

氏名(本籍)	ひろ き かず あき 廣 木 一 亮 (宮 城 県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	博 甲 第 3932 号
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審査研究科	数理解物質科学研究科
学位論文題目	主鎖にアレン構造を有する共役系高分子の合成と性質

主査	筑波大学客員教授	工学博士	赤 木 和 夫
副査	筑波大学教授	工学博士	長 崎 幸 夫
副査	筑波大学教授	工学博士	鈴 木 博 章
副査	筑波大学助教授	工学博士	小 林 正 美
副査	筑波大学講師	理学博士	木 島 正 志

論 文 の 内 容 の 要 旨

アレン化合物はその骨子たるアレン結合の存在により、独特のねじれた分子構造を形成しており、二つの末端基が直交した分子モデルで記述される。その骨子たるアレン結合の存在により、特異な反応性や軸不斉を有するなど興味深い性質を持つことが知られている。19世紀後半にアレン $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ の合成がなされて以来、多様な置換基を有する様々なアレン化合物が合成されてきた。アレン化合物は高い反応性から有機合成反応における反応中間体として用いられてきた。その半面、高い反応性のため、アレン化合物は不安定な化合物であり、アレン結合の特性を生かした材料の合成・開発の例は稀である。しかし、アレン結合のねじれた構造に着目すると、アレン結合を主鎖に有する共役系高分子は、共役の広がりが制限されるため、かえって特異な性質の発現が期待できる。そこで本研究では、新規のアレン型共役系高分子を合成し、その未知の性質を探り、応用をも視野に入れた基礎的研究を行うことを目的とした。

1. アレン型共役系高分子の合成

アレン化合物は、高い反応性を有している。そのため、主鎖にアレン構造を有する共役系高分子を合成するには、化学的に安定で重合に耐えるアレンモノマーを得ることが必要である。そこで、様々なアレン化合物を検討した結果、芳香族アレン化合物、特にテトラアリールアレンが比較的安定でモノマーに適していると考えた。すなわちテトラフェニルアレン型モノマーを合成し、それを Ni (0) 触媒を用いた Yamamoto 法により脱ハロゲン化縮合重合することで、目的とする共役系高分子を得ることを試みた。しかしながら、収率が低いなどの問題点が生じた。そこで溶媒・触媒・反応温度などの反応条件や、精製法を改良することにより、収率は 80% 以上の高収率で目的物を得ることができた。

2. 主鎖にクムレン構造を有する共役系高分子

クムレン構造を有する共役系高分子は淡黄色の粉末として得られ、常温・空气中で安定であった。また炭素原子と水素原子のみで構成された一見剛直なポリマーであるにもかかわらず、ねじれ構造の存在により、

長い側鎖を導入しなくても有機溶媒に可溶であり、成膜性も良好であった。

次に、アレン型ポリマーの特異性を示すため、類似の主鎖構造を持つビニレン型とブタトリエン型の共役系高分子を合成し、それらとの電子スペクトルや電気伝導を比較して、アレンポリマーの特性を評価した。アレン型ポリマーは紫外可視吸収スペクトルの最大吸収波長、蛍光スペクトルの極大蛍光波長ともに著しく短波長シフトしていることが分かった。また蛍光発光色に関しても、紫外線照射により青緑に蛍光発光するビニレン型、緑色に蛍光発光するブタトリエン型に比べ、アレン型は水色に蛍光発光した。これはねじれたアレン構造の存在によって、ポリマー主鎖の共役系が制限されたためである。また、酸感受性が極端に強く、トリフルオロ酢酸など酸の添加によって着色した。またビニレン型ポリマーは、ヨウ素などのドーピング剤ではドーピングされないが、有機酸によるドーピングで電気伝導度が4桁増大した。これは、酸の添加によって安定なプロベニルカチオンが形成し、同時に分子全体の共役性が向上したためである。

3. アレンポリマーの置換基効果

発光特性の向上や、有機酸によるドーピング効果の増大を目指して、側鎖置換基の検討を行った。側鎖に4-メトキシフェニル基を有するアレン型ポリマーも4-フルオロフェニル基を有するポリマーも、置換基導入によって共役系が広がり、紫外可視吸収スペクトルの最大吸収波長、蛍光スペクトルの極大蛍光波長ともに長波長シフトし、発光色も水色から青緑色に変化した。また置換基の電子供与効果によって酸感受性も増加し、特にメトキシフェニル基を有するポリマーのTHF溶液は、強酸を加えると深緑色を呈し、常温・空気雰囲気下で一晩放置しても退色しなかった。また酸感受性が増したことにより、強酸によるドーピングも効果的になり、電気伝導性は5桁上昇した。

次に、アレン型共役系高分子の発光特性を向上させるべく、分子設計を試みた。アレン型モノマーとフェニレン・ナフタレン・アントラセン・フルオレンのジボロン酸エステル誘導体のSuzuki-Miyauraカップリング反応による共重合を行い、ジフェニルアレーン発光ユニットを持つアレン型共役系高分子を合成した。これらのポリマーでは、*p*-テルフェニル、1,4-ジフェニルナフタレン、9,10-ジフェニルアントラセン、2,7-ジフェニルフルオレンがそれぞれ発光ユニットとなり、アレン結合部位は単なる共役制限部位として機能する。これにより、アレン結合によって主鎖の共役を適度に制御し、色純度と蛍光量子収率が著しく向上した。例えば、特に強い青色に蛍光発光するアントラセンとのコポリマーでは、その蛍光量子収率は約1.0、ストークスシフトは他のポリアレーンに比べて小さく、発光効率も上昇した。その蛍光スペクトルにおいては溶液状態では430 nm、薄膜状態では442 nmに極大発光波長を持ち、半値幅も狭い。つまり、アントラセン本来の強く青色発光する性質を最大限に引き出すことができた。更に広い平面構造を含む共役系高分子にしばしば見られるエキシマー形成による発光効率の低下ということも、ねじれたアレン結合の導入により、解消することができた。

しかしながら、アレンポリマーは溶液状態では強く蛍光発光するが、薄膜状態では、あまり強く光らないという問題点を有する。そこで、青色発光のアレンコポリマーとPEG誘導体とのブロック共重合体を合成した。これにより、固体状態でも発色団を分散させることができ、発光スペクトルはそのままに、上記のアレンポリマー薄膜よりもはるかに強い青色発光を実現することができた。

審査の結果の要旨

主鎖にアレン構造を有する共役系高分子は、アレン結合という特殊な結合の存在により、共役系高分子にねじれた結合に由来する共役制御効果、またアレン結合特有の酸過敏性による電気伝導性と顕著なドーピング効果・クロミズム効果、さらには軸不斉による非線形効果など多くの特性を有している。本論文では、そ

これらの特性を評価し、新しい発光材料・導電材料・表示材料・センサー材料などとしての可能性について論じたものである。今後、こうした材料のデバイス化を通じて、応用研究への展開が望まれる。

分子軌道計算から、かさ高いフェニルを両末端基に有するテトラフェニルアレンはアレン結合が完全に直交している訳ではないことが示唆されており、隣り合う π 軌道には重なりがあり、完全に電子的な相互作用が断絶していないことが予想できる。そこで共役系高分子主鎖に強い発光ユニットと、アレン結合を導入することで、ねじれたアレン結合の効果によって共役系の広がりを抑制することができれば、青色発光の共役系高分子にしばしば見られる発光波長の長波長化・発光スペクトルのブロード化・励起子の消失による自己消光などの問題点が解決できると期待される。

発光性共役系高分子の共役系の広がりを制限する試みは、今まで *m*-フェニレン部位の導入や、完全に共役をさえぎる非共役ユニットの導入で検討されてきたが、それに伴って蛍光量子収率が低下してしまうなど良好な結果を得るに至っていない。炭素-炭素二重結合が連結することにより生じるねじれた共役系をもつ特異なアレン結合に着目し、アレン結合を主鎖にする新しい共役系高分子を合成し、これにより、アレン結合の特質を生かした機能性材料の開発を目指している。こうした高分子合成の研究成果は将来的にも有用な知見をもたらしており、重要な寄与をもたらしたものと評価できる。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。