

氏 名	なか こ ひで お 中 子 偉 夫
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2025 号
学位授与の日付	平 成 13 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	STUDIES ON THE SYNTHETIC METHODS AND HELICAL STRUCTURES OF SUBSTITUTED POLYACETYLENES (置換ポリアセチレン類の合成方法およびらせん構造に関する研究)
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

主鎖に共役構造とらせん構造をともに有するポリマーは、主鎖共役に基づく光・電子機能とらせん構造に基づく不斉機能を共に示す可能性が高く興味深い。従来の主鎖にらせん構造を有する置換ポリアセチレン類は、そのらせん持続長が短く、非常に柔軟ならせん構造を有したものしか得られていなかった。本論文は、新規らせん高分子としての光学活性基を有するポリ(プロピオール酸エステル)の開発とその性質の詳細な検討、並びに様々な置換基、特に極性基を有するモノマーの重合方法の開発を行ったものであり、序論および2編8章から成っている。

序論では、らせん構造を有する合成高分子および置換アセチレンの重合における5, 6族遷移金属カルボニル触媒の研究背景について概説し、らせん高分子の創製および置換アセチレンの新規重合法の開発を行う目的、意義などについて考察し、さらに本研究の概要を述べている。

第1編は、新規らせん高分子としての光学活性置換基を有するポリ(プロピオール酸エステル)の開発と、側鎖置換基の影響、らせん持続長、らせんの熱安定性、外的刺激によるらせん反転等、らせん構造の様々な性質を明らかにしている。

第1章では、ポリ(プロピオール酸メンチル)について検討し、このポリマーが主鎖に片巻きのラセン構造を持つことを示した。Rh触媒で得られたポリマーはcis立体規則性を有していたが、MoやW触媒で得られたポリマーではこの規則性は見られなかった。溶液中での比旋光度とモル橢円率は、Rh触媒で得られたポリマーでは非常に大きな値を示し主鎖に巻き方向の偏ったらせん構造を有していることがわかった。それに対し、MoやW触媒で得られたポリマーでは大きな比旋光度やモル橢円率は見られなかった。このようにして、主鎖に一樣ならせん構造を誘起させるには、cis立体規則性が必要であることを明らかにした。

第2章では、様々な光学活性置換基をポリ(プロピオール酸エステル)に導入してその影響を明らかにした。エステル部位と光学活性中心の間に1~4個のメチレンスペーサーを有するポリ(プロピオール酸エステル)では溶液中で大きな比旋光度とモル橢円率を示し、片巻きのらせん構造を有していた。それに対し、アルキレンスペーサーを持たないポリマーでは異なっただけのらせん構造を有することがわかった。

第3章では、ポリ(プロピオール酸エステル)の共重合によるらせん持続長の検討とNMRによるらせん構造の安定性の検討を行った。プロピオール酸エステルの共重合体において、光学活性ユニットの含率から予想されるよりかなり強いCotton効果が見られ、らせん持続長が他のポリアセチレンと比べてかなり長いことを明らかにした。温度可変NMRより、らせん転移は18.5kcal以上と見積もられた。またNMRよりらせんとコイルの間の自由エネルギー差 $\Delta G_r = 1.59 \pm 0.16 \text{ kcal/mol}$ (ポリ(HexPr), 22°C)も見積もることができた。

第4章では、ポリ(プロピオール酸エステル)主鎖のらせん構造に及ぼす温度と溶媒の効果を検討している。CDスペクトルの検討から、クロロホルム中で長いアルキル置換基を有するポリ(プロピオール酸エステル)のCotton効果は温度の低下とともに減少し、-30から-40°Cの間でその符号は反転した。この現象は主鎖らせんの巻き方向の反転によるもので

あると考えられる。アキラルな長鎖アルキルモノマーとキラルな置換基を有するモノマーとの共重合体では、ヘキサンとクロロホルムの混合溶媒組成の変化によりらせん反転が起こった。

第2編では、様々な置換アセチレン類の重合方法の検討を行い、簡便に用いることのできる6族遷移金属カルボニル系触媒の開発とこれまでに重合例のないN置換プロピンアミドの重合方法の開発を行っている。

第5章では、 $\text{MCl}_2(\text{CO})_3(\text{AsPh}_3)_2$ ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$) 触媒により置換アセチレンの重合が進行することを見出した。この触媒は単独で触媒活性を示し、 $\text{M}(\text{CO})_6\text{-CCl}_4\text{-h}\nu$ 系で必要であったUV照射や四塩化炭素溶媒は必要としなかった。ゆえに、様々な溶媒を重合に用いることができた。本触媒は空气中で安定であり、様々な重合条件下において単独で活性を示すなど、取扱いやすいメタセシス重合触媒であることがわかった。

第6章では $\text{M}(\text{CO})_6\text{-Ph}_2\text{CCl}_2\text{-h}\nu$ ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$) が置換アセチレンやノルボルネンのメタセシス重合に有効であることを見出した。従来の $\text{M}(\text{CO})_6\text{-CCl}_4\text{-h}\nu$ ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$) 系では四塩化炭素は溶媒量必要であったが、本触媒系は触媒量のジフェニルジクロロメタンで十分な活性を示した。しかし、UV照射は必須であった。

第7章では、N-*n*-ブチル-2-プロピンアミドの重合法を検討し、Pd(II) 触媒 ($[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$, $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2\text{-}n\text{-BuLi}$, $\text{Pd}(\text{nbd})\text{Cl}_2\text{-}n\text{-BuLi}$) が有効であることを示した。 ^1H NMR スペクトルから、生成ポリマーは交互二重結合からなる主鎖を有することを明らかにした。

第8章では、N置換プロピンアミドが金属アルコキシド (ROM; $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) により水素移動を伴った重合することを見出した。このポリマーは水素移動を伴った成長によるユニット ($-\text{CH}=\text{CHCONR}-$) と水素移動しなかったユニット ($-\text{CH}=\text{CCONHR}-$) からなっていた。*t*-BuOLi で重合した場合の水素移動率はほぼ100%に達した。これまでのビニルモノマーの水素移動重合と比較して温和な条件で重合が進行し、ビニルモノマーで必要であった重合禁止剤も必要ないことを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は新規らせん高分子としての光学活性基を有するポリ(プロピオール酸エステル)の開発を行い、そのらせん構造の性質を明らかにし、また、様々な置換基、特に極性基を有するモノマーの重合方法の開発を行ったものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. ポリ(プロピオール酸メンチル)を用いて、側鎖に光学活性基を有するポリ(プロピオール酸エステル)類が主鎖に片巻きのらせん構造を持つことを示した。この際、*cis* 立体規則性が必要であることを明らかにした。光学活性基の検討の結果、エステル部位と光学活性中心の間に1~4個のメチレンスパーサーを有するポリ(プロピオール酸エステル)は溶液中で片巻きのらせん構造を有することを明らかにした。
2. ポリ(プロピオール酸エステル)の共重合体において協同効果が見られ、らせん持続長が他のポリアセチレンと比べてかなり長いことを明らかにした。ポリ(プロピオール酸エステル)の ^1H NMR スペクトルでは側鎖の α -メチレンのプロトンが2つのジアステレオメリックな2つのシグナルに分離した。温度可変NMRによるこのピークの観測より、らせん転移は18.5kcal以上と見積もられた。またNMRよりらせんとコイルの間の自由エネルギー差(ΔG_r)は $1.59 \pm 0.16\text{kcal/mol}$ (ポリ(HexPr), 22°C)と見積もることができた。
3. 長いアルキル置換基を有するポリ(プロピオール酸エステル)では、温度の変化や混合溶媒組成の変化などの外的刺激に対してらせん方向の反転が生じることを明らかにした。
4. 6族遷移金属カルボニル触媒の開発について検討し、 $\text{MCl}_2(\text{CO})_3(\text{AsPh}_3)_2$ および $\text{M}(\text{CO})_6\text{-Ph}_2\text{CCl}_2\text{-h}\nu$ ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$) 触媒が置換アセチレン類のメタセシス重合に有効であることを見出した。
5. これまでに重合例のないN-置換-2-プロピンアミドの重合法を検討し、Pd(II) 触媒による重合系およびアニオン触媒による水素移動を伴った重合系の開発に成功した。

以上要するに本論文は、光学活性基を有するポリ(プロピオール酸エステル)の主鎖がらせん構造を有することを見出し、その特性を詳細に検討し、さらに、様々な置換アセチレン類の重合方法の開発を行ったものであり、学術上、実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13年1月19日、論文内容とそれに関する諮問を行った結果、合格と認めた。