

氏 名	ナ ヘ ソ 羅 惠 燮
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2821 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 and Functionalization of Five - Membered Heterocycles - Containing Conjugated Polymers (ヘテロ元素を含んだ五員環化合物を有する共役系高分子の合成とその機能 化)
論文調査委員	(主 査) 教 授 中 條 善 樹 教 授 増 田 俊 夫 教 授 澤 本 光 男

論 文 内 容 の 要 旨

ヘテロ原子を主鎖に導入した共役系高分子を合成することにより、従来の炭化水素系からなるポリマーでは実現不可能な電子構造を有する π 共役系が構築されることが期待でき、実際にそのようなポリマーの合成が報告されてきた。しかしながらリン、アンチモン、ビスマスなど15族元素含有五員環共役ジエン骨格、すなわちホスホール、スチボール、ビスモール骨格の合成や構造においては数例報告されているが、15族元素含有五員環共役ジエン骨格を主鎖に有する新規共役系高分子の合成の例はほとんどなかった。本論文は、15族元素含有五員環共役ジエン骨格を高分子主鎖に有する規則性共役系高分子を合成することを目的としており、2部7章より構成されている。

序論では、15族元素含有五員環共役ジエン骨格の種類と特徴について紹介し、ホスホール、スチボール、ビスモール骨格の構造や特徴、ならびにそれらの骨格を有する代表的な化合物の合成例について紹介した後、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、鍵モノマーとして五員環炭素骨格を有する2,5-ジフェニルホスホールを1,7-ビス(4-ブロモフェニル)ヘプタ-1,6-ジインから Fagan らの方法で合成し、3種類の芳香族ジインと Sonogashira カップリングさせることにより、ホスホール骨格を繰り返し単位として主鎖に有する新規ポリマーを合成し、紫外可視吸収スペクトル測定の結果より π 共役長が高分子の主鎖に沿って拡張していることを確認している。またポリマーが可視光領域において青緑色の発光を示している。

第2章では五員環炭素骨格を有する2,5-ジフェニルホスホールをフッ素化芳香族ジインと共重合することにより、ホスホール骨格を含んだ新規ポリマーを合成し、このポリマーの光学特性を比較した結果、フッ素誘導体によりポリマー全体の吸収ピークや発光スペクトルに変化があることを示している。

第3章では鍵モノマーを酸化ならびに硫化させたホスホール誘導体を合成し、構造や空間構造、ならびに光学的特性を調べるとともに、ジエチニルベンゼン誘導体と Sonogashira カップリングさせることによりホスホール誘導体を繰り返し単位として主鎖に有する新規規則性ポリマーを合成している。このホスホール含有ポリマーの光学特性を比較した結果、ホスホール骨格は化学反応により光学特性をより簡単に制御できることを示している。

第4章ではまず、1,6-ヘプタジインとフルオレン誘導体を繰り返し単位に有するポリマーを合成し、このポリマーの高分子反応により、ホスホール骨格を主鎖に有する新規 π 共役系ポリマーを合成することに成功している。また、得られたポリマーについて、紫外可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル等の測定を行い、ポリマーはフルオレン部分からホスホール部分でのエネルギー移動による青緑色発光を示している。

第5章では鍵モノマーと類似のホスホール誘導体、六員環炭素骨格を有する2,5-ジフェニルホスホールと七員環炭素骨格を有する2,5-ジフェニルホスホールを合成し、構造や空間構造の変化を $^1\text{H-NMR}$ や $^{31}\text{P-NMR}$ の結果から明らかにしている。ホスホール骨格にある炭素環の影響を調べた結果、ポリマーの光学特性にはほとんど影響を与えないことを示して

いる。

第6章では1,7-オクタジインと芳香族ジイン誘導体を繰り返し単位に含むポリマーを合成している。この前駆体ポリマーの高分子反応により、スチボール骨格を主鎖に有する新規 π 共役系ポリマーを合成することに成功した。スチボールを含んだポリマーとして初めての例である。得られたポリマーについて、紫外可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル等の測定を行い、その特性を明らかにしている。

第7章では1,7-オクタジインと芳香族ジイン誘導体を繰り返し単位に含む前駆体ポリマーの高分子反応により、ビスモール骨格を主鎖に有する新規 π 共役系ポリマーを合成している。ビスモールを含んだポリマーとして初めての例であり、得られたポリマーについて、紫外可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル等の測定を行った結果、ポリマーは可視光領域において青緑色の発光をすることを示している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、15族ヘテロ元素含有五員環共役ジエン骨格、すなわちホスホール、スチボール、ビスモール骨格を共役系主鎖に導入することにより、ヘテロ元素の特性とともに五員環環状化合物のユニークな構造に由来する全く新しい π 共役系高分子の合成を行った結果をまとめたものである。ヘテロ元素を含んだ五員環化合物を含む共役系高分子は、従来の共役系高分子よりはるかに高い反応性を持ち、光学特性や電気的な特性を化学反応により簡単に調節できる可能性を有することが示されている。得られた結果の概要は以下の通りである。

(1) 五員環炭素骨格を有する2,5-ジフェニルホスホールを繰り返し単位として主鎖に導入した新規 π 共役系高分子を合成し、得られた高分子の紫外可視吸収スペクトル測定の結果より π 共役長が高分子の主鎖に沿って拡張していることを見出した。重合するモノマーを変えることにより、得られたポリマーの発光色を制御できることを示した。

(2) ホスホール骨格は化学反応、すなわち酸化反応や硫化反応により、ホスホール骨格の分子構造や電子分布を変化させることが可能であり、得られたホスホール誘導体の光学的特性に影響があることを確認した。さらにホスホール誘導体を主鎖に有する共役系高分子においても光学的特性に大きな変化が見られた。

(3) 五員環・六員環・七員環炭素環骨格を有するホスホール誘導体を合成し、分子構造の変化を $^1\text{H-NMR}$ や $^{31}\text{P-NMR}$ の結果から明らかにした。ホスホール骨格の3, 4位にある炭素環の大きさによってホスホール骨格に与える環ひずみが変わり、分子構造や電子分布に影響があることを確認した。

(4) スチボールならびにビスモールの主鎖に導入した新規 π 共役系高分子の合成に世界で初めて成功し、構造や光学的特性を明らかにした。

以上、本論文は π 共役系高分子の新たな設計指針を与え、学術上、また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。