

氏名（本籍）	田端 秀行（大阪府）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲 第55号
学位授与日付	平成24年3月23日
専攻	システム工学専攻
学位論文題目	Preparation and Properties of Conjugated Ladder Polydiacetylenes Incorporating Phenylenediamine Linkers 【邦題】フェニレンジアミン骨格で架橋した共役ラダー型ポリジアセチレンの構築と物性
学位論文審査委員	(主査) 教授 中西 和郎 (副査) 教授 坂本 英文 准教授 奥野 恒久

## 論文内容の要旨

[第1章 序論] 共役高分子の一種であるポリジアセチレン(PDA)の合成は、他の高分子とは異なり、熱や光などの外部刺激を受けてモノマーの結晶内で重合反応が進行する。このような特殊な重合過程を有することから、導電性薄膜材料への展開が見込まれている。しかしながらバルクの状態で電気伝導度は絶縁体であり、ドーピング後でも半導体程度にとどまっている。この原因は、(1)結晶性のポリマーであるためにドーパントが浸透しにくいこと、(2)重合末端で電導経路が切断されるということに集約される。これらの問題を解決するために本研究では、(1)側鎖にドーパントを組みこんだ自己ドーブ型 PDA の構築、(2)電導経路を確保できるラダー型 PDA の構築を主な課題として据えた。(Figure 1)

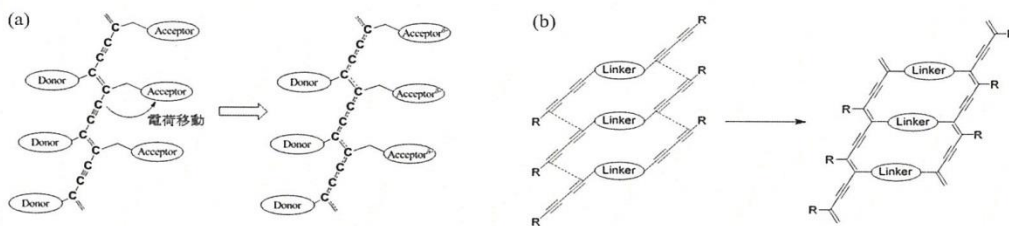


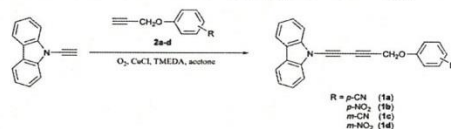
Figure 1. (a) 自己ドーブ型 PDA の模式図 (b) ラダー型 PDA の模式図.

[第2章 側鎖にアクセター骨格を有する PDA の合成と物性] 本章ではアクセター性置換基を側鎖に導入したジアセチレン誘導体の合成・重合反応性・ポリマーの物性について検討を加えた。(Scheme 1) 主に重合反応性を示しかつ分子配列が解明された **1a** について

議論を行った。モノマー**1a**の分子配列は Baughman の重合条件を満足していた。(Figure 2) ポリマーの電子スペクトルにおいては、可視域に複数の構造を有する幅広い吸収帯が観測された。またバンドギャップは約 2.5 eV と見積もられた。

(Figure 3) この値は従来の PDA と同程度であり、π系が拡張された顕著な効果は認められなかった。錠剤状サンプルの電導度は  $2 \times 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$  と絶縁体であり、重合反応の前後でシアノ基の振動数も変化しなかった。これらの結果は目的とした自己ドーピングが起こっていないことを意味している。この要因は、アクセター

のエネルギー準位が主鎖と相互作用するには高いためと



Scheme 1. モノマー**1a-d**の合成.

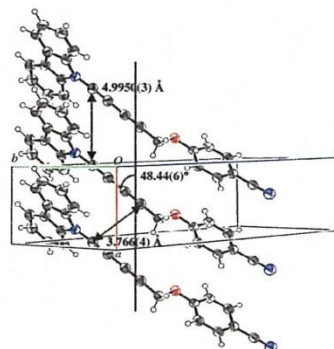


Figure 2. モノマー**1a**の結晶構造. Crystal data for **1a**: Empirical Formula  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ , Formula Weight 346.39, triclinic  $P\bar{1}$  (#2),  $a = 4.9950(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.0141(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.1970(10) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.704(3)^\circ$ ,  $\beta = 94.785(3)^\circ$ ,  $\gamma = 93.010(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $R_1 = 0.0509$ ,  $wR_2 = 0.1552$ ,  $GOF = 1.010$ .

考えられた。その一方で、ポリマー**1a**の発光スペクトルには750 nm付近に弱い発光が観測された。この結果はPDAにおけるポーラロン発光と類似しており、光誘起電荷移動状態が実現していることを示唆していた。

**[第3章 フェニレンジアミン骨格で架橋されたジアセチレン誘導体の合成と構造]** 本章では2つのジアセチレン部位が、フェニレンジアミン(PD)骨格で結ばれたジアセチレン誘導体**3**と類縁体**4, 5**の合成と構造について議論した。

(Scheme 2) 化合物**3-5**の結晶構造から、2つのアセチレン部位がPD骨格を通じて有効に共役していること、更にPD骨格に内包される窒素原子は平面構造のみならず、ピラミッド型の構造も採り得ることが明らかになった。これらの結果は、窒素原子が2つのジアセチレンの共役を保持しつつ、重合反応に伴い発生する結晶格子の歪みを緩和し得ることを示していた。モノマー**3**の分子配列においては、分子が交替した積層形態をとるもののBaughmanの重合条件を満たすことが明らかにされた。(Figure 4)

**[第4章 ラダー型PDAの合成と物性]** モノマー**3**を100 °Cで400時間加熱することで、熱重合反応が完全に進行した。ポリマー**3**の電子スペクトルには近赤外域にまで至る幅広い吸収帯が観測され、バンドギャップは約1.0 eVと見積もられた。(Figure 5) この長波長シフトの要因は、共役系が1次元からはしご型へと拡張されたことに由来するものと解釈された。また錠剤状サンプルの電導度はヨウ素ドーピングによって絶縁体から $2.3 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ へと向上した。この値は従来のPDAの最高値( $3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ )を超え、PDAの電導度の記録となっている。ポリマーが高電導性を獲得できた要因は、ラダー骨格の構築による電導経路の確保のみならず、バンドギャップの縮小、PD骨格との直結による酸化電位の低下が寄与したためと結論付けられた。

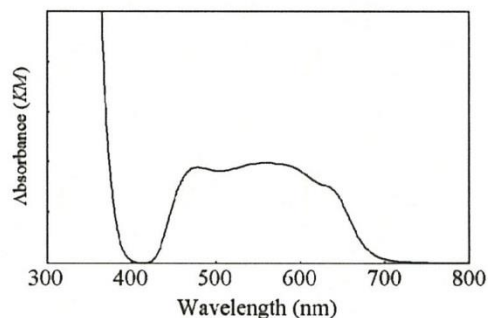
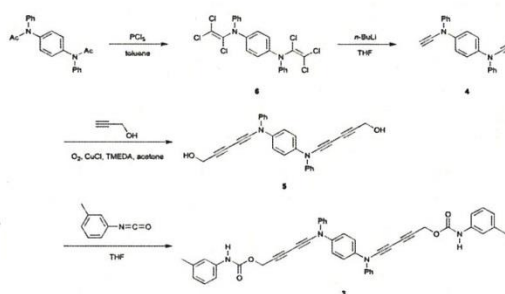


Figure 3. ポリマー**1a**の電子スペクトル。



Scheme 2. モノマー**3**の合成。

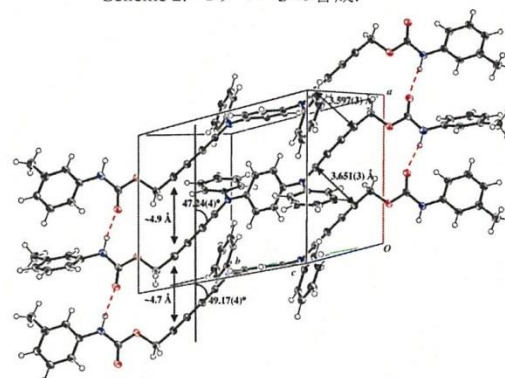


Figure 4. モノマー**3**の結晶構造. Crystal data for **3**: Empirical Formula  $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4$ , Formula Weight 682.78, triclinic  $P\bar{1}$  (#2),  $a = 9.589(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.452(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.158(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 106.847(3)^\circ$ ,  $\beta = 91.096(5)^\circ$ ,  $\gamma = 100.771(4)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $R_1 = 0.0654$ ,  $wR_2 = 0.1771$ ,  $GOF = 1.004$ .

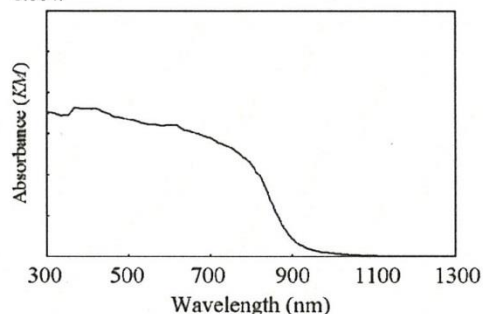


Figure 5. ポリマー**3**の電子スペクトル。

## 論文審査の結果の要旨

本研究は、ジアセチレンモノマーが結晶内で熱や光の作用を受けて重合反応が進行して生成したポリジアセチレン化合物における電導性増大等の機能向上を目指した研究である。その目的を達成するために、側鎖にアクセプター性置換基を有するジアセチレン誘導体を合成し、その分子配列を解明した。この化合物の物性測定を行ったところ、光誘起電荷移動が起こることを明らかにした。さらにこの化合物では重合反応が進行することがつきとめられた。

次に、さらなる電導性の向上をはかるため、2分子のジアセチレン部位をフェニレンジアミン骨格で架橋したジアセチレン誘導体を合成した。この誘導体では、重合反応に伴う結晶格子の歪みが緩和されることを見出した。また熱重合反応では、生成したポリマーの伝導度が、ヨウ素ドーブにより、これまで報告されているポリジアセチレンの最高値を超える値が観測された。本結果は、従来の1次元型からはしご型へと拡張したことにより、電導経路の確保、バンドギャップの縮小、フェニレンジアミン骨格への連結等による酸化電位の低下によると思われる。

学位論文審査委員会は、以上の研究成果は博士論文として十分な水準にあると判断した。なお、学位論文は、これまでの審査過程における指摘を念頭に改訂し、その題目も予備審査における指摘（旧論文題目：Development of Novel Polydiacetylene Syayems）に基づいて改訂した。

## 最終試験の結果の要旨

平成24年2月8日に公聴会を開催し、全審査員出席のもとに学位申請者に対し、論文内容およびこれに関する事項について試問を行い、最終試験とした。申請者は、やや分野の異なる研究者からの質問に対しても適切に応答を行ったといえる。本公聴会の問答をふまえて修正等を行い、学位論文を完成することとなった。この結果を受けて、学位審査委員会は同日に最終判定会議を開催し、全員一致で最終試験を「合格」と判定した。