



Title	Synthesis and Conformation of Optically Active Polyurethanes Based on 1,1'-Bi(2-naphthol) [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	戴, 河双
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14006号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/78063
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	HESHUANG_DAI_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 戴 河双（タイ カソウ）

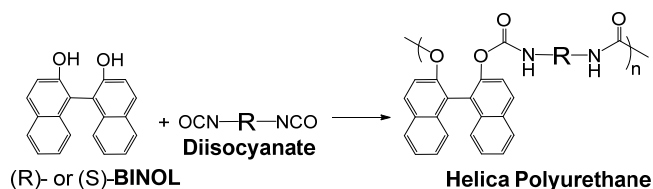
学位論文題名

Synthesis and Conformation of Optically Active Polyurethanes Based on 1,1'-Bi(2-naphthol))

(1,1'-ビ(2-ナフトール)に基づく光学活性ポリウレタンの合成とコンホメーション)

高分子鎖の立体配置・配座は高分子材料の物性機能に強く影響するため、その制御は重要な課題である。制御された高分子鎖の立体配座の一つが一方向巻きのらせん構造であり、らせん構造を有する高分子には、キラル分離機能、不斉触媒機能、円偏光発光機能の高度な機能が見れるため、らせん構造

構築技術の研究は重要である。最も代表的ならせん状高分子の合成法は、アキラルなモノマーの不斉アニオン重合あるいは不斉遷移金属種重合（らせん選択重合）であ



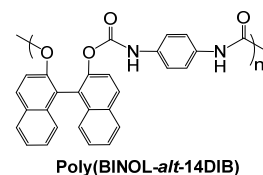
Scheme 1. BINOL に基づくポリウレタンの重合

り、不斉配位子等キラルな添加剤の不斉構造により一方向巻きのらせんが誘起される。本研究では、より簡便に、かつ、系統的に異なる機能性基を主鎖中に有する高分子らせんを作る方法として、光学活性な 1,1'-ビ(2-ナフトール) (BINOL)と種々のジイソシアナートとの重付加によるポリウレタンの合成を行い（スキーム 1）、生成物の立体化学と性質について研究した。

本論文は四章から構成される。

第一章は総合的な序論であり、本研究の背景と目的について述べたものである。ここでは、これまでに報告されているらせん状高分子の合成法を概観した。加えて、ポリウレタン研究の背景について考察し、次に、本研究で検討した光学活性ポリウレタン合成の特徴についてまとめた。

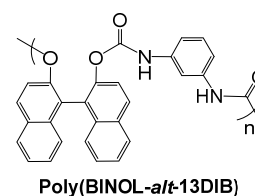
第二章では、種々の光学純度(e.e.)を有する(R)-BINOL および 100%e.e.の(S)-BINOL と 1,4-ジイソシアナトベンゼン(14DIB)との重付加による光学活性ポリウレタン (poly(BINOL-*alt*-14DIB)) の合成とポリマーのキラル構造について述べた。この重合反応では直鎖状の高分子に加えて環状 2 量体が生成した。2 量体の 3 つの異性体 (RR 体、RS 体、SS 体) を HPLC により完全に分離することに成功し、また、ラセミの BINOL を用いて得られたラセミの RS 2 量体については単結晶 X-線解析により構造詳細を明らかにした。この重合系では BINOL の e.e.が高いほど直鎖高分子の生成比率が高く、



同じ絶対配置を有する BINOL ユニットの連鎖が成長しやすいことが示唆された。また、上述の環状 2 量体の分離により得られる 2 量体中の BINOL ユニットの R/S 比および SEC 解析により得られる環状 2 量体と高分子の比率に基づいて、高分子鎖中の BINOL ユニットの R/S 比を求めたところ、鎖中の R 体ユニット比率は常に仕込みの R 体比率よりも高かった。これは、R ユニット連鎖からなる左巻きらせんは R-BINOL を S-BINOL に優先して鎖にとりこむことを示す。また、直鎖ポリマーの CD スペクトルにおけいてらせん構造を反映する 295nm の吸収帯の強度は BINOL ユニットの R/S 比から予測される値より遥かに高く、一旦 R-BINOL ユニット連鎖が左巻きらせんを形成すると、その後反応する S-BINOL ユニットは左巻きらせんに基づく CD に貢献することを示唆する。以上のように、poly(BINOL-*alt*-14DBI)の合成においては、BINOL ユニットの R/S 比およびらせん過剰率に関して非線形効果が観測される。

第三章は、種々の光学純度(e.e.)を有する(R)-BINOL および 100%e.e.の(S)-BINOL と 1,3-ジイソシアナトベンゼン(13DIB)との重付加による poly(BINOL-*alt*-13DIB)の合成について述べた。

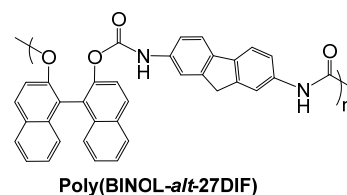
Poly(BINOL-*alt*-13DIB)の CD スペクトルには BINOL ユニットのキラリティーに加えて鎖のコンホメーションに基づくと考えられる寄与がみられ、加えて、XRD 測定により分子内に π スタッキング構造がある事が示唆され、らせん構造の発生しているものと考えられた。



しかし、BINOL-14DIB 系と異なり、本系では直鎖状の 2 量体が生成するものの環状 2 量体の生成は明確には確認されず、また、直鎖 2 量体と高分子との比率にたいする BINOL の仕込み R/S 比の影響はほとんど見られなかった。以上のように、ジイソシアナート化合物の構造の僅かな違いが重合の化学・立体化学に顕著な影響を及ぼすことが示された。

第四章は、100%e.e.の(R)-BINOL および (S)-BINOL と 2,

7-ジイソシアナトフルオレン(27DIF)との重付加による poly(BINOL-*alt*-27DIF)の合成について述べた。これは、蛍光発光性のフルオレン残基を機能基として組み込んだらせん状ポリウレタンの合成研究である。



poly(BINOL-*alt*-27DIF)にはらせん構造に加えて、フルオレ

ン残基の相対的な配置（向き）に基づく立体異性が可能であり、同じ向き配置を有する並行型らせん、および、反対向きの配置を有する逆並行型らせんが存在する。本研究では、これらの異性体を CD スペクトルのパターンに基づいて同定すし、加えて、合成条件の調整によって並行型らせんと逆並行型らせんを作り分けることに成功した。