

ポリフェニレンを基本骨格とする先端機能材料の開発

New Polyphenylenes-Based Materials for High Tech Applications

Ioan Cianga and Yusuf Yagci

Istanbul Technical University, Department of Chemistry
Maslak, Istanbul 34469, Turkey イスタンブール工科大学 化学科

翻訳：遠藤 剛 (山形大学 工学部)、須藤 篤 (近畿大学 分子工学研究所)

本論文は、高い溶解度やフィルム形成能をもつポリ(*p*-フェニレン) (略称：PPP) 型新規 π 共役系ポリマーの開発に関するものである。原子移動ラジカル重合(ATRP)またはカチオン開環重合(CROP)によって生成したポリマーを側鎖に有し、反応性のプロモまたはボロン酸エステルが結合したベンゼン誘導体をマクロモノマーとして用い、それらの鈴木カップリング型重付加反応や山本カップリング反応によってグラフトポリマー側鎖を有するPPPを得ることができる。このようにして得られたPPPは発光ダイオードやセンサーデバイスなどへの応用が期待される。

1. はじめに

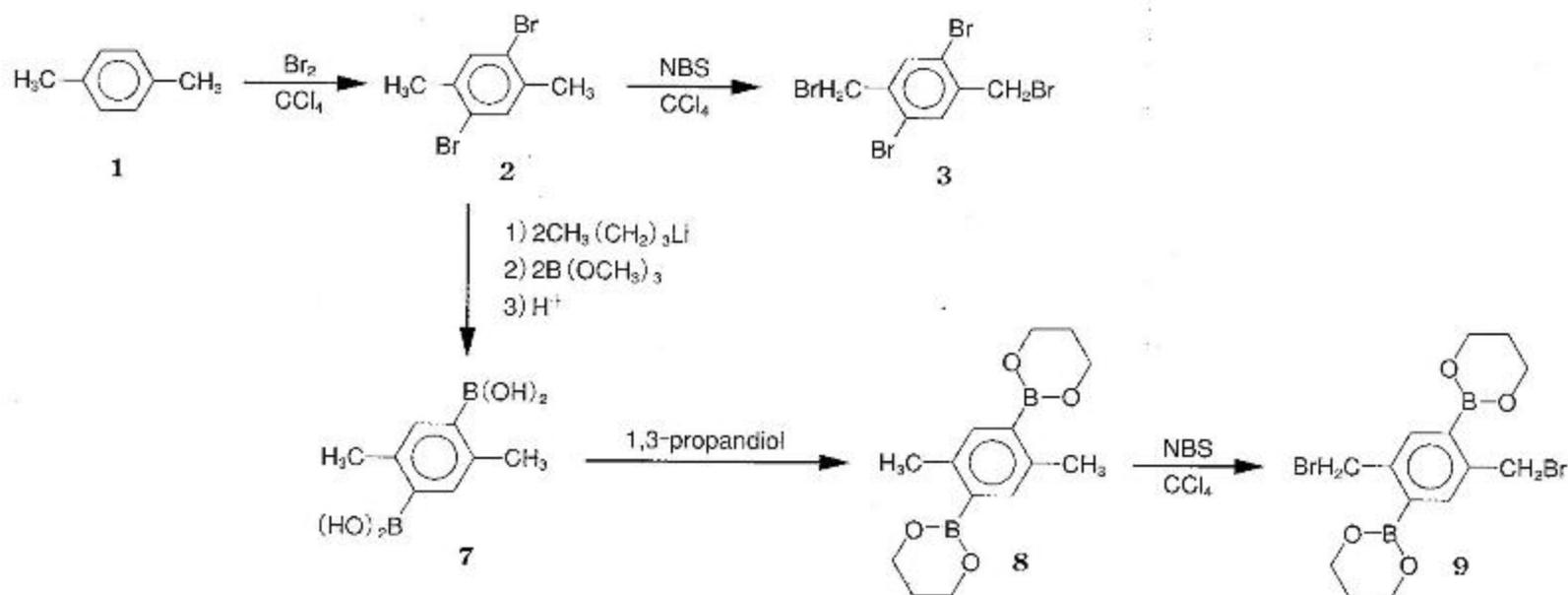
マテリアルサイエンスはこれまで多くの物質を生み出すとともに、それらの新たな製造プロセスを生み出すことにより科学技術の発展に貢献してきた。化学という学問が19世紀からマテリアルサイエンスの根幹を担いつづいてきたことはまぎれもない事実であり、今後も新しい特性や機能を有する物質を生み出すという重要な役割を続けていくことであろう。

一方、今日の我々の生活は種々の合成高分子なくしては成り立たない。高分子合成という学問そのものはすでに成熟した分野である。そのため、合成することそのものを対象にした従来どおりの努力はなお続けられているが、今日ではその研究対象は生化学やマテリアルサイエンスにまで広がっている¹⁾。合成化学とマテリアルサイエンスの間をつなぐ重要なもの、それは合成した化合物の組織化による構造体の形成をコントロールすることである²⁾。すなわち、物質の合成研究と、得られる化合物の組織化のプロセスに関する研究が両輪となって進む必要がある。ナノ構造体の形成は化学そしてマテリアルサイエンスにおける一分野として急速に発展し、とくに興味もたれる。その方法は大きく分けて2つあり、一つはバルクな材料からたとえばリソグラフィーなどによってダウンサイジングする方法、そしてもう一つは高分子や分子集合体一つ一つをマニピュレートし、組織体の形

状とサイズを制御する方法である³⁾。

導電性高分子は、ドーピングによって絶縁体から良導体まで幅広くその導電特性を制御できるだけでなく、高い機械的強度・加工のしやすさ・軽量性といった高分子材料の特長を兼ね備えた物質である⁴⁾。最近では分子ワイヤとしての応用が注目されており⁵⁾、導電性高分子のナノ組織体の形成は導電性高分子開発の分野で最も重要な課題である。実用性の観点からは、真性導電性高分子(intrinsically conducting polymers (ICP))はその導電性・透明性・加工成形性・価格の面から有望である。ICPが実用的レベルで生産できるようになったこと、そして2000年、Alan MacDiarmid, Alan J. Heegerそして白川英樹らがノーベル賞を受賞したことにより、その開発と応用に関する研究はさらに活発になっている。産業にとっては、既存の応用分野を拡大するとともにさらに新しい応用分野を見いだすことが必要であるが、そのためには導電性高分子の物性制御に関する基礎的な知見が不可欠である。

ナノレベルで物質の構造を制御するためには、そのビルディングブロックとなる分子の厳密な構造制御が必要である。とくに、ビルディングブロックの特定の位置に選択的に反応性官能基を導入することが重要である。近年、controlled/"living"重合の開発が精力的に行われ、たとえばMatyjaszewski⁶⁾、Sawamoto⁷⁾、Percec⁸⁾、Teyssie⁹⁾らの研究によってポリマーの組成・分子量・



式1 二官能性開始剤の合成

形状・反応性官能基を自在に制御できるようになってきた。中でも原子移動ラジカル重合(ATRP)は適用範囲が広い。もちろんATRPで得られるポリマーはビニルポリマーであるが、さまざまな手法との組み合わせによって多様なポリマー合成が可能である。ブロック共重合体やグラフト共重合体は自己組織化によってナノサイズのドメインを形成することが知られている¹⁰⁾。これら共重合体はATRPをはじめとするcontrolled/"living"重合によって精密に合成することができ、組成などを制御することによって相分離によるモルフォロジー発現様式を変化させることができる。また溶解性をコントロールすることにより、この相分離をリソグラフィ的な使い方に応用すればナノサイズパターンニングも可能である¹¹⁾。

このように、グラフト共重合体は単なる単独重合体のブレンドとは異なる性質を有する。さらに、自己組織化による固有のモルフォロジー発現はナノスケールでの分子素子配列を可能とする。そのためグラフト共重合体のもつこのような性質を導電性高分子にもたせることはきわめて興味深い。最近、グラフトポリマーの相分離を半導体ナノ粒子のドメイン構造形成に用いる例が報告されたことも、導電性高分子の自己組織化に関する重要性を示している¹²⁾。

共役系高分子の一つ、ポリ(*p*-フェニレン)(PPP)は、優れた機械的特性と耐熱性・耐酸化性を有するため、エレクトロルミネッセンス材料として有望である。しかし、その高い結晶性のために不溶かつ融点が高く、材料とし

での応用のためにはさらなる検討が必要である。筆者らの研究の目的は、導電性高分子であるPPPと不導体ポリマーのグラフト共重合体を合成し、その自己組織化によるナノスケール構造形成を実現することである。精密なグラフト共重合体の合成のためにATRPもしくはカチオン開環重合(CROP)を用いてマクロモノマーを合成し、その反応性部位のカップリング反応によって共役系高分子を合成した。以下、その詳細について述べる。

2. 合成戦略

2.1 ATRPもしくはCROP重合開始剤の合成

ATRPでは種々のハロゲン化アルキルを開始剤として用いることができる。他のさまざまな官能基が存在しても問題なく重合が進行するため、目的に応じた開始剤設計が可能である。式1に筆者らの用いた開始剤部位を有するマクロモノマー前駆体の合成スキームを示す。これらマクロモノマー前駆体は、ATRPもしくはCROPの重合を開始するための臭化ベンジル部位と、ポリフェニレン合成における遷移金属を用いたカップリング反応に必要な臭化アリール部位またはボロン酸エステル部位をあわせもっている。たとえば化合物3¹³⁾は4つの臭素原子を有するが、そのうち2つのCH₂BrはATRPの開始に用いられるが、のこり二つの臭素は直接芳香環に結合しており、炭素臭素結合の結合力が強いためにATRPを開

始することはできない。そのため、このような反応性の差を利用することによって、各段階での選択的な反応が可能となる。化合物 **9** は遷移金属によるカップリング反応の反応点としてボロン酸エステルをもたせたものである。ここでは **7** を 1,3-プロパンジオールを用いてエステル化した後にメチル基の臭素化を行っているが、これはボロン酸のままだと溶解性が低く、臭素化がうまく進行しないためである。

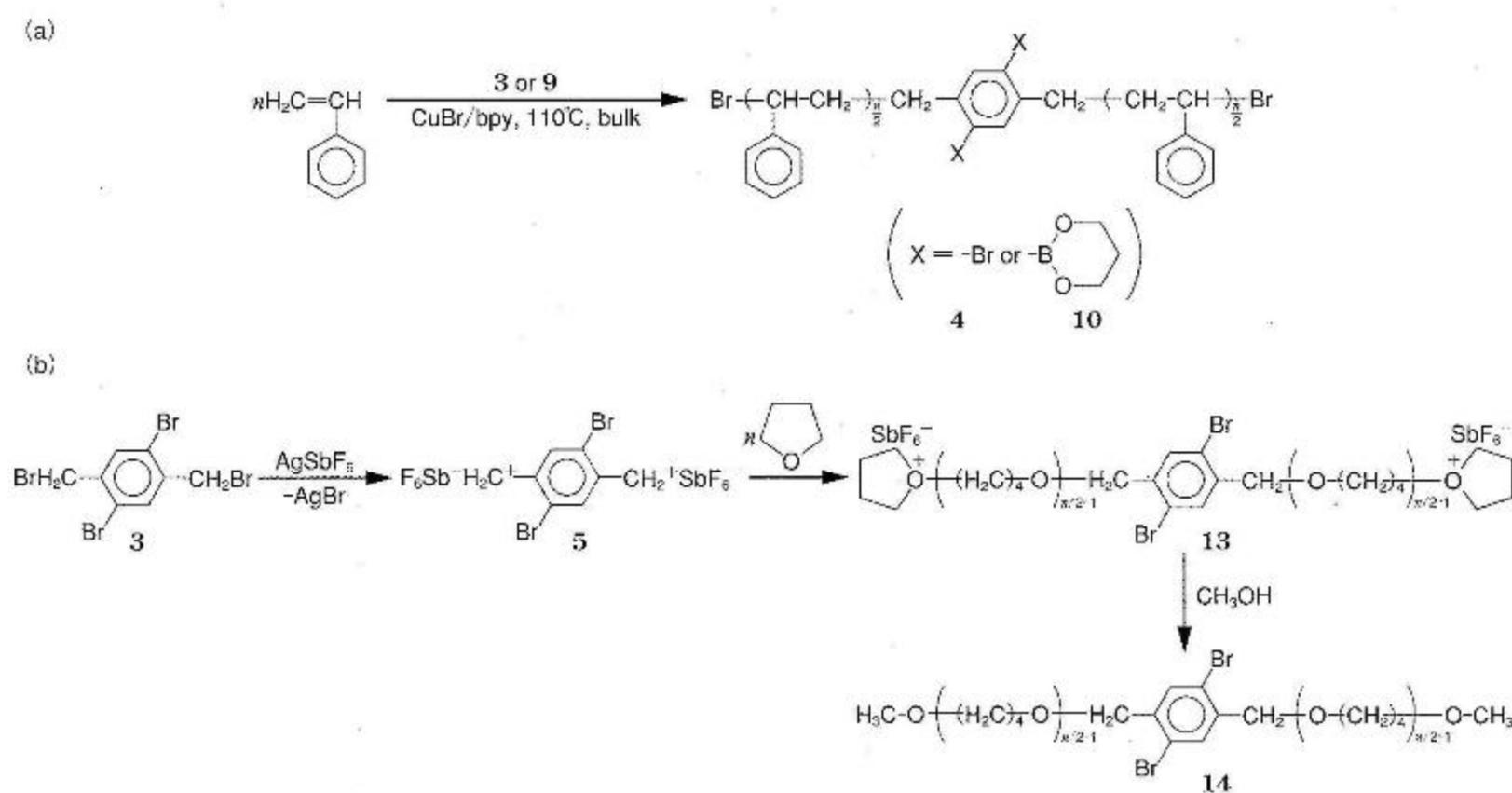
2.2 マクロモノマーの合成

マクロモノマーとは末端に重合可能な官能基を有するポリマーもしくはオリゴマーの総称である。マクロモノマーの単独重合によって星型もしくはくし型ポリマーが得られ、また他のモノマーとの共重合によってグラフト共重合体を与える。すなわち、マクロモノマーをビルディングブロックとして用いることにより、ポリマーに側鎖や分岐をもたせることができる。これまでさまざまな主鎖構造・末端重合性置換基からなるマクロモノマーが開発され、これによってさまざまな形状と組成を有する分岐高分子の合成が行われている¹⁴⁾¹⁵⁾。これまで開発されているマクロモノマーのほとんどが重合性置換基としてビニル基を有する物であるが、重縮合に適した反応性

置換基を有するものもいくつか報告されている¹⁶⁾。

式 2 (a) に筆者らが用いたマクロモノマーの合成法を示す。前述の 1,4-ジブromo-2,5-ビス(プロモメチル)ベンゼン (**3**) またはベンゼン-2,5-ビス(プロモメチル)-1,4-ビス(ボロン酸プロパンジオールジエステル) (**9**) を開始剤として用い、臭化銅/2,2'-ピピリジン系を触媒系として用いるスチレンの ATRP を行うことによりポリスチレンを向腕として有するマクロモノマーを合成した。この重合では停止反応や連鎖移動反応がほとんどないため、開始剤とモノマーの仕込み比によって重合度を制御することができる。マクロモノマーの中心部にある重合性部位の反応性を考慮し、この場合 ATRP における重合度は低く抑えてあるが、いずれにせよ GPC では単峰性を示し、なおかつ分子量分布は狭い ($M_n = 3,800$ for **4** and $M_n = 4,700$ for **10**, with $PD = 1.2 \sim 1.3$)¹⁷⁾¹⁸⁾。なお、この程度の低い重合度であれば、NMR で末端解析を行うことによって正確に分子量を求めることができる¹⁹⁾。

さらに、テトラブromo体 **3** は環状エーテル型モノマーであるテトラヒドロフラン (THF) の開環重合の開始剤前駆体として用いることができる (式 2 b)²¹⁾。この場合にも分子量分布は 1.3 と比較的狭い。



式 2 ATRP または CROP によるマクロモノマー合成

表1 種々の側鎖置換基を有するPPPとその物性

側鎖置換基	PPP	合成法	物性	参考文献
側鎖置換基=	$(CH_2)_n-CH_3, n=5\sim 7$	Y	有機溶媒に可溶、重合度(DP) < 15	28)
アルキル・アルコキシ・水酸基	$(CH_2)_n-CH_3, n=0\sim 15$	S	有機溶媒に可溶、DP > 100、サーモトロピック液晶 (R=ドデシル)	29) 30)
	$-CH_2-O-R; R=ブチル, ヘキシル, C_6H_4CN$	S	有機溶媒に可溶、DP = 30~65	31) 32)
	$-(CH_2)_nOPh-R; n=1,6; R=H, CO_2CH_3,$	S	発光ダイオードへの応用	33) 34)
	$-O-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	S	光学材料への応用	35)
	$-OH$	S	ジメチルホルムアミドに可溶	36)
側鎖置換基=	$-COOH$	S	塩基性水溶液に可溶、フィルム状態で複屈折性	37)
カルボキシル基・スルホン酸誘導体	$-O(CH_2)_3SO_3Na, -SO_3R; R=p$ -トルイル or 3,5-(ジ- <i>n</i> -ブチル)ベンゼン, $-O-CH_2-C_6H_4-SO_3Na$	S	高分子電解質、ジメチルスルホキシド中およびITOガラス上の薄膜状態でドーブ可能	38) ~40)
側鎖置換基=	$-COR; R=C_6H_5, C_6H_{13}$	S	ラダーポリマー前駆体	41) 42)
カルボニル・エチニル	$-C-C-C_6H_4-OR; R=n$ -アルキル	S	ラダーポリマー前駆体	43)
	$-CO-CH_3; -CHO; -COC_6H_5$ (<i>m</i> -PPP)	Y	ジメチルホルムアミド・ジメチルアセトアミド・ジメチルスルホキシド・テトラヒドロフラン・ <i>N</i> -メチルピロリドンに可溶	44)
側鎖置換基= dendrimer	$-CH_2-O-C_6H_3(CH_2OC_6H_3)_2...$ (フレッシュ型低世代 dendrimer)	S	きわめてリジッド、溶液中または表面吸着状態でシリンダー型組織体を形成	45) 46)
側鎖置換基= polymer	オリゴエチレンオキシド	S	両親媒性、リチウムバッテリーのセパレータとして使用	47) 48)
		S	液晶性	49)

Y=山本カップリング反応 S=鈴木カップリング反応

2.3 高分子側鎖を有するポリ(*p*-フェニレン)の合成

ポリ(*p*-フェニレン) (PPP) は高い耐熱性と機械的強度をもつ。PPPがドーピングによって導電性を示すことが見いだされて以来²²⁾、PPPおよびその誘導体に関して多くの研究がなされてきた^{23)~25)}。ポリフェニレン類は現在では集積回路のコーティング材料として用いられている。また、その液晶性²⁶⁾や光学特性、さらにエレクトロルミネッセンス特性についても興味をもたれている²⁷⁾。

一般に共役系高分子はリジッドな主鎖骨格をもつため溶解性や相溶性が低い。そのため、主鎖に屈曲をもたせたり、側鎖にフレキシブルな置換基を導入するなどの方法が取られる。PPPの場合にも同様な検討が数多くなされている(表1)。

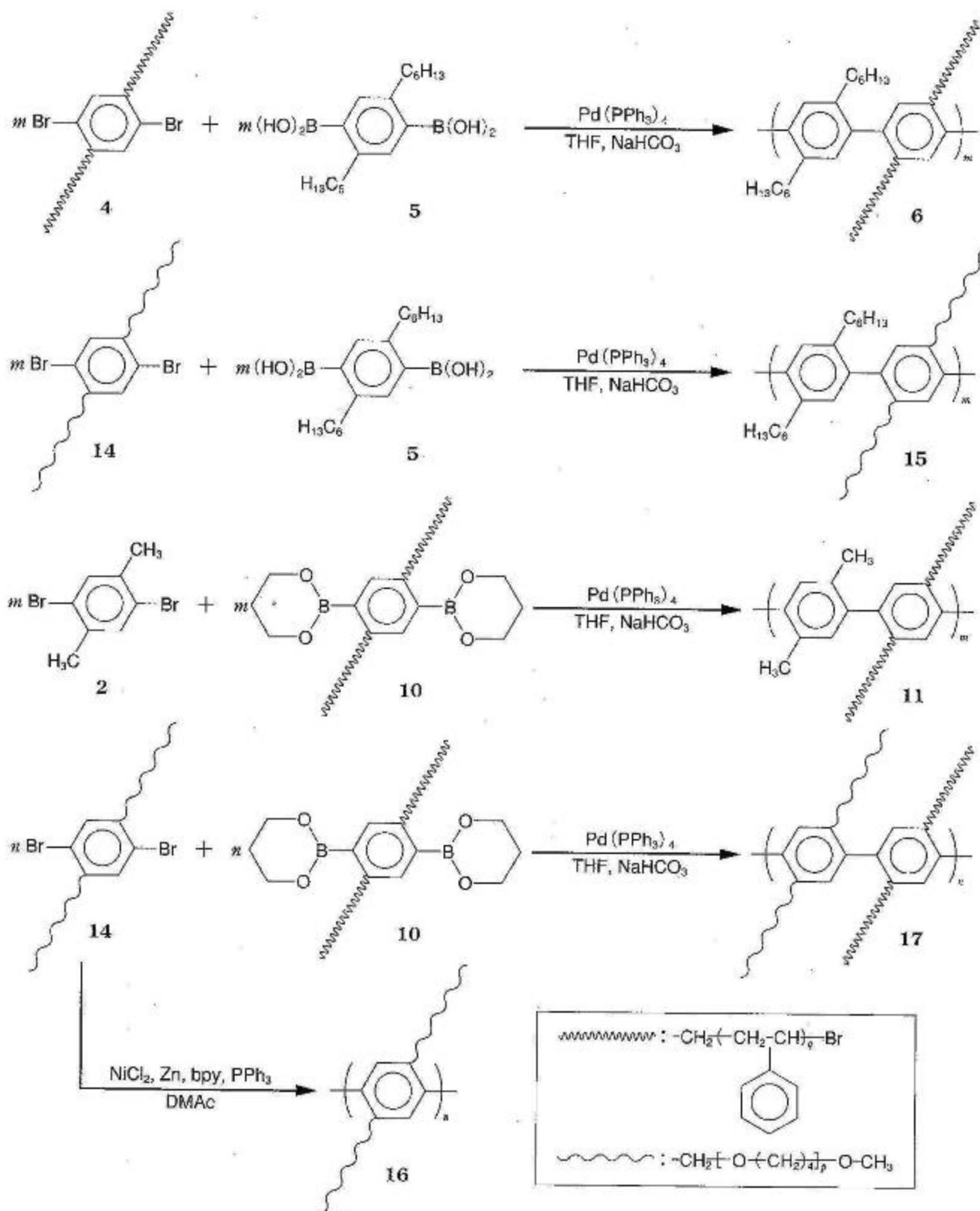
この表1から分かるように、基本的にPPPの合成はニッケルもしくはパラジウム触媒によるクロスカップリング反応によって行われる^{25) 50)}。とくに鈴木カップリングを用いた重縮合によって合成可能な共役系ポリマーの種類は飛躍的に増大した⁵¹⁾。鈴木カップリング反応とは

ハロゲン化アリアルとアリアルボロン酸のクロスカップリング反応であり、操作が簡便で湿気の影響を受けず、また種々の置換基が共存可能である⁵²⁾。このような合成手法の発展は合成化学者によってのみ行われたのではない。より効率の高い手法で得られた共役系高分子を用いることにより、物理学者や材料科学者が構造と物性との間に高い信頼度の相関を見いだすことが可能となり、これによってさらに合成手法開発に拍車がかかったことも忘れてはならない。

式3にマクロモノマーのカップリング反応による種々のPPPグラフト共重合体の合成を示す。筆者らの知るかぎりでは、これらが高分子を側鎖に有するPPPの最初の例である^{17) 18)}。グラフトセグメントとしてポリスチレン(PSt)またはポリメタクリル酸メチル(PMMA)をもつマクロモノマーを合成した。これは本研究がこれら汎用ポリマーの高機能化という観点からも興味深いと考えたからである^{53) 54)}。ここではPStを取り上げて説明する。マクロモノマー4と10はPSt側鎖を有し、また14はポリ

テトラヒドロフラン(PTHF)を側鎖に有する。これらはいずれもコア部のベンゼン環に直接結合している。コア部には反応性置換基(臭素またはボロン酸エステル)があり、これらは鈴木カップリング(0価パラジウムによるボロン酸エステルと臭化アールの触媒的なカップリング反応)または山本カップリング(ニッケルによる臭化アールの触媒的なカップリング反応)による重縮合を経てPPPを与える。鈴木カップリング反応の場合には、2や

5といった低分子量モノマーと組み合わせて用いることにより交互共重合体を合成することも可能であり、さらに10と14の組み合わせによってPStとPTHFが交互に並んだグラフト化PPPの合成も可能である。また山本カップリングを用いることによってマクロモノマーの単独重合体が効率良く得られる。ポリマー16は白色粉末であり、これは室温で種々の有機溶媒に可溶である。一方ポリマー17は粘着性のある凝固体として得られる。



式3 高分子を側鎖に有するPPPグラフト共重合体の合成

一例としてポリマー17の¹³C-NMRスペクトルを示す(図1)。¹H-NMRおよびIRスペクトルによっても構造を確認することができる^{17)~20)}。

3. PPPグラフト共重合体の構造と物性

得られたPPPのGPCデータを表2に示す。これらデータから分かるように、得られるポリマーの分子量はマクロモノマーの約6倍程度であり、それほど重合度は高くない。この理由としては、一つはマクロモノマーの立体障害、高粘度マクロモノマーの溶液中での低運動性が挙げられる。また、とくに鈴木カップリングにおいては、マクロモノマーの分子量が正確には分からないため、ジブロン体とビスポロン酸エステルの等量を合わせるのが困難であるといった点もある。もちろん、ここで求められたPPPの数平均分子量は分岐のないポリスチレンの分子量をもとに換算されたものであり、そのため実際の値よりもかなり低く見積もられている可能性がある⁵⁵⁾。

図2に、得られたPPPのGPCプロファイルを示す。比較のためマクロモノマー10のプロファイルも合わせて示してある。マクロモノマーは単峰性かつ狭いピークとして現れるのに対して、PPPは多峰性かつ幅広いピークとして現れる⁵⁶⁾。

次に、得られたPPPのUVスペクトルを図3に示す。山本カップリングおよび鈴木カップリングによって得られたPPPの226nm付近の吸収がマクロモノマーの吸収に比べ強度が増大している。側鎖にアルキル基を有するPPPは200~300nmの領域に2つの吸収を示すことはすでに知られているが²⁹⁾、ポリマー15の場合にはさらに250~270nmにもショルダーピークがみられ、このことからPPP主鎖骨格の形成が裏付けられる。同様の傾向はPStをグラフト側鎖として有するPPPの場合にもみられる。

次に、マクロモノマーおよびPPPの熱重量測定(TGA)および示差走査熱量測定(DSC)を行った。表3には分解開始温度、10%重量減少温度、ならびに450°Cまで加熱後の残渣収量を示す。通常、ポリフェニレン類はその主鎖の共役構造のため熱的に安定であるが、ここで得られたPPPもマクロモノマーに比べて熱的に安定である。たとえば、山本カップリングによって得られたPPP16は最

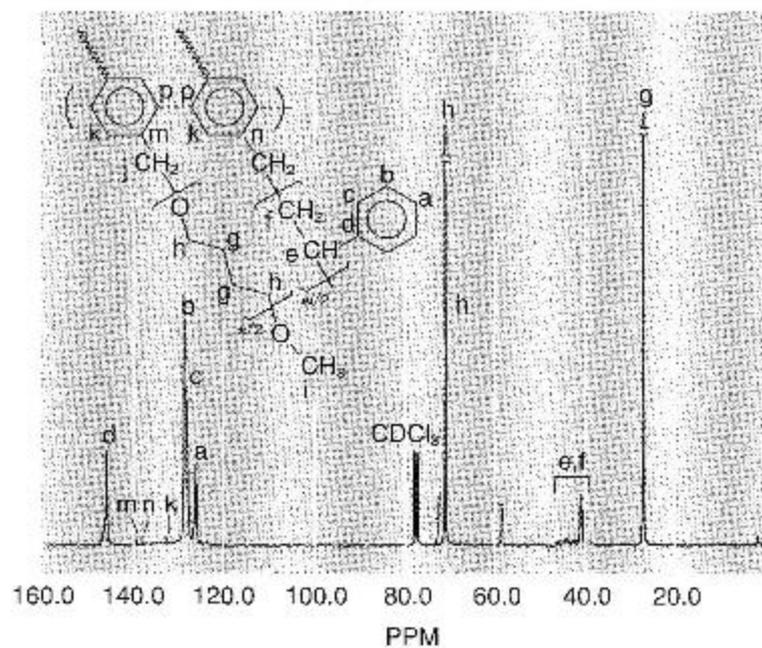


図1 PPP17の¹³C-NMR スペクトル

表2 側鎖にポリマーを有するPPPのGPCデータ

Polymer	M _n	M _w /M _n
6	19,800	4.7
11	18,500	1.6
15	28,500	1.71
16	21,200	1.82
17	41,000	1.67

M_n=数平均分子量 M_w=重量平均分子量

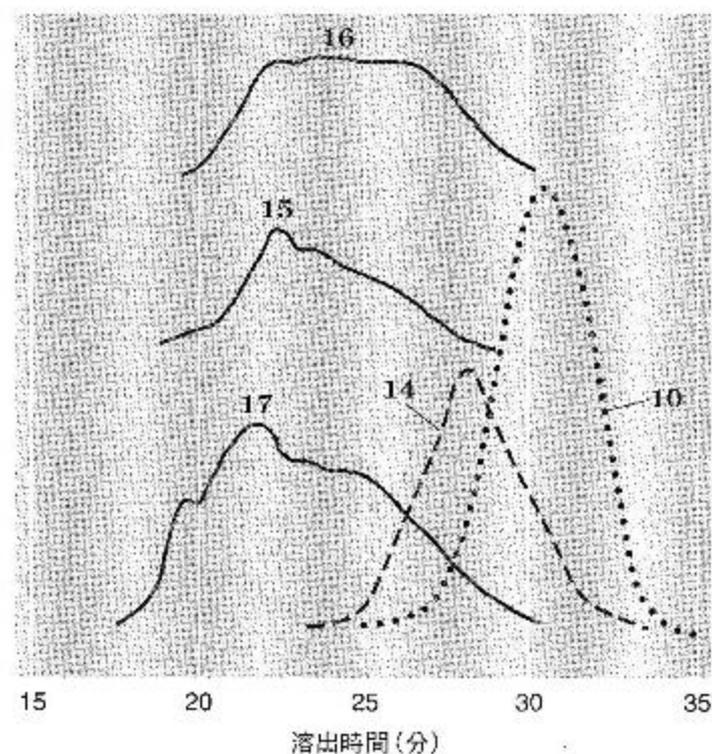


図2 PTHFをグラフト鎖として有するPPPのGPCプロファイル

表3 マクロモノマーとポリマーの熱重量測定データ

Polymer	IDT (°C)	T _{w10} (°C)	Y _{C450} (%)
4	190; 300	340	1
6	258	360	10
10	198.5; 315	382	2
11	300	390	23
14	185; 297.5	359	1
15	283	372	12
16	311.8	400	15
17	230	357.3	7

IDT/分解開始温度 Y_{C450}/450°Cにおける残存重量%
 T_{w10}/10%重量減少温度 ; /2段階で分解

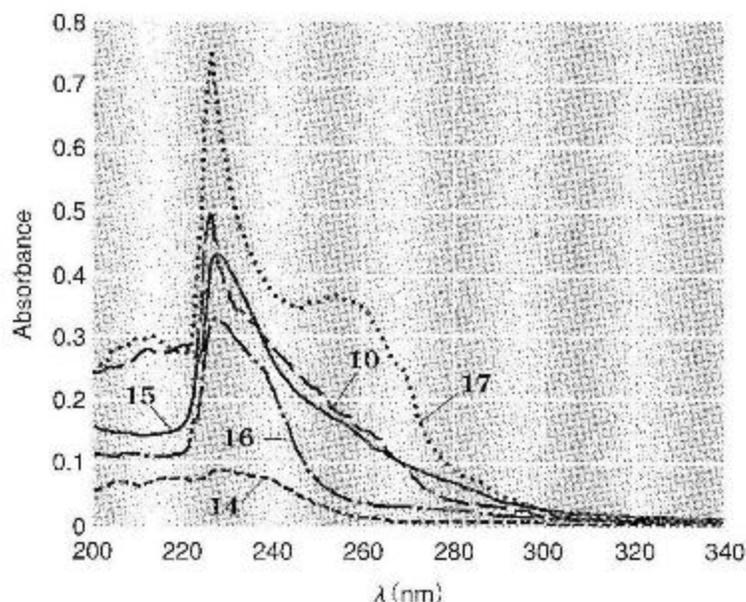


図3 PTHFをグラフト鎖として有するPPPのUV吸収スペクトル (溶媒: CH₂Cl₂)

も高い熱安定性を示し、その分解開始温度はマクロモノマーよりも80°C高い。また450°Cまで加熱した場合の残存重量も高い。一方、PStを有するマクロモノマー(式3中の4と10)およびそれらから得られるPPP6および11は、DSC測定において82~100°Cの領域にPSt由来のガラス転移点(T_g)を示す。PPP6のT_gは82°Cであり、これ

は対応するマクロモノマー4のT_g(95°C)よりも低い。G. Wegnerらはヘキシル基を側鎖に有するPPPは80°C付近でガラス転移を示すことを報告している²⁹⁾。このことから、6の場合にも、共重合によって導入されたヘキシル基の存在によってT_gが低下したと考えられる。この現象はPPP11のようなメチル基を有する共重合体の場合には観測されない。これら熱物性をより理解するため、分子力学計算(MM+)を行った。図4に最適化後の構造を示す。図4(a)はPStグラフト側鎖を有するPPP6の最適化構造であるが、このようにPStはランダムコイル状となり主鎖のポリフェニレンを包み込む形になっている。そのためPPP同士の相互作用はほとんどなく、PStは通常の自由度をもつ。PPP6および11のDSC測定においてPSt由来のT_gが顕著であるのはそのためと考えられる。一方、鈴木カップリングによって得られるポリマー15は、マクロモノマー14よりも高い熱安定性を有する。15はDSC測定において36°C付近に吸熱ピークを示すが、これは側鎖のPTHFの融点に由来すると考えられる。すなわち長鎖のPTHF同士が強く相互作用して結晶性を有しており、これは相対的に小さいヘキシル基が存在しても影響を受けなためと考えられ⁴⁹⁾、このことは図4(b)の構造からも示唆される。PPP16の場合にもPPP15と同様PTHFの融点に由来する吸熱ピークを示す。マクロモノマー14はやはり33°CにPTHFの融解ピークを示す。ポリマー15は147.5°CにもT_gをもつ。これはマクロモノマーにはみられず、このことからポリマーの生成

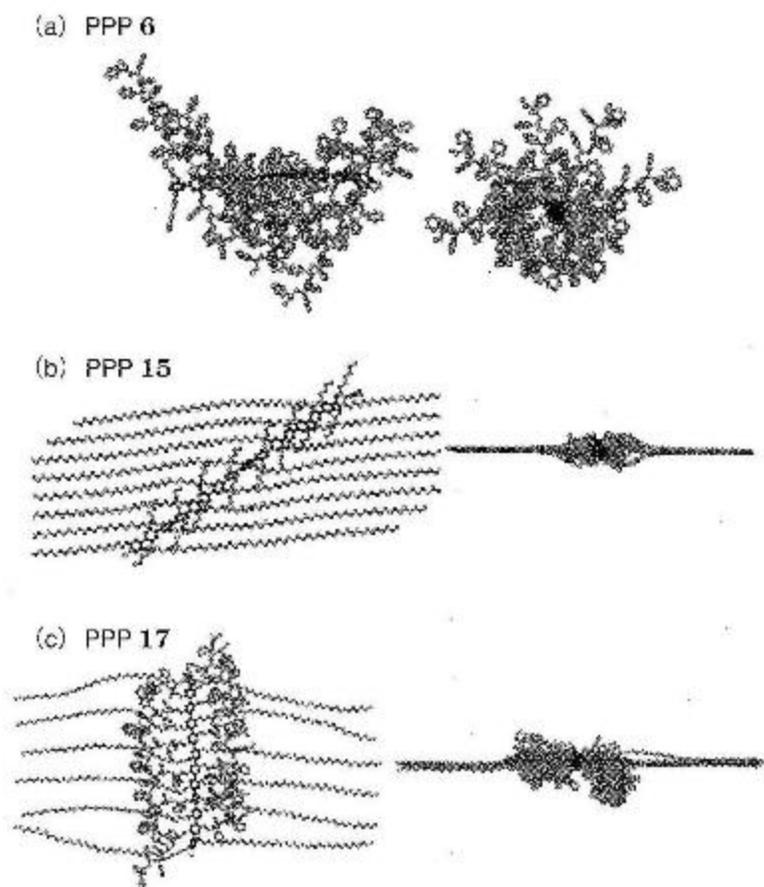


図4 PPPの3次元モデル

が裏付けられる。

ポリマー17はPSt側鎖とPTHF側鎖をあわせもっており、この場合には他のポリマーにはみられない熱物性挙動を示す。まず、熱重量測定の結果は、加熱後の残存重量%を除いてはマクロモノマー14とほぼ同じである。一方、DSC測定において、PTHF由来の融解ピークやPSt由来の T_g がみられない。これは、PTHF同士の相互作用がPSによって阻害されること、さらにPSt側鎖はその鎖長がPTHFに比べて短いために半ばPTHFによって包接され自由度を失っているため、と考えられる(図4c)。

4. 未来に向けて

マクロモノマーの遷移金属触媒によるカップリング反応によって、さまざまな新しい共役系高分子の開発に成功した。これらは種々の溶媒に対して溶解性があり、またフィルム形成能を有する。現段階では合成手法開拓に主眼が置かれているが、得られた高分子の組織化や物性に関する詳細な解析を行い、さらに高い機能を有する材料の開発につなげたいと考えている。現在、①側鎖高分子としてポリオキサゾリンやポリ(ϵ -カプロラクトン)、さらには種々のブロック共重合体を有するマクロモノマーの合成や、②中心部に他の芳香族、たとえばチオフェンやフルオレンなどを有するマクロモノマーの合成、さらには③得られたマクロモノマーを複数組み合わせるさまざまな組成を有する共役系共重合体の合成、などを行うことにより、高分子自己組織化の制御と、それに基づく材料物性の制御を目指している。

引用・参考文献

- 1) A.J. Berresheim, M. Müller and K. Müllen: *Chem. Rev.*, **99**, 1747 (1999).
- 2) J.S. Miller: *Adv. Mater.*, **2**, 98 (1990).
- 3) T.W. Ebbesen and H. Hiura: *Adv. Mater.*, **7**, 582 (1995).
- 4) A.J. Heeger: *Rev. Mod. Phys.*, **73**, 681 (2001).
- 5) T.A. Skotheim, R.L. Eisenbaumer and J.R. Reynolds, eds: *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, Inc, p.409-421 (1998).
- 6) J.S. Wang and K. Matyjaszewski: *Macromolecules*, **28**, 7901 (1995).
- 7) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto and T. Higashimura: *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995).

- 8) V. Percec and B. Barboiu: *Macromolecules*, **28**, 7970 (1995).
- 9) C. Granel, P. Dubois, R. Jerome and P. Teyssie: *Macromolecules*, **29**, 8576 (1996).
- 10) J.L. Hedrick, R.D. Miller, P.J. Hawker, K.R. Carter, W. Volksen, D.Y. Yoon and M. Trollsas: *Adv. Mater.*, **10**, 1049 (1998).
- 11) a) F.S. Bates: *Science*, **251**, 898 (1991);
b) M. Antonietti, S. Heinz, M. Schmidt and C. Rosenauer: *Macromolecules*, **27**, 3276 (1994).
- 12) J.P. Spatz, S. Mößmer and M. Möller: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1510 (1996).
- 13) T. Otsubo, T. Kohda and S. Misumi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 512 (1980).
- 14) K. Ito: *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 581 (1998).
- 15) K. Ito and S. Kawaguchi: *Adv. Polym. Sci.*, **142**, 130 (1999).
- 16) V. Delmede and J.K. Kalitsis: *IUPAC International Symp. on Ionic Polym.*, Greece, (2001).
- 17) I. Cianga and Y. Yagci: *Eur. Polym. J.*, **38**, 695 (2002).
- 18) I. Cianga and Y. Yagci: *Polym. Bull.*, **47**, 17 (2001).
- 19) I. Cianga, Y. Hepuzer and Y. Yagci: *Macromol. Symp.*, **183** (1), 145 (2002).
- 20) I. Cianga, Y. Hepuzer and Y. Yagci: *Polymer*, **43**, 2141 (2002).
- 21) C.J.W. Dawkin: *Polym. J.*, **4**, 87 (1972).
- 22) D.M. Ivory, G.G. Miller, J.M. Sowa, L.W. Shacklette, R.R. Chance and R.H. Baughman: *J. Chem. Phys.*, **71**, 1506 (1979).
- 23) A.-D. Schlüter: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **39**, 1533 (2001).
- 24) D.L. Gin and V.P. Conticello: *Trends Polym. Sci.*, **4**, 217 (1996).
- 25) A.-D. Schlüter and G. Wegner: *Acta Polym.*, **44**, 59 (1993).
- 26) H. Witteler, G. Lieser, G. Wegner and M. Schulze: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **14**, 471 (1993).
- 27) G. Grem and G. Leising: *Synth. Met.*, **55-57**, 4105 (1993).
- 28) M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner and W.J. Feast: *Polymer*, **30**, 1054 (1989).
- 29) M. Rehahn, A.D. Schlüter and G. Wegner: *Makromol. Chem.*, **191**, 1991 (1990).
- 30) T.F. McCarthy, H. Witteler, T. Pakula and G. Wegner: *Macromolecules*, **28**, 8350 (1995).
- 31) I.U. Rau and M. Rehahn: *Makromol. Chem.*, **194**, 2225 (1993).
- 32) T. Vahlenkamp and M. Wegner: *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 1933 (1994).
- 33) I.U. Rau and M. Rehahn: *Polymer*, **34**, 2889 (1993).
- 34) S. Brunner, W.R. Caseri, U.W. Suter, G. Hahner, D. Brovelli, N.D. Spencer, A. Vinckler, I.U. Rau, P. Galda and M. Rehahn: *Langmuir*, **15**, 6333 (1999).
- 35) R. Fiesel and U. Scherf: *Acta Polym.*, **49**, 445 (1998).
- 36) T. Yamamoto and T. Kimura: *Macromolecules*, **31**, 2683 (1998).
- 37) T.I. Wallow and B.M. Novak: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7412 (1991).

- 38) A.D. Child and J.R. Reynolds: *Macromolecules*, **27**, 1975 (1994).
- 39) R. Rulkens, M. Schulze and G. Wegner: *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 669 (1994).
- 40) S. Vanhee, R. Rulkens, U. Lehman, C. Rosenauer, M. Schulze, W. Kohler and G. Wegner: *Macromolecules*, **29**, 5136 (1996).
- 41) U. Scherf and K. Müllen: *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **12**, 489 (1991).
- 42) U. Scherf and K. Müllen: *Macromolecules*, **25**, 3546 (1992).
- 43) D.B. Goldfinger and T.M. Swager: *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7895 (1994).
- 44) M. Ueda, Y. Seino and J-ichi Sugiyama: *Polym. J.*, **25**, 1319 (1993).
- 45) R. Freudenberger, W. Claussen, A.-D. Schlüter and H. Wallmeier: *Polymer*, **35**, 4496 (1994).
- 46) Z. Bo and A.-D. Schlüter: *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 21 (1999).
- 47) U. Lauter, W.H. Meyer and G. Wegner: *Macromolecules*, **30**, 2092 (1997).
- 48) P. Baum, W.H. Meyer and G. Wegner: *Polymer*, **41**, 965 (2000).
- 49) F.H. Asfour, C.J. Ruud and G.L. Baker: *Polym. Prep.*, **41**, 1269 (2000).
- 50) T. Yamamoto: *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 1153 (1992).
- 51) N. Miyauchi and A. Suzuki: *Chem. Rev.*, **95**, 2457 (1995).
- 52) Y. Miura, H. Oka and M. Morita: *Macromolecules*, **31**, 2041 (1998).
- 53) F. Cacialli, X.-C. Li, R.H. Friend, S.C. Moratti and A.B. Holmes: *Synth. Met.*, **75**, 161 (1995).
- 54) C. Hochfilzer, S. Tasch, B. Winkler, J. Hustlage and G. Leising: *Synth. Met.*, **85**, 1271 (1997).
- 55) K. Ito, Y. Tomi and S. Kawaguchi: *Macromolecules*, **25**, 1534 (1992).
- 56) U. Fahrenstich, K.H. Koch and K. Müllen: *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **10**, 567 (1989).

用語解説

【導電性高分子】電気伝導性が高い(半導体~良導体)有機高分子。 π 共役高分子をドーピングして得ることが一般的である。 π 共役高分子としてはポリアセチレンが有名であるが、実用的には安定性の高い芳香族高分子が多く用いられる。

【原子移動ラジカル重合(ATRP)】酸化還元を容易に行うCu、Feなどの錯体を用いてステレン、MMAなどのラジカル重合を制御する手法、分子量の制御されたいわゆるリビングラジカルポリマーを生成する。

【ポリ(*p*-フェニレン)(PPP)】ベンゼンが1位と4位の炭素で結合した芳香族高分子。種々の合成法が知られるが、山本カップリングによって結合位置が制御された高分子が得られる。ドーピングにより導電性を示すが側鎖のないものは剛直構造のため不溶、不融である。

【鈴木カップリング】Pd錯体触媒を用いる有機ボロン酸と芳香族ハロゲン化物のクロスカップリング反応で鈴木、富浦によって見出された。ボロン酸が水に安定であることなどから海洋天然物合成の最終段階や芳香族高分子の合成などに広く用いられている。

【山本カップリング】Ni錯体触媒を用いる有機マグネシウム反応剤と芳香族ハロゲン化物とのクロスカップリング反応によってポリ(*p*-フェニレン)、ポリチオフェンなどを合成する方法。拮抗する電解重合と比べて、大量合成が容易、高分子構造が精密制御される、各種側鎖導入が容易、などの特徴をもつ。

プロフィール

Ph.D. Ioan Cianga

現職：ルーマニア・ペトルポニ高分子化学研究所 研究員



1986年、Technical University "Gheorghe Asachi" of Iasiにて学位取得。the "Petru Poni" Institute of Macromolecular ChemistryにてCristofor I. Simionescu教授の下Ph.D.取得。1996年、Romanian Academy of Scienceにて"Nicolae Teclu" Prize受賞。2000~2002年、イスタンブール工科大学にてYusuf Yagci教授の下ポスドクをつとめる。

Ph.D. Yusuf Yagci

現職：イスタンブール工科大学 化学科 教授



1952年トルコ共和国Mustafakemalpaşaに生まれる。1974年、Yildiz大学化学工学科を卒業、1979年、イギリスLiverpool大学にてAnthony Ledwith教授の下Ph.D.取得。1980年からイスタンブール工科大学に在職、現在にいたる。その間、学科長を務める(1996~2001)。他にも多数の大学にて客員教授を兼任。ベルリンのHahn-Meitner-Institute(1986~1996, Alexander von Humboldt Foundation Scholarship)、東京工業大学(1995)、豊橋科学技術大学(2002, Japan Society of Promotion of Science)、ミュンヘン工科大学(2000, 2003, Alexander von Humboldt Stiftung)など。Designed Monomers and Polymersのco-editorをつとめるとともに、5つの高分子関連学術誌の編集委員をつとめる。1989年、Turkish Scientific Research CouncilのEncouragement PrizeおよびScience Prizeを受賞。Turkish Academy of Science会員、Turkish Chemical Society名誉会員。専門は、光ラジカル・カチオン重合、ブロック・グラフト共重合体の合成、導電性・液晶系高分子の合成など。