

(論文内容の要旨)

ポリ(フェニレンビニレン) (PPV) に代表される π 共役系高分子は、発光ダイオードや電界効果トランジスタなどの光電子デバイスへの応用が期待され、幅広く研究がなされている。 π 共役系高分子の特長は、スピンキャスト法やディップキャスト法などの湿式法によって容易に薄膜を形成できる点にある。種々のデバイスを単層の薄膜により構成することは困難であり、複数の高分子薄膜を積層化させる必要がある。しかし、湿式法による積層化では、先に薄膜化された高分子層が、次層を重ね塗りする際に溶剤に溶け出してしまう可能性があるため、高分子薄膜を不溶化させる方法が種々開発されてきた。その最も代表的な方法は、光や熱により架橋化する高分子を利用する方法である。しかし、架橋化能を有し、かつ光電子材料としても十分な性能を有する高分子の設計と合成は容易ではなく、より簡便な不溶化薄膜形成法の開発が望まれている。本論文は、all-cis ポリ(*p*-フェニレンビニレン) (PPV)の薄膜が、紫外光の照射下に all-trans 体へと片道異性化するとともに、種々の溶媒に不溶になる現象(光不溶化現象)について、その発現因子と発現機構の解明をめざして行った研究結果をまとめたものであり、序論および本論5章から構成されている。

序論では、研究の背景と目的、および本論文の概要が述べられている。

第1章では、all-cis PPVの光不溶化に対する一次構造の影響について検討している。以前の研究により、鈴木-宮浦型重縮合で合成される all-cis PPVには、特徴的な末端基が存在することが示されている。すなわち、それぞれの末端に2-ブロモエチル基と2,5-ジオクタチルオキシフェニル基を有する all-cis PPV (type I)で構成されている。そこで、両末端を2,5-ジオクタチルオキシフェニル基へと変換した all-cis PPV (type II)を別途に調製し、種々の分子量を持つ all-cis PPV (type I, II)を用いて、光不溶化に対する末端構造と分子量の影響を調べている。その結果、光不溶化が分子量とともに末端構造にも強く影響され、2-ブロモエチル基が光不溶化を促進していることを明らかにしている。

第2章では、PPVの光異性化に対する有効 π 共役鎖長の影響について検討している。*m*-フェニレン基の共役分断効果を利用して有効 π 共役鎖長を変化させた種々の all-cis および all-trans PPVをそれぞれ高立体選択的に合成し、それらの光異性化挙動について検討している。その結果、これらのPPVが溶液状態および薄膜状態において双方向光異性化することを明らかにしている。この結果は、上記の *p*-フェニレン基のみを含み、有効 π 共役鎖長が十分に長いPPVが片道光異性化するのとは対照的である。また、それぞれのPPVの構造単位を持つモデル化合物との比較から、光定常状態におけるビニレン基のシス/トランス比が、有効 π 共役鎖長のみならず、高分子効果を反映して変化することを示している。

第3章から第5章では、PPVの光不溶化現象に対する all-cis 配置の必要性を検証している。この検証には、鈴木-宮浦型クロスカップリング重縮合を用いて、ポリマー末端に2-ブロモエチル基を有する all-trans PPV を合成する必要があるが、この反応はホモカップリング反応を併発しやすく、ポリマー鎖中に構造欠陥を生じやすいことが以前の検討により明らかになっている。そこで、ホモカップリング反応の反応機構を解明し、その知見をもとに、高選択的な all-trans PPV の合成条件を確立している。

第3章では、重縮合のモデル反応として(E)-および(Z)-スチリルブロミドとベンゼンボロン酸とのクロスカップリング反応について検討し、E体がZ体に比べてはるかにホモカップリング反応を併発しやすいことを示すとともに、そのホモカップリング反応機構について検討している。すなわち、反応中間体として想定されるスチリルパラジウム錯体とE体のスチリルブロミドとの反応について速度論的手法を用いて解析している。その結果、スチリルパラジウム錯体からスチリル基とホスフィン配位子との P-C 還元的脱離によって生成するスチリルホスホニウム配位パラジウム錯体が触媒となり、ホモカップリング反応が進行していることを明らかにしている。

第4章では、スチリルパラジウム錯体の P-C 還元的脱離反応について速度論的手法を用いて解析し、この反応が反応系に共存する遊離のホスフィン配位子の量により、解離型と会合型の2種類の反応経路により進行することを示している。また、反応に及ぼすスチリル基の E/Z 立体配置の影響について詳細に検討している。その結果、スチリルパラジウム錯体とスチリルホスホニウム配位パラジウム錯体の熱力学的安定性が、スチリル基の E/Z 配置により逆転し、E体では P-C 還元的脱離が起こり、Z体では逆に P-C 酸化的付加が起こることを示している。

第5章では、第3章および第4章で得られた知見をもとに、高選択的な鈴木-宮浦型重縮合条件を見出し、構造欠陥を含まない all-trans PPV の合成に成功している。また、NMRを用いた解析により、得られた all-trans PPV には、all-cis PPV と同様に、末端に2-ブロモエチル基が存在することを示している。この all-trans PPV は薄膜状態において光不溶化を起こすものの、その性能は all-cis PPV に比べてかなり低く、all-cis 構造が、PPV の光不溶化の重要な因子となっていることが示されている。

(論文審査の結果の要旨)

□共役系高分子の特長は、湿式法により容易に薄膜を調製できる点にある。実用化に向けては、複数の高分子薄膜を積層化させる必要があり、簡便な不溶化薄膜調製法の開発が望まれている。本論文は、all-cis ポリ(*p*-フェニレンビニレン) (all-cis PPV)の薄膜が、紫外光の照射下に all-trans 体へと片道異性化するとともに、種々の溶媒に不溶になる現象(光不溶化現象)について、その発現因子と発現機構の解明をめざして行った研究結果をまとめたものであり、得られた成果は以下の通りである。

1. (*Z,Z*)-ビス-1,4-(2-ブロモエテニル)ベンゼンと 2,5-ジオクチルオキシベンゼン-1,4-ジボロン酸との鈴木-宮浦型クロスカップリング重縮合によって合成される all-cis PPV の光不溶化現象に及ぼす一次構造の影響について検討し、ポリマー末端に存在する 2-ブロモエテニル基が光不溶化を促進していることを示した。

2. *m*-フェニレン基を用いて有効 π 共役鎖長を変化させた PPV を合成し、それらの光異性化反応について検討した。その結果、光定常状態におけるビニレン基のシス/トランス比が、有効 π 共役鎖長のみならず、高分子効果を反映して変化することを示した。

3. 光不溶化現象における all-cis 構造の必要性について検証するためには、鈴木-宮浦型クロスカップリング重縮合を用いて、ポリマー末端に 2-ブロモエテニル基を有する all-trans PPV を合成する必要があるが、この反応はホモカップリング反応を併発しやすく、ポリマー鎖中に構造欠陥を生じやすい。そこで、触媒反応中間体モデルであるスチリルパラジウム錯体を用いてホモカップリング反応機構について速度論的検討を行い、スチリル基とホスフィン配位子との P-C 還元的脱離を伴う、前例の無い触媒反応機構を明らかにした。

4. また、P-C 還元的脱離機構について検討し、解離型と会合型の2種類の反応経路を見出した。さらに、反応に及ぼすスチリル基の *E/Z* 立体配置およびホスフィン配位子の影響を明らかにした。

5. 3および4で得られた知見をもとに、高選択的な鈴木-宮浦型クロスカップリング重縮合条件を見出し、末端に 2-ブロモエテニル基を有する all-trans PPV の合成に成功した。また、光不溶化における all-trans PPV と all-cis PPV の性能を比較し、効率的な光不溶化現象の発現に対して、all-cis 立体配置が極めて重要な構造要素となっていることを示した。

以上、本論文は、光不溶化能を有する π 共役系高分子に新たな設計指針を提示し、パラジウム触媒反応に関しても重要な機構論的知見を提供するものであり、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して認める。また、平成21年8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。