

京都大学	博士 (工学)	氏名	辻 祐一
論文題目	Synthesis of π -System-Layered Structures Based on Rigid Scaffolds (剛直な足場を用いた π 電子系積層構造の構築)		
(論文内容の要旨)			
<p>本博士論文は、剛直な足場分子を用いたπ電子系積層構造に関して結果をまとめたものであり、2部7章構成となっている。積層したπ電子系は互いに向かい合い、スルースペース共役を示す。また積層したπ電子系は高いエネルギー輸送能、キャリア輸送能を有するため、次世代材料として注目を集めている。本博士論文では、剛直な足場分子を用いてπ電子積層構造の新規合成法の開発、得られた積層構造の機能評価、さらに積層構造を活かした材料開発を行った。</p> <p>第1部は第1章から第5章で構成されており、キサントンを足場としたπ電子系積層構造についてまとめている。キサントン分子は剛直な骨格を有し、その4, 5位に芳香環を導入することで芳香環が向かい合う構造となる。向かい合った芳香環は軌道が重なり、空間を介して相互作用する。この構造を拡張して高分子化することで、多数の芳香環が積層した構造が得られる。この芳香環積層高分子は空間を介した共役の拡張や、エネルギー移動能を示し、分子ワイヤーとしての応用が期待される。本博士論文では、従来までの適用可能な基質に制限のあった合成法に代わり、簡便で広範な基質に適用可能な積層構造構築法を開発するとともに、得られた積層構造の電子、光学物性や積層構造に関する検討を行った。</p> <p>第1章では、高分子反応を用いて様々な芳香環を積層構造へと導入する手法を開発した。立体障害の小さな積層部位をあらかじめ合成して積層構造の鋳型とし、導入したい基質を鋳型高分子と反応させることで、望みの積層構造を構築することに成功した。積層構造への導入は基質によらず定量的に進行した。導入された基質の紫外可視吸収と発光は長波長シフトが観測され、粉末X線散乱からπ-πスタッキングのピークが観測され、単一高分子鎖内で積層した構造をとることが示された。また導入した基質に応じて、積層構造により分子内でエキシマーの形成が促進され、希薄溶液中もかかわらずエキシマー発光が観測された。</p> <p>第2章では、第1章で開発した高分子反応法を用いて、共役系が広がり立体的に嵩高くなったオリゴチオフェンの積層構造への導入を行った。分子量の大きなオリゴチオフェンにおいても、定量的な積層構造への導入が確認された。導入されたオリゴチオフェンは高分子骨格によって積層構造をとる一方で、オリゴチオフェンの鎖長が伸びるにつれて末端部位は自由に動けるようになり、分子間相互作用が徐々に強くなるのが、$^1\text{H NMR}$ スペクトル、溶液及び固体状態における紫外可視吸収・発光挙動から示唆された。一方で積層構造をとることで、単一分子鎖内でオリゴチオフェン同士が相互作用し、酸化電位の低下や、生成したラジカル種の安定化効果が見られた。</p> <p>第3章では、触媒移動連鎖重合により片末端だけがボロン酸に修飾された共役系高分子を合成し、第1章で開発した高分子反応法を用いて、分子量の大きな共役系高分子の積層構造への導入を行った。反応点の濃度が相対的に低いにもかかわらず、高分子の積層構造への導入は効率よく進行した。導入した共役系高分子は積層構造をとり、反応前的高分子とは異なる固体状態であることが明らかとなった。また溶媒を揮発することで容易に自己組織化し、高次構造体が直接観察可能であった。得られる高次構造は導入した共役系高分子の性質によって大きく異なったため、積層構造の鋳型骨格は共役系高分子を単一分子鎖内に配列させ、高次構造形成の核となり成長を促進する役割</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	辻 祐一
<p>を持つものと考えられる。</p> <p>第4章では、積層構造構築時の素反応に可逆反応を用いることで、これまでに合成が困難であった環状二量体の選択的合成に成功した。反応は迅速に進行し、高分子の生成は見られなかった。これは足場分子がコの字型の形状をしている点と反応が可逆的である点から、熱力学的に安定な環状二量体が選択的に得られたと考えられる。環状二量体中の向かい合う芳香環は、強いスルースペース共役を示した。本手法はπ平面の広がったシクロファンを簡便に合成する手法であり、また得られる環状二量体は積層構造の最小単位で、積層枚数が増加した化合物の知見を与える良いモデル化合物となる。</p> <p>第5章では、剛直な積層構造に対する不斉誘起の検討を行った。芳香環積層高分子は立体障害により分子内回転が抑えられ、足場骨格に用いるキサンテン分子のアルキル側鎖の向きが固定されている。ここに不斉部位を導入することで、芳香環積層骨格に不斉が誘起されるか解析した。不斉部位を導入した積層高分子は、溶液状態において積層部位と不斉中心が遠いため積層部位への不斉誘起が見られなかった。一方で凝集状態において、不斉中心を持つアルキル鎖が積層部位へと近づくことでの積層部位への不斉誘起が観測された。</p> <p>第2部は第6章と第7章で構成されており、[2.2]パラシクロファンを足場としたπ電子系積層構造についてまとめている。[2.2]パラシクロファンは2枚のベンゼン環のパラ位がエチレン鎖で架橋された環状構造を有しており、非平面構造でありながら共役系が拡張するという特徴を有する。本博士論文では、共役系を拡張しつつπ-πスタッキングによる凝集をしにくい特徴を活かして、無機マトリクス中への分散や多孔性ネットワークポリマーの合成に展開した。</p> <p>第6章では、スルースペース共役系高分子を用いた有機無機ハイブリッド化を検討した。無機成分との親和性を高めるために高分子側鎖にアミド基を導入し、一方で高分子鎖間の凝集を防ぐために[2.2]パラシクロファンを主鎖骨格に導入した。ゾルゲル反応を用いて共役系高分子含有有機無機ハイブリッドの合成に成功した。ハイブリッド中の高分子の分散状態は調製方法により制御可能であった。共役系高分子は分散状態によって光学特性も変化するため、ハイブリッド化条件による光学特性制御も可能であった。また得られたハイブリッドは固体状態にもかかわらず、高分子の溶液状態に匹敵する良好な蛍光量子収率を示し、単体固体やポリスチレン分散フィルムに比べて耐光性も飛躍的に向上した。</p> <p>第7章では2枚の1,3,5-トリス(フェニルエチニル)ベンゼンが、末端のフェニル基で積層した化合物を合成し、[2.2]パラシクロファン部位を介した相互作用を確認した。さらにこの構造を無限に拡張することで、[2.2]パラシクロファンを含む三次元状のネットワークポリマー(共役系多孔性高分子)を合成した。得られた共役系多孔性高分子は、高い比表面積及びスリット状のメソ細孔を持つことが窒素吸着測定から示唆された。これは平面構造のモノマーを用いて作成した共役系多孔性高分子とは異なるモルフォロジーを示すものであった。今後[2.2]パラシクロファン部位を導入した共役系多孔性高分子は、通常のネットワークポリマーの性質に加えて、その広がった共役系による新規機能発現が期待される。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本博士論文は、剛直な足場分子を用いた π 電子系積層構造に関して結果をまとめたものである。積層した π 電子系は、スルースペース相互作用により共役が拡張するとともに、高効率なエネルギー輸送能、キャリア輸送能を有するため次世代材料として注目を集めている。本研究により得られた結果の概要は以下の通りである。

1. 第1章から第3章にまとめられている高分子反応を用いた π 電子積層構造の構築の研究では、これまでに直接合成が困難であった、 π 電子系が広がり立体的に嵩高い化合物が積層した構造の構築に成功した。導入された π 電子系は単一の高分子鎖内部で相互作用しており、分子ワイヤーとしての応用が期待できる。また導入される π 電子系が広がっていくにつれ分子間相互作用が強まり、高次構造を形成することが明らかとなった。この高分子合成法を用いることで、様々な基質を適用することが可能になるとともに、分子量の大きな基質を導入することで高次構造制御の足場となる。これらの特性を組み合わせることで、発光強度の向上やカラーチューニング、白色発光化などの発光材料への応用が期待される。また積層構造によって、キャリア移動度の向上が期待でき、積層部位に応じた電子及び正孔輸送層としての応用、さらにはセンシング機能やキラリティの付与など、他の有機デバイス材料としての応用も大いに期待できる。
2. 第4章では、これまでに選択的合成が困難であった環状二量体の選択的合成に成功している。環状二量体中の積層部位は基底、励起状態とも強い分子内相互作用を示すことが明らかとなった。この手法を用いることで、広範な基質のシクロファン構造を選択的に構築することが可能となった。
3. 第5章では、キラルアルキル側鎖を有する芳香環積層高分子の合成に成功している。積層部位への不斉の誘起が凝集状態においてのみ見られたことから、剛直な積層構造へは分子間相互作用によって不斉が誘起されることが明らかとなった。
4. 第6章では、スルースペース共役系高分子を用いた有機無機ハイブリッドの合成に成功している。**[2.2]**パラシクロファンの階段状の構造を活かして自己凝集を抑制することで、無機マトリクス中への分散が促進された。ハイブリッドは溶液状態に匹敵する発光特性を示すと共に、高い耐光性を有することが明らかとなった。
5. 第7章では、**[2.2]**パラシクロファンを含む共役系多孔性高分子の合成とその構成単位の特性について研究を行った。その結果、**[2.2]**パラシクロファン部位を介した共役の拡張や、非平面構造により共役系多孔性高分子のモルフォロジーの変化を観測した。**[2.2]**パラシクロファン部位を有する共役系多孔性高分子は、多孔性由来の性質に加えて、その広がった共役系による新規機能発現が期待される。

本論文は、剛直な足場分子を用いた π 電子系積層構造の構築方法及び、得られた化合物の構造解析並びに機能評価に関する新たな指針を与えるものであり、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26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て、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。