

氏 名	吉 村 隆 之 よし むら たか ゆき
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 351 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 45 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	SYNTHESIS OF OPTICALLY ACTIVE POLYAMIDES WITHOUT ANY ASYMMETRIC CARBON ATOM AND THEIR PHYSICAL PROPERTIES (不整炭素を含まない光学活性ポリアミドに関する研究)

論文調査委員 (主 査)
教 授 古 川 淳 二 教 授 稻 垣 博 教 授 小 野 木 重 治

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、不整炭素を含まない光学活性ポリアミドの合成と、その物性に関するもので、序論を含めて10章より成っている。

第1章では光学活性ポリマーの合成に関する歴史的背景が述べられ、この研究の位置づけが明確化されている。第2章は、不整炭素を有しないで光学活性を示し、化学的に安定でかつ結合様式にあまり複雑な要素のない全芳香族ポリアミド合成の要求を検討した結果をまとめたものである。著者はこのような物質を合成する目的のために、ビフェニルのカルボン酸でフェニル基間の「ねじれ」以外は不整部分がなく、かつラセミ化しないモノマーとして、2,2'-ジニトロ（またはジクロロ）-6,6'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジカルボン酸（以下〔A〕および〔B〕と略記）を合成し、対称のジアミンとして、p-, o-, および m-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、2,6-ジアミノトルエンおよびヘキサメチレンジアミンを選択し、これらの重合体に対応するモデル物質を合成している。

第3章は上記のモノマー対系の重縮合についての結果をまとめたもので、界面重縮合によるのが種々の観点から最良であることを結論し、その反応条件を調べている。このようにして得られた重縮合物のコンホメーションを調べる手段として、著者は、旋光分散（ORD）を適用するのであるが、第4章では、その理論的基礎の概説を行ない、特に Drude の式による結果の解析において、単純分散と異常分散の定義を明らかにしている。第5章では、ORDの実験結果をまとめ、単純分散を示す重縮合体とそのおののに対応するモデル物質につき比較検討を加えている。

第6章は、本論文の主要な部分であって、〔A〕または〔B〕と、o-フェニレンジアミンおよび2,6-ジアミノトルエンから成る重合体が異常分散を示す特異性に鑑み、以下に示す実験でこれらの分子鎖の二次構造を推論している。

- (1) 種々の分率をもつD, L共重合体のORD挙動
- (2) ジクロロ酢酸（DCA）とジメチルホルムアミド（DMF）の混合比とORD挙動の関係

(3) ORDの温度依存性、から分子内水素結合の有無によってコンホメーションが異なることを推定した。

第7章では、前章(2)の実験の補足として、DMFとDCA中に加えられているLiClのORDに及ぼす効果を調べ、重合体の分子内水素結合が形成される可能性を指摘しており、このことは赤外吸収法によりさらに詳しく検討され、その結果が第8章にまとめられている。すなわち、〔A〕とp-フェニレンジアミンおよび2, 6-ジアミノトルエンとの重合体に分子内水素結合はないが〔A〕または〔B〕とo-フェニレンジアミンとの重合体は固相ならびにDMF中でこの結合を組み、DCA中では組まないと推定している。

第9章では、重縮合体の溶液粘度から分子形態を予想しようとして企てられた一連の実験結果が述べられ、極限粘度に関するMark Houwinkの式から分子は剛直棒状とみなしうることを推論し、第10章ではこれらの重縮合体の示差熱分析を行ない、分解温度が組成にかかわらず330°~370°Cであることを見出すとともにビフェニール間の「ねじれ」がその不安定性の原因であると指摘している。

論文審査の結果の要旨

本論文は分子不整に基づく光学活性ポリアミドの合成と、その物性と分子鎖構造との関連性を調べることを目的とした研究で、旋光分散(ORD)およびその他の物理化学測定手段を用い、分子鎖の化学構造(一次構造)がコンホメーション(二次構造)にいかなる影響を及ぼすかを追求した結果をまとめたものである。

著者は、まず不整炭素を有しないで光学活性を示し、化学的に安定でかつ結合様式が比較的簡単な全芳香族ポリアミド合成の要件を検討した結果、ビフェニールのカルボン酸でフェニル基間の、「ねじれ」以外には不整成分をもたず、かつラセミ化しにくいモノマーとして、2, 2'-ジニトロ(またはジクロロ)-6, 6'-ジメチルビフェニール-4, 4'-ジカルボン酸(以下、それぞれ〔A〕、〔B〕と略記を合成して、一方のモノマーとし、これらに対称となる対モノマーとしてのジアミンとして、p-, o-, m-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、2, 6-ジアミノトルエンおよびヘキサメチレンジアミンを選び、これらを界面重縮合により重合し、またそれらに対応するモデル物質を合成した。

以上のごとくして得られた重縮合物についてORD、赤外吸収法、溶液粘度法などを適用し、得られた知見を、分子鎖の立体障害および分子鎖を構成するセグメントの共役二重結合性を考慮に入れて考察し、次のごとき結論を引き出した。

- (1) 〔A〕とp-フェニレンジアミンからの重合体はビフェニール間がねじれた直鎖状のコンホメーションをもつ。
- (2) 〔A〕とo-フェニレンジアミンからの重合体は、極性溶媒中で、a) アミド結合がトランス型、b) 分子内水素結合はなく、c) o-ジベンツアミドとベンゼンは平面性を有するから、両アミドの酸素は立体障害のため互に外方に位置するはずであり、かつ、主鎖中のニトロ基とアミド基の酸素は互に反対側に在ることになり、d) ジフェニールは互に92°の角度で同一方向にねじれている構造をとっていると推定される。

(3) [A] と 2, 6-ジアミノトルエンとの重合体は, a) アミド結合はトランス型で, b) 分子内水素結合は存在せず, c) 2, 6-ジアミノエンのメチル基のために, アミド基の酸素は反対側に位置する, d) ジフェニルは同一方向にねじれて, 結局, 主鎖はラセン状に一方方向に生長する可能性をもつ。

以上, この研究は, これまであまり例のない分子不整による光学活性ポリマーおよびそのモデル物質を合成することに成功するとともに, 従来, ポリペプチドのコンホメーションの研究に適用されてきた ORD を用いて, 合成された重縮合体のあるものが, 溶液中で規則正しい二次構造を有することを推論したものであって学術上實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。