

# 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

## 博士論文の要約

らせん構造は、高分子をはじめとする巨大分子によくみられる高次構造であり、その特異なコンフォメーションを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。一方で、らせん構造特有の精密な分子内配座や分子間配向制御に着目し、さらなる構造変換や応用を志向した研究は数少ない。

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構造変換や応用展開の道を探った。そこで、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 法に着目した。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合成化学の深化につながる。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) (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ならせん高分子の開発に成功した。さらに、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下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体に特異な性質や機能を発現することができると期待できる。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。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 骨格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吸収・発光特性を明らかにした。

一連の Poly-ArDEs を基軸とした Helix-to-Tube 法の研究の中で、申請者はトポケミカル反応にアントラセンの[4+4]環化付加反応を基軸とした可逆 Helix-to-Tube 法の開発を着想した。本構想の実現のためには、アントラセンユニットを適切な積層位置に配置した構造体を構築する必要がある。

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。ポリ[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、まずは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 $\pi$ - $\pi$ 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、円二色性スペクトルにおける光学活性[2,1]ヘリセンの高いgCD値も明らかにした。

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。架橋反応性の検討では、ベンザインとの Diels-Alder 反応および光誘起[4+4]付加環化反応をおこない、化合物の変化を確認した。拡大ポリヘリセンの合成では、第四章で確立した伸長/閉環戦略を用いた。ポリマーの生成が確認された一方で、副反応や一部の反応進行欠損が起きていることが示された。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、申請者はらせん構造のさらなる構造変換 (Helix-to-Tube 法) や応用を目指して、新規らせん構造体の開発を行った。得られた一連のらせん化合物の構造的特徴や物性は、らせん化合物やらせん高分子の研究にとって、新規の知見を与えるものであり、また明らかになった Helix-to-Tube 法の適用可能性は、堅牢性、導電性、ホストゲスト能、刺激応答能など様々な機能をもった有機ナノチューブの実現と、次世代材料の開発を可能に示した。したがって、本博士論文は、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ことが期待される。