

論文内容の要旨

博士論文題目 ポリ(ジベンゾフルベン)およびその誘導体の合成、構造、および光物理的性質

氏 名 矢出 亨

(論文内容の要旨)

本研究では、高分子鎖のコンホメーション制御に基づく特異な物性の実現を目的として、フルオレン誘導体の一種であるジベンゾフルベン(DBF)の重合と生成物の構造と性質について検討した。

最初に、ジベンゾフルベンがアニオン開始剤によりビニル型の重合により効率よく高分子を与えることを見出した。また、サイズ排除クロマトグラフィーにより各重合度成分に分別したDBFオリゴマーの単結晶X線構造解析および ^1H NMR による詳細な分析から、ポリ DBF は主鎖の炭素-炭素結合が緩くねじれたオールトランス型で側鎖のフルオレン環が密に積層した π -スタック構造を有することを証明した。さらに、 π -スタック構造が、吸収スペクトルにおいては著しい淡色効果、発光スペクトルにおいては分子内エキシマー（励起二量体）発光、および電気化学測定においては酸化電位の低下の原因となること発見した。加えて、これらの特性の鎖長依存性から、 π -スタック構造が励起エネルギーおよび電荷の安定化に有効であることを示した。

次に、DBF のラジカル重合を検討し、生成ポリマーは概ねアニオン重合体と同様な π -スタック構造を有するが、僅かな構造欠陥が鎖中に存在することを明らかにした。この僅かな構造欠陥に基づいて、ラジカル重合体はアニオン重合体より低い発光効率と高い溶解性を示した。

さらに、ポリ DBF の薄膜試料の電荷飛行時間測定により評価し、ビニルポリマーとしてはこれまでで最も高いホール移動度を確認した($\mu = 2.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ at 299K at $F = 7 \times 10^5 \text{ V/cm}$)。この値は、主鎖 σ -共役型ポリマーであるポリ(メチルフェニルシラン)の移動度に匹敵する。

加えて、DBF に嵩高い置換基を導入した tBu_2DBF のアニオン重合を行い、このモノマーの重合反応性が DBF と比較して低く、主に、三量体までのオリゴマーが生成することを見出した。 tBu_2DBF オリゴマーは吸収スペクトルにおいて π -スタック構造を示唆する淡色効果を示したが、発光スペクトルにおいてはエキシマー発光を示さなかった。DBF オリゴマーに見られた分子内エキシマーの生成には、励起状態において完全なスタック構造の形成が不可欠であり、 tBu_2DBF オリゴマーは立体障害によって、分子内エキシマーの生成に適したスタック構造を形成し得ないと考えられる。

(論文審査結果の要旨)

高分子鎖の立体構造が高分子の物性と機能に強く影響することが従来から指摘されている。しかし、これまでに精密重合により制御された鎖のコンホメーションのほとんどがらせん構造であり、それ以外のコンホメーションを制御し、その性質の関係を研究した例はほとんどない。本論文は、ジベンゾフルベンの重合を主な研究対象に選んでこの問題に取り組み、 π -スタック型構造の制御およびそれに基づく機能発現を主目的としたものである。本研究により、下記のような重要な結論が得られている。

- 1) ジベンゾフルベンがアニオン開始剤によってビニル型の重合反応を起こしてポリマーを与えることを見出した。さらに、生成ポリマーが π -スタック型コンホメーションを有することを、重合度別に分別したオリゴマーの単結晶 X-線構造解析および ^1H NMR 解析により実験的に明らかにした。また、この立体構造に基づいて、特異な光物理的な性質が発現することを確認した。
- 2) 一般にラジカル重合による高分子の立体制御は大変に困難な課題とされているが、ジベンゾフルベンのラジカル重合では、アニオン重合体とほぼ同様の立体構造が制御されることを明らかにした。さらに、ラジカル重合体に含まれる僅かな構造欠陥が、アニオン重合体では問題であった高分子の溶解性を改善することを見出した。
- 3) ポリジベンゾフルベンが主鎖共役型高分子に匹敵する電荷移動度を示すことを見出した。本研究で観測された電荷移動度はビニル重合体としてはこれまでで最も高かった。
- 4) かさ高いジベンゾフルベン誘導体の重合により得られたオリゴマーの立体構造を調べ、重合反応性とモノマーの立体構造の関係についての知見を得た。また、1)で確認した光物理特性の発現においては π -スタック型構造が重要性であることを示した。

以上示したように、本論文では、有機電子材料の研究開発に用いられることが期待される新規高分子ポリジベンゾフルベンおよび誘導体の合成、構造および性質について詳細に議論し、当該研究分野を先導する重要な内容を包含している。よって、審査委員一同は、本論文が博士(工学)の学位論文として価値のあるものと評価し、審査結果を合格と認めた。