

論文内容の要旨

博士論文題目: **Emerging circularly polarized luminescence and circular dichroism from achiral oligo- and polyfluorenes endowed with helicity and chirality of soluble cellulose derivatives**

(可溶性セルロース誘導体によって付与されたアキラルなオリゴ/ポリフルオレンの円偏光発光と円二色性の発生)

氏名 郭 思博 (Guo Sibō)

(論文内容の要旨)

Understanding non-covalent chiral and/or helical interactions existing between polymers and between molecules and polymers is crucial in building-up the helical molecules, supramolecules, polymers, and others. Several attractive intermolecular interactions, involving C=O/H-N, Y-H/ π (Y=O,N), cation/ π , C-H/Z (Z=F,O,N, H-C π/π , C-F/Si, Coulombic and charge-transfer interactions, and London dispersion forces solely and cooperatively facilitate a spontaneous organization of these chiral/helical architectures. Detecting these invisible interactions experimentally and theoretically is challenging to rationally design elaborate chirality-origin functions, involving high-throughput molecular chirality recognition and resolution, efficient asymmetric catalytic reactions, and emerging and boosting chiroptical signals from achiral/non-helical building blocks. However, chirality and/or helicity transfer mechanisms via the inter-/intramolecular interactions in the ground and photoexcited states remain a puzzle.

Aiming at clarifying the chirality and/or helicity transfer mechanisms, the author designed a hybridized polymer film that consists of poly(9,9-di-*n*-alkylfluorene)s (**PF6** and **PF8**, Scheme 1) and di-*n*-alkylfluorene oligomers (not shown) as achiral guests, and three soluble cellulose derivatives (**CTA**, **CABu**, **CPTC**, Schemes 1 and 2) as chirality/helicity inducible hosts. Here the author demonstrated two kinds of chirality transfer and inversion systems endowed with (i) main chain helicity and/or D-glucose chirality of **CAT/CABu** and (ii) helicity swapping induced by **CPTC** with solvent-induced on-off switching hydrogen bonds of carbamoyl group.

System 1: **CTA** and **CABu**, though the common framework of β (\square \rightarrow 4) linked D-glucose residue, were known to prefer right- and left-handed helicity, respectively. Actually, the preferential helicity with the opposite screw sense, regardless of the common D-framework, made 9,9-dialkylfluorene derivatives possible to reveal circularly polarized luminescence (CPL) and circular dichroism (CD) signals with the opposite signs. Solid-state ^1H - ^{13}C -HETCOR NMR spectral analysis indicated the existence of multiple pintermolecular C-H/O=C-O interactions between *n*-octyl chains of **PF8** and plural ester oxygen atoms of

CTA framework. The CH/O interaction nearby the chiral carbons of D-glucose was responsible for the production of optically active **PF8**. This idea was consistent with the prediction by MD/MM calculations using a **PF8-CTA** (12-12 units) hybrid model. **PF6** revealed the same manners of **PF8**.

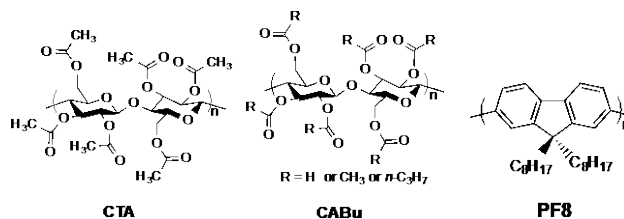


Chart 1.

System 2: The author also discovered a helix inversion of **PF6** (and the fluorene oligomers) endowed with main-chain helicity and/or D-glucose local chirality of **CTPC** (Scheme 2). This effect was proven by CD and CPL spectra of **PF6** embedded in the hybridized film. Although **CTPC** adopts left-hand helical conformations in the solid state, the helix preference of **PF6** was tailored by the choice of less-polar THF ($\epsilon \approx 7.5$) and polar CH_2Cl_2 ($\epsilon \approx 9.1$) solvents of **CTPC**. The solvent polarity may be crucial to switch on-off ability of hydrogen bonding N-H/O=C-O due to carbamoyl groups of **CTPC**. This idea was proven by IR and WAXD analyses.

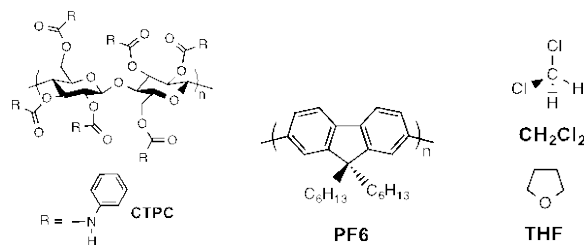


Chart 2.

Finally, the author discussed the emerging mechanisms of CD/CPL signals when achiral **PF8/PF6** were embedded to helical/chiral **CTA**, **CABu**, and **CTPC** using MD/MM calculations, solid-state ^1H - ^{13}C -HETCOR NMR, and IR spectral analyses and WAXD data. The origin of chirality/helicity inversion was ascribed to a conflict between D-glucose chirality and main-chain helicity. Understanding cellulose-induced chiroptical generation and swapping systems enabled to more freely design the desired ambidextrous helical polymers from achiral ones by the proper choices of side groups and solvents without any catalyst in one minute at room temperature.

氏名	郭 思博
----	------

(論文審査結果の要旨)

近年、光学活性(高)分子や不斉置換基、不斉配位子により不斉誘導された円偏光信号(円二色性(CD)/円偏光発光(CPL)/旋光分散(ORD))活性な分子、オリゴマー、高分子の研究が非常に活発化している。郭氏は本研究において、有機溶媒に可溶な3種類の半合成天然高分子(左らせん三酢酸セルロース(CTA)、右らせん酢酸酪酸セルロース(CABu)、左らせんフェニルイソシアネートセルロース(CTPC))を非荷電の不斉ホスト源(グルコースの中心キラリティー、らせんキラリティー(ヘリシティ))として選択し、青色発光性の π 共役9,9-ジ-*n*-アルキルフルオレンオリゴマーと高分子量体((PF)*n* と略)を非荷電のアキラルゲストとする混合薄膜を作製し、セルロースと(PF)*n*間に働く非共有相互作用を通じて不斉誘起できることをCD分光法(基底状態)、CPL分光法(励起状態)で評価し、その振舞いをフルオレン鎖長依存性、混合溶媒依存性、固体二次元H-C HETCOR NMR、IR、WAXD実験と計算化学(MM/MD/DFT/TD-DFT)によるシミュレーションから明らかにした。具体的には、

(1) CTA/CABuによる(PF)*n*の基底状態/励起状態への不斉転写

(a) $n > 47$ の場合、セルロースのらせん性を反映して、CD/CPLともに符号が逆である、(b) $n < 10$ の場合、グルコースキラリティーを反映して、基底状態は共通的に(正)-CD信号を、励起状態は逆のCPL信号を与える、(c) CTAの場合 $n > 3$ では、基底状態と励起状態はともに(正)-CDと(正)-CPL信号を、CABuの場合 $n < 10$ は基底状態と励起状態は逆の(正)-CDと(正)-CPL信号を与えた。不斉誘起の要因として、CTAの中心不斉近傍のC=Oとフルオレンのアルキレン側鎖の間の分子間CH/O=C相互作用に基づくことをMM/MD計算実験から予測し、固体二次元H-C NMR分光法によるC-¹H/O=¹³C交差信号の実測から証明した。高分子-高分子間には非共有相互作用が存在することを証明した最初の固体2次元NMR実験である。

(2) CTPC による (PF) n の基底状態/励起状態への不斉転写

n -ヘキシル基を共通側鎖とする 4 つの(PF) n ($n = 3, 5, 7, 47$)を用いて CTPC による不斉転写特性を検討した結果、使用溶媒を THF と塩化メチレンを比較したところ、THF 溶媒から作製した薄膜からの基底状態(CD 符号) と励起状態 (CPL 符号)は、塩化メチレン溶媒から作製した薄膜からのそれらと逆であることを見いだした。 n 値には依存しなかった。CTPC のウレタン結合由来の水素結合が繋がる ON(THF)状態と切断状態 OFF(塩化メチレン)になることにより、CTPC のらせん性による不斉誘起方向とグルコースの中心キラリティーによる不斉誘起方向が逆であることに起因すると考えた。さらに 3 種類の溶媒を用いた(PF) n の誘起不斉性とその符号に調べ、高分子-高分子間や高分子-溶媒間の凝集エネルギーの予測と評価に多用される Hildebrand solubility parameter (HSP)や Hansen solubility parameter、溶媒の誘電率 (ϵ) により考察した。その結果、誘起 CD 特性 (強度と符号) と HSP の間に強い相関が認められた。CTPC ウレタン結合由来の水素結合力 (DSC 測定による ΔH 値と相転移温度) と HSP の間に相関が認められた。CTPC と HSP 値が近い溶媒では水素結合力が大きく低下してらせん構造の形成力が弱まり、グルコースの中心キラリティーが主たる不斉誘起源となり、一方、CTPC と HSP 値が大きく異なる溶媒では CTPC 由来の水素結合力が発達してらせん構造を形成し、ヘリシティーが主たる不斉誘起源になるというシナリオを提示した。

よって本研究は、非荷電光学活性セルロース誘導体のヘリシティー/グルコースキラリティーが非共有分子間相互作用により、非荷電 π 共役非らせんオリゴフルオレン/ポリフルオレンに不斉力が転写され、オリゴフルオレン/ポリフルオレンの基底状態および励起状態において不斉構造が誘起されること、顕著なフルオレン鎖長依存性や溶媒依存性をもつこと、CTA の場合は C-H/O=C 相互作用によること、セルロース誘導体の不斉誘起力に与える HSP の重要性を明らかにした。これらの知見は、不斉科学、高分子科学、超分子科学など広範囲の学術領域への波及効果が期待される。よって審査員一同は本研究が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認め、審査結果を合格と判定した。