

# 論文内容要旨 (和文)

平成 19 年度入学 大学院博士後期課程

物質生産 工学専攻

講座

学生番号 07522201

氏名 稲山 智



(英文の場合は、その和訳を ( ) を付して併記すること。)

論文題目 置換基の異なるオリゴインの固相重合と生成ポリマーに関する研究

ポリジアセチレン(PDA)は結晶中のブタジイン誘導体に対し、加熱あるいは光や放射線による励起を行いトポケミカル1,4-重合をさせることで単結晶状の共役高分子として得られ、大きな三次非線形光学特性を有することが知られている。さらに、共役アセチレン数が増加したオリゴインの系については、アセチレンが5つ以上共役したオリゴインモノマーの場合はラダー型PDAが生成することが知られている。これらのラダー型ポリマーは、近赤外域に従来のPDAには見られない吸収帯を示すことからより拡張された共役系を持ち、その光・電子特性に興味を持たれる。しかし、固相重合が可能なブタジイン誘導体は限られており、このような特性を示すブタジインの分子設計は興味深いテーマである。本研究ではブタジイン固相重合に対して側鎖置換基が及ぼす共役構造への影響を明らかにし、光・電子機能向上に資することを目的として、側鎖置換基の異なるオリゴイン化合物の合成とその固相重合性、さらに、生成したポリマーの構造についての検討を行い側鎖置換基の違いによる影響を系統別に検討した。

第一章では、背景および既往の研究について概説し、本研究の目的および意義について述べた。

第二章では、固相重合性を示し、さらに可溶性ポリマーを与えるブタジインモノマーとして知られるビス[N-(ブトキシカルボニルメチル)カルバミン酸]-5,7-ドデカジン-1,12-ジイル(4BCMU)と、その側鎖のメチレン鎖の一部を酸素原子に置き換えたビス[N-(ブトキシカルボニルメチル)カルバミン酸]-3,10-ジオキサ-5,7-ドデカジン-1,12-ジイル(DO-4BCMU)の合成を行い、その固相重合性と光学特性の変化について比較検討を行った。各モノマーの固相重合はUV、 $\gamma$ -線照射により行った。4BCMU、DO-4BCMUから得られたポリマーは、それぞれ630 nmと580 nmに吸収極大を示した。さらに、粉末X線回折パターンから2.74 nmと3.56 nmの層間距離を有する構造であることが確認された。メチレン鎖の一部を酸素に置き換えたことで、構造や吸収極大が大きく変化可能であることが明らかとなり、大変興味深い結果が得られた。

第三章では、4BCMUとDO-4BCMU混晶について検討を行った。各モノマー1:1(mol)のクロロホルム溶液からの再結晶によって得られた混晶は、混合比DO-4BCMU:4BCMU=20:1だった。そこで、まず初めに、各モノマーを加熱し熔融させ、再結晶を試みた。熔融からの再結晶では、混合比DO-4BCMU:4BCMU=1:1と7:3の混晶を作成した。粉末X線回折パターンから7:3の混晶では、完全に新たな回折パターンの混晶を得ることができた。しかし、ポリマーの吸収は4BCMUとDO-4BCMUの

吸収が重なり合ったものであった。

第四章では、側鎖置換基の異なるオリゴイン化合物の合成とその固相重合性、さらに、生成したポリマー構造について検討を行なった。具体的には、9-ヒドロキシルノニル基が置換したヘキサイン誘導体 HY-A を合成した。次に、ウレタン化した誘導体 HY-PhU とエステル化した誘導体 HY-PhE の合成を行なった。全てのモノマーについて IR スペクトル・UV-vis-NIR スペクトル・粉末 X 線回折・固体高分解  $^{13}\text{C}$  NMR により固相重合性と生成したポリマーの構造について検討を行なった。これらのモノマーの重合は、加熱することにより行ない、全てのモノマーで固相重合性を示した。HY-PhE は、重合初期段階から不規則に重合が進んだ。これは、エステル基が強い分子間相互作用を持たず、重合中に分子の配列が容易に乱れるためと考えられる。HY-A と HY-PhU の重合初期段階では約 730 nm に励起子吸収が観察でき、これは、線状 PDA が生成していることを示す。ヒドロキシル基やウレタン基の様な水素結合を形成する置換基を有する化合物は、重合可能な構造をとるようにモノマーが配列することが明らかとなった。しかし、HY-PhU だけが、線状 PDA からさらに重合が進行することでラダー型 PDA を生成した。これは、UV-vis-NIR スペクトルで近赤外域に吸収が現れたことに加え、固体高分解  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルによってラダー型 PDA であることを確認した。従って、側鎖にウレタン基を導入することは固相重合に対し非常に効果的であることが示唆された。

第五章では、オクタイン誘導体の合成とその固相重合性について検討を行った。オクタイン誘導体でも近赤外域に吸収が現れ、ラダー型 PDA が生成したと示唆された。得られたポリマーは、ヘキサイン誘導体よりも励起子吸収・近赤外域の吸収が共に長波長シフトしており、より拡張した共役系を有していることを確認した。

第六章では、本論文を総括し、今後の展望を述べた。

(10pt 2,000 字程度 2 頁以内)

## 論文内容要旨 (英文)

平成 19 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産 工学専攻

講座

学生番号 07522201

氏名 稲山 智



論文題目 Studies on Solid-State Polymerization of Oligoynes with Different Substituent and the Resulting Polymers.

The thesis is composed of six chapters and their contents are summarized as follows:

In Chapter 1, the background and importance of the present study were described.

In Chapter 2, the replacement effects from methylene to oxygen were investigated between a well-known polymerizable butadiyne monomer of 5,7-dodecadiyn-1,12-diyl bis[*N*-(butoxycarbonylmethyl)carbamate] (4BCMU) and 3,10-dioxysa-5,7-dodecadiyn-1,12-diyl bis[*N*-(butoxycarbonylmethyl)carbamate] (DO-4BCMU). 4BCMU and DO-4BCMU were found to have different layered structures in the crystals and strengths of intermolecular hydrogen bonding resulting in different polymer colors although they have quite similar molecular structures.

In Chapter 3, mixed crystal preparation of 4BCMU and DO-4BCMU was investigated. In the crystals with mixing ratio of 3:7 prepared by melt crystal growth, the layered-structure spacing was 2.31 nm, and their similar molecular structures may be responsive for mixed crystal formation with a new phase. However, it was strangely observed that absorption spectrum of the polymer from the mixed crystals corresponded to summation of the spectra of original polymers from 4BCMU and DO-4BCMU.

In Chapter 4, 10,12,14,16,18,20-triacontahexayne-1,30-diol HY-A and its phenyl urethane HY-PhU and phenyl ester derivatives HY-PhE were synthesized. For all compounds, polymerization was performed by heating, and all compounds could be polymerized in the solid-state. Although compounds HY-A and HY-PhU having hydrogen-bonding functional groups such as hydroxyl or urethane group were properly arranged in crystals to give regular polydiacetylene structures, HY-PhE without hydrogen-bonding groups polymerized in a disordered manner. Regular two-step polymerization to form ladder-type polydiacetylene was only observed for HY-PhU with urethane groups.

In Chapter 5, octayne derivative was synthesized and their solid-state polymerization behaviors were investigated. For UV-vis-NIR spectra, broad absorption bands in near IR region were observed for octayne, indicating that regular polymerization occurred in octayne to give ladder polymer.

Finally, summarized comments and conclusive remarks were described in Chapter 6.

(12pt シングルスペース 300 語程度)