

平成21年6月1日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19550202  
 研究課題名（和文） 芳香族ポリアミドのN-アルキル化によるらせん構造の形成とらせんセンスの誘起  
 研究課題名（英文） Formation of helical structure and induced helical sense of aromatic polyamide by N-alkylation  
 研究代表者  
 川内 進（KAWAUCHI SUSUMU）  
 東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授  
 研究者番号：80204676

## 研究成果の概要：

密度汎関数法計算による研究の結果、N-アルキル芳香族体のシス体がトランス体より安定になるのは、N-アルキル化による不安定化がトランス体の方が大きくなるためであることが分かった。また、N-アルキル化芳香族ジアミド、トリアミド化合物のほとんどが、分子不斉を示す可能性が高いことが明らかとなった。高分子オリゴマーでは2つの異なるらせん構造がほぼ等エネルギーで存在する可能性が示された。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 高分子・繊維材料

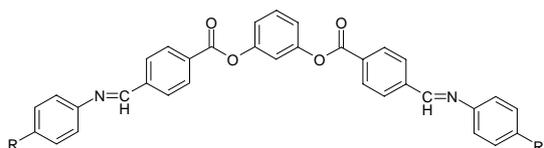
キーワード：全芳香族ポリアミド、らせん、分子不斉、液晶、量子化学計算

## 1. 研究開始当初の背景

アキラルな分子が示す不斉（分子不斉）やらせんセンスの制御は、最近の大きなトピックスとなっている。代表としては、本研究の研究連携者である渡辺らが発見したバナナ型液晶がある。

バナナ型液晶は、図に示すように2つの

メソゲンが屈曲した形で連結したアキラルな分子である。この分子は多様な液晶相を示し、不斉炭素を持たない分子で初めて強誘電液晶相を示した（T. Niori, F. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, 6, 1231 (1996)）。



この論文の引用回数は既に400回を越えており、この論文の出現後、世界中の研究者が新たな強誘電液晶を示すアキラルな分子の探索にしのぎを削っており、液晶分野に新たなトピックスを形成するに至っている。特にこの分子で興味深いのは多様な液晶相の中に掌性が異なる2つの相に分離した一種の分晶した形の液晶構造を示すものがあることである。これは、分子のコンフォメーションに起因する分子不斉と分子の集合体としてのパッキング様式（各スメクチック層間の重なり方の違い）による不斉の発現が複雑にからまって生じていると考えられている。

本研究は、新たな分子不斉を示す化合物の基本骨格として有望と考える N-アルキル化芳香族アミドの分子不斉、らせん構造の形成能について解明を行い、その制御を目指すものである。

## 2. 研究の目的

本研究では、まず、N-アルキル化芳香族アミドにおいて、なぜシス体が安定になるのか、また N-アルキル化芳香族ジアミド、トリアミド化合物において、どのような結合形式の場合、分子不斉を発現する可能性があるのか、量子化学計算による詳細な解明を行っていく。Yashima らや Yokozawa らが示したような N-アルキル化芳香族ポリアミドのらせん構造の発現が果たして普遍的なものなのか、らせんセンスの反転の可能性はあるのかを明らかにする上でも、このような理論的研究は重要となると考える。

## 3. 研究の方法

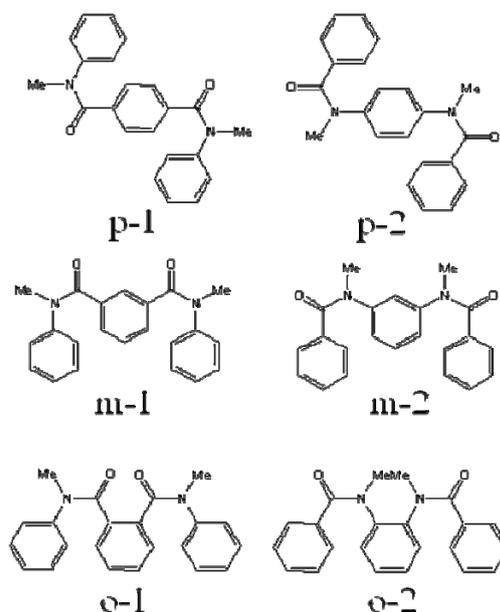
N-アルキル化芳香族がなぜシス体がトランス体より安定になるのか量子化学計算から明らかにする。

ベンゼン環のオルト、メタ、パラ位が N-アルキルアミド結合によって連結され、アミド結合の方向性が異なる全芳香族ジアミド化合物について、分子不斉を示す可能性を理論計算から明らかにする。

以上の結果から全芳香族ポリアミドへ研究を展開する。N-アルキルアミド結合の連結様式によって、全芳香族ポリアミドがどのようならせん構造を取り得るか量子化学計算により検討する。

## 4. 研究成果

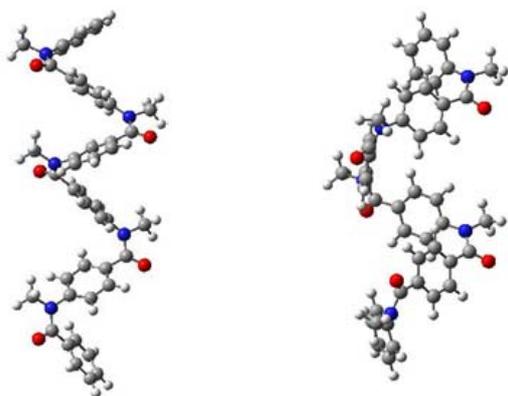
密度汎関数法計算によるメチル化による構造の不安定化エネルギーを求めたところ、トランス体では 9.1kcal/mol であるのに対し、シス体では 2.3kcal/mol であった。従ってシス体が安定になる主な原因は、N-アルキル化による構造不安定化がトランス体の方が大きくなるためである。



また、上図に示す N-アルキル化芳香族ジアミド、トリアミド化合物のすべてが、シス体の方がトランス体より安定であり、分子不斉を示す可能性が高いことが密度汎関数法計算

による安定構造のエネルギーおよび内部回転障壁から明らかとなった。

得られた上図の head-tail 型および p-1、p-2 の交互共重合体を元に高分子オリゴマーを構築し、構造最適化を行ったところ下図に示す2つの異なるらせん構造が、それぞれほぼ等エネルギーで存在する可能性が示された。左側は2モノマーユニットで1回転するらせん構造であり、右側は3モノマーユニットで1回転するらせん構造である。右のらせん構造は Yokozawa らによるオリゴマーの X-線回折構造と良く一致した。残る左のらせん構造はまだ報告されていない。Yokozawa らの報告は、パラ位がアミドで結合した head-tail タイプのポリアミドであるが、



head-tail タイプでなくても同様に2つのらせん構造が等エネルギーで存在する可能性があることが明らかとなった。

また、オルト、メタ、パラ位で結合したものをユニットにするとさらに多様ならせん構造を示す可能性があることが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等 (研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① X. Li, S. K. Lee, S. Kang, M. Tokita, S. Kawauchi and J. Watanabe, Effect of Alkylthio Tail on Phase Behaviors of Bent-shaped Molecules Based on Naphthalene Core, *Chem. Lett.*, 38, 2009, 424-425, 査読有
- ② K. Aikawa, Y. Takabayashi, S. Kawauchi, K. Mikami, Axial Chirality Control of Tropos BIPHEP-Rh Complexes by Chiral Dienes: Synergy Effect in Catalytic Asymmetric Hydrogenation, *Chem. Commun.*, 41, 2008, 5095-5097, 査読有
- ③ K. Wakabayashi, K. Aikawa, S. Kawauchi and K. Mikami, Catalyst Self-Adaptation in Conjugate Addition to Nitroalkenes and Nitroacrylates: Instant Chirality Control in Diphenylmethane-Based Phosphoramidite Ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 2008, 5012-5013, 査読有
- ④ M. Nagasaka-Hoshino, T. Isozaki, T. Suzuki, T. Ichimura and S. Kawauchi, Molecular structure of jet-cooled thioanisole studied by laser-induced fluorescence spectroscopy and ab initio calculations: Planar and/or perpendicular conformation?, *Chem. Phys. Lett.*, 457, 2008, 58-61, 査読有
- ⑤ 川内進、身近になった量子化学計算、繊維と工業、63、2007、750-751、査読有

[学会発表] (計4件)

- ① 川内進、量子化学で求める反応・ポテンシャル面、高分子計算科機学研究会、2009年3月10日、東京工業大学
- ② 高橋伸之介、手塚育志、川内進、開環重合の遷移状態、高分子計算科機学研究会・高分子ナノテクノロジー研究会合同討論会、2008年12月12日、東京工業大学
- ③ 金子将之、渡辺順次、川内進、ポリイミドの超分子分極率、高分子計算科機学研究会・高分子ナノテクノロジー研究会合同討論会、2008年12月12日、東京工業大学
- ④ 川内進、N-アルキル化全芳香族ポリアミドのらせん構造、第12回高分子計算機科学討論会、2007年8月9日、KKRホテルびわこ

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川内 進 (KAWAUCHI SUSUMU)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号：80204676

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

渡辺 順次 (WATANABE JUNJI)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：90111666

戸木田 雅利 (TOKITA MASATOSI)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号：30301170