

(論文内容の要旨)

本論文は、アミノ酸を主鎖あるいは側鎖に導入した新規 π -共役ポリマーの合成と高次構造および機能について検討したものであり、序論および2編9章からなっている。

序論ではアミノ酸含有高分子、 π -共役高分子、およびらせん高分子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編はアミノ酸由来の置換ポリアセチレンの合成とらせん構造の形成挙動、外部刺激への応答性、不斉認識能についての検討結果をまとめたものである。

第1章ではオルニチンおよびオルニチンおよびリジンから誘導された新規 *N*-プロパルギルアミドの重合と生成ポリマーの二次構造について検討している。 δ/ϵ -アミノ基を有するポリマーは一方向巻き優先のらせん構造を形成することを、旋光度、CD および UV-vis スペクトル測定から明らかにしている。さらに、これらのポリマーは、*m*-および *o*-フタル酸の添加により CD の強度を減少させることを見出している。一方、 α -アミノ基を有するオルニチンおよびリジンから誘導されたポリ (*N*-プロパルギルアミド) はランダム構造であることを明らかにしている。

第2章では第1章で用いたモノマーとアジピン酸ジプロパルギルとの共重合により光学活性高分子ゲルを合成している。このゲルは、*N*-ベンジルオキシカルボニル-L-アラニン、*N*-ベンジルオキシカルボニル-L-アラニンメチルエステルおよび (S)-(+)-1-フェニル-1,2-エタンジオールをそれぞれの光学異性体よりも選択的に吸着することを見出している。

第3章では 4-エチニルフタロイルアミノ酸エステルの重合と生成ポリマーの二次構造について検討している。ポリマーのらせん構造は、主鎖に隣接しているアミノ酸部位の光学活性のみならず、末端エステル基の光学活性とかさ高さに影響されることを見出している。

第4章では L-グルタミン酸由来の新規デンドリティックポリ (フェニルアセチレン) の合成とらせん構造の形成について述べている。ポリマーのらせんの巻き方向は、CHCl₃/DMF の組成を変化させることにより反転することを見出している。

第5章ではモノマー単位あたり、2 個のアミノ酸ユニットを有するポリ (フェニルアセチレン) の合成と二次構造について検討している。ポリマーは熱に対して安定ならせん構造を形成すること、このらせん構造はメタノールの添加に応答して変化することを見出している。

第 2 編はアミノ酸由来の各種ポリフェニレンエチニレンの合成とらせん構造の形成挙動、外部刺激への応答性についての検討結果をまとめたものである。

第 6 章ではジヨード置換 L-グルタミン酸ベンゼンテトラカルボン酸ジイミドと *p*/*m*-ジエチニルベンゼンとの菌頭カップリング重縮合による、ポリフェニレンエチニレン誘導体の合成について述べている。さらに、ポリマーのエステル部分の加水分解により、対応するカルボキシ基を有するポリマーを合成し、*p*-結合のポリマーは加水分解後らせんの巻き方向を反転させるが、*m*-結合のポリマーは加水分解後も当初の巻き方向を維持することを見出している。さらに、水酸化カリウムの添加により、前者の一方巻きらせん構造は崩壊するのに対し、後者はらせん構造を保つことを見出している。

第 7 章では *N,N'*-ビス-(L-4'-ヨードフェニルアラニンオクチルエステル)ピロメリット酸ジイミドと *p*/*m*-ジエチニルベンゼンとの菌頭カップリング重縮合による、ポリフェニレンエチニレン誘導体の合成について述べている。ポリマーのエステル部分を加水分解したポリマーは、水酸化ナトリウムの添加により一方巻き優先のらせん構造を失うが、塩酸の添加により再び一方巻き優先のらせん構造を形成することを見出している。

第 8 章では 3', 5'-ジヨード-4'-ヒドロキシ-*N*- α -*tert*-ブトキシカルボニル-D-フェニルグリシン エチル、ヘキシルおよびラウリルアミドと *p*-ジエチニルベンゼンとの菌頭カップリング重縮合によるポリ(*m*-フェニレンエチニレン-*p*-フェニレンエチニレン)の合成について述べている。溶液状態での IR 測定ならびに分子力学計算から、ポリマーは *n* 番目と *n*+6 番目のモノマー単位のアミド基間で分子内水素結合を形成していることを明らかにしている。ポリマーのらせん構造は熱および金属ヒドロキシドには安定であるが、水および金属アルコキシドの添加により、部分的に巻き方向を反転させる、あるいはランダム構造に移行することを見出している。

第 9 章では 3', 5'-ジヨード *N*- α -*tert*-ブトキシカルボニル-L-チロシンおよび 3', 5'-ジヨード *N*- α -*tert*-ブトキシカルボニル-*O*-メチル-L-チロシンと *p*-ジエチニルベンゼンとの菌頭カップリング重縮合によるポリ(*m*-フェニレンエチニレン-*p*-フェニレンエチニレン)の合成について述べている。フェノール性水酸基が無保護の前者のポリマーは一方巻き優先のらせん構造を形成するのに対し、フェノール性水酸基をメチルエーテル保護している後者のポリマーは一方巻き優先のらせん構造を形成しないことを見出している。さらに、前者のポリマーは水酸化ナトリウムの添加によりらせんの巻き方向を反転させること、金属イオン抽出能を示すことを見出している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文はアミノ酸から誘導した新規置換ポリアセチレンならびにポリフェニレンエチニレンの設計と合成，得られたポリマーの光学特性，高次構造について述べている。特に，温度，溶媒の極性，pH の変化といった外部刺激に対するポリマーのコンホメーション変化に重点をおいて検討している。本論文では以下のことが明らかにされている。

1. オルニチンおよびリジンから誘導された新規 *N*-プロパルギルアミドをロジウム触媒を用いて重合することにより，対応するポリ (*N*-プロパルギルアミド) を合成している。 δ/ϵ -アミノ基を有するポリマーはらせん構造を形成し，*m*-および *o*-フタル酸の添加により CD の強度を減少させること， α -アミノ基を有するポリマーはランダム構造であることを明らかにしている。さらに，これらのポリマーが不斉認識能を示すことを見出している。
2. モノマー単位あたり複数個のアミノ酸を有するポリ (フェニルアセチレン) を合成し，アミノ酸部位が相乗的な効果を高次構造に及ぼすことを明らかにしている。
3. グルタミン酸およびフェニルアラニン由来の主鎖を有するポリフェニレンエチニレン誘導体を合成し，このポリマーが熱に対して極めて安定な一方向巻き優先のらせん構造を形成することを見出している。
4. ヒドロキシフェニルグリシン由来のらせんポリフェニレンエチニレンを合成し，ポリマーのらせん構造は，側鎖アミド基間の水素結合および側鎖アルキル基間の疎水性相互作用により安定化されていることを明らかにしている。さらにチロシン由来のらせんポリフェニレンエチニレンを合成し，ポリマーのらせん構造形成にはフェノール性水酸基が重要な役割を果たしていること，水酸化ナトリウムの添加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。

以上要するに本論文は，アミノ酸を側鎖および主鎖に有する各種新規 π -共役らせん高分子を合成し，それらの二次構造と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 21 年 7 月 21 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。