, pp. 139-147 (1996).
- 5) K. Yoshizako, K. Hosoya, Y. Iwakoshi, K. Kimata, and N. Tanaka,
Porogen imprinting effects. *Analytical Chemistry*, in press.
- 6) K. Yoshizako, Y. Shirasu, K. Hosoya, K. Kimata, T. Araki, and N. Tanaka,
Uniformly sized polymer-based stationary phase having multi-chiral selectors. *Chemistry Letters*, 1996, pp. 717-718.