

氏 名	なが た ゆう や 長 田 裕 也
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2949 号
学位授与の日付	平 成 20 年 3 月 24 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 of Novel Luminescent Organoboron Polymers (新規蛍光性ホウ素含有高分子の合成)

論文調査委員 (主 査) 教 授 中 條 善 樹 教 授 赤 木 和 夫 教 授 杉 野 目 道 紀

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、蛍光性ホウ素高分子の合成とその特性について論じており、全8章より構成されている。序論では、ホウ素を含む高分子とその合成法について概観している。その特性・応用について紹介するとともに、本論文の目的や特色、各章の概要が述べられている。

第1章では、二官能性ホウ素キノレートモノマーの合成と菌頭-萩原反応を用いたポリフェニレンエチニレン型の主鎖型ホウ素キノレートポリマーの合成について示している。ジヨードベンゼンを出発物質として、ブチルリチウム、三臭化ホウ素、キノリノールを順次加えることで、目的とするジヨードホウ素キノレートモノマーが簡便に得られることが分かった。得られたモノマーとジエチニルベンゼン誘導体を菌頭-萩原カップリングを用いて重合を行うことで主鎖型ホウ素キノレートポリマーの合成に初めて成功した。得られたポリマーは強い緑色の蛍光発光を示し、光学測定の結果主鎖の共役リンカー部分からホウ素キノレート部分へのエネルギー移動が示唆され、新たな電子材料としての可能性を示した。

第2章では主鎖型ホウ素キノレートポリマーのキノリノール環上にメチル基を導入することで発光波長のコントロールと蛍光量子収率の向上を行うことができることを明らかにした。メチル基を導入していないホウ素キノレートポリマーは緑色の発光を示したが、キノリノール環の2位にメチル基を導入したポリマーでは青緑色の蛍光を、4位に導入したポリマーでは青色の蛍光を示した。いずれのポリマーにおいても一般的な溶媒に可溶でよい成膜性を有しており、塗布可能な電子輸送性発光材料としての可能性を見出した。

第3章ではキノリノールの酸素原子を窒素原子に代えたアミノキノリンを配位子として用いることで、主鎖型ホウ素アミノキノレートポリマーの合成を報告している。アミノキノリン-ホウ素錯体に関する研究はこれまでにわずかしがなく、共役高分子中への導入例は皆無であった。アミノキノリン配位子の窒素原子上の置換基としてアセチル基を用いることで、強い緑色の蛍光発光を示すアミノキノリン-ホウ素錯体の合成に成功した。またアミノキノリン-ホウ素錯体に重合性官能基としてヨウ素を導入し、様々なジエチニルモノマーと菌頭-萩原カップリングを行うことで、主鎖型ホウ素アミノキノレートポリマーの合成に成功した。得られたポリマーは、用いたコモノマーによって異なった吸収スペクトルを示すが、それらの発光スペクトルはすべて同一であり、共役リンカー部分からアミノキノリン-ホウ素錯体部分への効率的なエネルギー移動が示唆された。

第4章ではホウ素キノレートのキノリノール環側で共役系高分子の主鎖に組み込まれた新しいホウ素キノレートポリマーの合成について示した。Boc基によって保護されたジプロモキノリノールとジエチニルベンゼン誘導体を用いて前駆体ポリマーを合成し、ピペリジンを用いて脱保護することでキノリノールが5, 7位で共役系に組み込まれたキノリノール配位子ポリマーを合成した。このポリマーとトリフェニルボランを反応させることで、目的とする新規ホウ素キノレートポリマーを得ることに成功した。前駆体ポリマーは青色の蛍光発光(ピーク波長: 449nm)を示したのに対し、ホウ素キノレートポリマーではオレンジ色(ピーク波長: 562nm)の発光を示すことがわかり、劇的に長波長シフトすることが分かった。これ

はホウ素キノレートの最高占有軌道 (HOMO) がフェノレート環上に、最低非占有軌道 (LUMO) がピリジン環側に存在し、キノリノールの 5, 7 位で共役系高分子の主鎖に組み込むことで HOMO 準位が上昇し、その結果 HOMO-LUMO ギャップが小さくなるためであると考えられる。

第 5 章では電子求引性・供与性の置換基を有する様々な有機ホウ素ポリマーの光安定性について検討を行い、電子供与性の置換基を有する有機ホウ素ポリマーが高い安定性を示すことを明らかにした。トリピルボランと各種ジエチニルベンゼン誘導体を反応させることで種々の有機ホウ素ポリマーを合成し、またトリピルボランとエチニルベンゼンの反応によってモデル化合物の合成にも成功した。モデル化合物の単結晶 X 線結晶構造解析の結果、ベンゼン環-ビニレン-ボラン-ビニレン-ベンゼン環が平面上に位置していた。またモデル化合物と有機ホウ素ポリマーの光学物性を比較すると、その吸収波長・発光波長ともに大きく長波長シフトしており、ホウ素原子の持つ空の p 軌道を介した共役系の拡張が強く示唆された。

第 6 章では有機ホウ素ポリマーがドナー・アクセプター型共役系高分子であり、大きな二光子吸収断面積を有することを明らかにし、さらに二光子吸収過程を経て主鎖が断裂し屈折率変化を起こすことで、その変化を定着できるということを見出した。これを利用して二光子吸収型高密度光メモリアレイの記録材料として応用できる可能性を見出した。

第 7 章では、トリピルボランを用いたエチニル基に対するヒドロホウ素化反応によってビニレン-ボラン構造が生成し、共役系が拡張することを利用し、大きな π 平面を有するピレンを 2 つ有するホウ素化合物の合成を示した。有機半導体の分野では電子輸送性を有する材料が強く求められており、ホウ素の持つ強い電子受容性を生かした材料設計には大きな関心が集まっている。得られたホウ素化合物の単結晶 X 線結晶構造解析の結果、ピレン-ビニレン-ボラン-ビニレン-ピレンのすべての骨格が同一平面上に位置しており、得られた構造をもとに行った DFT 計算においても大きな共役系の拡張が示唆された。

第 8 章では、これまでに行われてきたヒドロホウ素化反応による重合をヒドロアルミニウム化反応に展開し、主鎖型アルミニウムポリマーの合成を検討した。水素化ジイソブチルアルミニウムとニトリル化合物が反応するとアルミニウム-窒素 4 員環構造が生じることが知られているが、この反応を二官能性のテレフタルニトリル誘導体に対して行うことで、主鎖にアルミニウム-窒素 4 員環構造を有する主鎖型有機アルミニウムポリマーの合成を行った。モノマーとしてジシアノジアルコキシベンゼンを用いると比較的に安定な主鎖型有機アルミニウムポリマーを得ることができ、アルミニウム-窒素 4 員環からアルコキシベンゼン部位への分子内 CT 相互作用を反映して、紫外可視吸収スペクトルがモデル化合物に対して長波長シフトすることを見出した。

論文審査の結果の要旨

本論文では、高分子の新たな機能化を目指し、ホウ素原子特有の電子的性質に着目し、主鎖にホウ素原子を含む新規蛍光性高分子を合成することを目的として研究を行った。得られた主な成果は以下の通りである。

1. 二官能性ホウ素キノレートモノマーを合成し、その合成により主鎖型ホウ素キノレート高分子を合成することに初めて成功した。得られた高分子は強い緑色の蛍光を示し、その蛍光スペクトル測定から、主鎖の共役リンカー部分からホウ素キノレート部位への効率的なエネルギー移動が起こっていることを確認した。
2. キノリノール配位子をメチル基で修飾することにより、緑色から青色への発光波長制御に成功した。特にキノリノール配位子の 4 位にメチル基を導入した場合は蛍光量子収率が飛躍的に向上することが分かった。また、配位子としてアミノキノリンを用いることで、新たな電子輸送性発光材料の探索を行い、様々なモノマーを検討した結果、発光波長を一定としたまま励起波長を大きく変化させることができた。
3. ヒドロホウ素化反応を用いて電子供与性あるいは電子求引性置換基を有する有機ホウ素含有高分子を合成し、その光分解特性について検討を行った。無置換体、メチル基置換体、メトキシ基置換体と電子供与性が強まるにつれて紫外光照射下での安定性が増すという結果が明らかとなり、記録材料としての特性を置換基によって制御可能であるということが分かった。
4. 従来のヒドロホウ素化反応による重合を踏まえ、ヒドロアルミニウム化反応を利用して主鎖にアルミニウム原子を有する主鎖型ハイブリッド高分子の合成を行った。テレフタルニトリル誘導体に対して水素化ジイソブチルアルミニウムを反応

させることで、主鎖にアルミニウム-窒素4員環構造を有する有機アルミニウム高分子を合成することに成功した。モノマーとしてジシアノアルコキシベンゼンを用いることで比較的安定な高分子が得られることが分かった。

以上、本論文においては、特異な電子的性質を示すホウ素原子を高分子主鎖に組み込むことで、電子・光機能材料としての新たな特性を引き出すことに成功しており、学術上、實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20年2月27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。