

平成 12 年度入学(学生番号 00522201)大学院博士後期課程 物質生産工学専攻(機能性高分子化学講座)

論文審査委員(主査: 武石誠, 副査: 大場好弘, 倉本憲幸)

氏 名 阿形 祐也( AGATA Yuya)

論文題目 らせん構造を有する縮合系ポリマーの合成と機能

英訳題目 Synthesis and Functions of Condensation Polymers Having Helical Conformations

- **Abstract**

In this thesis, new types of helical polymers that have axially dissymmetric biphenylene or binaphthalene joints and rigid aromatic or functional segments were synthesized by step reactions.

Chapter 1 describes the background and outline of this work as general introduction.

Chapter 2 describes the synthesis of helical polyamides containing atropisomeric biphenylene joints and aromatic segments, and photoinduced transformation of an azobenzene-modified helical polyamide.

Chapter 3 shows outstanding characteristics of thermally stable helical poly(amide-imide)s having dissymmetric biphenylene joints in the main chain.

Chapter 4 demonstrates a preparative method of helical polyketones containing axially dissymmetric binaphthalene units in the main chain.

In chapter 5, synthetic methods for new helical polyamides are presented, in which different types of axially dissymmetric units are combined.

Chapter 6 states an investigation of chiral polyamides that have atropisomeric binaphthyl joints and crown ether segments in the main chain and discuss incorporation of metal ions into the crown ether rings.

Chapter 7 describes the synthesis and properties of the helical polyamides having 2,2'-bipyridyl segments connected by atropisomeric joints.

Chapter 8 observes on stereo specific interaction of one-handed helical polycations that have acridine segments with chiral anions.

In chapter 9, functional helical polyamides are shown, which are synthesized by connecting axially dissymmetric biphenylene or binaphthalene joints with several segments that have NLO active chromophores.

General conclusions are described in chapter 10.

---

- 論文内容要旨(和文)

らせん構造の形成は、ポリペプチドの  $\alpha$ -ヘリックスや DNA の二重らせんなど生体高分子では数多く見られる。これは、らせん構造の形成が生体反応に必須であるからである。これら生体高分子のらせん構造を解明することは生体反応におけるらせん高分子の機能を理解するうえで重要であり、さらに生体モデル合成高分子を分子設計する手がかりとなる。合成高分子のなかにもらせん構造をとるものが報告されており、その生成機構と分子構造が検討されている。らせん構造を形成する合成高分子は実用的な観点からも関心が持たれており、最近、特異なキラル高分子として注目され、研究は大きく進展している。これまでに報告されているらせん高分子はポリメタクリル酸エステルやポリイソシアナート、ポリアセチレンなどいずれも連鎖重合により合成された。

本研究では新規ならせん高分子を逐次反応重合により、軸不斉構造を有するジョイントとさまざまな芳香族セグメントや機能性セグメントを結合することにより合成し、その性質について検討した。

第1章では、序論として本研究の背景と意義について述べた。

第2章では、軸不斉ビフェニルジョイントと種々の芳香族セグメントを結合して新規ならせんポリアミドを合成した。全芳香族ポリアミドの場合でも、THF やクロロホルムのような極性の低い有機溶媒にも溶解し、溶液からキャスト法によるフィルム作製が可能であった。ビフェニルセグメントをもつらせんポリアミドはジメチルアセトアミド(DMAc)中で還流してもらせん構造は変形せず、熱に対しても安定であった。また、アゾベンゼンセグメントを主鎖中に導入することにより、そのトランス-シス光異性化によりポリマーのらせん構造が可逆的に変化することが認められた。

第3章では、主鎖に軸不斉ビフェニルを有するポリアミドイミドを合成し、その熱特性について検討した。得られたポリマーは DMAc 中で還流しても旋光度の変化は見られず、らせんコンホメーションが熱に対して極めて安定であることがわかった。さらに、通常のポリアミドイミドと同様に耐熱性も高く、溶解性にも優れていた。

第4章では、主鎖に軸不斉ピナフタレン構造を有するらせんポリケトン合成について検討した。ここで、分子軌道計算から 2,2-ユージアルコキシピナフタレンの求電子反応における反応の配向性が問題となるが、モデル反応により配向性は制御されて、副反応がおこらないことがわかった。重合においても同様に副反応がおきず、規則的ならせん構造を有するポリケトンが得られた。

第5章では異種の軸不斉化合物を組み合わせることにより、それら化合物の絶対配置の組み合わせによるポリアミドの合成について検討した。絶対配置の異なる軸不斉モノマーの反応では、分子量1万程度のポリマーが得られた。一方、同じ絶対配置の軸不斉モノマーの組み合わせでは、ポリマーは生成せず環状化合物が得られることがわかった。

第6章では、主鎖にクラウンエーテルを有するらせんポリアミドを合成し、アルカリ金属イオンの取り込みによるらせんコンホメーションの変化について検討した。得られたポリマーは主鎖中のクラウンエーテルセグメントがアルカリ金属イオンを取り込むことにより CD スペクトルが大きく変化し、らせんコンホメーションが変化することを示した。

第7章では、主鎖にビピリジルセグメントを有するらせんポリアミドを合成し、ビピリジルセグメントの金属との錯形成にともなうらせんコンホメーションの変化やその触媒活性、さらに不斉合成触媒の可能性について検討した。得られたポリマーはその溶液中に酢酸銅や酢酸ニッケル、酢酸コバルト等を添加すると CD スペクトルが変化し、金属にビピリジル骨格が配位することによりらせん構造が変化することがわかった。この不斉ポリマー-金属錯体は触媒活性を有しており、不斉アルドール縮合に有用であることがわかった。

第8章では、主鎖にアクリジンセグメントを有するらせんポリアミドの合成と、キラルなカンファースルホン酸との相互作用について検討した。得られたポリマーは、その溶液中にカンファースルホン酸を添加するとアクリジン分子がプロトン化され、このときキラルなカンファースルホネートアニオンがらせん構造とフィットするときにらせんを安定化し、らせんポリマーとキラルなカンファースルホン酸が立体特異的に相互作用することを見出した。

第9章では、非線形クロモフォアを有するらせんポリアミドの合成と、非線形光学特性について検討した。得られたポリマーは、溶解性にも優れており、強靱なキャストフィルムも作製できた。耐熱性も一般的な非線形ポリマーと同程度で、成形加工性や耐熱性にも優れていることがわかった。非線形光学測定では、配向処理後に第二高調波発生(SHG)が観測された。

第10章では、研究の総括ならびに今後の研究の展開について述べた。