

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 13851 号
------	---------------

氏 名 川端 賢

論 文 題 目

Studies on Helical Tubular Assemblies of Foldamers and Helix-in-Helix Inclusion Complex Formation of Syndiotactic Poly(methyl methacrylate) with Polylactides
(フォルダマーのチューブ状らせん集合体およびシンジオタクチックポリメタクリル酸メチルとポリ乳酸からなるらせん状包接錯体形成に関する研究)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	工学研究科	教授	八島 栄次
委員	名古屋大学	工学研究科	教授	上垣外 正己
委員	名古屋大学	理学研究科	教授	田中 健太郎
委員	名古屋大学	工学研究科	准教授	井改 知幸

論文審査の結果の要旨

川端 賢君提出の論文「Studies on Helical Tubular Assemblies of Foldamers and Helix-in-Helix Inclusion Complex Formation of Syndiotactic Poly(methyl methacrylate) with Polylactides」(フォルダマーのチューブ状らせん集合体およびシンジオタクチックポリメタクリル酸メチルとポリ乳酸からなるらせん状包接錯体形成に関する研究)は、らせん空孔内に金属配位部位を空間特異的に配列した新規な光学活性フォルダマーの合成と自己会合挙動、不斉増幅および金属イオンの添加・除去による可逆的ならせん構造変換ならびに、汎用高分子の一つであるシンジオタクチックポリメタクリル酸メチル(st-PMMA)が形成するらせん空孔へのポリ乳酸(PLA)のらせん選択的な包接を利用したPLAの光学分割におよぼすPLAの分子量や末端に導入したフラーレン(C60)の効果について詳細に研究した成果をまとめたものであり、以下の4章から構成されている。

序章では、これまでに行われてきたフォルダマーやらせん高分子によるらせん空孔の形成・構造と応用に関する研究の背景についてまとめ、本研究の目的と意義について述べている。さらに本論文の構成および概要を示し、本研究の成果をまとめている。

第1章では、光学活性なL-アラニン残基を導入したオリゴアミド側鎖を有するビフェニル誘導体モノマーと金属配位部位を有するジアルデヒドとの共重合によるフォルダマーを合成し、分子間および分子内水素結合を駆動力とした超分子ポリマーの生成と構造、金属イオンの添加・除去によるフォルダマーからなる超分子ポリマーの可逆的ならせん構造変換について調べた結果を述べている。新規に合成した光学活性ビフェニルモノマーは、アミド基間の分子間水素結合を駆動力としてキラルな超分子ポリマーを形成するとともに、L-アラニン残基由来のキラル情報が主鎖に伝達され、ビフェニル部位の軸不斉が効率的に制御されることを見出している。さらに、金属配位部位を有するフォルダマーが、分子内水素結合を駆動力としてらせん構造を形成し、それらが分子間水素結合を介して積層することで、超分子らせんナノチューブを形成することを見出すとともに、銀イオンの添加と除去により、らせん構造が可逆的な構造変換を伴って協同的に変化することを明らかにしている。

第2章では、前章の結果に基づき、アキラルなグリシン残基を導入したオリゴアミド側鎖を有するビフェニルモノマーを新たに合成し、L-アラニン残基を有するキラルモノマーとの超分子ポリマーおよび共重合を介したフォルダマー形成におよぼす不斉増幅効果について詳細に調べた結果を述べている。キラルおよびアキラルモノマーを任意の割合で混合あるいはジアルデヒドと共重合した場合、明確な不斉増幅が発現したのに対し、それぞれの単独重合体を混合しても不斉増幅はまったく観測されなかったことから、キラル情報の伝播に伴う不斉増幅には隣接するキラルおよびアキラルアミド基間の水素結合が重要な役割を果たしていることを明らかにしている。

第3章では、らせん構造を記憶として保持したst-PMMAが形成するらせん空孔への右巻きおよび左巻きのらせん構造を有するラセミのPLA誘導体のらせん選択的包接挙動について詳細に検討を行うとともに、らせん選択性におよぼすPLAの分子量や末端に導入したC60の効果について検討した結果について述べている。PLA誘導体がC60の有無に関わらずst-PMMAに効率的に包接され、結晶性の包接錯体が形成することを見出している。さらに、光学活性アミンを用いてらせん構造を誘起・記憶した光学活性なst-PMMAに様々な分子量のラセミのPLA誘導体を加えたところ、st-PMMAのらせん空孔内部に同じらせん巻き方向のPLAがらせん選択的に包接され、PLAの分子量の増加およびC60末端の導入によりらせん選択性が著しく向上することを明らかにし、光学活性st-PMMAが光学分割材料として実用的にも有用であることを実証している。

以上のように本論文は、金属配位部位がらせん空孔内に規則的に配列したフォルダマーの合成と金属イオンの添加・除去による可逆的ならせん構造制御、汎用らせん高分子のらせん空孔へのらせん選択的包接を利用したポリ乳酸の光学分割への応用について詳細に検討した結果をまとめたものであり、その内容は学術上、工業上寄与するところが大きい。よって、本論文提出者である川端 賢君は、博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。