

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 SHI Zhichun  
 学位 博士 (工学)  
 学位記番号 新大院博 (工) 第 434 号  
 学位授与の日付 平成 27 年 9 月 24 日  
 学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当  
 博士論文名 Helix-sense-selective polymerization of 3,5-bis(hydroxymethyl)phenylacetylenes bearing functional aryl groups and chiroptical properties of side groups related to their backbone conformation  
 (3,5-ビス(ヒドロキシメチル)フェニルアセチレンのらせん選択重合と主鎖コンフォメーションに誘導された側鎖の不斉光学的性質)

論文審査委員 主査 教授・金子 隆司  
 副査 教授・青木 俊樹  
 副査 教授・八木 政行  
 副査 教授・山内 健  
 副査 助教・寺口 昌宏

博士論文の要旨

近年、片巻きのらせん構造に基づく、電子的、分子認識的、不斉光学的新しい機能発現が期待されているため、光学活性な人工らせん高分子の合成が注目されている。主鎖のらせんコンフォメーションのみに不斉要素を有する高分子は、モノマーに不斉な因子を要求しないため、光学活性な機能性ポリマーに関して、分子設計の自由度、機能メカニズムの解析、経済的観点などから利点が多い。申請者の所属する研究室では、光学活性なアミン存在下、ロジウム錯体触媒を用いて重合させることでアキラルな 3,5-ビス(ヒドロキシメチル)-4-ドデシルオキシフェニルアセチレン(DHPA)のらせん選択重合を開発してきている。それら誘導体のらせん構造は分子内水素結合により安定に固定されるが、4位に発色団など側鎖の機能性部位が柔軟なリンカーで結合されたポリマーでは、それらの結合部位に必ずしも不斉構造を誘導できていなかった。本研究では、側鎖の機能性部位にらせん不斉構造を誘導することを目的として、剛直かつ共役置換された種々のアリール基を有する 3,5-ビス(ヒドロキシメチル)フェニルアセチレン(HPA)を合成し、それらのらせん選択重合性、らせん構造の安定性およびらせん構造に相関する電子的性質について次の諸点を明らかにしている。

剛直かつ共役置換されたフェニル基を有する 3,5-ビス(ヒドロキシメチル)フェニルアセチレンモノマー(DPHPA)を合成し、らせん選択重合性と得られたポリマーの片巻らせん構造の安定性および構造的特徴について明らかにしている。共役置換基のないポリ HPA に比べて、コットン効果が長波長シフトしていることから、このシグナルが側鎖の共役系も含めた電子遷移によるコットン効果であることを明らかにしている。

剛直かつ共役置換されたビフェニル基を有する 3,5-ビス(ヒドロキシメチル)フェニルアセチレンモノマー(DBHPA)を合成し、らせん選択重合性と得られたポリマーのらせん安定性について明らかにしている。また、水素結合で安定化された片巻らせん構造からコンフォメーションを変化させることで側鎖発色団の蛍光波長を制御できることを明らかにしている。

剛直かつ共役置換されたフェニレンエチニレンオリゴマーを有する 3,5-ビス(ヒドロキシメチル)フェニルアセチレンモノマー(DTHPA および DPETHPA)を合成・重合し、得られたポリマーの側鎖構造とらせん構造の安定性について、ポリ HPA 類では、分子内水素結合によりらせん構造が安定化されるが、剛直で直線的な  $\pi$  共役側鎖長と共にらせん構造の安定性が低下することを明らかにしている。

エチニルフェニルヒドロガルビノキシルを共役置換した 3,5-ビス(ヒドロキシメチル)フェニルアセチレンモノマー(*m*-HGHPA および *p*-HGHPA)を合成・重合し、*m*-HGHPA のみらせん選択重合により安定な片巻らせん構造を与えることを明らかにしている。剛直な構造でガルビノキシル発色団が結合されているため、ガルビノキシル発色団に対応する 430nm 付近の吸収においてもコットン効果が観測され、側鎖部位まで片巻らせん構造が誘導されていることが明らかとなっている。

剛直かつ共役置換されたフェニルエチニル基を有する 3,5-ビス(ヒドロキシメチル)フェニルアセチレンモノマー(PEHPA)を合成し、光学活性触媒系で重合することで片巻らせん構造を有するポリマーを合成すると共に、DPHPA、DBHPA、DTHPA の片巻らせんポリマーも含め、光環化芳香族化分解の性能と側鎖構造との相関について明らかにしている。

#### 審査結果の要旨

本論文は、剛直な共役アリアル構造を結合した 3,5-ビス(ヒドロキシメチル)フェニルアセチレンモノマーにおいて、らせん選択重合により安定な片巻らせん主鎖構造を達成するためには、分子内水素結合と共に、適度な側鎖間の分子間力が得られるような側鎖のパッキング構造が必要であることを明らかにしており、今後展開が期待される種々の機能性側鎖を導入したポリマーの設計において、重要な指針を与えていると評価できる。また、剛直な結合構造により、らせん主鎖不斉構造に誘導される側鎖の不斉光学的性質を発現することも明らかにしており、これらの知見はらせん不斉構造に依存した新しい電子機能を有する高分子の創製に繋がる価値ある内容を含んでいる。

よって、本論文は博士（工学）の博士論文として十分であると認定した。