

氏名	小西玄一
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第1962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	Polymer Architecture by Means of Metal Complexation (配位結合を利用した高分子組織体の構築)

論文調査委員 (主査) 教授 中條善樹 教授 伊藤紳三郎 教授 北川 進

### 論文内容の要旨

本論文は、末端に配位子を有する種々の有機高分子を合成し、その配位子の遷移金属への配位を利用して新しい高分子組織体を合成したものであり、序章を含めて9章からなっている。

序章では、本研究の背景である配位結合を用いた超分子合成、集積錯体の科学、多分岐ポリマーの合成などについて概説するとともに、配位結合を利用した高分子組織体の構築の意義や今後の可能性について述べている。

第1章では、末端に2,2'-ビピリジルをもつポリ(プロピレングリコール)を合成し、ルテニウムイオンに配位させることにより、ルテニウム錯体をコアにもつスターポリマーを合成した結果について述べている。それぞれの高分子配位子はルテニウムイオンに対して、低分子の配位子と同様に効率よく配位し、高収率でスターポリマーを与えた。得られたスターポリマーのUV/Visスペクトルは良溶媒中でコアのモデル錯体であるトリス(2,2'-ビピリジル)ルテニウム(II)の吸収スペクトルと極めて類似しており、可視領域に強いMLCT吸収を示した。クロロホルムを移動相とするGPCを測定したところ、スターポリマーのピークは単峰性であり高分子配位子よりもその値が高分子量側にシフトしていた。これらの結果からスターポリマーの生成を確認した。

第2章では、リビングアニオン重合を用いて末端にビピリジルをもつポリスチレンを合成し、ルテニウム錯体をコアにもつスターポリマーを合成した結果を述べている。得られたスターポリマーはポリスチレン特有の溶解性や加工性とルテニウム錯体の性質を併せ持つ新しい有機・無機複合体である。

二座配位子である2,2'-ビピリジルはルテニウムイオンと1:1から3:1の任意の割合で安定な錯体を形成することが知られており、反応条件を制御すると速度論的支配によって3種類の錯体を作りわけることができる。さらにいったん錯形成を行うと、配位子交換はほとんど起らない。この性質を利用すれば、末端にビピリジルをもつ数種類の有機高分子を、ルテニウムイオンに対して段階的に配位させることにより、異なる2,3種類の高分子鎖をもつスターポリマーが合成できるはずである。第3章では、この考え方を使ってポリオキシエチレン(親水性)、ポリスチレン(疎水性)両方の高分子鎖をもつスターポリマーの合成を行った。末端にビピリジルをもつポリオキシエチレンをまずルテニウムイオンに対して2つ配位させる。次に末端にビピリジルをもつポリスチレンを配位させることにより両親媒性スターポリマーを赤橙色の固体として高収率で得た。ポリスチレン鎖を二つ、ポリオキシエチレン鎖を一つもつスターポリマーも配位子の導入順序をかえて行えば合成できる。なお、得られた二種類の両親媒性スターポリマーは、ともにクロロホルム、ベンゼンに可溶であるが、メタノール中では溶解性に差が出るのがわかった。

第4章では、ビピリジルを末端にもつ長鎖アルキル基、ビピリジルを末端にもつポリオキシエチレン鎖、ビピリジルを末端にもつポリスチレンを、この順に反応条件を制御して配位させることにより、高収率で三成分系スターポリマーを合成することができた。ルテニウム-ビピリジル錯体の配位特性を利用して「段階的に配位させる」という操作により、多成分系スターポリマーを合成することができる。この手法は、多成分系スターポリマーの新しく簡便な合成法である。

第5章ではルテニウム以外の遷移金属をコアにもつスターポリマーの合成について述べている。末端にビピリジルをもつポリオキシエチレンをオスmiumイオンに配位させることにより、オスmium錯体をコアにもつスターポリマーを合成した。

第6章では、末端に $\beta$ -ジケトンをもつポリオキシエチレンを合成し、酸や配位子交換反応に対して非常に安定とされているクロム(III)に対して配位させることにより、スターポリマーを合成した。このスターポリマーは水や各種有機溶媒に可溶で、フィルム形成能を有していることがわかった。低分子のクロム- $\beta$ -ジケトン錯体にはない性質である。

第7章では、より高度な組織体の構築を目指して、共役型架橋配位子を用いたルテニウム複核錯体を主鎖またはコアにもつ溶解性集積型ルテニウム錯体を合成を行った結果を述べている。架橋配位子を3つ配位させたルテニウム錯体に、ポリオキシエチレン鎖を2つもつビスビピリジルルテニウム錯体を配位させることにより、コアに dendritic 型ルテニウム四核錯体を持ち、そこからポリオキシエチレン鎖が6本のびる新しい形状の「 dendritic 型スターポリマー」を合成した。このスターポリマーはポリオキシエチレンに由来する優れた溶解性と加工性を有しており、コアの錯体に起因する高波長での MLCT 吸収 (ca. 550 nm) を示した。

第8章では、側鎖に長鎖アルキルをもつビピリジルとルテニウムの1:1錯体に、共役型架橋配位子を配位させることにより、分子量約1万の次元共役型ルテニウム錯体を合成した結果について述べている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、末端に配位子を有する種々の有機高分子を合成し、その配位子の遷移金属への配位を利用して新しい高分子組織体を合成したものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 2,2'-ビピリジル基をもつポリ(プロピレングリコール)およびポリスチレンをそれぞれ合成し、ルテニウムイオンに配位させることにより、ルテニウム錯体をコアにもつスターポリマーを合成した。得られたスターポリマーは、汎用有機溶媒に可溶であり、フィルム形成能を有している。これは低分子のルテニウム錯体にはない特性である。

2. ルテニウムとビピリジルのもつ特異な配位特性を用いて、末端にビピリジルをもつ2,3種類のポリマーをルテニウムに対して「段階的」に配位させることにより、両親媒性スターポリマーや、三成分系スターポリマーの合成を行った。本方法は、多成分系スターポリマーの新規で簡便な合成法である。

3. ビピリジル基や $\beta$ -ジケトン基を末端に有するポリオキシエチレンを合成し、オスmium-ビピリジル錯体、およびクロム- $\beta$ -ジケトン錯体をコアにもつスターポリマーの合成を行った。

4. より高度な高分子組織体の構築を目指して、共役型架橋配位子を用いた共役型ルテニウム複核錯体を主鎖またはコアにもつ「溶解性集積型ルテニウム錯体」の合成を行った。得られた高分子錯体は、可視領域に強い MLCT 吸収を示す。

以上のように、本論文は、配位結合を用いた遷移金属錯体を含む多分岐ポリマーの新しい合成法を開発したものであり、高分子どうしの集合による高次化や有機・無機複合材料としての応用など、広い分野でも発展が期待され、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21日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。