

Title	スピロ構造単位を有する新規光学活性ポリマーの合成
Author(s)	三浦, 寛史
Citation	
Issue Date	1999-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2593
Rights	
Description	Supervisor:川上 雄資 教授, 材料科学研究科, 修士

スピロ構造単位を有する新規光学活性ポリマーの合成

三浦 寛史 (川上研究室)

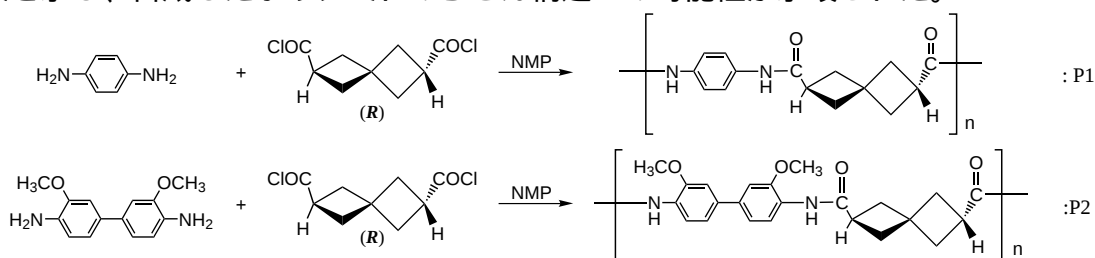
【緒言】 高分子の性能の向上や新しい機能を見いだすうえで、高次構造やコンホメーションを制御することは非常に重要であり、現在、それらの様々な制御方法に関する研究が盛んに行われている。

本研究では、ポリマー主鎖に分子不斉を有するスピロ化合物を導入し、分子のねじれに基づくポリマー主鎖のコンホメーションの形成について検討することを目的としている。スピラン誘導体間を結ぶジアミンの種類の選択によりポリマー主鎖のコンホメーションは大きく変化することが考えられる。そこで、ジアミンとスピランとの重合により得られたポリマーの構造（高次構造およびコンフォメーション）について検討を行った。

【結果と考察】 Pentaerythritol を出発原料として、ラセミ体の spiro[3.3]heptane-2,6-dicarboxylic acid を合成し、蒸留水からの再結晶により精製した。ブルシンとスピランとの錯体を繰り返し再結晶（5 回以上）することにより光学分割を行った（ジアステレオマー法）。この錯体にアンモニア、塩酸を順次加えることにより、(R) 体の光学活性スピランを得た。 $([\alpha]_D^{26} = 11.3, (c=1.2, \text{acetone}), [\alpha]_D^{26} = 23.9, (c=1.1, \text{DMF}))$ これを塩化チオニルと反応させ、スピロヘプタンジカルボン酸クロリドを得た。

光学活性な (R) 体スピロヘプタンジカルボン酸クロリドと 1,4-phenylenediamine との重縮合を行ったところ、一般的な有機溶媒に不溶なため、分子量の評価ができなかった。次にベンゼン環を 2 つ有する 3,3'-dimethoxybenzidine との重縮合を行ったところ、得られたポリマーはビフェニルに 2 つのメトキシ基を有することもあるが、DMF, NMP などの一般的な有機溶媒に溶解した。GPC 分析より数平均分子量が 114,000 のポリマーが得られたことがわかった。P1, P2 の旋光度は、それぞれ $[\alpha]_D^{26} = 47.0 (c=0.2, \text{H}_2\text{SO}_4)$, $[\alpha]_D^{26} = 32.6 (c=0.6, \text{DMF})$ であり、光学活性ポリアミドの合成に成功した。

これらのポリマーの CD スペクトルは、UV スペクトルで認められた P1, P2 それぞれの芳香族環部位の $\pi - \pi^*$ 遷移に基づく 265, 326nm の波長域において、いずれもコットン効果を示し、合成したポリアミドのらせん構造への可能性が示唆された。



keywords

スピロ化合物、光学活性、重縮合、円二色性、コンホメーション