学 位 論 文 題 名

Synthesis and Characterization of Poly
(4'-ethynylbenzo-15-crown-5)as
Electroconductive Materials

(ポリ (4'-エチニルベンゾ-15-クラウン-5) の
合成、構造および電気伝導性に関する研究)

学位論文内容の要旨

近年、化石燃料の消費による大気汚染や地球温暖化など、環境の悪化が懸念されており、クリーンなエネルギー源の開発や効率よいエネルギーの貯蔵や輸送などが要求されている。特に、エネルギーの多くは電気エネルギーに変換されて使われるため、電気エネルギーの蓄電や送電などの改良は重要な課題であり、様々な取り組みがなされている。材料科学から色々な機能性材料が検討され、例えば、共役系高分子は導電性素材として注目されている。高分子は金属に比べて軽くてしなやかであり、また、用途に応じフィルムや繊維などに加工することが可能である。従って、導電性高分子は太陽電池や蓄電池の電極や電線などの伝導材料、センサーやオプトエレクトロニクスなどの機能性材料として幅広い応用が見込まれている。

置換ポリアセチレンであるポリフェニルアセチレン (PPA) は共役系高分子の中でも溶媒に対する溶解性や空気安定性に優れており、その伝導度は 10^{-4} S/cm とポリアセチレンに比べて小さいが、ドーピングにより伝導度が 10 桁以上の増加を示す。従って、置換ポリアセチレンは適切な機能設計により高い電気伝導性材料としての可能性を有している。そこで、ポリアセチレンの側鎖ヘカチオン捕捉能を有するクラウンエーテルの導入はドーパントであるカチオン種の安定化や、カチオン捕捉による静電的相互作用が共役主鎖の電子状態に作用し、電気伝導へ寄与することが期待される。

本研究の目的はクラウンエーテルを有する共役系高分子としてポリ(4'-エチニルベンゾ-15-クラウン-5) (PEB15C5) を合成し、アルカリ金属カチオン捕捉と導電性との関係を分子構造および分子運動から明らかにすることである。本論文は以下の 6 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第 2 章では PEB15C5 の合成、熱的性質およびそのアルカリ金属捕捉能について検討された。メタセシス触媒である MoCl_5 や WCl_6 は 4'-エチニルベンゾ-15-クラウン-5 の重合活性を示さなかったが、Rh 錯体触媒は高分子量の PEB15C5 を高収率で与えた。PEB15C5 は K^+ に対して最も高い錯体形成性能を示し、アルカリ金属カチオンに対する選択性は $\text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+ \gg \text{Li}^+$ の順序であった。PEB15C5 を熱処理すると、180 °C 付近での発熱反応と 180 °C 前後での構造変化が確認された。また、熱処理後の PEB15C5 の電気伝導度は熱処理前よりも低下した。

第 3 章は固体 NMR 法および半経験的分子軌道法を用いた PEB15C5 および PEB15C5 のモデルポリマ

一である PPA の主鎖構造解析である。固体 ^1H NMR 法による直接的 ^1H - ^1H 間の双極子相互作用解析から、 180°C 付近の発熱反応は *cis-trans* 異性化に起因し、熱処理前の PEB15C5 の主鎖構造が *cis-transoidal* 型、熱処理後は $70^\circ\text{-deflected trans-transoidal}$ 型であることを明らかにした。異性化反応による *deflected trans-transoidal* 型への主鎖の構造変化は、主鎖のプロトンが重水素化されたポリ(フェニルアセチレン- d_1) (PPA- d_1) を用いた ^2H NMR 解析における重水素核の四重極相互作用と分子鎖の内部回転角との理論的關係からも確認された。異性化による PEB15C5 および PPA の固体高分解能 ^{13}C CP/MAS NMR スペクトルの変化はポリ(アセチレン)の *cis* 型から *trans* 型へ異性化することによる低磁場シフトと異なり、主鎖シグナルの高磁場シフトが観測された。半経験的分子軌道法 (AM1) より、この高磁場シフトは共役系主鎖へのフェニル基の導入が主鎖の電子密度を増加させることに起因していた。*cis-transoidal* 型から *deflected trans-transoidal* 型への熱異性化は、UV スペクトルでは主鎖に起因する π - π^* 遷移の低波長シフトとして観測され、実効共役鎖長の減少を示していた。

第 4 章では、 ^1H NMR と ^{13}C CP/MAS NMR 法による PEB15C5 の主鎖と側鎖の分子運動様式の解明と熱異性化の影響が検討された。 ^1H NMR の線幅の温度測定とその二次能率解析から、軸まわりの側鎖束縛運動 (γ) と主鎖の運動 (β , α) が決定された。CP/MAS 法による固体高分解能 ^{13}C NMR スペクトルでは、 ^{13}C 磁化の接触時間依存性から得られる各 ^{13}C 部位の回転系の交差緩和時間 T_{CH} とスピン格子緩和時間 $T_{1\rho}(\text{H})$ の温度依存性から、主に主鎖の振動回転の β -狭化過程が微視的な ^{13}C 部位の緩和機構から考察され、*deflected trans-transoidal* 型の分子運動は *cis-transoidal* 型に比べより低温で起きることが確かめられた。この運動性の違いは、固相中における主鎖の回転に対するパッキングの自由空間が反映されていた。

第 5 章では PEB15C5 とアルカリ金属カチオンとの錯体構造の決定、および錯体形成の電気伝導度へ与える効果について検討が行われた。UV 分光法および ^{13}C CP/MAS NMR 法より錯体形成は主鎖の共役鎖長と側鎖および主鎖の電子密度の増加を誘起することが示された。電子密度の増加は側鎖の極性共鳴構造によるエーテル部位からフェニル基および共役主鎖への電子供与に起因していた。最も高い捕捉能を示す K^+ と錯形成した PEB15C5 ($\text{PEB15C5}/\text{KI}$) はヨウ素ドーピングにより 5 桁以上の電気伝導度の増加が見られ、かつアルカリ金属カチオンと錯形成した試料の中で最大の電気伝導度を示した。また、 $\text{PEB15C5}/\text{KI}$ の伝導度は PEB15C5 に比べ約 100 倍ほど大きい値であった。PEB15C5-KI の元素分析、固体 ^1H NMR の二次能率解析、および固体高分解能 ^{13}C CP/MAS NMR スペクトルによる緩和時間の温度依存性から、 K^+ は側鎖の隣接するクラウンエーテル 2 分子に捕捉される 2:1 錯体を形成しており、側鎖の分子運動をより束縛し主鎖の共役平面性の増加に寄与していることが確認された。以上のことから、 K^+ の錯形成による伝導度の増加は 2:1 錯体形成による主鎖の電子密度の増加に起因しており、主鎖型電子伝導に重要な役割をしていることが示された。

第 6 章は総括であり、本研究で得られた結果と電気伝導材料への適用についてまとめた。

これらの成果はクラウンエーテルの活用が共役高分子の機能性の向上に有用であることを示し、導電性のみならず非線形光学特性などの機能物性に対して応用が広がることが期待できる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 西 則 雄
副 査 教 授 戸 倉 清 一
副 査 助 教 授 覚 知 豊 次
副 査 助 教 授 坂 入 信 夫

学 位 論 文 題 名

Synthesis and Characterization of Poly (4'-ethynylbenzo-15-crown-5) as Electroconductive Materials

(ポリ (4'-エチニルベンゾ-15-クラウン-5) の
合成、構造および電気伝導性に関する研究)

近年、化石燃料の消費による大気汚染や地球温暖化など、環境の悪化が懸念されており、クリーンなエネルギー源の開発や効率よいエネルギーの貯蔵や輸送などが要求されている。特に、エネルギーの多くは電気エネルギーに変換されて使われるため、電気エネルギーの蓄電や送電などの改良は重要な課題であり、様々な取り組みがなされている。材料科学から色々な機能性材料が検討され、例えば、共役系高分子は導電性素材として注目されている。高分子は金属に比べて軽くてしなやかであり、また、用途に応じフィルムや繊維などに加工することが可能である。従って、導電性高分子は太陽電池や蓄電池の電極や電線などの伝導材料、センサーやオプトエレクトロニクスなどの機能性材料として幅広い応用が見込まれている。

置換ポリアセチレンであるポリフェニルアセチレン (PPA) は共役系高分子の中でも溶媒に対する溶解性や空気安定性に優れており、その伝導度はポリアセチレンに比べて小さいが、ドーピングにより伝導度が 10 桁以上の増加を示す。従って、置換ポリアセチレンは適切な機能設計により高い電気伝導性材料としての可能性を有している。そこで、ポリアセチレンの側鎖ヘカチオン捕捉能を有するクラウンエーテルの導入はドーパントであるカチオン種の安定化や、カチオン捕捉による静電的相互作用が共役主鎖の電子状態に作用し、電気伝導へ寄与することが期待される。

本研究の目的はクラウンエーテルを有する共役系高分子としてポリ (4'-エチニルベンゾ-15-クラウン-5) (PEB15C5) を合成し、アルカリ金属カチオン捕捉と導電性との関係を分子構造および分子運動から明らかにすることである。本論文は以下の 6 章から構成されている。第 1 章は序論であり、本研究の背景および目的について述べられている。第 2 章では Rh 錯体触媒が PEB15C5 の合成に有効であることを見いだした。PEB15C5 のアルカリ金属カチオンに対する選択性は $K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Na^+ \gg Li^+$ の順序であった。PEB15C5 を熱処理すると、180 °C 付近での発熱反応と 180 °C 前後での構造変化が確認された。第 3 章では固体 NMR 法を用いた

PEB15C5の主鎖構造の解析から180℃付近の発熱反応はcis-trans異性化に起因し、熱処理前のPEB15C5の主鎖構造がcis-transoidal型、熱処理後は70°-deflected trans-transoidal型であることを明らかにした。半経験的分子軌道法より、cisからtransへ異性化することによる主鎖シグナルの高磁場シフトは共役系主鎖へのフェニル基の導入による主鎖の電子密度の増加に起因することを明らかにした。第4章では¹H NMRの線幅の温度測定とその二次能率解析から、PEB15C5の軸まわりの側鎖束縛運動と主鎖の運動を決定した。CP/MAS法による固体高分解能¹³C NMRスペクトルから、deflected trans-transoidal型の分子運動はcis-transoidal型に比べより低温で起きることが確かめられた。この運動性の違いは固相中における主鎖の回転に対するパッキングの自由空間の相違に起因することを明らかにした。第5章ではK⁺と錯形成したPEB15C5 (PEB15C5/KI)の電気伝導度がヨウ素ドーピングにより5桁以上増加し、また、PEB15C5/KIの伝導度はPEB15C5に比べ約100倍ほど大きい値であることを見出した。UV分光法および¹³C CP/MAS NMR法よりPEB15C5の錯体形成は主鎖の共役鎖長と側鎖および主鎖の電子密度の増加を誘起することを明らかにした。PEB15C5-KIの元素分析、固体¹H NMRの二次能率解析、および固体高分解能¹³C CP/MAS NMRスペクトルによる緩和時間の温度依存性から、K⁺は側鎖の隣接する2つのクラウンエーテル環に捕捉される2:1錯体を形成しており、側鎖の分子運動をより束縛し主鎖の共役平面性の増加に寄与していることが確認された。以上のことから、K⁺の錯形成による伝導度の増加は2:1錯体形成による主鎖の電子密度の増加に起因しており、主鎖型電子伝導に重要な役割をしていることを明らかにした。

第6章は総括であり、本研究で得られた結果と電気伝導材料への適用についてまとめた。

このように本論文は導電性高分子の分野に大きく貢献するものと考えられる。審査員一同は、これらの成果を高く評価し、大学院課程における研鑽や単位取得なども併せ申請者が博士(地球環境科学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。