

別紙 1-1

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 戸谷 充寿

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)

論文審査担当者

主 査 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所 教授 博士(工学) 伊丹 健一郎

委 員 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所 教授 博士(工学) 山口 茂弘

委 員 名古屋大学物質科学国際研究センター 教授 博士(工学) 齋藤 進

論文審査の結果の要旨

別紙 1 - 2

本申請者は後期構造変換可能ならせん構造体を研究対象として、学位論文をまとめた。らせん構造における配列制御に着目し、構造変換可能ならせん構造体を設計し合成を行い、性質解明ならびに構造変換の検討を通して、高分子化学における新たな研究領域への展開へ繋げた。本学位論文は五章で構成されている。

第一章から第三章では、ジアセチレンのトポケミカル反応が利用可能なポリ(アリーレンジエチニレン) (poly-ArDEs) 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(ナフチレンジエチニレン)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ならせん高分子の開発に成功した。第二章では、ピリジンとジアセチレン部位を組み込んだポリ(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。ピリジンの導入はピリジンの多様な性質に伴ってらせん構造体に特異な性質や機能を発現することが期待される。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、pKa に応じた高次らせん構造の変化を詳細に明らかにした。さらに、所望のトポケミカル反応が固体状態で進行し、共有結合で架橋された有機ナノチューブの形成を示唆する結果が分光学的に確認された。第三章では、らせん構造による特異な光学特性の付与を見据えた、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。poly-ArDE 骨格にピレンを導入した場合、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ことが考えられる。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吸収・発光特性を明らかにした。

第四章および第五章では、構造変換反応にアントラセンの[4+4]環化付加反応を採用した可逆 Helix-to-Tube 法の開発を着想し、本構想を実現しうる拡大ヘリセン構造体の開発および性質解明について論じている。第四章では、新規拡大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。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大ヘリセン合成を達成した。合成した 17 個のベンゼンが縮環した拡大ヘリセンについて、光物性、結晶充填構造、芳香族性、らせんピッチ間 π - π 相互作用、有機電界効果トランジスタの性能について網羅的な性質評価をおこなった。さらに、関連する拡張カルボヘリセンではこれまで達成されなかった光学分割も初めて達成し、光学特性も明らかにした。第五章では、構想した新奇 Helix-to-Tube 法の実現に向けて拡大ヘリセンの架橋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。ベンザインとの Diels-Alder 反応および光誘起[4+4]付加環化反応を通して、化合物の反応性を明らかにした。また、第四章で確立した伸長/閉環戦略を用いた拡大ポリヘリセンの生成も一部確認した。

このように本申請者は、構造変換可能ならせん構造体の開発研究を行い、合成化学のみならず物理化学や理論化学、材料科学・産業分野において大きく貢献する成果を残した。

以上の理由により、申請者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。