

Title	光学活性ポリ（メタクリル酸ジフェニル-2-ピリジ ルメチル）に関する研究
Author(s)	毛利, 晴彦
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/36469">https://hdl.handle.net/11094/36469</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていない ため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利 用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;大阪大学の博士論文につい て&lt;/a&gt;</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	もう	り	はる	ひこ
	毛	利	晴	彦
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	8708	号	
学位授与の日付	平成元年	3月	24日	
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	光学活性ポリ(メタクリル酸ジフェニル-2- ピリジルメチル)に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授	畑田 耕一		
	(副査) 教授 助教授	近松 啓明 岡本 佳男	教授 村橋 俊一	教授 蒲池 幹治

### 論文内容の要旨

らせん構造を有するポリマーの合成、立体化学および機能に関する研究は高分子化学における重要な課題の一つである。本論文は、らせん構造を有する光学活性ポリ(メタクリル酸ジフェニル-2-ピリジルメチル)[ポリ(D2PyMA)]についての以下の三つに大別できる研究をまとめたものである。

- (1) 種々のキラルなアニオン開始剤によるD2PyMAの不斉重合について検討した。その結果、(+)-2-(1-ピロリジニルメチル)ピロリジン(PMP)を不斉配位子とする開始剤により、一方向巻のらせん構造を有する光学活性なポリ(D2PyMA)が定量的に得られることが明らかとなった。さらに、不斉重合機構を解明するために、D2PyMAの不斉オリゴマー化反応を行った。これより、(+)-PMPによる重合では、特定の立体構造を持つオリゴマーアニオンが選択的に形成されるため、一方向巻のらせんポリマーが生成するものと推定された。以上を1, 2章で述べた。
- (2) 光学活性ポリ(D2PyMA)を高速液体クロマトグラフィー用の固定相として用いることにより、ポリマーの光学分割能(不斉識別能)について調べた。その結果、メタノールの様な極性の高い溶離液を用いて、種々のラセミ体が良好に分割できることが明らかになった。また、ポリ(D2PyMA)のエステル基は、同様な光学分割試剤として知られる光学活性ポリ(メタクリル酸トリフェニルメチル)のものより、メタノールによる加溶媒分解を受けにくく、ポリ(D2PyMA)は耐久性の良い実用的な固定相となることが判明した。以上を3章で述べた。
- (3) ポリ(D2PyMA)のコンホメーション変化に関して調べた。重合度の低い光学活性ポリ(D2PyMA)は溶液中で徐々にその旋光性を消失した。キラルな高速液体クロマトグラフィー、円二色性吸収スペクトルおよび核磁気共鳴吸収スペクトルによる分析等から、この現象はポリマーのヘリックスス

ヘリックス転移に基づくラセミ化であると結論した。以上を4章で述べた。

また最後の5章では、メタクリル酸2-(6-メチルピリジル)ジフェニルメチルの不斉重合と得られたポリマーの光学分割能およびコンホメーション変化について論述した。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は、不斉な開始剤によるポリ(メタクリル酸ジフェニル-2-ピリジルメチル)の重合による一方向巻きらせんポリマーの合成とその溶液物性ならびに光学分割能について述べたものである。

まず、種々の不斉な開始剤によるメタクリル酸ジフェニル-2-ピリジルメチルの重合を詳細に調べ、(+)-2-(1-ピロリジニルメチル)ピロリジンを配位子とする開始剤を用いると、ほぼ完全に一方向巻きのらせん構造を有し大きな旋光度を示すポリマーが生成することを見出した。また、重合初期に生成するオリゴマーの構造解析により、この不斉重合の機構を解明した。

次いで、得られた光学活性ポリマーのうち重合度の低いものは溶液中でその旋光度を徐々に失うことを見出し、高速液体クロマトグラフィー、円二色性吸収スペクトルおよびNMRスペクトルによる解析から、この旋光度の消失はポリマー主鎖のコンホメーションのヘリックス-ヘリックス転移に基づくものであることを明らかにした。また、この光学活性ポリマーは、高速液体クロマトグラフィー用の固定相として高い光学分割能を有すること、ならびに同種の光学分割試剤として知られるポリメタクリル酸トリフェニルメチルよりも加溶媒分解を受けにくく耐久性の高い試剤であることを明らかにした。

以上の結果は、一方向巻きらせん構造を有するポリマーの合成とそのヘリックス-ヘリックス転移という高分子の立体化学における新分野を開いたのみならず、耐久性の高い光学分割試剤の開発という実用的に価値の高い分野にも大きく貢献するもので、学位論文として価値あるものと認める。