



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Synthesis, Conformation, and Chiral Properties of Optically Active Polyfluorenevinylene Derivatives [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	吳, 鵬飛
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15397号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89828
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	PENGFEI_WU_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 呉 鵬飛 (ゴ ポンヒ)

学位論文題名

Synthesis, Conformation, and Chiral Properties of Optically Active Polyfluorenevinylene Derivatives
(光学活性ポリフルオレンビニレン誘導体の合成、コンホメーションおよびキラル特性)

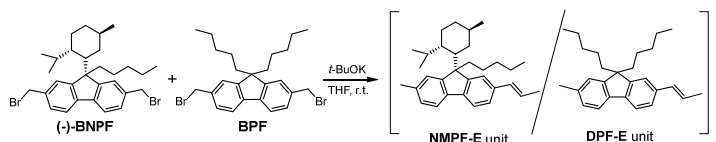
高分子鎖の立体構造は高分子材料の物性機能に強く影響するため、その制御は重要な課題である。制御された高分子鎖の立体配座の一つが一方向巻きのらせん構造であり、らせん構造を有する高分子は、キラル分離機能、不斉触媒機能、円偏光発光機能の高度な機能を示す可能性があることから、らせん構造構築技術およびらせん高分子の構造と特性の研究は重要である。本研究では、これまでらせん構造形成について詳しく検討されていなかったポリフルオレンビニレンに対して一方向巻きのらせん構造を構築することを目的として、9 位にキラル源としてのネオメンチル基をフルオレン骨格を構成単位とする直鎖型の光学活性高分子を調製し、立体構造と特性を検討した。加えて、同じキラルフルオレン骨格を構成単位とするハイパーブランチ型構造を有する高分子を合成してキラル特性と機能を検討した。

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。ここでは、これまでに報告されているキラル高分子の合成法を概観した。加えて、ポリフルオレンビニレン研究の背景と特長について述べ、また、高分子の不斉物性評価の基礎的な側面についても説明した。

第二章では、直鎖型光学活性ポリフルオレンビニレン誘導体の合成、構造、特性について述べた。フルオレン骨格の 9 位にキラル源としてのネオメンチル基およびペンチル基を、2,7 位に重合性基としてのブロモメチル基を導入したキラルモノマー((-)-BNPF)とアキラルモノマー(BPF)を種々の比率

で Gilch 反応により共重合して直鎖型高分子を得た(スキーム 1)。得られた直鎖型高分子は溶液中でキラルモノマー単位の比率によらずほ



Scheme 1. 直鎖型光学活性ポリフルオレンビニレンの合成

ぼ同様の強度を有する円二色性 (CD) スペクトルを示したことから、キラルモノマー単位の影響ですべ一方向巻きのらせん構造を有するものと考えられる。僅かなキラルモノマー単位であっても高分子鎖を通じて不斉増幅することにより一方向巻きのらせんが形成する

ものと推定される。さらに、直鎖型高分子はガラス表面にキャストした薄膜中でもキラル構造に基づく CD スペクトルを示し、特筆すべき結果として、キラルモノマー単位のみからなる高分子が、共重合体とはパターンが異なるはるかに高い強度の CD スペクトルを示した。この現象は、薄膜だけでなく、懸濁液中でも観測された。この結果は、キラルモノマー単位のみからなるらせん状の直鎖高分子が鎖の途中で折れ曲がり「ターン構造」を作ることに基づくことを透過型電子顕微鏡観察および理論計算により明らかにした。ガラス表面に乗せた 10 分子の 55 量体の分子動力学計算では、らせん高分子にしばしばみられるらせん鎖の集合体（バンドル）の形成は見られず、代わりに、鎖の途中で主鎖が急角度で折れ曲がった「ターン構造」が発生し、これが真つすぐならせん鎖をつなぐ形で高分子全体が折れ曲がることを見出された。理論計算で得られた構造に対する理論 CD スペクトルは実測スペクトルとよく一致していたことから計算結果は妥当なものと考えられた。さらに、折れ曲がった直鎖型高分子は効率の高い円偏光発光を示し、実測スペクトル特性は、理論構造に対する理論円偏光発光スペクトル特性とよく一致した。これは、折れ曲がり構造は励起状態でも安定に存在することを示唆する。

第三章では、ハイパーブランチ型光学活性ポリフルオレンビニレン誘導体の合成、構造、特性について述べた。2,4,7 位に重合性基としてのブロモメチル基を導入したキラルモノマー((-)-TNPF)とアキラルモノ

マー(TDPF)の共重合によるハイパーブランチ型高分子を得た(スキーム 1)。ハイパーブランチ型高分子の CD スペクト

