

氏 名	た べ い じゅん いち 田 部 井 純 一
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2616 号
学位授与の日付	平 成 18 年 3 月 23 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 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学位論文題目	Synthesis and Helical Structure of Poly(<i>N</i> -propargylamides) (ポリ (<i>N</i> -プロパルギルアミド) の合成とらせん構造)

論文調査委員 (主 査)
教授 増 田 俊 夫 教授 澤 本 光 男 教授 中 條 善 樹

論 文 内 容 の 要 旨

らせん構造は、高分子の高次構造として最も一般的であり、DNA の二重らせんやたんぱく質の α -ヘリックスなど、生体高分子の生理活性の発現に深くかかわっているらせん構造を人工高分子で再現する研究は自然を理解するために重要である。本論文は、らせん状ポリ (*N*-プロパルギルアミド) の合成と特性について検討したものであり、序論および2編10章からなっている。

序論ではらせん状ポリ (*N*-プロパルギルアミド) の合成と特性を検討する目的、意義について考察し、本論文の概要を述べている。

第1編はポリ (*N*-プロパルギルアミド) の合成と側鎖の構造と主鎖の二次構造についての検討結果についてまとめている。

第1章ではポリ (*N*-プロパルギルアミド) の二次構造について検討している。光学活性なポリ (*N*-プロパルギルアミド) は主鎖の吸収領域に強いコットン効果を示すことから片巻きらせん構造を形成していると考察している。対応するエステル型のポリマーはらせん構造を形成しないことや、IR スペクトルの測定結果からポリ (*N*-プロパルギルアミド) のらせん構造は生体高分子と同様にアミド基間の規則正しい分子内水素結合で安定化されていることを示している。

第2章ではポリ (*N*-プロパルギルアミド) のらせん構造の安定性をキラル-アキラル共重合で評価している。アミド基の β 位に分岐があるポリマーの場合はらせん構造を形成しやすいことを示している。ポリ (*N*-プロパルギルアミド) がらせん構造をとる場合に主鎖の吸収は390nmに見られるが、ランダムコイルの場合には320nmに観測されることから、UV-vis スペクトルで二次構造が識別可能であることを明らかにしている。390nmと320nmの吸収から、らせん構造とランダムコイルの比率が計算可能であり、ヘリックス-コイル転移の熱力学パラメーターが算出できることを述べている。

第3章ではアミド基の α 位に分岐を持つ光学活性なポリ (*N*-プロパルギルアミド) のらせん構造について検討している。アミド基の β 位に分岐があるポリマーでは CHCl_3 や CH_2Cl_2 といった非極性溶媒中でのみらせん構造を形成するが、本ポリマーは溶媒の種類によらず、水のような極性溶媒中でもらせん構造を形成することを見出している。アミド基の隣に分岐を設けることで、溶媒分子がアミド基に接近しにくくなり、らせん構造が安定になったと考えられている。

第4章では主鎖とアミド基またはアミド基と光学活性中心の間に種々のアルキレンスパーサーをもつポリ (*N*-アルキルアミド) の二次構造を検討した。主鎖とアミド基の間の距離を一定に保って、光学活性中心の位置を変化させると、らせん構造のピッチに影響し、主鎖と光学活性中心の間の距離を一定に保って、アミド基の位置を変化させると、らせん構造のピッチには影響せず、熱安定性のみ影響が見られている。分子軌道計算から390nmに正のコットン効果を示すポリ (*N*-プロパルギルアミド) は右巻きらせんであることを明らかにしている。

第5章ではポリ (*N*-プロパルギルアミド) のらせんの巻き方向を励起子キラリティー法で決定している。励起子キラリティー法で頻繁に使用される、ポルフィリンを側鎖にもつ光学活性なポリ (*N*-プロパルギルアミド) はSoret帯付近に強

い正のコットン効果が見られ、ポルフィリンが右巻きらせん状に配列していることを明らかにしている。比較用のポリマーのコットン効果との比較から、分子軌道計算の結果と同じく、390nm に正のコットン効果を示すポリ(N-プロパルギルアミド)は右巻きらせんであることを示している。

第2編ではポリ(N-プロパルギルアミド)の溶媒や温度変化といった外部刺激によるらせん構造の変化についての検討結果についてまとめている。

第6章では光学不活性なポリ(N-プロパルギルアミド)のキラル認識能を検討している。両巻きらせん構造のポリ(N-プロパルギルアミド)に光学活性なアルコールなどの低分子を添加すると、片巻きらせん構造に変化すること、誘起CDの強度は光学活性なアルコールの濃度に依存し、ポリマーに対して約20等量で一定値に達することを述べている¹H NMRの測定結果からポリマーのアミド基とアルコールの水酸基が水素結合していることを示唆している。誘起CDの符号は光学活性なアルコールの絶対配置と対応しており、キラル認識能を確認している。

第7章では単独重合では逆巻きらせん構造を形成する二種類の光学活性N-プロパルギルアミドをランダム共重合すると、CDスペクトルの測定温度でコットン効果の符号が変化することを見出している。コットン効果の符号はらせん構造の巻き方向に対応しており、熱刺激でらせんの巻き方向を制御可能であることを示している。らせん反転の臨界温度は共重合組成や測定溶媒の種類で制御可能であることを明らかにしている。またらせん反転の熱力学パラメーターを算出することに成功している。

第8章ではアミド基の α 位にメチル、エチル、*n*-プロピル基を持つ光学活性なポリ(N-プロパルギルオクタンアミド)のらせん構造について検討している。光学活性中心に結合したアルキル鎖の長さに差がある場合、らせん構造は安定であるが、光学活性中心に結合したアルキル鎖の長さがそろって来ると、らせん構造は不安定になり、溶媒や温度変化といった外部刺激でらせんの巻き方向が変化することを明らかにしている。

第9章では温度変化によるポリ(N-プロパルギルベンズアミド)のらせん反転挙動について検討している。ベンゼン環のメタ位に光学活性なエステル基を導入することで主鎖に効率よくらせん構造を誘起できることを述べている。光学活性なポリ(N-プロパルギルベンズアミド)のいくつかは温度変化によりらせん反転を起こすこと、不可逆的にらせん反転を起こすポリマーでも酸を添加し、一度ランダムコイル状態に導くことで、元のらせん構造に戻すことが可能であることを示している。この特徴から、ポリ(N-プロパルギルベンズアミド)をデータ記録材料に応用することが可能であることを述べている。

第10章ではキラル-アキラル共重合でポリマーのらせんの巻き方向の制御について検討している。単独重合体では温度変化でらせん反転を起こさない光学活性なモノマーとアキラルなモノマーの比を変えて共重合し、キラルモノマーとアキラルモノマーの形状が大きく異なる場合、共重合組成でらせんの巻き方向が変化することを明らかにしている。Modified Ising modelで左右のらせんの自由エネルギー差 ΔG_h やらせんの巻きかえりのエネルギー ΔG_r を算出している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、側鎖間の規則正しい分子内水素結合でらせん構造が安定化された、ポリ(N-プロパルギルアミド)の合成を行い、それらポリマーの性質、二次構造、および機能について研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 種々のN-プロパルギルアミドをRh触媒で重合し、立体規則性の高いポリマーを合成している。光学活性な置換基を持つポリ(N-プロパルギルアミド)は390nmの主鎖の吸収領域に強いコットン効果と、大きな比旋光度を示すことから片巻きらせん構造を形成していると考えている。対応するエステル型のポリマーはらせん構造を形成しないことやIRスペクトルの測定結果から、ポリ(N-プロパルギルアミド)のらせん構造は生体高分子と同様に、アミド基間の規則正しい分子内水素結合で安定化されていることを明らかになった。分子軌道計算や、励起子キラリティー法を利用することで、390nmに正のコットン効果を示すポリ(N-プロパルギルアミド)は右巻きらせん構造を形成していることを明らかにしている。
2. 溶媒、温度変化といった外部刺激でポリ(N-プロパルギルアミド)のらせん構造の制御に成功している。単独重合

では逆巻きらせん構造を形成する二種類の光学活性 *N*-プロパルギルアミドのランダム共重合体や光学活性なポリ (*N*-プロパルギルベンズアミド) の一部は CD スペクトルの測定温度でコットン効果の符号を変化させることを見出している。コットン効果の符号はらせん構造の巻き方向に対応しており、熱刺激でらせんの巻き方向を制御可能であることを示している。らせん反転の転移温度は測定溶媒の種類で制御可能であることを明らかにし、らせん反転の熱力学パラメーターを算出することに成功している。

以上要するに本論文は、種々のポリ (*N*-プロパルギルアミド) の合成と分子内水素結合に基づくらせん高分子の構築、および機能について明らかにしたものであり、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18年1月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。