

学位論文題名

# Macromolecular Helicity Induction and Chiral Discrimination of Polymers Bearing Crown Ether

(クラウンエーテルを有するポリマーのらせん誘起と  
不斉認識に関する研究)

## 学位論文内容の要旨

らせん構造は、天然ポリマーのみならず合成ポリマーにも存在する重要な高分子主鎖構造である。特に、一方向巻きらせん構造を有するポリマーは光学活性となるため、その構造自体が分子認識や触媒活性などの特徴的な機能性を示す。従って、一方向巻きらせん構造を有するポリマーの分子設計、精密合成、および機能評価は高分子化学における近年の重要な課題である。ところが、らせん構造が一方向に制御されたポリマーを合成することは容易ではない。いくつかのらせんポリマー合成法が知られているが、最近らせん誘起と呼ばれる手法が開発された。らせん誘起は、らせん構造の方向が制御されていないポリマーを合成した後、光学活性ゲスト分子との相互作用を利用して、一方向巻きらせんをポリマー主鎖に誘起するものである。ここで最も重要なことはゲスト分子と相互作用するための結合部位の設計であり、高感度、高選択的ならせん誘起を実現することが期待される結合部位の設計が昨今求められている。クラウンエーテルは様々な分子設計が可能な結合部位でありながら、クラウンエーテルの相互作用を利用したらせん誘起の報告例は極めて少ない。そこで本論文では、クラウンエーテルを有するポリマーのホスト・ゲスト相互作用に基づくらせん誘起を達成することを目的とした。一方、特定の結合部位をらせんポリマーに導入し、ここでの相互作用を利用してらせん構造の機能性を発現させることは、らせんポリマーの応用を図る上で非常に重要である。そこで、らせんポリマーの実用化の基盤的研究として、クラウンエーテルがらせん状に配列されたポリマーの不斉認識を実現することも目的とした。

本論文は7章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第2章では、側鎖にクラウンエーテルを有するポリイソシアネート (**1**) を合成し、らせん誘起の検討を行った。光学活性ゲストの存在下、**1** の円二色性 (CD) スペクトルにおいて、ポリマー主鎖に由来する波長領域で明瞭なコットン効果が観察された。一方、**1** の一量体に相当するモデル化合物の場合は全くコットン効果が観察されなかった。従って、ポリマー側鎖のクラウンエーテルと光学活性ゲストが相互作用することで、ポリマー主鎖に一方向巻きのらせん構造が誘起され

たことが明らかとなった。1 のコットン効果の符号は用いる光学活性ゲストの絶対配置に依存しており、また、その強度はゲストの添加量に依存していた。従って、1 のらせん構造は光学活性ゲストの種類や、温度、溶媒などにより、精密に制御できることを見出した。

第 3 章では、ポリマー主鎖上にクラウンエーテルを有するポリイソシアネート (2) のらせん誘起について述べた。オリゴオキシエチレン鎖を有する  $\alpha,\omega$ -ジイソシアネートモノマーがゲル化することなく環化重合し、溶媒に可溶性直鎖ポリマーが得られることを見出した。 $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ -NMR 測定より、2 はクラウンエーテル環の一部が主鎖を兼ねるポリイソシアネートであることが明らかとなった。また、光学活性ゲストの存在下 2 の CD スペクトルにおいて、非常に大きなコットン効果が観察された。従って、光学活性ゲストとの相互作用により、2 もまた一方向巻きらせん構造を形成することが明らかとなった。また、一般にらせん構造の安定性は温度に著しく依存しているが、2 のらせん構造は温度変化に対してほとんど影響されなかった。このことは、2 がゲストを包摂しているとき、ポリマー主鎖のコンホメーション変化が極めて制限されていることに起因している。

第 4 章では、側鎖にクラウンエーテルを有するポリアセチレン (3) のらせん誘起を検討した。 $-30\text{ }^\circ\text{C}$  のような低温のとき、3 は光学活性ゲストの添加により一方向巻きのらせん構造を形成し、明瞭なコットン効果を示した。このコットン効果の強度は温度に強く依存しており、温度が上昇するにつれて強度は著しく減少した。特に、 $30\text{ }^\circ\text{C}$  以上でコットン効果は完全に消失した。この CD 強度の高い温度依存性は、3 のゲスト包摂能が温度に強く依存しているためであることが示唆された。また、温度調節に基づく 3 のコットン効果の on-off スイッチは何度でも繰り返し可能であることを見出した。

第 5 章では、異なる大きさのクラウンエーテルを主鎖上に有するポリアセチレン (4a および 4b) を二種類合成し、得られたポリマーのらせん誘起について述べた。4a は 6 つの酸素原子からなるクラウンエーテルを有しており、4b では 7 つである。オキシエチレン鎖を有する  $\alpha,\omega$ -ジアセチレンの環化重合により、溶媒に可溶性ポリマーを合成することに成功した。 $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定およびラマンスペクトル測定に基づく構造解析より、4a および 4b の両者とも主鎖上にクラウンエーテルを有するポリアセチレンであり、その主鎖構造は立体規則的なシーストランソイダル構造であることがわかった。また、4a および 4b、さらに第 3 章で記述した主鎖上にクラウンエーテルを有するポリイソシアネート (2) のらせん誘起を比較検討することで、クラウンエーテルの大きさおよび主鎖構造がゲスト包摂能およびらせん誘起に与える影響を明らかにした。

第 6 章では、らせん状に配列されたクラウンエーテルの不斉認識について述べた。クラウンエーテルを有するイソシアネートモノマーを不斉開始剤により重合することで、一方向巻きらせんポリマー (5) が得られた。5 の一量体の CD 測定などから、5 の一方向巻きらせん構造はポリマー末端に存在する開始剤残基のキラリティーにより保持されていることが明らかとなった。また、側鎖のクラウンエーテルはポリマー主鎖のらせん構造に並んでらせん状に配列されていることが

わかった。そこで、5 の不斉認識能をラセミ体ゲストの液々抽出実験により評価したところ、5 は明らかに不斉認識能を有していることがわかった。さらに、5 の不斉認識能は、クラウンエーテルが一方巻きのらせん状に配列されていることに基づくことを明らかにした。

第 7 章は総括であり、ホスト・ゲスト相互作用を利用したらせん誘起、およびらせん状に配列されたクラウンエーテルの不斉認識についてまとめた。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 覚 知 豊 次  
副 査 教 授 市 川 恒 樹  
副 査 教 授 宮 浦 憲 夫  
副 査 教 授 大 熊 毅  
副 査 教 授 荒 井 正 彦

学 位 論 文 題 名

## Macromolecular Helicity Induction and Chiral Discrimination of Polymers Bearing Crown Ether

(クラウンエーテルを有するポリマーのらせん誘起と  
不斉認識に関する研究)

近年の高分子合成の焦点として、主鎖に一方向巻きのらせん構造を有するポリマーの精密合成および機能評価が挙げられる。しかし、高分子主鎖構造を精密に制御することは一般に困難であり、一方向巻きらせんポリマーを合成するためには光学活性なモノマーや重合触媒の精密合成が必要となる。最近になり、簡便ならせんポリマーの合成法の一つとして、らせん誘起が開発された。これは、光学活性ゲスト化合物との相互作用を利用することで、ポリマー主鎖に一方向巻きらせん構造を誘起する方法であり、様々なポリマーにおいて可能であることが明らかにされつつある。しかし、そのほとんどの検討において光学活性ゲスト化合物との相互作用には酸・塩基相互作用が用いられており、新規な相互作用を利用したらせん誘起が今日強く求められている。また、らせんポリマーは精密制御の観点からばかりでなく、この特徴的な構造に由来する高度な機能発現の点からも興味深い。すなわち、近年のさらなる関心は、らせんポリマーの構造を利用した、任意の官能基や機能性分子等をらせん状に配列制御することである。しかし、このような検討はまだ極わずかであり、官能基のらせん状配列およびその機能評価は今後の研究課題の一つである。

このような背景のもと、本論文は、クラウンエーテルのホスト・ゲスト相互作用を利用したらせん誘起の確立、およびクラウンエーテルの一方向巻きらせん状配列に基づく不斉認識を達成することを目的としている。

本論文の概要および評価できる成果などについては以下に要約される。

筆者は、クラウンエーテルを有するポリイソシアネートおよびポリアセチレンを精密合成し、

光学活性ゲストとのホスト・ゲスト相互作用に基づくらせん誘起について検討した。それぞれサイズや位置の異なるクラウンエーテルを導入した 4 種類のポリマーを、アニオン重合法、配位重合法、および環化重合法を用いて精密に合成することに成功している。ポリマー中のクラウンエーテルと光学活性ゲスト間のホスト・ゲスト相互作用により、全てのポリマーが一方巻きのらせん構造を形成したことを明らかにした。また、誘起されたらせん構造の巻き方向は光学活性ゲストの絶対配置によって精密に制御できることを見出した。著者は異なる分子設計を施したクラウンエーテルをホストとして利用し、ホスト・ゲスト相互作用に基づくらせん誘起を達成した。これら一連の検討において、新規なポリマーでのらせん誘起の検討にとどまらず、クラウンエーテルの分子設計に特徴的な成果を導き出した点は評価に値する。例えば、オリゴオキシエチレン鎖を有する $\alpha,\omega$ -二官能性モノマーの環化重合により合成された、主鎖上にクラウンエーテルを有するポリマーのらせん誘起では、光学活性ゲストの直接的ならせん構造の制御が達成された。また、クラウン・カチオン 2 : 1 錯体を形成するホスト、すなわち 15-クラウン-5 を側鎖に有するポリアセチレンでは、誘起されたらせん構造の構築と崩壊を温度の調節により容易に制御できることを明らかにした。従って、本研究成果は、ホスト・ゲスト相互作用に基づくらせん誘起の方法論を確立したとともに、新たな興味深い現象を見出し、関連分野の研究領域の拡大に繋がるものである。

筆者はまた、らせん状に配列されたクラウンエーテルの不斉認識について検討した。不斉開始剤を用いた、クラウンエーテルを有するフェニルイソシアネートモノマーの不斉アニオン重合により、主鎖らせん構造と平行に側鎖のクラウンエーテルが一方巻きのらせん状に配列しているポリイソシアネートを合成することに成功した。また、液々抽出実験から生成ポリマーがゲスト分子に対して不斉認識能を有していることを見出した。この不斉認識能はクラウンエーテルの一方巻きのらせん状配列に起因することを明らかにした。本研究成果は、クラウンエーテルのような結合部位の一方巻きのらせん状配列、およびそれに基づく不斉認識を達成した点で大変価値がある。また、この成果は近年盛んに合成されているらせんポリマーの高度利用法の具体例を提示した。

これを要するに、筆者はクラウンエーテルを有するポリマーにおけるらせん誘起の方法論を確立し、さらにはクラウンエーテルの一方巻きのらせん状配列に基づく不斉認識を達成した。すなわち、クラウンエーテルのホスト・ゲスト相互作用が一方巻きのらせん構造の構築および応用の両面において有用であることを明らかにした。この成果は、光学活性ポリマーやホスト・ゲストケミストリーのみならず、刺激応答性材料、センサー素子、分離・分割材料などの関連分野の今後の発展に貢献するところ大なるものがある。

よって筆者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。