

氏 名	チヨウ 趙 カイ 海 チヨウ 超
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2722 号
学位授与の日付	平 成 18 年 9 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 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	SYNTHESIS AND FUNCTIONALIZATION OF AMINO ACID-DERIVED HELICAL POLYACETYLENES (アミノ酸から誘導されるらせん状ポリアセチレンの合成と機能化)
論文調査委員	(主 査) 教 授 増 田 俊 夫 教 授 木 村 俊 作 教 授 赤 木 和 夫

論 文 内 容 の 要 旨

ポリアセチレンおよびその誘導体は、主鎖に炭素—炭素交互二重結合を有するため様々な着色しており、導電性、磁性、気体透過性などの特性を示す。またキラル置換基を有するポリアセチレンは一方向巻きのらせん構造を形成する。本論文は、アミノ酸含有新規らせん状ポリアセチレンならびに発色団を置換基として導入した新規らせん状ポリアセチレンの合成、特性、および機能化について検討したものであり、序論および3編10章からなっている。

序論ではらせん共役ポリマーおよびアミノ酸含有ポリマー合成の目的および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、アミノ酸を含有する新規ポリ (*N*-プロパルギルアミド) の合成およびキラル特性について検討した結果をまとめたものである。

第1章では、ポリ [*N*-(α -*tert*-BOC)-*L*-アスパラギン酸- β -シクロヘキシルエステル-*N'*-プロパルギルアミド] (BOC=ブトキシカルボニル) を、Rh 触媒を用いた重合により合成した。比旋光度、CD および UV-vis スペクトルの測定結果から、生成ポリマーは特定の溶媒中でらせん構造を形成することが分かった。このポリマーのらせんの巻き方向は熱や溶媒に応答して反転し、らせんのピッチも変化した。温度によるらせんの反転は溶媒組成を変化させることにより制御できた。

第2章では、アスパラギン酸から誘導される新規ポリ (*N*-プロパルギルアミド)、即ちポリ [*N*-(α -*tert*-BOC)-*L*-アスパラギン酸- β -ベンジルエステル-*N'*-プロパルギルアミド] [ポリ(1)] とポリ [*N*-(α -*tert*-BOC)-*L*-アスパラギン酸- α -ベンジルエステル-*N'*-プロパルギルアミド] [ポリ(2)] を合成した。ポリ(1)は DMF 中でらせん構造を形成したが、ポリ(2)は DMF 中ではらせん構造を形成せず、塩化メチレン、クロロホルム、およびトルエン中でらせん構造を形成した。ポリ(1)とポリ(2)のらせん構造は温度や溶媒によって制御可能であった。ポリ(2)のらせんの巻き方向は溶媒によって反転し、それに伴ってピッチも変化した。

第3章では、構造の異なる光学活性アミノ酸から誘導される *N*-プロパルギルアミド、*N*-(*tert*-BOC)-*D*-アラニン-*N*-プロパルギルアミド (DA) と *N*-(*tert*-BOC)-*L*-バリン-*N*-プロパルギルアミド (LV), *N*-(*tert*-BOC)-*L*-フェニルアラニン-*N*-プロパルギルアミド (LF) との共重合を行った。比旋光度、CD, および UV-vis スペクトルの測定結果から、コポリマーの中には温度変化に応じてらせん—らせん転移を起こすものがあることが分かった。ポリ (LV-*co*-DA) のらせん反転は、ポリ (LF-*co*-DA) のそれよりはるかに明確であった。ポリ (LV₅₀-*co*-DA₅₀) は溶媒の変化によってランダムコイル構造を経由したらせん—らせん転移をすることが分かった。

第4章では、*L*-アラニンおよび*L*-バリンから誘導されるポリアセチレンの単独重合体、共重合体の合成と二次構造について検討した。単独重合体は主に一方向巻きのらせん構造を形成し、温度や溶媒といった外部刺激によって巻き方向を制御することができた。さらに、温度や溶媒によって、一定の共重合組成でのらせん構造の巻き方向を反転させることができた。

第2編は、アミノ酸を含有する新規ポリ（フェニルアセチレン）の合成およびそのキラル特性についての検討結果をまとめたものである。

第5章では、出発物質としてL-チロシンを用いて、光学活性なフェニルアセチレンを合成した。Rh触媒を用いて重合を行い、比較的高分子量のポリマーを高収率で得た。比旋光度、CDおよびUV-visスペクトルから、このポリマーはメタノールやトルエン中で巻き方向が一方に偏ったらせん構造を形成することが明らかとなった。ポリマーのらせん構造は立体的な要因によって誘起され、安定化されていると考えられた。

第6章では、L-リジン由来の dendritic ペプチドを官能基として付与した新規光学不活性ポリ（フェニルアセチレン）を合成した。生成ポリマーは、THF中やクロロホルム中と同様に、フィルム状態で巻き方向が一方に制御されたらせん構造を形成していた。クロロホルム中では、熱によりらせん構造の巻き方向の偏りは減少したが、THF中ではらせんは安定であった。クロロホルム中での二次構造は、メタノールの添加によっても制御することが可能であった。

第3編は、ピレン、アゾベンゼン、カルバゾールなどの発色団を有する新規らせん状ポリ（N-プロパルギルアミド）を合成し、キラル特性、光学特性などについて検討したものである。

第7章では、アミノ酸を有する光学活性N-プロパルギルアミドと光学不活性N-プロパルギルアミドとの共重合を行った。コポリマーの二次構造は、構造の異なるアミノ酸の組成や溶媒組成を変化させることで制御できた。エキシマーに由来する側鎖ピレン部位の蛍光は、コポリマーの二次構造の変化に伴って変化した。

第8章では、ピレンを側鎖に有する光学活性N-プロパルギルアミドの重合により比較的高分子量のポリマーを良好な収率で得た。比旋光度とCDスペクトルの測定結果から、生成ポリマーは巻き方向が一方に偏ったらせん構造を形成することが明らかとなった。このらせん構造は加熱やメタノールの添加に対して安定であった。ポリマーはモノマーと比較してエキシマーに由来する非常に強い蛍光を示した。

第9章では、L-グルタミン酸およびアゾベンゼンを含有する新規ポリ（N-プロパルギルアミド）を合成した。生成ポリマーはTHF、クロロホルム、塩化メチレン、トルエン中においてらせん構造を形成し、溶媒組成や熱によってらせん—らせん転移を起こした。側鎖の*trans*-アゾベンゼンはUV照射によって*cis*構造へと異性化し、それに伴ってらせん構造は減少した。可視光を照射すると*cis*-アゾベンゼン部位は*trans*構造へと再度異性化したが、ポリマーのらせん構造は元には戻らなかった。

第10章では、側鎖にカルバゾールを有する、L-アラニンやL-グルタミン酸由来のポリアセチレン誘導体を合成した。生成ポリマーは、溶媒中と同様に、フィルム状態で一方巻き方向のらせん構造を形成した。このコンホメーションは、溶媒組成や温度を変化させることにより制御できた。これらのポリマーはモノマーに比べて小さな蛍光を示し、カルバゾールに由来する酸化還元挙動を示した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、アミノ酸含有新規らせん状ポリアセチレンならびに発色団を置換基として導入した新規らせん状ポリアセチレンの合成を行ない、得られたポリマーの特性、らせん構造および機能化について検討した結果をまとめたものである。主な成果は次のとおりである。

1. L-アスパラギン酸を含有する新規ポリ（N-プロパルギルアミド）を合成し、生成ポリマーが特定の溶媒中で一方巻き方向のらせん構造を形成すること、そのらせん特性は溶媒や熱によって制御可能であることを見出している。さらに、種々の新規らせん状ポリ（N-プロパルギルアミド）を設計し、側鎖に導入した異なる構造の光学活性アミノ酸の競合によりらせんの巻き方向が反転することを明らかにしている。
2. L-チロシンを出発物質として新規光学活性ポリ（フェニルアセチレン）を合成し、生成ポリマーがトルエンやメタノール中で巻き方向が一方に偏ったらせん構造を形成すること、およびその巻き方向は溶媒や熱によって制御可能であることを見出している。さらに、dendritic ペプチドを側鎖に有する新規ポリ（フェニルアセチレン）を合成し、生成ポリマーがクロロホルムやテトラヒドロフラン中でらせん構造を形成すること、並びに溶媒や温度によりらせん含有量を制御できることを明らかにしている。

3. ピレン, アゾベンゼン, カルバゾールなどの発色団を有する新規らせん状ポリ (*N*-プロパルギルアミド) を合成し, ピレン含有ポリ (*N*-プロパルギルアミド) の蛍光は, 主鎖のらせん構造に強く依存することを明らかにしている。またアゾベンゼン含有ポリ (*N*-プロパルギルアミド) の光学特性を熱, 溶媒, 光照射などによって制御することに成功している。さらに, カルバゾール含有ポリマーは酸化還元活性を示すことを明らかにしている。

以上要するに本論文は, 種々のアミノ酸含有新規らせん状ポリアセチレンならびに発色団を置換基として導入した新規らせん状ポリアセチレンの合成を達成し, それらのらせん構造および機能を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7月31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。