

氏名	いし だ たま お 石 田 玉 青
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2674 号
学位授与の日付	平 成 18 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学位論文題目	Synthesis and Functionalization of Through - Space $\pi$ - Conjugated Polymers (空間を介して $\pi$ 共役系が拡張する高分子の合成とその機能化)
論文調査委員	(主 査) 教 授 中 條 善 樹 教 授 増 田 俊 夫 教 授 檜 山 爲 次 郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

$\pi$  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  $\pi$  スタック構造を持つ  $\pi$  共役系高分子が、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、このことからいかに高分子主鎖内及び主鎖間で効率よく空間を介した  $\pi$ - $\pi$  相互作用をさせるかが、高いキャリア移動度を達成させる鍵となっている。

本論文は、分子内  $\pi$ - $\pi$  相互作用を利用して高分子主鎖内で空間を介して  $\pi$  共役系が拡張する新規  $\pi$  共役系高分子の合成とその光学的特性、ならびに得られた共役系高分子の高分子錯体触媒としての応用について論じた結果をまとめたものであり、全9章より構成されている。

序論では、分子内  $\pi$ - $\pi$  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  $\pi$  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。

第1章では、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を目的として、分子内  $\pi$ - $\pi$  相互作用を有する [2.2] パラシクロファンを繰り返し単位として組み込んだポリ (*p*-フェニレンビニレン) 誘導体の合成を行っている。その結果 [2.2] パラシクロファン部分の空間を介して  $\pi$  電子が非局在化していることを明らかにした。更に得られた高分子は、可視光領域において緑色発光を示し、その蛍光量子収率は92%と極めて高く、有機 EL 材料への応用が期待できることを示している。

第2章では、[2.2] パラシクロファンを含む  $\pi$  共役系高分子に電子求引基としてベンゾチアジアゾールを導入したポリ (*p*-フェニレンエチニレン) 誘導体を合成し、得られた高分子が分子内ドナー-アクセプター相互作用によりオレンジ色に発光色を制御できることを示している。

第3章では、ジチア [3.3] メタシクロファン骨格を共役系主鎖に導入し、得られた高分子の構造・光学的特性について述べている。ジチア [3.3] メタシクロファンは *syn* 体と *anti* 体の立体異性体を持つが、得られた高分子中のジチア [3.3] メタシクロファン骨格はモノマーと同様、速い *syn-anti* の異性化がおこり、主に *syn* 体として存在し、その結果、高分子の主鎖構造はジグザグ構造をとっていることを明らかにしている。更に共役系高分子主鎖がジグザグ構造であっても、ジチア [3.3] メタシクロファン部分の分子内  $\pi$ - $\pi$  相互作用によって空間を介して  $\pi$  共役系の拡張が可能であることを示している。

ジチア [3.3] メタシクロファンは硫黄部分が反応性を有することから、第4章では、第3章で得られたポリマーを用いてジチア [3.3] メタシクロファン骨格の硫酸酸化を行い、その反応性について議論している。

第5章では、第3章とは異なり、*anti* 体の骨格を有するジチア [3.3] メタシクロファンを主鎖に有する空間を介した  $\pi$  共役系高分子の合成を行っている。

第6章では、ピリジンが2, 6-位で架橋したジチア [3.3] (2, 6) ピリジノファンを用いた高分子の合成を示している。以上のように第1章から第6章では、シクロファン化合物を導入することにより、空間を介して $\pi$ 共役系が拡張する高分子の合成に成功している。また導入するシクロファン骨格の構造を変えることで発光波長制御が可能であることも示している。

第7章では、第6章で得られたピリジノファン含有共役系高分子から、そのパラジウム錯体を合成している。更にこの錯体の Heck 反応に対する触媒活性について検討した結果、この高分子錯体が空気中でも高い触媒活性を示すことを明らかにしている。更に低分子のピリジノファンパラジウム錯体よりも触媒反応が促進されること、ならびに得られた高分子錯体が回収・再利用可能であることも明らかにし、高分子錯体触媒としての応用を示している。

第8, 9章では分子内 $\pi$ - $\pi$ 相互作用する領域を更に拡張させるため、共役系分子ワイヤ2本が近距離で固定され、ワイヤ全体が $\pi$ - $\pi$ 相互作用する構造、即ち共役系分子チューブの合成を目的として検討を行っている。

第8章では、共役系分子ワイヤ2本を配位結合により梯子型錯体を形成させてテンプレートを作った後、2本のワイヤを共有結合でつなぐことにより、共役系分子チューブの合成を行った。共有結合でつなぐことにより、非常に安定なチューブ状構造体を得ることに成功している。第9章では、非共有結合ユニットを導入した共役系分子リングから、分子間相互作用により自己組織化共役系分子チューブの合成を目的として、前駆体合成を行っている。

### 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、空間を介して分子内 $\pi$ - $\pi$ 相互作用することにより $\pi$ 共役系が拡張する新規 $\pi$ 共役系高分子の創出を目指し、分子内 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を有するシクロファン化合物の共役系高分子主鎖への導入、ならびに共役系分子ワイヤから成るチューブ状構造体の合成を行った結果を述べたものである。更に新規 $\pi$ 共役系高分子の高分子錯体触媒への応用についても検討している。得られた結果の概要は以下のとおりである。

(1) 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。この高分子主鎖において、[2.2] パラシクロファン骨格の $\pi$ - $\pi$ 相互作用によって結合だけではなく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。さらにこの高分子が高効率で蛍光発光することを見出した。

(2) ジチア [3.3] メタシクロファンは *syn* 体と *anti* 体の立体異性体を持つが、得られた高分子中のジチア [3.3] メタシクロファン骨格は主に *syn* 体が存在し、その結果、高分子の主鎖構造はジグザグ構造をとっていることを明らかにした。更に共役系高分子主鎖がジグザグ構造であっても、ジチア [3.3] メタシクロファン部の分子内 $\pi$ - $\pi$ 相互作用によって空間を介して $\pi$ 共役系が拡張することを示した。

(3) ジチア [3.3] (2, 6) ピリジノファンを主鎖に有する共役系高分子からパラジウム錯体を合成し、その触媒活性を検討した。得られた高分子錯体は低分子のピリジノファンパラジウム錯体よりも触媒反応が促進され、また空気中においても不活性ガス雰囲気下と全く同じ高い触媒活性を示すことを見出した。更にこの高分子錯体が回収・再利用可能であることを明らかにした。

(4) 共役系分子ワイヤ2本が近距離で固定され、ワイヤ全体が $\pi$ - $\pi$ 相互作用する共役系分子チューブの合成を達成した。すなわち共役系分子ワイヤ2本を配位結合により梯子型錯体を形成させてテンプレートを作った後、これらを共有結合でつなぐことにより、共役系分子チューブの合成を行った。

以上要するに、本論文は $\pi$ 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たものであり、学術上、また實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18年2月21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。