



Title	Studies on Synthesis, Structure, and Properties of Optically Active Poly(benzene-1,4-diyl) Derivatives [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	王, 慶宇
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15392号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89822
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	WANG_QINGYU_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 王 慶宇 (オウ ケイウ)

学位論文題名

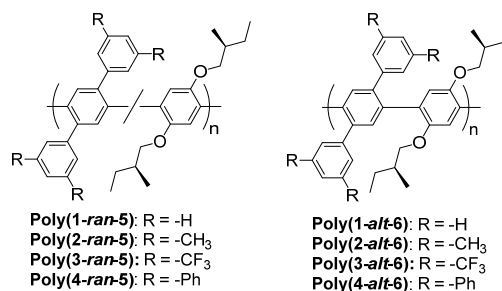
Studies on Synthesis, Structure, and Properties of Optically Active Poly(benzene-1,4-diyl) Derivatives
(光学活性ポリ(ベンゼン-1,4-ジイル)誘導体の合成、構造および物性に関する研究)

一方向巻きの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を示すものがあり、高分子材料として重要である。らせん高分子合成の代表的な例としてかさ高いビニルモノマーの不斉重合が知られ、側鎖のかさ高い置換基間の立体反発により高分子鎖のらせん構造が安定化される。らせん構造は共役型高分子についても知られポリアセチレン類に対し側鎖間相互作用によるらせん安定化の例がある。これに対して、代表的な共役型高分子の一つであるポリベンゼン類（ポリフェニレン類）については高い側鎖基によりらせんを安定化した例がなかった。ポリベンゼン類には発光機能や光触媒機能が期待されるため、らせん構造構築の系統的な研究は優れた材料の開発に繋がる可能性がある。本研究では、ポリ(ベンゼン-1,4-ジイル)骨格に単結合を介して異なるかさ高さを有する様々な側鎖基を導入した誘導体、および、ポリ(ベンゼン-1,4-ジイル)骨格に縮合環としてベンゼン環を導入したポリ(ナフタレン-1,4-ジイル)を合成し、これら高分子のらせん構造形成について検討した。

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種々のらせん状高分子の合成法を概観した。加えて、ポリベンゼン類の研究の背景について考察し、本研究で検討したポリベンゼン類の特徴についてまとめた。

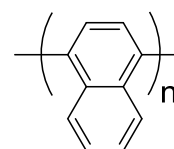
第二章では、種々の 1,4-ジブロモベンゼン誘導体をモノマーとする Yamamoto カップリングによる共重合によりランダム共重合 4 種を、1,4-ジブロモベンゼン誘導体および 1,4-ベンゼンジボロン酸との Suzuki-Miyaura クロスカップリングによる共重合により交互共重合体 4 種を調製した（スキーム 1）。いずれの場合にも、高分子はキラル源ユニットとして 2,5-(ビス((S)-2-メチルブトキシ)ベンゼン-1,4-ジイル)単位を含む。これら高分子の溶液中での円偏光二色性(CD)スペクトルには比較的強度の低い信号のみがみられ、かつ、強度が高分子の化学構



Scheme 1. ポリ(ベンゼン-1,4-ジイル)類の構造

造に強く依存する傾向は見られず、側鎖基としてのフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、および、3,5-ジフェニルフェニル基のかさ高さは溶液中でらせんを安定化させるには不十分であることが示唆された。他方、ガラス基板上にキャストした薄膜試料に関しては、側鎖にフェニル基を有する高分子は溶液中と似通った CD スペクトルを示したのに対し、側鎖に 3,5-ジメチルフェニル基、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、および、3,5-ジフェニルフェニル基を有するものは溶液中より遥かに高い強度の CD 信号を示した。これらの結果から、3,5-二置換フェニル基は固体中でらせん構造を安定化させる上では十分なかさ高さを有するものと考えられる。交互共重合体について、12 量体モデルを用いた分子動力学計算より、種々の可能なコンホメーションの中で左巻きらせん構造がもっと安定であることが示唆されたが、コンホメーション間のエネルギー障壁は低く溶液中ではコンホメーション間の遷移が容易であり、固体中で左巻きらせんが安定化されるものと考えられる。また、6 量体モデルを用いた場合にはコンホメーション間のエネルギー差は 12 量体モデルに加えて小さく、鎖の伸長がらせんを安定化する要因の一つであることも見出された。さらに、固体中でらせん構造を誘起した高分子にはスチルベンオキシド、トレガー塩基、フラバノンに対して不斉識別能を示すものがあり、また、高効率な円偏光発光を示すものがあることを明らかにした。以上、これまで詳しい研究例の少なかったポリ(ベンゼン-1,4-ジイル)誘導体のらせん構造構築およびらせん状ポリマーの機能を明らかにした。

第三章では、かさ高いポリ(ベンゼン-1,4-ジイル)誘導体の一つとしてのポリ(ナフタレン-1,4-ジイル)のらせん構造形成および非らせん型キラルコンホメーション形成について述べた。1,4-ジブromonaftalenの不斉配位子を用いた Kumada-Tamao カップリング重合および 1,4-ジブromonaftalenとナフタレン 1,4-ジボロン酸エステルとの Suzuki-Miyaura クロスカップリング共重合に一方向巻きのらせん構造を有するポリ(ナフタ



Scheme 2. ポリ(ナフタレン-1,4-ジイル)の構造

レン-1,4-ジイル)が得られた。このポリマーのらせんは溶液中では会合により安定化する性質を有し、会合を促進するヘキサン-ジクロロメタン混合溶媒中ではらせんは長時間安定であったが、会合体が発生しないテトラヒドロフラン中 60℃ではラセミ化した。加えて、1,4-ジブromonaftalenの不斉配位子を用いない Yamamoto カップリング重合により得られたラセミの高分子を、薄膜状態で円偏光照射により光学活性化することに成功した。但し、円偏光によりキラル誘起した高分子の CD スペクトルのパターンは上記の不斉重合で合成した高分子のものとは明確に異なっており、加えて、CD スペクトルは薄膜を溶液とすると直ちに消失することから、円偏光で調整した光学活性ポリ(ナフタレン-1,4-ジイル)試料は非らせん型のキラルコンホメーションを有するものと考えられる。以上、ポリ(ナフタレン-1,4-ジイル)は溶液中で安定ならせんを形成し、さらに、この高分子にはらせん型、非らせん型の 2 つの異なるキラルコンホメーションが可能であることを明らかにした。

第四章では、研究全体を通して得られた総合的な結論を述べた。