

(論文内容の要旨)

本論文は、新規機能性高分子の開発を目的として、第一部は新しい重合法の開発を、第二部は POSS を導入した種々のハイブリッド型 π 共役系高分子の開発を行った研究の成果についてまとめたものであり、序論と本論八章から構成されている。

序論では、一般的な π 共役系高分子が発現する興味深い諸物性、及び応用展開例を紹介するとともに、高分子有機 EL デバイスへと応用する際の問題点や構造制御の重要性が述べられている。最も重要な π 共役系高分子の一つである π 共役系ポリアゾメチンも例外ではなく、材料物性上必要不可欠である一次構造制御に関する検討が、充分に行われてこなかった事などを指摘している。その背景には、従来の合成法は官能基耐性に乏しく、非常に限られた分子設計しか利用できないことが挙げられ、それを克服するために第一部では、新しい重合法を開発するための有効な素反応として「アザ-ウィッティヒ反応」の利用を提唱している。また第二部では、 π 共役系高分子のさらなる高機能化・高性能化を志向した、種々のカゴ型シルセスキオキサン(POSS)含有ハイブリッド型 π 共役系高分子の開発を行い、それらが発現する非常に優れた発光特性や耐熱性を利用した、高分子有機 EL デバイスへの将来的な応用展開の可能性についても言及している。

第一章では、アザ-ウィッティヒ反応を初めて重合系に応用した新規重合法である「アザ-ウィッティヒ重合」の開発を行い、その重合条件について詳細に検討を行っている。すなわち、従来の重縮合系とは異なりアザ-ウィッティヒ重合の反応性は、用いるホスフィンの立体状態と電子状態を最適化することで、制御できることを示している。またアザ-ウィッティヒ重合は、芳香族化合物から脂肪族化合物、さらにはヘテロ元素を含む化合物に至る幅広い分子設計が可能であり、主鎖に炭素-窒素二重結合を含む如何なる高分子合成においても利用可能であることを明らかにしている。

第二章では、第一章で開発したアザ-ウィッティヒ重合を利用することで、これまでに例の無い新規主鎖骨格である AB 型ポリアゾメチンが合成可能であることを示している。ここではまず、反応中間体の単離、及び単結晶 X 線構造解析を行うことで、アザ-ウィッティヒ重合のメカニズムを初めて明らかにしている。また AB 型ポリアゾメチンは、一次構造がレジオレギュラーであることから、材料の高秩序性・高結晶性が達成されると同時に、主鎖骨格のイミン結合が有するダイポールモーメントが、AB 型ポリアゾメチンでは主鎖方向に沿って加算されるため、高分子全体として非常に大きなダイポールモーメントを有する興味深い高分子材料になり得ることを提言している。ここでは、AB 型ポリアゾメチンの大きなダイポールモーメントが、 A_2B_2 型ポリアゾメチンでは観測されなかった特異な自己組織化挙動を引き起こし、結果として異方性を有する針状ポリアゾメチンが生長することなどを明らかにしている。

第三章では第二章と同様、一次構造がレジオレギュラーな AB 型ポリアゾメチンに着目し、ここではさらに側鎖にキラリティを導入することで、ポリアゾメチンナノファイバーの形成という材料化学の観点から非常に重要な知見を見出している。第二章および第三章から得られた結果は、ポリアゾメチンを用いた湿式プロセスによる高分子有機 EL デバイス構築が、ボトムアップ式にナノレベルの精度で実施できる可能性を示している。

第四章では、アザ-ウィッティヒ重合が非常に効果的に A_2B_2 型および AB 型ポリアゾメチン骨格を形成することが示されたのを受け、アザ-ウィッティヒ重合と従来の重縮合との速度論的な比較を行った後、アザ-ウィッティヒ重合のポリアゾメチン末端キャッピング反応への可能性について探求している。その結果、従来の重縮合に比べアザ-ウィッティヒ重合が速度論的に優位であることが示され、これを利用した種々の末端キャッピングポリアゾメチンの合成が効果的に

達成されることを示している。特に、POSS で末端をキャッピングしたポリアゾメチンは、非常に高い耐熱性を有するだけでなく、興味深い自己組織化挙動を示すことなどが確認されている。

以上、第一章から第四章では、新規重合法として開発したアザ-ウィッティヒ重合の重合挙動の詳細について検討を行い、これにより可能となった AB 型ポリアゾメチンの合成や、ポリアゾメチンナノファイバーの形成という材料化学の観点から非常に興味深い現象について紹介している。

第五章では、POSS 導入による π 共役系高分子の高機能化の新しい試みとして、ポリパラフェニレン(PPP)の側鎖に POSS を導入する研究を示し、その溶液状態および固体状態での吸収および発光特性について検討を行っている。その結果、希薄溶液中においては POSS の導入率に関わらず同じ電子構造が観測されたのに対し、フィルム化に伴い極大吸収波長の長波長シフトが観測されている。POSS 導入率の増加に伴い長波長シフトが減少することから、POSS が固体状態における PPP 主鎖間の π - π スタッキングなどを介した会合体の形成を効果的に抑制していることが示されている。またフィルム状態において、POSS の含有量が増加するにつれて蛍光量子収率が向上すること、及び PLEDs 作動温度でアニールした後も元の蛍光発光挙動を保持していることから、本ポリマーは実用レベルの耐熱性を有する青色発光材料であることが確認されている。

第六章では、ポリパラフェニレンエチニレン(PPE)の側鎖に POSS を導入する研究を示している。PPE は、高効率の青色発光体として産業上の利用が期待される材料であるが、高分子主鎖間の強い凝集性に由来する、エキシマー発光による発光色のレッドシフト、及び励起子同士の衝突による発光効率の低下など、その特性が十分に発揮できていない。そのような状況を踏まえ本章では、POSS の導入率の違いによるフィルム状態における発光色の制御、及び発光特性の向上を目的として研究を行っている。その結果、フィルム状態における発光色が POSS の含有量により制御できること、及び POSS の含有量が増加するにつれて熱安定性、蛍光量子収率が格段に向上することなどが明らかにされている。

第七章では、主鎖骨格に軸性キラリティを有するビナフチルを、側鎖に POSS を有する新規光学活性 π 共役系高分子の合成を示している。得られたポリマーは、主鎖のビナフチル骨格に由来する特徴的な円偏光二色性(CD)を有することから目的通り光学活性であることが示されている。なお本ポリマーは、確定した一次・二次構造を有する「ハイブリッド型」光学活性 π 共役系高分子の初めての例であり、従来にない特異な構造を有するとともに POSS 骨格由来の高い熱安定性を併せ持つ、新しい円偏光発光(CPEL)材料であることが確認されている。

第八章では、PPE の側鎖に POSS とイオン性官能基を導入した両親媒性ハイブリッド型 π 共役系高分子の合成を示している。合成したポリマーは、用いる溶媒の極性により発光挙動が大きく異なることが確認されている。これは、良溶媒中では均一に分子分散していたポリマーが、貧溶媒の添加により凝集したため観測された現象である。なお本ポリマーは、両親媒性に起因する興味深い自己組織化能を持ち、また POSS の特性から構造が安定化されているため、優れた耐熱性・耐酸化特性などを併せ持つ、可逆的で安定な有機 - 無機ハイブリッド型超分子系を構築し得ることについても併せて言及している。

以上、第五章から第八章では、POSS を導入した種々のハイブリッド型 π 共役系高分子の開発および諸物性の詳細について検討を行い、POSS の導入による熱安定性の向上、フィルム状態における発光色の制御、及び超分子系の安定化などの結果について紹介している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、新規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 POSS を導入した種々のハイブリッド型 π 共役系高分子の合成を目標に研究した成果について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. アザ-ウィッティヒ反応は、ホスファゼン誘導体と種々のカルボニル化合物との反応であり、最も有用な炭素 - 窒素二重結合形成反応として、近年高い注目を集めている。しかしこれまでにアザ-ウィッティヒ反応の重合系への応用を報告した例はなく、本論文ではまず、アザ-ウィッティヒ重合条件について詳細に検討を行った。その結果、従来のジアミンとジアルデヒドを用いた重縮合系とは異なり、アザ-ウィッティヒ重合の反応性は、用いるホスフィンの立体状態と電子状態を最適化することで、制御できることが明らかとなった。さらに、アルデヒド基とアジド基の両方を有する AB タイプモノマーを用いた重合により、**regioregular** な AB タイプポリアゾメチンの合成にも成功した。このように、アザ-ウィッティヒ反応の多彩な反応性を利用することで、従来にない新規骨格・機能を有する高分子の構築が可能になるため、アザ-ウィッティヒ重合は新しいポリアゾメチン誘導体の簡便な合成法として期待される。

2. ポリアゾメチンを含む π 共役系高分子は、高分子有機 EL 材料として様々な研究がなされてきたが、既存の高分子発光素子は十分な熱安定性を有しておらず、実用化へ向けて改良が必要である。そこで本論文では、POSS を導入した種々のハイブリッド型 π 共役系高分子を合成し、発光挙動の変化や耐熱性を中心に検討を行った。その結果、(i) フィルム状態における発光色が POSS の含有量により制御できること、(ii) POSS の含有量が増加するにつれて熱安定性、蛍光量子収率が格段に向上することが確認された。

以上要するに、本論文は機能性高分子の新たな設計指針を与え、ハイブリッド型 π 共役系高分子の有用性を明らかにしたものであり、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21年2月5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。