



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Synthesis, Structure, and Properties of π -Stacked Poly(dibenzofulvene) [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Nageh Anwar Mohamed, Hassan
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13362号
Issue Date	2018-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/71828
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Hassan_Nageh_abstract.pdf, 論文内容の要旨



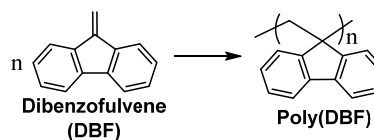
学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 Hassan Nageh (ナゲ ハッサン)

学位論文題名

Studies on Synthesis, Structure, and Properties of π -Stacked Poly(dibenzofulvene)
(π -スタック型ポリ(ジベンゾフルベン)の合成、構造および性質に関する研究)

高分子鎖の立体配置・配座は高分子材料の物性機能に強く影響するため、その制御は重要な課題である。制御された高分子鎖の立体配座の一つが π -スタック型構造であり、この構造はポリジベンゾフルベン(poly(DBF))に対して初めて構築された。poly(DBF)は DBF モノマーのビニル重合によって得られ（スキーム 1）、高い電荷移動度、特異な発光特性、キラリティー等興味深い特性を示す物質であり、その合成と構造に関する研究は重要である。本研究では、この高分子に関して、新しいモノマー合成の方法と重合法を開発した。

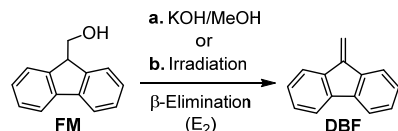


Scheme 1. DBF の重合

本論文は四章から構成される。

第一章は総合的な序論であり、本研究の背景と目的について述べたものである。まず、 π -スタック型構造を有する高分子の特徴を概観した。各研究により得られている知見について考察し、次に、本研究で検討した poly(DBF)の従来の合成と構造と物性の特徴についてまとめた。

第二章では、poly(DBF)の原料であるジベンゾフルベン(DBF)の新規合成法の開発について述べた。DBF は、従来、9-フルオレニルメタノール(FM)の塩基存在下での β 脱離反応により合成されていた（スキーム 2a）。この方法では、条件によっては生成した DBF が塩基を開始剤として重合してしまうことがあり、より効率の高い合成法が望まれていた。本研究では、FM に紫外線照射することにより効率よく DBF が生成することを見出した（スキーム 2b）。FM をヘキサン、メタノール、アセトニトリルあるいは水に溶解し、溶液に紫外線照射すると、高分子を副成することなく DBF が得られた。反応速度定数は溶媒の極性



Scheme 2. DBF の塩基 (a) および光 (b) による合成

が低いほど高く、この結果より、アニオン種を経る E_{1cb} 機構ではなく、 E_2 機構により脱水が起きることが示唆された。加えて、反応速度定数は FM の蛍光発光効率が低いほど高い傾向がみられ、三重項種が反応に介在するものと考えられた。さらに、DFT 計算により反応機構についての知見を得た。理論計算より、まず、FM の CH_2-OH 基の炭素-酸素結合がホモリシスを起こして三重項のフルオレニルメチルラジカルと水酸基ラジカルが発生し、次

に水酸基ラジカルがフルオレニルメチルラジカルの 9-位の水素を引き抜いてオレフィン (DBF) と水分子が生成することが示された。この機構は、塩基が FM の 9-位の水素を引き抜くことをきっかけに E₂ 脱離が起きるとする基底状態での機構とは全く異なるものである。本研究で見出した反応は、光を用いたアルコールの β 脱離による有用オレフィン合成の最初の例であると考えられる。

第三章は、DBF のカチオン重合による poly(DBF) の合成について述べたものである。poly(DBF) は、従来、DBF のアニオン重合およびラジカル重合により合成されてきたが、これら二法と並んでビニル重合の代表的な手法であるカチオン重合については詳しく検討されていなかった。本研究では、種々の条件下でのカチオン重合を研究し、DBF がその高い反応活性のため、BF₃ を触媒とする条件だけでなく、スチレンなど類似のビニルモノマーの重合には有効でないプロトン酸を開始剤とした条件でも重合することを見出した。加えて、いずれの開始剤を用いた場合にも π-スタック型構造を生成することも明らかになった。一般にカチオン重合の立体制御能は他のビニル重合法に比べて劣るものであり、DBF の重合において立体構造が高度に制御された結果はカチオン重合の可能性を広げるものとして重要である。さらに、BF₃ を触媒として得られた π-スタック型構造は、これまで報告されている *all trans* 型の主鎖コンホメーションに基づくものではなく、*trans-gauche* 型の主鎖構造に基づくものを含むものと考えられた。この構造はこれまで理論計算により大変に不安定で単離が困難なものと予測されてきており、これが実験的に合成されたことは大変興味深い。

第四章は、ラジカル重合で得られた poly(DBF) の固体構造について検討した結果を述べたものである。poly(DBF) は重合度が上がると溶解性が著しく低くなり、重合条件によって生成物のほとんどが溶媒に不溶の高分子となる。これまで、溶媒に可溶な成分の構造が詳しく解明されてきたが、不溶部についての情報は全く得られていなかった。そこで、本研究では不溶部の固体としての構造を検討した。XRD および顕微鏡法等による構造研究の結果、poly(DBF) は固体中で分子が配列した構造を有し、その構造はラジカル重合の条件には依存しないことが明らかになった。固体中での高分子鎖の配列から、不溶高分子粉末の表面には制御された表面構造が形成されている可能性があり、本研究の結果は、poly(DBF) の反応場等としての有用性を示唆するものである。