

氏 名	カク 郭 起 燮
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2134 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 月 25 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 Silicon- and Germanium-Containing Conjugated Polymers (ケイ素およびゲルマニウムを含有する新規共役ポリマーの合成, 特性, および機能)
論文調査委員	(主 査) 教 授 増 田 俊 夫 教 授 澤 本 光 男 教 授 中 條 善 樹

論 文 内 容 の 要 旨

含ケイ素ポリアセチレンおよび σ - π 共役有機ケイ素ポリマーは溶解性・成膜性が良く、気体分離膜、けい光・電気発光材料、断熱材料、半導体などの機能性高分子材料としての応用が期待される。それ故、新規含ケイ素機能性ポリマーの合成、生成ポリマーの化学的および物理的性質の詳細な検討、新しい機能の開発などに関する研究は重要である。本論文は、含ケイ素共役ポリマーを基盤とする機能性高分子の合成、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9章からなっている。

序論では含ケイ素ポリアセチレンおよび σ - π 共役有機ケイ素ポリマーの機能を検討する目的、意義について考察し、本論文の概要を述べている。

第1編は、ケイ素およびゲルマニウムを含有する置換ポリアセチレンの合成および酸素透過性についての検討結果をまとめたものである。

第1章ではトリス（トリメチルシリル）基を有するフェニルアセチレンから高い分子量のコポリマーが得られることを明らかにした。コポリマー中のケイ素含率が高くなるに従って酸素透過性が増大し、自由体積の増加も並行して見られることを見出した。

第2章では種々の5族遷移金属触媒による1-(トリメチルゲルミル)-1-プロピンの重合挙動について検討した。生成ポリマーの幾何構造は触媒の種類に大きく依存した。このポリマーのメタノール処理後の酸素透過係数は7800 barrer と非常に大であり、この値は長期間安定であった。

第2編は、不斉ケイ素および不斉ゲルマニウムを含有するポリ（フェニルアセチレン）の合成および不斉光学特性について検討したものである。

第3章ではナフチル基を有するかさ高い不斉ケイ素を有するフェニルアセチレンの重合および生成ポリマーの不斉光学特性について検討した。このポリマーは非常に高いモル楕円率ならびに比旋光度を示し、片巻き優先のらせん構造を有することを見出した。

第4章では *tert*-ブチル基を有するかさ高い不斉ケイ素含有ポリ（フェニルアセチレン）を合成し、そのらせん構造の熱安定性を第3章で得られた類似ポリマーと比較検討した。いずれのポリマーも CD 効果と比旋光度の温度による変化は見られず、熱的に安定ならせん構造をとることが示唆された。

第5章では不斉ゲルマニウム含有ポリ（フェニルアセチレン）の不斉光学特性に及ぼす測定溶媒と温度の効果について検討した。このポリマーは非芳香族溶媒中に比べ、芳香族溶媒中でモル楕円率の値が著しく減少した。さらに、加熱することによってその値は増大し、溶媒と側鎖の間で π - π 相互作用がはたっていることを明らかにした。

第3編は、ポリ（シリレンフェニレンビニレン）および関連ポリマーの合成、熱的性質、光学特性などについて検討したものである。

第6章では *p*-(ジメチルシリル)フェニルアセチレンの重合および生成ポリマーの熱的性質について検討した。このモノマーは $\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3$ 触媒による AB タイプモノマーのヒドロシリル化反応によりシス, トランスビニレン基を有する位置および立体規則性ポリ(シリレンフェニレンビニレン)を選択的に生成した。シスポリマーの重量損失開始温度 (T_0) は 510°C で, トランスポリマー (T_0 280°C) と比べてはるかに大きいことは非常に興味深い点である。

第7章では6章で得られたポリマーの光異性化挙動および光学特性について詳細に調べた。シスおよびトランスポリマーのいずれも光照射によりシスリッチな混合物を与え, 平衡に達した。これらのシス, トランスポリマーの発光はそれぞれ分子内の電荷移動励起と局在化 π 電子の励起に起因することを見出した。

第8章では種々のポリ(シリレンアリレンビニレン)の光学特性について比較検討した。アリレン部位としてビフェニレンを有するポリマーは非常に大きい発光量子収率を示した。これらポリマーの吸収・発光特性に及ぼす幾何構造と π 単位の効果分子軌道計算結果に基づいて議論した。

第9章では, AB_2 タイプモノマーのヒドロシリル化反応により多分岐ポリ(シリレンフェニレンビニレン)を合成し, その光学特性を対応する直鎖ポリマーと比較検討した。このポリマーは対応する直鎖ポリマーより分子内電荷移動が大きいことを見出した。

論文審査の結果の要旨

本論文はケイ素およびゲルマニウム含有ポリアセチレンおよび σ - π 共役有機ケイ素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. トリス(トリメチルシリル)基やトリメチルゲルミル基を有するアセチレンの単独重合あるいは共重合により収率よく新規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, キャスト膜の酸素透過係数は 10^2 - 10^4 barrer であり, 非常に高い気体透過性を示した。
2. かさ高い不斉ケイ素および不斉ゲルマニウムを含有するフェニルアセチレンの Rh 触媒による重合により高重合体を得ることに成功した。これらのポリマーは従来のらせんポリアセチレンに比べ, 高い旋光度とモル楕円率を示し, 片巻き優先のらせん構造を有することを見出した。不斉ケイ素含有ポリマーは熱に安定ならせん構造を有し, 一方, 不斉ゲルマニウム含有ポリマーの CD 効果は測定温度および測定溶媒に大きく依存し, 溶媒と側鎖の間で π - π 相互作用がはたらいていることを明らかにした。
3. AB タイプモノマーのヒドロシリル化反応により種々の位置および立体規則性ポリ(シリレンアリレンビニレン)の合成に成功した。シスおよびトランスビニレンを有するポリマーの発光特性はそれぞれ分子内の電荷移動励起と局在化された π 電子の励起に起因することを見出した。また, これらのポリマーは光照射によりシスリッチな混合物を与えた。さらに, AB_2 タイプモノマーのヒドロシリル化反応により多分岐ポリ(シリレンフェニレンビニレン)の合成に成功した。

以上要するに本論文は, 種々のケイ素およびゲルマニウム含有ポリアセチレンおよび σ - π 共役有機ケイ素ポリマーの合成を達成し, それらの気体透過機能, 不斉光学特性, および発光特性について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14年1月28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。