

氏 名	あらき ひとし <b>荒木 齊</b>
学位(専攻分野)	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	博 甲 第 6 2 2 号
学位授与の日付	平成 24 年 3 月 26 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学 位 論 文 題 目	<b>Syntheses of Optical Transparent Film Forming Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane by Shape-Design</b> (形状制御による透明フィルム形成能を有するかご型シルセスキオキサン誘導体の合成)
審 査 委 員	(主査)教授 中 建介 教授 塚原安久 教授 箕田雅彦

## 論文内容の要旨

シルセスキオキサンは優れた熱特性、電気特性、光学特性を有することから注目されており、その構造は、かご型、ラダー型、ランダム型に大別される。ランダム型は合成が簡便であり、優れた成型加工性を有する。しかし、成型加工には高温または長時間の処理による架橋反応を伴うため、その後の再利用は困難であり、かつ分子レベルでの機能および構造制御は達成されていない。一方、かご型シルセスキオキサン (POSS) は分子レベルで構造が制御されたシルセスキオキサンであり、これまで研究が盛んに行われているが、その多くは結晶性の高い単一化合物であるため成型加工性に乏しく、POSS 化合物単独での材料応用はこれまでほとんど達成されていない。

本論文は、上記のような背景を踏まえ、POSS 骨格を有するダンベル型およびスター型分子を合成し、成型加工性を含めた様々な特性について検討したものである。本論文は序論および次の 3 章から構成されており、序論ではシルセスキオキサンの定義、特性、構造別の応用例などについて紹介し、POSS 化合物単独での成型加工性の意義について考察するとともに、本論文の概要を述べている。

第一章では、炭素数 2, 3 および 6 のアルキレン鎖によって架橋されたトリフルオロプロピル基含有ダンベル型 POSS 誘導体 (順に、POSS-DE, POSS-DP, POSS-DH) の合成、同定、および特性評価を行い、以下の知見を得ている。POSS-DP および POSS-DH について、その溶液をガラス上にスピコートしたところ、透明なフィルムが形成され、POSS 化合物単独での材料化が可能であった。フッ素を多く含有することから、低屈折率材料としての応用が期待できる。そこで、同一モノマー組成のランダム型シルセスキオキサンとの屈折率を比較したところ、同等の低屈折率を示すことがわかった。DSC 分析により、得られたダンベル型 POSS 化合物はいずれもガラス転移点および融点が観測されたことから非晶部位と結晶部位が共存していることが分かった。架橋部位の炭素数が多いほど融点は低くなり、結晶性が低下することで透明なフィルムを得られると考えられる。本章は、単一の POSS 化合物が低温処理による成型加工可能な熱可塑性材料と

成り得ることを初めて示した例である。

第二章では、イソブチル基を含有し、炭素数2, 3および6のアルキレン鎖で架橋されたダンベル型 POSS 化合物（順に、IBDE,IBDP,IBDH）および、プロピレンジメチルシロキシ鎖で架橋されたスター型 POSS 化合物（9POSIB）の合成、同定、および特性評価を行い、以下の知見を得ている。1H-NMR 分析より、IBDP および IBDH では架橋部位の運動性が抑制されている可能性が示唆された。ダンベル型 POSS 化合物では、トリフルオロプロピル基の場合と異なり、透明なフィルムは形成されなかった。DSC 分析より、イソブチル基含有ダンベル型 POSS 化合物はトリフルオロプロピル基の場合よりも高い融点を示しており、高い結晶性によりフィルム形成能が阻害されたと考えられる。これらに対して、スター型 POSS 化合物（9POSIB）は透明なフィルムを形成した。DSC 分析より、明確なガラス転移点が見られ、かつ融点がダンベル型の場合よりも大幅に低下しており、柔軟な架橋部位による結晶性の低下によりフィルム形成能が得られたと考えられる。本章は、対称性の高いスター型 POSS 化合物が、フィルム形成能を発現する構造体であることを初めて示した例である。

第三章では、発光特性を示す $\pi$ 共役系架橋部位としてジフェニルアセチレン骨格、アントラセン骨格およびターチオフェン骨格を有するダンベル型 POSS 化合物（順に、DA1,DA2,DA3）の合成、同定、および特性評価を行い、以下の知見を得ている。架橋部位のみで構成されたモデル化合物との、紫外可視吸収および発光スペクトルについて比較したところ、ダンベル型 POSS 化合物はモデル化合物よりも溶液中の吸収端がレッドシフトし、バンドギャップが小さくなることが分かった。相対蛍光量子収率を測定したところ、DA1 はモデル化合物よりも高い値を示した。架橋部位の運動性の低下が無輻射遷移を抑え、高発光効率化したと考えられる。ダンベル型 POSS 化合物はいずれも透明なフィルムを形成し、フィルム状態で良好な蛍光発光特性を示した。第二章において、柔軟なアルキレン鎖で架橋された IBDE,IBDP および IBDH では透明なフィルムは得られなかったことから、剛直な架橋部位によって対称性および結晶性が低下することが示唆された。固体状態では溶液状態よりも発光波長が長波長シフトするが、ダンベル型 POSS 化合物はモデル化合物よりも長波長シフトの程度が小さく、発光効率が高いことが示唆された。本章は、ダンベル構造によって固体状態で高発光効率を示し、良好な成型加工性を示す材料を創出できることを示した例である。

## 論文審査の結果の要旨

優れた熱特性、電気特性、光学特性を有するシルセスキオキサン的一种であるかご型シルセスキオキサン（POSS）は、その多くが結晶性の高い単一化合物であるため成型加工性に乏しく、単独での材料化は達成されていない。本論文は、このような背景を踏まえ、形状制御による POSS 化合物単独での材料化を目的とし、POSS 骨格を有するダンベル型およびスター型分子を合成し、成型加工性を含めた様々な特性について検討している。

トリフルオロプロピル基含有ダンベル型 POSS 化合物は透明なフィルムを形成し、POSS 化合物単独での材料化が可能であることを見出している。フッ素を多く含有することから、低屈折率材料としての応用が期待できる。DSC 分析により、得られたダンベル型 POSS 化合物はいずれもガラス転移点および融点が観測されたことから非晶部位と結晶部位が共存していることが分かり、

これにより、単一の POSS 化合物が低温処理による成型加工可能な熱可塑性材料と成り得るという知見を得ている。また、イソブチル基含有ダンベル型およびスター型 POSS 化合物を合成し、特性評価を行ったところ、ダンベル型では透明フィルムは得られず、対称性の高いスター型 POSS 化合物において透明なフィルム形成能を発現するという知見を得ている。スター型 POSS 化合物はダンベル型 POSS 化合物と比較して融点が大きく低下することがフィルム形成に寄与するという考察をしている。さらに、発光特性を示す  $\pi$  共役系架橋ダンベル型 POSS 化合物が、透明フィルムを形成することを見出している。これは、剛直な架橋部位によって対称性および結晶性が低下することを示唆している。また、架橋部位の構造のみを有するモデル化合物と特性を比較したところ、ダンベル型 POSS 化合物のほうが相対蛍光量子収率および固体発光特性に優れるという知見を得ている。

以上のように、本論文は従来フィルム形成が困難であった POSS 化合物を、ダンベル型およびスター型に形状制御することにより克服することを見出し、かつ機能性材料（低屈折率材料、発光材料）への可能性を示しており、高く評価される。なお、本論文の基礎となっている学術論文は、レフェリー制度の確立した雑誌 2 編に掲載および掲載予定であり、1 編が投稿中である。それらはいずれも申請者が筆頭筆者である。

#### 【公表論文】

- 1) Araki, H.; Naka, K.: “Syntheses of Dumbbell-Shaped Trifluoropropyl-Substituted POSS Derivatives Linked by Simple Aliphatic Chains, and Their Optical Transparent Thermoplastic Films” *Macromolecules*, **44**, 6039-6045 (2011).
- 2) Araki, H.; Naka, K.: “Syntheses and Properties of Star- and Dumbbell-Shaped POSS Derivatives Containing Isobutyl Groups” *Polym. J.*, in press (2012).
- 3) Araki, H.; Naka, K.: “Syntheses and Properties of Dumbbell-Shaped POSS Derivatives Linked by Luminescent  $\pi$ -Conjugated Linkers” *Macromolecules*, submitted.