

京都大学	博士 (工 学)	氏名	林 琳
論文題目	Synthesis and Properties of Novel Through-Space Conjugated Polymers Based on [2.2]Paracyclophane ([2.2]パラシクロファンの特徴を活かした新規スルースペース共役系高分子の合成とその物性)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p><math>\pi</math>共役系高分子は導電性や3次の非線形光学特性、電界発光特性を持つことから精力的に研究が行われている材料である。中でも近年、分子内に<math>\pi</math>スタック構造を持つ高分子が、結合を介して共役する従来の共役系高分子よりも高い電荷移動特性を発現することが報告されており、いかに高分子主鎖内及び主鎖間で<math>\pi</math>スタック構造を構築するかが、効率の良い電荷移動ならびにエネルギー移動を達成させる鍵となっている。</p> <p>本論文では、[2.2]パラシクロファンの特徴を活かした新規スルースペース共役系高分子の創出ならびに機能化を目指し、分子内<math>\pi</math>-<math>\pi</math>相互作用を有するシクロファン類を共役系側鎖および主鎖に導入することで高分子鎖内に<math>\pi</math>スタック構造を構築するとともに、その物理的性質を詳細に検討したものである。本論文は全7章より構成されている。</p> <p>序論では、[2.2]パラシクロファン分子の発見から合成法や諸物性まで紹介し、分子内<math>\pi</math>-<math>\pi</math>相互作用を有する代表的なシクロファン化合物の例、及びシクロファン化合物を共役システムに導入した例について紹介するとともに、空間を介して共役する<math>\pi</math>共役系分子に期待される特性・応用に触れた後、本論文の目的や特色、各章の概要が述べられている。</p> <p>第1章では、面不斉を有する光学活性シクロファンを側鎖に有する光学活性高分子の合成を試みるとともに、面不斉ビニルシクロファンモノマーの重合反応性について詳しく調べ、光学活性シクロファン骨格が重合反応性に大きく寄与していることを明らかにした。</p> <p>第2章では、面不斉[2.2]パラシクロファン誘導体を構成要素として用い、ポリ(<i>p</i>-フェニレンエチニレン)主鎖に導入した新規光学活性共役系高分子を合成し、モデル化合物との比較から、シクロファン部分の<math>\pi</math>-<math>\pi</math>相互作用により空間を介して共役系が拡張していることを見出した。また、得られた高分子は高効率で蛍光発光し、円偏光発光を示すことを明らかにした。</p> <p>第3章では、強い電子供与性を持つジチアフルベンとシクロファンとを組み合わせることで、導電性を有する新しいタイプのスルースペース共役系高分子を合成した。得られたポリマーの吸収極大波長はモデル化合物に比べて長波長側にシフトし、シクロファ</p>			

ン部位のベンゼン環の空間を介して $\pi$ 共役系が拡張していることが認められた。またサイクリックボルタンメトリー(CV)からポリマーは強い電子供与性を有することが明らかになり、代表的な有機電子受容体であるテトラシアノキノジメタン(TC NQ)と電荷移動(CT)錯体を形成し、その導電性が向上することが確認された。

第4章では、電子求引基としてシアノ基を側鎖に導入した[2.2]パラシクロファン含有新規ポリ(*p*-フェニレンビニレン)誘導体を合成した。さらに、シアノ基の置換位置を変えるだけで、発光色をはじめとする物性が大きく異なることを明らかにした。

第5章では、シュードーパラならびにシュードーオルト置換の[2.2]パラシクロファンを用い、それぞれ電子求引基のチエノ[3,4-*b*]ピラジンと菌頭-萩原カップリング反応を行うことにより、新規ポリ(*p*-フェニレンエチニレン)誘導体を合成した。高分子主鎖骨格の異なる構造及びドナー-アクセプター相互作用による高分子の物性を検討し、主鎖を構成するシクロファンの結合位置は物性に大きな影響を及ぼさないことを明らかにした。

第6章では、鈴木宮浦カップリング反応を用いて、シクロファン分子を挟んで両側に直接ドナー(フルオレン)とアクセプター(ベンゾチアジアゾール)が交合に結合した高分子を合成した。得られた高分子はドナーユニットとアクセプターユニットが空間を介して相互作用する全く新しいタイプの共役系高分子である。また高分子の主鎖内においてドナーのフルオレンユニットからアクセプターのベンゾチアジアゾールユニットへ高速エネルギー移動が起こることを明らかにした。

第7章では、ナノスケールの高次構造を反映した共役系システムを構築することを目的とし、多分岐高分子である第3または第4世代ポリアミドアミン(PAMAM) dendrimer骨格の表面に[2.2]パラシクロファンを導入し、高密度に存在するシクロファンの相互作用に由来した光学的性質について検討した。

## (論文審査の結果の要旨)

$\pi$ 共役系高分子は導電性、電界発光特性、3次の非線形光学特性等、特異な性質を示すことから様々な研究が行われている。本論文では、[2.2]パラシクロファンの特徴を活かした新規スルースペース共役系高分子の創出ならびに機能化を目指し、分子内 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を有するシクロファン類を共役系側鎖および主鎖に導入するとともに、その物理的性質を詳細に検討したものである。得られた結果の概要は以下のとおりである。(1) 面不斉を有する光学活性シクロファンを側鎖に有する光学活性高分子の合成を試みるとともに、面不斉ビニルシクロファンモノマーの重合反応性について詳しく調べた。さらに面不斉シュードーオルトニ置換の[2.2]パラシクロファン誘導体を構成要素として用い、高分子主鎖に導入した新規光学活性共役系高分子を合成した。得られた高分子はモデル化合物との比較から、シクロファン部分の $\pi$ - $\pi$ 相互作用により空間を介して共役系が拡張していることを見出した。ポリマーは高効率で蛍光発光し、円偏光発光を示すことを明らかにした。

(2) 強い電子供与性を持つジチアフルベンとシクロファンとを組み合わせることにより、導電性を有する新しいタイプのスルースペース共役系高分子を合成した。また、代表的な有機電子受容体であるテトラシアノキノジメタン(TCNQ)と電荷移動(CT)錯体を形成し、その導電性が向上することが確認された。

(3) 分子内 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を有する[2.2]パラシクロファンを共役系高分子主鎖に導入することにより、空間を介して $\pi$ 共役系が拡張する新規 $\pi$ 共役系高分子の合成に成功した。高分子主鎖において結合だけではなく、シクロファンの空間を介して共役系が拡張していることを明らかにした。さらに種々の電子求引体と電子供与体としてのシクロファンとを組み合わせることで、ポリマーの発光色を制御することに成功した。

(4) 空間を介した共役系を構築するための連結分子として、シュードーパラジエチニルシクロファン分子を合成し、シクロファン骨格の空間を介してドナーとアクセプターを結合した高分子を合成した。得られた高分子主鎖内においてドナーからアクセプターユニットへエネルギー移動が起こることを明らかにした。

(5) ナノスケールの高次構造を反映した共役系システムを構築することを目的とし、多分岐高分子である第3または第4世代ポリアミドアミン(PAMAM) dendrimer骨格の表面に[2.2]パラシクロファンを導入し、高密度に存在するシクロファン同士に由来した光学的性質について検討した。

以上、本論文は共役系高分子に新しい概念を導入することにより新規機能性高分子の設計指針を示し、学術上、また実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成22年2月12日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。