

(続紙 1)

京都大学	博士（工 学）	氏名	Jonas Alves Fernandes
論文題目	Synthesis and Properties of Aromatic Ring-layered Polymers (芳香環積層高分子の合成と物性)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、xanthene や naphthalene 化合物を土台分子として用い、様々な π 共役系システム（芳香族化合物ならびに π 共役系オリゴマー）を導入することにより、π 共役系システムが分子中で十数枚積層した新しい概念に基づく芳香環積層高分子の合成・構造・機能に関して検討を行った結果をまとめたものである。本論文は、序論および結言を除いて3部構成合計8章からなっている。 第1部は、xanthene を土台分子として用い、パラジウム錯体を触媒とする Sonogashira-Hagihara カップリング重合法により、xanthene の4位と5位に各種芳香族化合物を導入した芳香環積層高分子の合成と物性に関してまとめている。 第1部第1章は、xanthene の4位と5位に3,6-置換 carbazole を導入して得られる carbazole 積層高分子の合成・構造・機能に関してまとめている。ブーメラン型の3,6-置換 carbazole は立体障害のため xanthene とは共平面構造をとらず、3,6-置換 carbazole 同士が向かい合って積層する。そのため、積層 carbazole を光励起すると、carbazole 部位から高分子末端の芳香環（エネルギー受容部位）へと効果的にエネルギーが移動することを実証している。その効果は、単純にエネルギー受容芳香環を系に添加した場合よりも、約2千倍効果的である。本結果より、3,6-置換 carbazole 積層高分子がエネルギーを伝達する単一分子ワイヤーとして機能する可能性が示されている。 第1部第2章は、xanthene の4位と5位に2,7-置換 carbazole を導入して得られる carbazole 積層高分子の合成・構造・機能に関してまとめている。2,7-置換 carbazole は直線に近い構造を有し、その立体障害の少なさから xanthene と共平面構造をとり得る。そのため、共役長の拡張が観られ、3,6-置換 carbazole 積層高分子よりも高輝度で蛍光発光することを明らかにしている。 第1部第3章は、xanthene の4位と5位に9,9-dialkylfluorene を導入して得られる芳香環積層高分子の合成・構造・機能に関してまとめている。9,9-dialkylfluorene は直線に近い剛直な構造であるが、9位に置換したアルキル基の立体障害により、xanthene との共平面構造とねじれた構造が混在していると考えられる。そのため、隣り合う fluorene 環同士に電子的な相互作用は観られず、高い蛍光量子収率で発光することを明らかにしている。 第2部は、xanthene を土台分子として用い、その4位と5位にヘテロシクロペンタジエンオリゴマーを導入した π 電子系積層高分子の合成と物性に関してまとめたものである。 第2部第4章では、xanthene の4位と5位に bithiophene・terthiophene・quaterthiophene ならびに quinquethiophene を導入した高分子の合成法と物性に関してまとめている。重合は			

xanthene 誘導体と oligothiophenediboronic acid ester との Suzuki-Miyaura カップリング反応により行い、良好な収率で目的の高分子を合成している。積層した oligothiophene 同士に電子的な相互作用は観られず、oligothiophene 中の thiophene 環の増加に伴い共役長が拡張し、かつ酸化電位が低くなることを明らかにしている。得られた高分子は優れた成膜性を有することから、正孔輸送材料として適用可能であることを示している。

第2部第5章では、Stilleカップリング重合法により xanthene に3種類の thiophene/furan 交互連結オリゴマーを導入した高分子の合成と物性に関してまとめている。電子豊富な furan 環を導入することにより、得られた高分子の最高被占軌道 (HOMO) 準位が上昇することを明らかにしている。また、thiophene-furan-thiophene オリゴマーと furan-thiophene-furan オリゴマー積層高分子を比較したところ、励起状態は類似しているが基底状態は全く異なることを明らかにしている。これは、thiophene と furan の環サイズの違いによる立体障害に由来すると結論づけられている。

第2部第6章では、xanthene の4位と5位に bifuran・terfuran・quaterfuran を導入した高分子の合成法と物性に関してまとめている。極めて高い平面性を有する oligofuran は光励起による構造変化が少なく、小さい Stokes シフトかつ高い蛍光量子収率 (70%以上) を有することを明らかにしている。

第3部は、より近距離で π 電子系を積層可能な naphthalene を土台分子として用い、その1位と8位に π 電子系を連続配置した全く新しいタイプの高分子の合成ならびに物性に関してまとめたものである。

第3部第7章では、Suzuki-Miyaura カップリング重合法または酸化重合法により、naphthalene 上に bithiophene・terthiophene・quaterthiophene を積層した高分子の合成と物性に関して報告している。モデル化合物を用いた X 線結晶構造の結果から、oligothiophene は土台分子の naphthalene とは共平面構造をとらず、oligothiophene 同士は面間隔最短 3.0Å で積層していることが示唆されている。Oligothiophene 同士は近距離ではあるが部分的にオーバーラップした構造であることから、積層による oligothiophene 部位からの蛍光量子収率の低下は観られない。

第3部第8章では、Sonogashira-Hagihara カップリング重合法により、naphthalene 上に phenylene-ethynylene を導入した π 電子系積層高分子の合成と物性に関してまとめている。剛直な直線構造を有する phenylene-ethynylene 同士は近距離でオーバーラップしており、基底状態ならびに励起状態いずれにおいても強く π - π 相互作用することを明らかにしている。

最後に、結言として本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、xanthene や naphthalene 化合物を土台分子として用い、種々の芳香族化合物および π 電子系を導入することにより、 π 共役系化合物が一分子中に数枚～十数枚積層した芳香環積層高分子の合成・構造・機能に関して検討した結果をまとめたものである。得られた主な成果は以下の通りである。

まず、Sonogashira-Hagihara カップリング重合により、xanthene 化合物の 4 位と 5 位に 3,6-置換-carbazole 誘導体を導入した carbazole 積層高分子を合成した。高分子末端に電子求引性基として nitrobenzene を置換することにより、積層 carbazole 部位から末端 nitrobenzene 部位への光誘起エネルギー移動が観測された。すなわち、本 carbazole 積層高分子がエネルギーを輸送する単一分子ワイヤーとして機能する可能性が示された。

さらに、2,7-置換-carbazole 誘導体および 2,7-置換-fluorene を導入した芳香環積層高分子も合成し、高分子の構造を明らかにするとともに、本高分子が正孔輸送材料として応用できることを明らかにした。

Xanthene 化合物の 4 位と 5 位に π 電子系として oligothiophene を導入した oligothiophene 積層高分子を合成した。得られた高分子は強い電子供与性を有し、正孔輸送材料ならびに p 型半導体へと応用可能であることを示した。さらに、thiophene と furan を交互に有する π 共役系が積層した高分子、および oligofuran が積層した高分子を合成し、導入した π 電子系に特徴的な諸物性を明らかにした。

上述の xanthene 化合物のみならず、naphthalene 化合物を土台分子として選択し、その 1 位と 8 位に π 電子系として oligothiophene を導入した π スタック型高分子の合成に成功した。得られた高分子は、積層する oligothiophene 同士が 3 Å 以下の距離で積層した高分子であり、分子内 π - π 相互作用を有することを確認した。また、得られたポリマーの光学的性質や電気化学的特性について詳細に検討を行った。さらに、その他の π 共役系として、phenylene-ethynylene が導入した π 電子系積層高分子の合成にも成功した。得られた高分子が基底状態ならびに励起状態において強い π - π 相互作用を有することを示した。

以上、本論文は、芳香族化合物の一分子中における積層という新しい概念に基づき、土台分子に様々な π 電子系化合物を連続配置した π 電子系積層高分子の合成と物性についてまとめられた。本論文は、学術的かつ工業的に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 23 年 2 月 1 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。