

# 論文内容要旨 (和文)

平成 26 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学 専攻 有機デバイス 分野

氏 名 菊地 光平



論 文 題 目 固相重合性を有する直鎖状・環状ブタジイン誘導体の合成と特性評価

ブタジイン誘導体は、その結晶中の一次元配列構造において分子間距離が約 5 Å、分子の並進軸とブタジイン部位とのなす角が約 45°の場合に、光・熱などの外部刺激を与えることにより 1,4-付加固相重合し、ポリジアセチレンを与える事が知られている。固相重合には開始剤や溶媒、触媒が不要であり、グリーンケミストリーの観点からも注目される。また、 $\pi$  共役系高分子であるポリジアセチレンは、光・電子材料としても興味を持たれ、研究が盛んに行われている。近年では自己組織化した分子集合体の固相重合に関する研究も盛んに行われ、そのようにして得られたポリジアセチレンナノ構造体については、光・化学センサーとして応用研究が行われている他、導電性材料としても注目を集めている。自己組織化を促進するアミド結合やウレタン結合などの水素結合部位を導入することでブタジイン誘導体が固相重合性パッキングをとることが知られており、ポリジアセチレン側鎖に長鎖アルキル基を導入することでポリジアセチレンの溶解性を向上させる研究例も報告されている。しかし、多くのブタジイン誘導体は重合可能な分子配列を取り難く、規則正しい 1,4 位以外の固相重合の進行や、固相重合自体が進行しない例も多数報告されている。

そこで本研究では、長鎖アルキル基が疎水性相互作用により自己組織化することで一次元構造体を形成しやすくとされるトリ（ドデシルオキシ）フェニル基を用い、固相重合を促進する水素結合部位にアミド結合またはウレタン結合を導入した新規直鎖状ブタジイン誘導体を合成した。ブタジイン部位の両側に直結しているアルキル鎖の長さや、ベンゼン環と水素結合部位の間のメチレン鎖を変更し、諸物性の違いを考察した。また、ドデシルオキシフェニル基骨格にアミド結合とブタジイン部位を 2 箇所有する環状誘導体の合成も行い、ナノチューブ化についても検討を行った。二種類の方法を用いて得た結晶に対する UV 照射によって、固相重合性の評価を行った。また、側鎖にゲル化剤部位を導入していることからゲル化の検討も行った。

出発原料として没食子酸メチルを用い、その 3 箇所のヒドロキシル基に長鎖アルキル基として *n*-ドデシル基を導入し、メトキシカルボニル部位を、様々な官能基に変換した。一方、組み合わせるアセチレン化合物として、5-ヘキシン-1-オール、6-ヘプチン-1-オールを出発原料とし、ヒドロキシル基部位を様々な官能基への変換を行い、それぞれの誘導体を反応させた。これにより、結合方向の異なるアミドやウレタン誘導体を合成し、さらに酸化カップリング反応を行うことで、種々のブタジイン誘導体を合成した。環状分子の合成では、ブタジイン誘導体の両端に対称的に置換基を逐次導入して両末端にアセチレンを有する化合物とし、最後に分子内酸化カップリング反応を行うことで目的物を得た。これらの化合物は、クロロホルム-メタノール混合溶媒からの再結晶、クロロホルム-ヘキサン混合溶液の冷却によって結晶化し、それぞれの固体について融点測定、固相重合挙動の検討を行った。

合成したブタジイン誘導体は、様々な有機溶媒中で溶解させて氷浴で冷却することで、オルガノゲルを形成した。ゲルは、用いた溶媒によって異なる透明度を示し、また、水素結合部位の種類によつ

てゲル化能が若干異なることを明らかにした。同一化合物でも結晶化の方法を変化させることで、異なる融点を示す場合が見出され、結晶多形を有する事がわかった。固相重合性の有無について、254nmのUV光を照射し、共役主鎖構造の形成をUV-visスペクトルから確認した。ここで合成した殆どのブタジイン誘導体は、500 nmから600 nmの間でポリジアセチレンの励起子吸収が増大した。得られたゲルをHOPG基板上で乾燥させ、SEM測定を行った。SEMによる観察から、アミド結合を有する化合物では、ゲル状態のSEM像は網目状構造であるが、ウレタン結合を有する化合物では、直線上のファイバーになっていることが明らかとなった。また、ナノ構造体の比較では、同一化合物においてもゲル状態と固体状態でファイバーやロッドなどの異なる形態であることをSEM像より確認した。これにより、水素結合部位の種類や向きの違いから、異なる結晶構造を与えることで固相重合性に違いが出る事が明らかとなった。

環状化合物のMALDI-TOF-MS測定では、目的物の分子イオンピークが明瞭に観測されたことから、その合成が確認された。環状化合物と環状化合物の前駆体である1箇所のみカップリングした化合物とで融点を比較したところ、前者の方が約50℃も高く、結晶中での分子のコンフォメーションや配列に大きな違いがあることが示唆された。UV光を照射して固相重合性の評価を行ったところ、環状前駆体は全く重合性を示さなかったが、環状化合物では、クロロホルム-メタノール混合溶媒より得られた固体のみ固相重合性の発現が認められた。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成29年 2月 1日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 岡田 修司  
副査 森 秀晴  
副査 羽場 修  
副査  
副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	専攻・分野名 有機材料工学専攻・有機デバイス分野 氏名 菊地 光平		
論文題目	固相重合性を有する直鎖状・環状ブタジイン誘導体の合成と特性評価		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成29年 1月24日～ 平成29年 2月 1日
論文公聴会	平成29年 2月 1日	場 所	工学部4号館116教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成29年 2月 1日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)			
<p>ブタジイン誘導体は、結晶中一定の一次元配列をしているときに固相重合し、共役ポリマーであるポリジアセチレン (PDA) を与える。近年では自己組織化した分子集合体での固相重合の研究も行われている。そこで本学位論文では、疎水性相互作用が期待されるトリ (ドデシルオキシ) フェニル基と、固相重合に適した構造を形成しやすい水素結合部位を導入した、自己組織化が可能な新規直鎖状および環状ブタジイン誘導体を合成し、その性質が検討された。</p> <p>第一章では、ブタジイン誘導体の固相重合、トリ (ドデシルオキシ) フェニル基や水素結合部位の導入の役割について解説し、それらを組み合わせた新規誘導体の合成に至った研究背景、目的が述べられた。第二章では、ウレタン結合を有するブタジイン誘導体の合成と性質について述べている。4種類の固体化 (ゲル化を含む) の方法を試み、赤外スペクトル、DSC、粉末X線回折、およびUV光重合によって得られるポリマーのUV-Visスペクトルなどから、固体化の方法によらず、同一化合物はほぼ類似構造であることを明らかにした。第三章では、アミド誘導体について述べている。前章と同様な固体化を行い、同一化合物でも条件により分子配列の異なる固体が得られることを明らかにした。またSEM観察により、ナノファイバー構造の違いがゲルの透明度の違いと関連し、ゲルの固相重合によって有効共役長がより長いPDAが得られることなどを見出した。第四章では、前章までの知見を活かして、類似構造を有する環状ブタジイン誘導体の合成と性質について述べている。目的物を効率よく得る合成経路を確立し、マスマスペクトルなどからその構造を確定した。環化後の固相重合にも成功したことから、その環状分子が積層されて形成されるチューブ状構造において積層方向に重合が進行し、PDAナノチューブが得られていることが示唆された。第五章では、それぞれの章で得られたデータのまとめ、結果と考察を総括した。</p> <p>これらの内容は、自己組織化する固相重合性ブタジイン誘導体の分子設計指針の1つを示すと共に、分子集合体の形態制御やナノファイバーの形成、さらには柔軟な構造を有するナノチューブ構造の形成など、有機ナノ構造体の応用に繋がる有用な成果を含んでおり、それらは公聴会での発表、質疑応答からも確認された。本論文の内容の大部分は既に英文学術論文2報として公開されている。以上のことから、筆者が研究活動を自立して行うに必要な高度な能力と学識を有すると判断され、審査基準を十分満たしている本学位論文は合格と認める。なお、本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きの必要はない。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>学位論文の内容を中心として、関連する分野の事項について口頭により質疑応答を行った。いずれの質問に対してもほぼ的確な応答がなされたことから、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断した。したがって、最終試験は合格とする。</p>			