

|          |  |
|----------|--|
| 氏名       | 寺口昌宏   |
| 学位(専攻分野) | 博士(工学)   |
| 学位記番号    | 工博第1957号   |
| 学位授与の日付  | 平成12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, PROPERTIES, AND FUNCTIONS OF NOVEL POLY(DIPHENYLACETYLENES) AND RELATED POLYMERS<br>(新しいポリ(ジフェニルアセチレン)類並びに関連ポリマーの合成, 特性, および機能) |

論文調査委員 (主査) 教授 増田俊夫 教授 中條善樹 教授 伊藤紳三郎

### 論文内容の要旨

ジフェニルアセチレン類は5族遷移金属であるタンタル触媒によって重合することが明らかとなっている。ポリ(ジフェニルアセチレン)が不溶不融であるのに対し、かさ高い核置換基を有するものは良好な溶解性と高い熱安定性を示す。しかし、これまでポリ(ジフェニルアセチレン)類に関する系統的な合成研究はなされておらず、それらポリマーの機能と構造との関連についても十分な知見は得られていなかった。本論文は、種々の含ケイ素置換基および機能性基を有するジフェニルアセチレン類並びに関連ポリマーの合成、構造、性質および機能について検討したものであり、序論および3編10章から成っている。

序論では置換アセチレンの重合およびアセチレンポリマーの機能を検討する目的、意義などについて考察し、本研究の概要を述べている。

第1編は、かさ高い含ケイ素置換基を有する二置換アセチレンの重合と生成ポリマーの性質についての検討結果をまとめたものである。

第1章ではトリフェニルシリル基、トリイソプロピルシリル基などの非常にかさ高いシリル基を有するジフェニルアセチレンから収率よく高重合体が得られることを明らかにした。生成ポリマーの重量平均分子量は100万以上と非常に大きく成膜性を有していた。それらの酸素透過係数( $P_{O_2}$ )はそれぞれ3.8 barrer, 20 barrerであった。

第2章ではトリメチルシリル基を二つ有するジフェニルアセチレン(1)と他のジフェニルアセチレン類との共重合について検討した。1の単独重合は立体障害のため進行しなかった。一方、他のジフェニルアセチレン類との共重合では収率よく高重合体が得られた。 $P_{O_2}$ は最大100 barrerであった。

第3章では光学活性シリル基を有する二置換アセチレンの重合および生成ポリマーの性質について検討した。それらの中でジフェニルアセチレン誘導体から得られるポリマーは大きな旋光度を示し、円偏光二色性スペクトルからこのポリマーが片巻きらせん構造を有することが示唆された。また、それらのキャスト膜がラセミ混合物の透過において光学分割能を示すことを見出した。

第2編は広い共役性基および機能性基を有するポリアセチレンの合成と生成ポリマーの特性について検討したものである。

第4章ではヘキサフェニルベンゼン基を含むジフェニルアセチレンが他のジフェニルアセチレン類との共重合によりコポリマーを与えることを明らかにした。生成コポリマーは重量平均分子量が最高約100万と非常に大きく、成膜性を有していた。また、高分子反応によりコポリマー中のヘキサフェニルベンゼン基のより拡張した共役系への変換を試みた。

第5章では非常にかさ高いアダマンチル基を核置換基として有する二置換アセチレンの重合について検討した。いずれの

モノマーも Mo 触媒あるいは Ta 触媒により収率よく重合し高重合体を与えた。生成ポリマーは良好な熱安定性を有し、 $P_{O_2}$  は最大 55 barrer であった。

第 6 章では置換基としてアゾベンゼン基を有する一置換アセチレンの重合および生成ポリマーの性質について検討した。重合は Rh 触媒により進行し収率よくポリマーが得られた。生成ポリマーは有機溶媒に可溶で UV 照射によりアゾベンゼン基が光異性化を起こすことが明らかとなった。

第 3 編ではポリ（ジフェニルアセチレン）類および関連ポリマーの機能について検討し、さらに機能とポリマー構造との関連について論じている。

第 7 章ではポリ [1-フェニル-2-[*p*-(トリイソプロピルシリル)フェニル]アセチレン] (2) の気体透過性について詳細に調べた。一般に 2 は高い気体透過係数を有していた。2 の透過係数は製膜時のプロセス、物理的エージング、およびメタノール処理に強く依存することが明らかになった。

第 8 章では準弾性中性子散乱を用いて置換ポリアセチレンの置換基の局所運動性を検討し、気体透過性との関連について考察した。本研究で用いた置換ポリアセチレンにおいて緩和速度 ( $\Gamma$ ) と運動性分率 ( $f_m$ ) の積として定義される局所流速が気体透過係数とともに増大することを見出した。

第 9 章ではいくつかの置換ポリアセチレンおよび関連ポリマーに対しスピンプローブ法を用いて、ポリマー中の自由体積について考察した。すなわち、ポリマー中の TEMPO の ESR 測定を行い、その回転相関時間 ( $\tau_c$ ) および回転振動数 ( $\nu = 1/\tau_c$ ) を求めた。高気体透過性を有するポリアセチレンでは大きな回転運動性を示し、大きな自由体積の存在が裏付けられた。

第 10 章では種々の置換ポリアセチレンの光・電子特性について比較検討した。二置換アセチレンポリマーは無置換および一置換アセチレンポリマーに比較して強いフォトルミネッセンスを示した。中でもポリ（ジフェニルアセチレン）誘導体は強い緑色のフォトルミネッセンスおよびエレクトロルミネッセンスを示した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は種々の含ケイ素置換基および機能性基を有するポリ（ジフェニルアセチレン）類並びに関連ポリマーの合成を行ない、それらポリマーの性質、構造、および機能について検討した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 非常にかさ高いシリル基やトリメチルシリル基を有するジフェニルアセチレンの単独重合あるいは共重合により収率よく高重合体を得ることに成功した。いずれのポリマーも種々の溶媒に可溶で、成膜性および高い熱安定性を有しており、キャスト膜の酸素透過係数は最高 100 barrer と天然ゴムの数倍の値を示した。

2. 光学活性なシリル基を有する二置換アセチレンから新しい高重合体の合成を達成した。生成ポリマーの主鎖が一方巻きに偏ったらせん構造を有していることおよびこれらのポリマー膜がトリプトファンの上ラセミ混合物の透過において R-体を優先的に透過する光学分割能を示すことを見出した。

3. ヘキサフェニルベンゼン基、アゾベンゼン基およびアダマンチル基等の共役性基、機能性基、かさ高い置換基を有する置換ポリアセチレンの合成に成功した。アゾベンゼン基を有するポリアセチレンでは UV 照射によりポリマー中のアゾベンゼン基がトランス-シス光異性化することを明らかにした。

4. かさ高い置換基を有する置換ポリアセチレン類の気体透過性について検討し、これらポリアセチレン類の酸素透過係数と置換基の運動性との相関を見出した。また、置換ポリアセチレン特にポリ（ジフェニルアセチレン）誘導体が強いフォトルミネッセンスおよびエレクトロルミネッセンスを示すことを明らかにした。

以上要するに本論文は、種々の含ケイ素置換基、共役性基、機能性基などを有するアセチレンからの高重合体の合成を達成し、それらの物質分離機能および光・電子機能などの特性を明らかにしたものであり、学術上、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 12 年 2 月 19 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。