



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_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 王 慶宇

審査担当者	主査	教授	鈴木 孝紀
	副査	教授	中野 環
	副査	教授	佐藤 敏文
	副査	教授	長谷川 淳也

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。

本学位論文の概要および主要な成果は以下に要約される。

筆者は、まず、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として、種々の 1,4-ジブプ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-ジブプ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。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より安定であることが示唆された。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、加えて、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。これらの検討を通じて、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。

続いて、筆者は、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検討した。1,4-ジブプロモナフタレン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-ジブプロモナフタレンとナフタレン 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巻きのらせん構造を有するポリ (ナフタレン-1,4-ジイル) が得られた。加えて、1,4-ジブプロモナフタレン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。

円偏光によりキラル誘起した高分子は非らせん型のキラルコンホメーションである biased dihedral conformation（偏向二面角構造）を有するものと考えられる。

以上、本研究は、光学活性ポリ（ベンゼン-1,4-ジイル）類のらせん構造形成に及ぼす側鎖基の構造の影響を系統的に検討し、さらに、ポリ（ナフタレン-1,4-ジイル）のらせん構造および非らせん型不斉構造を触媒的不斉重合法および円偏光法の二法により作り分けることに成功したものであり、これらの成果は高分子化学、立体化学の発展に大きく寄与するだけでなく、関連分野の今後の発展に貢献するところが大きいと考えられる。よって、博士（理学）の学位を授与するに値するものと認める。