HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Synthesis of π-Stacked, Helical Poly(1,10-phenanthroline-5,6-diyl)s [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	杨, 维曦
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12328号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61849
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Weixi_Yang_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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　楊　維曦

学 位 論 文 題 名

Synthesis of π-Stacked, Helical Poly(1,10-phenanthroline-5,6-diyl)s
（πスタック型らせん構造を有するポリ (1,10-フェナントロリン-5,6-ジイル）類の合成）

らせん状高分子は種々の物性・機能が期待される物質であり、ビニル高分子から主鎖にヘテロ原子を有するものまで種々の主鎖化学構造を有するらせんが合成されている。本研究は、o-フェニレン型高分子の一種であるポリ (1,10-フェナントレン-5,6-ジイル) および誘導体を合成し構造を調査して、さらにその性質について検討した成果を纏めたものである。ポリ (1,10-フェナントレン-5,6-ジイル) および誘導体は配位性の 1,10-フェナントレン残基がらせん状に配列した立体構造を有する。o-フェニレン型高分子はモノマー単位間の立体反発によりらせん構造をとることが予測されていたが、合成例は限られており、さらに、らせん状の立体構造を決定した例は本研究以外には一つしかなく (T. Aida, *etal*., Redox-responsive molecular helices with highly condensed π-clouds. *Nat.Chem*., 2011, 3 (1), 68-73)、配位性基がらせん状に配列した o-フェニレン型高分子は本研究により初めて合成されたものである。加えて、本研究では、らせんに偏りのある光学活性高分子の合成にも成功している。本研究で合成した高分子においては側鎖が極めて稠密にπスタックして鎖が形成されており、この構造に基づく特異な光物理特性が観測された。加えて、配位性基が集積したキラル構造を有することから、高分子配位子として特異な性質を示すことも期待される。
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。まず、キラル高分子の重要性と従来から知られる合成法を概観した。次に、本研究で合成した高分子の骨格であるポリ (*o*-フェニレン) 型高分子の従来の合成例についてまとめ、各研究により得られている知見について考察した。また、関連する高分子としてポリ (*m*-フェニレン) 型高分子のらせん形性研究についても概説した。さらに、本研究で合成した高分子の性質に関する研究に関連して、らせん構造を有する高分子を配位子として用いる触媒反応の例のうち重要なものを取り上げて解説した。
第二章では、ポリ (1,10-フェナントレン-5,6-ジイル)(poly(Phen)) およびポリ (2,9-ジ-n-ブチル-1,10-フェナントレン-5,6-ジイル)(poly(DBPhen)) の合成と構造について述べた。Poly(Phen) および poly(DBPhen) は、それぞれ、5,6-ジブロモ-1,10-フェナントレンおよび 5,6-ジブロモ-2,9-ジ-n-ブチル-1,10-フェナントレンの Ni(II) を用いた Yamamoto カップリング重合により合成した。2,9-ジブロモ-1,10-フェナントレンの Yamamoto カップリング重合による合成は既に報告されているが、5,6-ジブロモ-1,10-フェナントレンおよびその誘導体の合成は従来報告されていなかった。モノマーである 5,6-ジブロモ-1,10-フェナントレンおよび 5,6-ジブロモ-3,8-ジ-n-ブチル-1,10-フェナントレンは対応するフェナントロリン化合物の臭素単体による臭素化により得た。1,10-フェナントレンの発煙硫酸中での臭素化の選択性は高くはなく、効率よく 5,6-ジブロモ体を得るためには温度と臭素単体濃度の最適化が重要であることが明らかとなった。加えて、同様の条件での発煙硫酸中での 2,9-ジ-n-ブチル-1,10-フェナントレンの臭素化ではモノブロモ体のみが得られ、2,9-ジ-n-ブチル-1,10-フェナントレンのジブロモ化には水を媒体として用いることが必要であることが判明した。重合により得られた高分子の化学構造を正確に同定するため、まず、モデル 2 量体を合成し ^{13}C NMR スペクトルの信号帰属を 2 次元スペクトル法により決定し、この情報に基づいて高分子の ^{13}C NMR スペクトルを解釈した。さらに、UV 吸収スペクトルにおいては著しい淡色効果が確認され、加えて ^{1}H NMR においてはスピン-スピン緩和の促進による信号の幅広化が観測された。これらの結果より高分子がフェナントロリン残基がスタックした固い構造を有することが明らかになった。これらの情報および分子ダイナミクスシミュレーションの結果より、らせん構造が最も妥当な構造であると結論付けた。このらせん構造は、高分子粉末の広角 X 線回折において芳香環のらせん状のスタッキングを示す 4 Å程度の距離情報が得られたことからも支持された。さらに、光学活性な 2,2’-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1,1’-ビナフチル（BINAP) と $NiCl_2$ との錯体を用いた重合では強い円偏光二色性 (CD) 吸収を示す高分子が得られた。Poly(Phen) および poly(DBPhen) のいずれも不斉中心を有しないため、観測された

CD スペクトルは一方向に偏ったらせん構造に帰依することができ、この観点からもらせん構造が証明された。らせん構造は m-フェニレン型高分子について報告されている多重らせんではなく、一本鎖が一つのらせんを形成するものであり、また、らせんは熱的には比較的安定で反転することはないことも明らかになった。
第三章は、第二章で合成と構造について詳しく述べた poly(Phen) および poly(DBPhen) の性質についての検討結果を述べたものである。まず、ラセミの poly(Phen) および poly(DBPhen) を配位子として用い $PdCl_2$ を触媒活性金属種として用いてビフェニル誘導体を合成する Suzuki-Miyaura クロスカップリング反応を検討した。poly(Phen) を配位子とした反応では低分子フェナントロリンを配位子に用いた時よりも高い反応活性が観測され、触媒サイトの集積化が触媒活性を制御できる可能性が示された。さらに、光学活性な poly(Phen) および poly(DBPhen) を用いた不斉 Suzuki-Miyaura クロスカップリング反応についても検討した。
第四章は本学位論文のまとめであり、各章で得られた結論を総合的にまとめ、フェナントロリンが π 電子集積したらせん状高分子の可能性と限界について考察したものである。