The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Development of Chirality-Organized Redox-Active Conjugates with Oligoanilines
Author(s)	Ohmura, Satoshi
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27588
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【94】

氏　　名	大村　聡（おおむら　さとし）
博士の専攻分野の名称	博　士（工学）
学位記番号	第　26160　号
学位授与年月日	平成25年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Development of Chirality-Organized Redox-Active Conjugates with Oligoanilines （不斉組織化されたレドックス活性なオリゴアニリン共役系の開発）
論文審査委員	（主査） 教授　平尾　俊一 （副査） 教授　今中　信人　教授　井上　豪　教授　宇山　浩 教授　大島　巧　教授　桑畑　進　教授　林　高史 教授　南方　聖司　教授　町田　憲一　教授　安藤　陽一 教授　古澤　孝弘

論文内容の要旨

本論文は、π共役系高分子ポリアニリンの不斉構造制御およびその部分構造を用いた新規π共役系の開発を目的としたものであり、緒言、本論3章、および総括より構成されている。得られた知見を総括すると以下のようになる。

緒言では、本研究の目的と意義ならびにその背景について述べた。すなわち、π共役系高分子の持つ導電性などの特性や、金属との錯形成に基づく金属含有ポリマーについて、これまでの報告例を紹介した。また、不斉構造誘起されたπ共役系高分子の研究や機能化、不斉の発現方法に関する報告例について言及した。これらの背景の中で、π共役系高分子のひとつとして、ポリアニリンに関するこれまでの研究展開例を他のπ共役系高分子の例を交えながら言及し、従来とは異なる手法に基づいたポリアニリンの不斉構造誘起によって得られることが期待される構造特性および電子的特性を明らかにする必要性を示した。

第一章では、アミノ酸部位を導入したポリアニリンについて、アミノ酸部位としてアラニン構造を有する部位を導入したアニリン誘導体を合成し、重合反応によって得られたポリアニリン誘導体において、アニリン鎖部位の不斉構造が誘起されることを紫外可視吸収および円二色性スペクトルの測定により明らかとしている。オリゴアニリン誘導体を用いた溶液状態におけるプロトンNMR実験およびFT-IR測定により、アミノ酸部位のカルボニル基とアニリン鎖部位のアミノ基の間で分子内水素結合が形成され、分子内水素結合形成に基づくアニリン鎖部位の不斉構造誘起が起こることを見出している。

第二章では、ポリアニリンの部分構造であるフェニレンジアミン誘導体を用いた検討において、アミノ酸部位の導入による分子内水素結合形成により、フェニレンジアミンおよびその酸化体であるキノンジイミン部位において不斉構造誘起されていることを明らかとしている。また、レドックス中間体であるラジカル種において、分子内水素結合の形成によりラジカル種が安定化され、不斉構造が保持されていることを分光学的見地より明らかとしている。さらに、導入するアミノ酸部位の位置を変化させることにより、アニリン鎖の立体を制御可能であることを単結晶構造解析およびプロトンNMR実験より明らかとした。

第三章では、第二章で研究したフェニレンジアミン誘導体およびその前駆体化合物において観測された、発光特性について言及している。これらの誘導体はレドックス活性を有しており、レドックス状態を変化させることにより発光挙動のスイッチングが行えることを発光スペクトル測定により明らかとしている。

総括では、以上の研究結果をまとめ、不斉構造を有するπ共役系の開発における基礎的な知見を多く提供できたことを示した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、不斉構造制御されたπ共役系高分子ポリアニリンを土台として用いる新規共役系の開発を目的としたものであり、得られた知見を総括すると以下のようになる。

(1) 後述する化合物の前駆体であるフェニレンジアミン誘導体において、発光特性を示すことを見出している。この誘導体はレドックス活性を有しており、レドックス状態を変化させることにより発光挙動のスイッチングが行えることを発光スペクトル測定により明らかとした。また、芳香環に導入する置換基の位置を変化させることにより、発光波長の調節が可能であることを示している。

(2) アミノ酸部位を有するオリゴアニリン誘導体を合成し、溶液状態における ^{1}H NMR 実験および FT-IR 測定により、アミノ酸部位のカルボニル基とアニリン鎖部位のアミノ基の間で分子内水素結合の形成を見出した。分子内水素結合形成に基づいた不斉構造が誘起されることを、UV および CD スペクトルの測定より明らかとしている。

(3) ポリアニリンの部分構造であるフェニレンジアミンおよびキノンジイミン誘導体を用いた検討において、アミノ酸部位の導入による分子内水素結合形成により不斉構造誘起されていることを明らかとしている。また、レドックス中間体であるラジカル種において、分子内水素結合の形成により不安定ラジカル種が安定化され、不斉構造が保持されていることを分光学的見地より明らかとした。

(4) (3)の誘導体において、導入するアミノ酸部位の位置を変化させることにより、アニリン鎖の立体を制御可能であることを単結晶構造解析および ^{1}H NMR 実験より明らかとした。また、レドックス中間体であるラジカルカチオン種が分子内水素結合により安定化され、不斉構造が保持されることを見出している。

(5) アミノ酸部位を有するキノンジイミン誘導体において、パラジウム塩との錯形成に基づき不斉構造を有する二核の金属錯体が得られることを示した。X 線結晶構造解析および CD スペクトルより不斉構造特性を明らかとし、CV 測定より錯形成に基づくレドックス特性の検討を行っている。

以上のように、本論文はポリアニリンおよびその誘導体の不斉構造制御およびレドックス特性に関する基礎科学的な研究であり、アミノ酸部位の導入による分子内水素結合の形成に基づくアニリン鎖部位の不斉構造誘起、分子内水素結合形成に起因するレドックス中間体ラジカル種の安定化、および部分構造における発光特性の制御等の知見が得られており、π共役系分子の機能化の開発に貢献するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。