

## 別紙 4

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 Synthesis of Helical Architectures Toward Controlling Molecular Orientation and Topochemical Transformation

(分子配向制御とトポケミカル変換を指向したらせん構造体の合成)

氏 名 戸谷 充寿

## 論 文 内 容 の 要 旨

らせん構造は、高分子をはじめとする巨大分子特有の高次構造であり、その特異なコンフォメーションがもたらすキラリティを有する。らせん分子の歴史は古く、天然高分子におけるらせん構造の発見を皮切りに数々の人工らせん高分子の開発が達成されてきた。現在では、らせん構造独自の機能や材料応用に焦点を当て、不斉触媒反応への応用や生物化学など幅広い分野への応用を志向する研究が活発になっている。らせん構造体の合成や応用がなされる一方で、らせん構造特有の精密な分子配向制御に着目しマイクロスケールで応用した例は数少ない。

申請者は、らせん構造体をマイクロなスケールで捉えることで新たな応用展開の道を探った。そこで着目したものが、らせん高分子から一段階で共有結合性有機ナノチューブを合成する Helix-to-Tube 法である。本手法は、らせん高分子の精密な分子配向制御によって、共有結合形成に可換な部位を適切に配列してトポケミカル反応を引き起こすことでらせん軸方向に新たに共有結合を形成し、構造的に強固な有機ナノチューブを合成する手法である。しかしながら、本手法によって合成された共有結合性有機ナノチューブは一例のみであり、本手法の汎用性の証明や合成するナノチューブの機能を指向した開発は達成されていない。これは、トポケミカル反応部位を組み込んだらせん構造体の合成自体がなされていないことに起因する。本構想を指向した多様ならせん構造体の合成が達成できれば、有機ナノチューブの自由自在な精密合成法への発展や、未だ合成法や機能発現が発展途上である有機ナノチューブの合成化学を深化させることにつながる。そこで申請者は、Helix-to-Tube 法を指向した新規らせん構造体の開発に取り組んだ。本論文は五章構成である。

第一から三章では、ジアセチレンのトポケミカル反応が利用可能なポリ(アリーレンジエチレン)(poly-ArDE)について論じている。

第一章では、らせん構造体およびナノチューブの空孔径増大を目指したポリ(ナフチレンジエチレン)(poly-NaphDE)の合成と特性評価、トポケミカル反応の適用について論じている。筒状構造体の特徴として分子認識や包摂が可能な内部空孔が挙げられるが、その直径について焦点を当てた合成研究はほとんどない。そこで申請者は、poly-ArDE のアリール基にナフタレンを適用することで空孔径の増大を図り、期待通りの空孔径の大ききらせん高分子の開発に成功した。

また、従来までらせん構造構築に重要であると考えられていた側鎖の水素結合部位非存在化でもらせん構造を形成できることを見出した。

第二章では、ピリジンを組み込んだ poly-ArDE、ポリ(ピリジレンジエチニレン)(poly-PyDE)の合成および性質について論じている。ピリジンは窒素原子に由来して金属や分子、溶媒などに対して高い感受性を示す。したがって、ピリジンの導入によってらせん構造の構築において特異な性質や機能を発言することが期待できる。そこで申請者は poly-PyDE を実際に合成し、様々な溶媒環境下でのらせん形成挙動を調査した。その結果、溶媒の種類や混合比、 $pK_a$  に応じた高次構造の変化を詳細に明らかにした。さらに、トポケミカル反応を精力的に探索した結果、固体状態での反応進行が確認され、目的とする共有結合で架橋された有機ナノチューブの生成が確認された。

第三章では、らせん構造による特異な光学特性を見越した、ピレンを含むポリ(ピリジレンジエチニレン)(poly-PyrDE)の開発と性質解明について論じている。ピレンは、スタッキングしたエキシマー二量体を形成した時に特徴的なエキシマー蛍光を示すことが知られている。Poly-ArDE にピレンを導入した場合には、らせん構造形成時にピレンが空間的に固定化され擬似的なエキシマー状態が構成されると考えられる。実際に、poly-PyrDE を合成し、モノマーとらせん状フォルダマーの光学的性質を比較した結果、らせん構造に由来する特徴的な光学的現象を明らかにした。

第四および第五章では、アントラセンの [4+4] 環化付加反応を基軸とした新奇 Helix-to-Tube 法の開発を指向した拡大ヘリセンの合成法と性質について論じている。Helix-to-Tube 法の鍵となるトポケミカル反応に可逆なアントラセンの [4+4] 環化付加反応を採用することができれば可逆的な Helix-to-Tube が実現可能である。

第四章では、[2,1]ヘリセンの合成法の開発と性質解明について論じている。[2,1]ヘリセンポリマーは、多数のアントラセンユニットが縮環しており、前述の新奇 Helix-to-Tube 法が適用できると考えられる。しかしながら、本化合物群の合成例は少なく、ポリマー開発に向けた合成手法の確立が必要であった。申請者は、Wittig 反応と山本カップリングを用いた伸長/閉環戦略によって拡張ヘリセン合成を達成した。合成した 17 のベンゼンが縮環した拡大ヘリセンにおいて、特異なパッキング構造を明らかにした。さらに、類似の拡張ナノヘリセンにおいて世界で初めて光学分割に成功し、そのエネルギーと異性化プロセスについても明らかにした。

第 5 章では、構想した新奇 Helix-to-Tube 法の実現に向けて拡張ヘリセンの反応性と開発した合成戦略によるポリマー合成について論じている。ベンザインの付加反応および光誘起 [4+4] 付加環化反応についても検討を行ったところ、化合物の変化が確認された。拡大ヘリセンポリマーの合成では、副反応や一部の反応進行欠損を伴いながらもポリマーの生成が確認された。本合成戦略のもと、よりポリマー合成に適した反応条件を見出す必要があることが明らかになった。

以上、申請者は有機ナノチューブの自由自在な精密合成法の確立を目指して、Helix-to-Tube 法を指向した新規らせん構造体の開発を行った。一連の開発と手法利用は、構造脆弱性を克服した様々な有機ナノチューブの実現と、次世代材料の開発を可能にする。したがって、共有結合性ナノチューブライブラリの構築を通して、合成化学のみならず物理化学や理論化学、材料科学・産業分野における多大な貢献が期待できる。