

氏 名	い な き しん すけ 稲 木 信 介
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2822 号
学位授与の日付	平 成 19 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	Synthesis of Functional Polymers Composed of Electron-Donateing Thio-Cyclic Unit (電子供与性含イオウ環状構造を有する機能性高分子の合成)
論文調査委員	(主 査) 教 授 中 條 善 樹 教 授 伊 藤 紳 三 郎 教 授 赤 木 和 夫

論 文 内 容 の 要 旨

含イオウ環状構造を有するテトラチアフルバレン (TTF) やその類縁体であるジチアフルベンやチオケテンダイマーはその構造由来の強い電子供与性を示すことで知られている。本論文は、含イオウ環状構造を有する機能性高分子の合成を目的として、(1)簡便な手法による TTF 類縁体の高分子化、(2)分子間相互作用を用いた組織化、(3)電荷移動相互作用を利用したナノ構造体の構築について論じた結果をまとめたものであって、11章からなっている。

序論において TTF の電荷移動錯体を高次組織化するための概念およびそれを目指した過去の論文を紹介するとともに高分子化した TTF に期待される特性、また現状で有している課題について触れた後、本論文の目的や特色、各章の概要が述べられている。

第1章ではジチアフルベン誘導体の酸化重合という簡便な手法で TTF ビニル誘導体が導入された高分子の合成について検討した。これまでに可溶性の高分子を合成した報告例はなく、高分子を可溶化するために2つのジチアフルベンをジアルコキシベンゼンで結合したモノマーをまず合成し、ヨウ素による化学酸化重合を試みた。得られた可溶性の高分子は構造決定やスペクトル測定が可能であり、二量化モデル反応で合成した二量体の吸収スペクトルとの比較から高分子中に主鎖骨格のねじれが観測された。

第2章ではジチアフルベンとジアルコキシベンゼンとの間の立体反発を解消するためにフェニル基やフェニレンビニレンスパーサーを導入したモノマーを用いて重合を行った。この設計により、得られた高分子は第1章で見られた主鎖のねじれは解消されており、平面性が向上していることがわかった。

第3章ではこれまでの系とは異なり、TTF ビニル誘導体を主鎖に有する高分子の合成を行った。サイクリックボルタンメトリーによる酸化電位測定から、この高分子は非常に低い酸化電位を有していることがわかった。導入した置換基の影響により、期待された共役系の拡張は見られなかったが、化学酸化だけでなく電気化学的にも重合が進行することが見出された。

第4章では電子求引性のテトラフルオロベンゼンもしくは電子供与性のチオフェンをスパーサーとして用いることでモノマーの酸化電位を調節し、その重合反応性を調べた。その際、ジチアフルベン上にアルキル基を導入して溶解性を向上させる新しい分子設計を行った。ヨウ素による酸化重合系においてモノマーの酸化電位が重合反応性に大きく影響してくることが見出された。

第5章ではジチアフルベンの類縁体であるチオケテンダイマー骨格を二官能性のモノマーとしてとらえ、同様の酸化重合を試みた。これにより得られたポリチオケテンダイマーはブタジエンが2つのイオウ原子で架橋された従来にない主鎖骨格を有しており、吸収スペクトルから共役の拡張が示唆された。また、チオケテンダイマーのイオウ部分をセレンやテルルなど様々なヘテロ原子に変えたモノマーも合成可能であり、この手法を用いれば様々なヘテロ原子含有共役高分子を簡便に合成できると考えられる。

第6章ではポリジチアフルベンの側鎖が物性に及ぼす影響について検討を行った。種々のアルコキシ基を導入したジエチルベンゼン誘導体をモノマーとして環化付加重合法により重合を行った。アルコキシ基を側鎖に有するポリジチアフルベンは溶液中において共役系が拡張していることが見出された。これは側鎖がついたことで、側鎖間、主鎖間でのパッキングが強くなったためであると考えられる。また、メソゲン基を導入することでその固体状態での特性変化について調べた。絶縁性のアルキル鎖が導入されているため、電荷移動錯体形成後の導電性はわずかな向上しか見られなかったが、さらにアニーリングすることによって分子鎖のパッキング状態が変化し、導電性の向上が見られた。これはジチアフルベン主鎖の配向が乱れたことで電子のホッピングが起りやすくなったためであると考えられる。

第7章ではジチアフルベンオリゴマーの末端に親水性のポリエチレンオキシド鎖を導入し、水中での会合挙動について検討した。ジメチルスルホキシド/水の混合溶媒を用いた系において、水の割合が増すにつれて会合体を形成することがNMR測定から明らかになった。また、水中において水溶性の電子受容体と反応し、凝集体を形成することも見出された。これはポリジチアフルベンが水中で電荷移動錯体を形成した初めての例である。

第8章ではポリジチアフルベン中でのジチアフルベンの配向性に関する議論をするため、位置規則性のポリジチアフルベンの合成をHorner-Emmons反応を用いて試みた。位置規制されたポリジチアフルベンは従来の方法で重合したポリジチアフルベンよりも重合度が小さいにもかかわらず、その極大吸収波長が長波長側に現れるという特異な挙動を示した。

第9章ではTTF側鎖に種々の置換基を導入することで錯体形成後の結晶化を抑える設計を行い、溶液中での電荷移動挙動を調べた。電子受容体であるジクロロジシアノベンゾキノンとの錯形成反応をクロロホルム溶液中で追跡し、溶液に溶解しながらも混合原子価状態をとり、部分的にスタッキングしている様子が近赤外スペクトルから観測された。

第10章ではTTFのスタッキング方向に働く電荷移動相互作用を利用してTTFの一次元ナノ構造体の合成を試みた。パーフルオロアルキルからなる銀塩とTTFをアセトニトリル中で混合することでTTFから銀イオンへの電子移動によりTTFのカチオンラジカル体が生じ、溶媒を留去する過程においてTTFとの混合原子価状態をとりながらスタッキングを起こした結果、一次元ワイヤー状の構造体が走査型電子顕微鏡(SEM)で観測された。また、銀塩の有機アニオン種のサイズを変えることで柔らかいファイバー状の構造体が見出された。このようにTTFの電荷移動相互作用を利用したナノファイバーの合成はなく、これがはじめての例である。

第11章ではジチアフルベンを用いて金イオンを還元したときにできる金ナノ粒子の会合体に関する検討を行った。この系において、ジチアフルベンは金イオンに対して還元剤として、また生じる金ナノ粒子の保護剤としても働き、さらにはジチアフルベンのカチオンラジカルが二量化してTTFビニル誘導体を形成することで金ナノ粒子間の架橋剤として働くという3つの役割を担っていることが明らかとなった。

論文審査の結果の要旨

本論文では、電子供与性環状構造を有する機能性高分子の開発を目的として新しい重合法の開発や様々な相互作用を用いた高分子の組織化について検討を行っている。得られた結果の概要は以下の通りである。

(1) 含イオウ環状構造を有するジチアフルベン類は酸化により二量化しテトラチアフルバレン(TTF)ビニル誘導体を形成するため、この反応を利用して重合反応を行うと機能性分子であるTTFビニル誘導体が導入された高分子が見られる。種々のモノマーを合成し、化学酸化重合を行うことで簡便に対応する機能性高分子が見られた。また、モノマーの酸化電位による重合反応性のコントロールや高分子主鎖の平面性の制御などにも成功した。さらにジチアフルベンの類縁体であるチオケテンダイマー骨格を二官能性のモノマーとしてとらえ酸化重合を行うことで共役高分子であるポリチオケテンダイマーの合成にも成功している。チオケテンダイマーのイオウ部分をセレンやテルルなど様々なヘテロ原子に変えたモノマーを用いることが可能であり、この手法は新しいヘテロ原子含有共役高分子の簡便な合成法として期待される。

(2) 環化付加重合法によって得られるポリジチアフルベンおよびその電荷移動錯体を疎水性相互作用や液晶性基の分子間相互作用を用いて組織化を試みた。特にメソゲン基を側鎖に導入したポリジチアフルベンの固体状態での特性変化を調べており、電荷移動錯体形成後の導電性はわずかな向上しか見られなかったが、さらにアニーリングすることによって分子鎖のパッキング状態が変化し、さらなる導電性の向上が見出された。また、従来は達成されていなかった位置規則性のポリジチ

アフルペンの合成にも成功した。

(3) TTF の混合原子価状態のスタッキングを利用して一次元ナノ構造体の合成を行った。銀塩への電子移動により生じた TTF カチオンラジカルと中性の TTF との混合原子価状態スタッキングにより一次元のワイヤー状の構造体を得られた。また、銀塩の有機アニオン種を変えることでファイバー状の構造体也得られることも見出しており、電荷移動相互作用を利用した一次元ナノ構造体の初めての合成例となった。ナノ構造体の合成法として用いられた、TTF 分子と銀塩とをアセトニトリル中で混合するという非常に簡便な手法は多方面にわたり利用され、応用が進んでいくと考えられる。

以上要するに本論文は機能性高分子の開発に関して新しい設計指針を示しており、学術上、實際上寄与するところが少ない。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19年2月19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。