

光と相互作用するエネルギー変換高分子系の構築

「変換と制御」領域 中野 環

要 旨

ジベンゾフルベン (DBF) およびその誘導体が効率よくビニル重合し、主鎖が概ねジグザグで側鎖の芳香環が積層した π -スタック型高分子を与えることを見いだした。光物理化学的、電気化学的基礎物性を検討した結果、光励起エネルギーおよび電荷がスタックした複数の π 電子系間に非局在化する明らかになった。これらの基礎的性質に基づいて、ポリDBFは効率のよい励起エネルギー移動媒体となり、また、ビニルポリマーとしては最も高いホール移動度を示した。以上に加えて、キラル触媒を用いた重合によるポリDBF誘導体への一方向巻きらせん構造の誘起、フルオレン残基を有するポリマーを用いた超分子 π スタック構造の形成、およびDBFの固相重合により酸素との共重合体の合成についても検討した。

1. はじめに

高分子材料の物性と機能は原料となる高分子化合物の立体構造の影響を強く受ける。そのため、高分子の立体構造・高次構造制御は材料科学の観点から重要な課題であり、安定で特異的な分子形状をもつ様々な高分子の合成が検討されている。例えば、種々のらせん状高分子が合成され、そのキラリティーに基づく機能が研究されている^{1,2)}。本研究では、側鎖に芳香環を有するビニルモノマーの重合規制により、高分子の側鎖成分である π -電子系が高度に集積した新規な「 π スタック型構造」を有する合成高分子を得ることを目的として、ジベンゾフルベン (DBF) およびその誘導体の重合反応を行った (Fig. 1)。この重合反応により、側鎖のフルオレン残基が高分子鎖にそって稠密にスタックした構造が得られ、規則正しく並んだ π -電子系には光導電性などの機能が期待される。これまで、数多くの主鎖共役型高分子が合成され、その電子物性については広く研究されている。しかし、 π -スタック型高分子については、DNA以外に構造自体が明確に確認された例がなく、従って、どのような機能・物性が発現するのか明らかでない^{3,4)}。

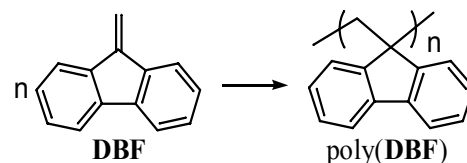


Fig. 1. Polymerization of dibenzofulvene (DBF).

2. 研究内容

2-1 π スタック型ポリマーの合成

DBFは、単独重合しないビニル化合物として知られる1,1-ジフェニルエチレン⁵⁾とよく似た構造を有するにもかかわらず、アニオン重合開始剤、カチオン重合開始剤、ラジカル重合開始剤のいずれを用いても容易に重合し高分子を与える。アニオン開始剤としてはn-BuLi、Grignard試薬などに加えて、一般にスチレン型モノマーの重合を開始しないアルコキシド種 (ROK) も有効であった。また、カチオン開始剤としてはBF₃-OEt₂が、ラジカル開始剤としては α, α' -アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイルなどが効率よく重合を開始することを確認した。重合度の高い生成物は溶剤に溶けにくく、無置換のポリDBFについては可溶性成分は20量体程度までであった。

DBFの顕著な重合反応性の原因を探るため、NMRおよびab initio計算により二重結合の電子状態について調べたが、その結果は、DBFがアニオン、カチオン、ラジカルいずれの機構でも効率よく重合することを説明しなかった。そこで電子構造以外の原因を求めするため、半経験的分子軌道計算 (PM5) によりDBFの構造最適化計算を行ないモノマー構造の詳細について考察した。その結果、ビニル基と芳香環をつなぐ二つの結合間の角度は105.6°であり、DBFのビニル基が強く歪んだ状態にあることが示唆された (歪みの無いエチレンのH-C-H結合角度: 114°)。従って、二重結合が開く際に歪が解消されることがDBFの高い重合性の原因であると考えられる。

2-2 構造解析

アニオン重合で得られたポリマーの構造を種々の実験手法および計算科学手法により検討した。

2-2-1 結晶解析: ポリDBFの構造について詳細な情報を得るため、9-フルオレニルリチウム、n-BuLi、MeLi、あるいはC₆H₅Liを、停止剤にMeOH、EtI、あるいはC₆H₅CH₂Brを用いたアニオン重合により、両末端に様々な置換基を有するオリゴマー (1-5) を合成し、SECにより重合度別に単離して単結晶構造解析を行なった (Fig. 2)。結晶構造からは、(1)鎖内部のフルオレン残基は末端基によらずスタック構造を有すること、(2)鎖末端のフルオレン残基は末端基がエチル基以上にかさ高いときには鎖内部と同様にスタックした構造を、末端基が水素の時には跳ね上がった構造を有することが明らかになった。また、スタック構造中の主鎖のC-C結合の二面角が180度ではなく一方向にある程度ねじれてお

り、全体としてはゆるいらせん構造を形成することもわかった。

2-2-2 溶液中での構造：次に、溶液中でのコンホメーションについての知見を得るため単離したオリゴマーの¹H NMR測定を行った。ピークの帰属はH-H COSYおよびNOESYスペクトルデータをもとに行った。一例として、両末端にエチル基を有し9個のフルオレン残基からなるオリゴマー(2, n=8)のNOESYスペクトルには、Chart Iに示したような主鎖がall-transのジグザグ構造をとり、側鎖のフルオレン残基がスタックした構造を仮定すると最も合理的に帰属することができるNOE相関シグナルが観測された。他のオリゴマーについても同様にピークの帰属を行った。

さらに、NMR測定により得られた化学シフト情報と溶液中でのコンホメーションを理論的に関連づけるために、経験的分子軌道法(PM5)により得られたいくつかの代表的な配座異性体に対して主鎖のメチレンプロトンの化学シフトを密度汎関数

法(B88-LYP、DZVP基底、LORG法)により計算し、実測値との比較を行った。両末端基がエチルで、4つのフルオレン残基からなるオリゴマーについての計算では、すべてのフルオレン残基がスタックした構造(A)に対して計算された化学シフトが実測値に最も近かった



Fig. 2. Crystal structures of DBF oligomers having various terminal groups.

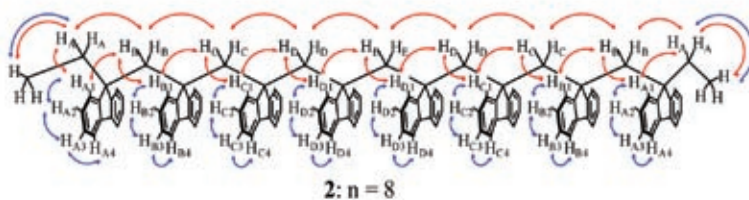


Chart I. Proposed conformation for 2 of n = 8. Protons showing COSY and NOESY correlation signals are connected with blue and red arrows, respectively.

(Fig 3)。また、スタックした主鎖構造の一部に折れ曲がりが存在する構造(C-D)については、折れ曲がり部分のメチレンプロトンが1ppm程度以上の高磁場領域にピークを示すことが計算から予測された。しかし、ポリマー(Mn 1890)の実測スペクトルでは、メチレンピークは2～3 ppmの範囲にのみ観測された。これらの結果は、スタック構造は溶液中でも保持され、ポリマーは折れ曲がりなく鎖全体にわたるスタック構造を有することが示す。尚、DFT計算によるシフトと実験値の差は、フルオレンの9位のメチレンプロトンについて、0.1ppm程度、[2,2]パラシクロファンのメチレンについて0.5ppm程度であることを確かめている。

2-2-3 分子力学・動力学計算：

スタック構造の妥当性、安定性について計算化学手法により検討した。両端にエチル基をもち6つのフルオレン残基からなるオリゴマーについて、MonteCarlo計算を行って求めた最安定コンホメーションは用いる力場により異なり、MM3*力場を用いた場合はスタック構造が、より高精度と言われ

るCOMPASS力場⁵⁾を用いた場合にはほぼすべてのフルオレン残基がスタックしない構造が最安定と予測された。しかし、これらの構造に対してCOMPASS力場による分子動力学計算を適用すると、前者の構造には大きな変化は見られず、後者の構造は前者のスタック構造へと変化し、動力学条件下ではスタック構造がより安定な構造となることがわかった。さ

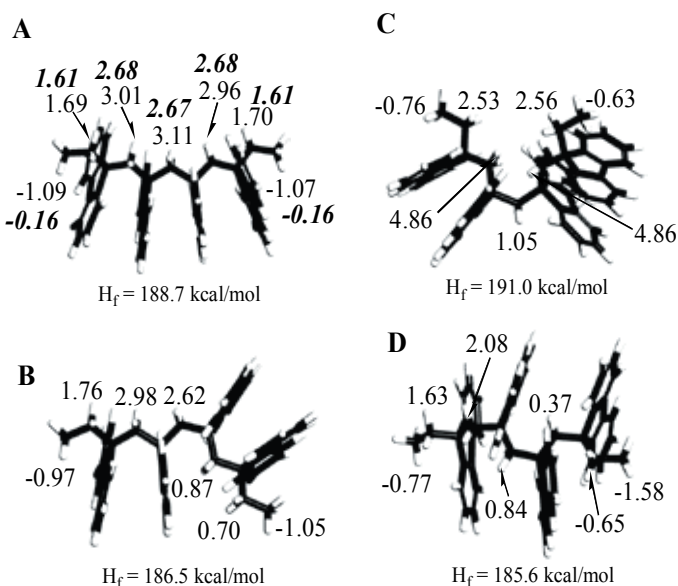


Fig. 3. Calculated chemical shifts for conformers of DBF tetramer having terminal ethyl groups (2: n=4). Experimental shifts are shown in blue (italic).

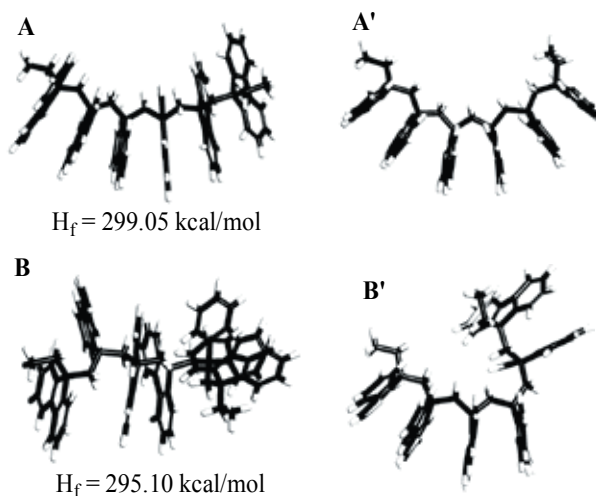


Figure 4. Conformers of 2 (n=6) found most stable in the Monte Carlo simulation, and finally optimized by PM5 method, **A** (force field, MM3*) and **B** (force field, MMFF94s), and those after MD simulation, **A'** (300K, 10 nsec) and **B'** (300K, 8.2 nsec), starting from **A** and **B**, respectively.

らに、15量体の動力学計算ではスタック構造は300K、15nsecのシミュレーションでも変化せず、600Kでも鎖の一部に折れ曲がり構造は発生するもののスタック構造が大きく崩れる変化は観測されなかった。これらの結果から、スタック構造はかなり安定であるものと予測される。

以上のように、結晶中、溶液中のいずれでもポリDBFは安定な π -スタック型構造を有することが明らかになった。ビニルポリマーには側鎖にかさ高い置換基を導入することにより安定ならせん型のコンホメーションを取るものがある。しかし、主鎖がall-transのジグザグに近いコンホメーションを安定に溶液中で保持するものは他に例がない。

2-3 吸収・発光特性

π -スタック型ポリマーの光物理化学的特性について検討した。ポリDBFは吸収スペクトルにおいては淡色効果と長波長化を示した (Fig. 5)。このポリマーの淡色効果は天然の π -スタック高分子であるDNAについて知られる効果より顕著であった。淡色効果と長波長化は重合度の増加に従ってより顕著になり、重合度が5程度以上では概ね一定となった (Fig. 6)。この結果は、スタック型ポリマー中で励起エネルギーが隣り合った5個程度のフルオレン残基にわたって

非局在化し得ることを示唆する。これは、(1) 5個より多くのフルオレン残基からなる整った構造を持つ π -スタック系の物理的な性質として5個程度までのモノマー単位がひとつの励起子を形成することか、あるいは、(2) 励起子はより広い範囲に発生し得るが、 π スタックポリマーの溶液中の動的なコンホメーションのわずかな揺らぎのなかで、常に5個程度までのフルオレン残基が光吸収の時間領域で極めて均一なスタック

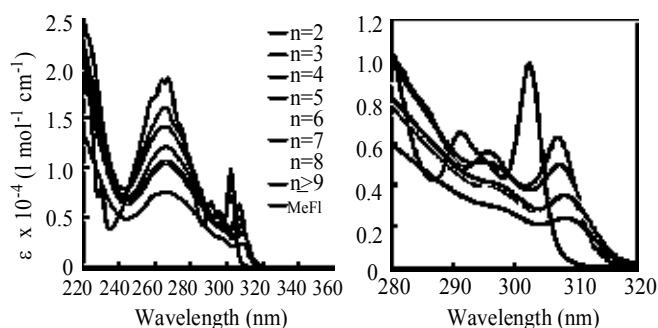


Fig. 5. Absorption spectra of oligo(DBF)s 2 and 9-methylfluorene (MeFl) in THF at ambient temperature.

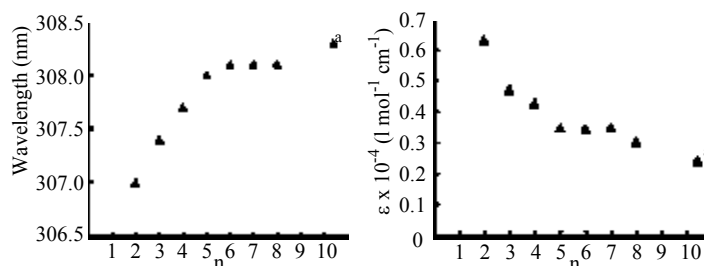


Figure 6. Wavelength-vs.-n and molar extinction coefficient-vs.-n plots for the longest wavelength absorption maxima of oligo(DBF)s (2). [^amixture of n>9, Mn = 1890 (vs. oligo(DBF))]

構造を形成していること、のいずれかを意味するものと考えられる。さらに詳細な知見を得るためには、分子の運動を完全に固定した固体中あるいは極低温での分光測定が必要と考えられる。

発光スペクトルにおいては、フルオレンについて報告されているエキシマー発光帯より30nm程度長波長に比較的ブロードな発光が観測された。これはポリDBF中の隣り合ったフルオレン残基2個が形成する励起2量体からの発光と考えられる。吸収スペクトルに見られた特徴と対照的に、発光の波長と強度は重合度にほとんど依存しなかったことから、発光は常に2個のフルオレン基にエネルギーが局在化した状態から起きることがわかった。

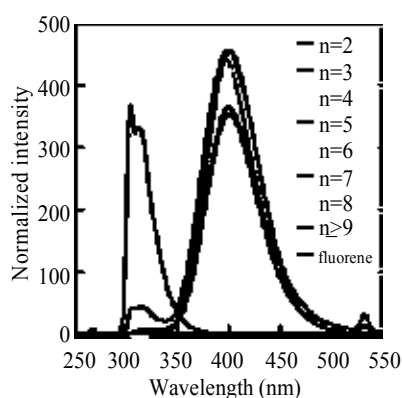
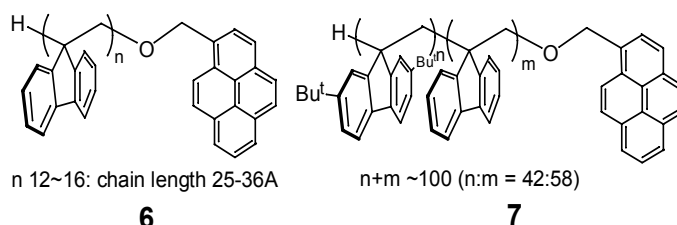


Fig. 7. Emission spectra of oligo(DBF)s **2** and fluorene in THF at ambient temperature ($\lambda_{ex} = 267$ nm). Intensity was normalized for a constant absorbance at 267 nm.

2-4 エネルギー移動

π スタックポリマーのエネルギー移動特性について調べるために、末端にピレニル基を有するポリマー2種 (**6**, **7**) を合成し、吸光発光特性を調べた。**7**はジベンゾフルベンと2,7-ジ-*t*-ブチルジベンゾフルベンとのランダム共重合体であり、無置換のジベンゾフルベン単独重合体より高い溶解性を示す。希薄THF溶液中でのポリマー主鎖の励起に際して、いずれのポリマーも、主鎖のスタック構造に基づくダイマー発光ではなく末端ピレン残基に基づくと考えられる発光を示し、主鎖から鎖末端への励起エネルギー移動が示唆された。吸収光量と発光強度の比較から、**6**と**7**についての主鎖から側鎖へのエネルギー移動効率はそのそれぞれ84%と53%と算出された。エネルギー移動機構などの詳細については、吸収発光の動的特性を含めてさらに検討するこ

とが必要だが、上記の結果から、 π -スタック型ポリDBFは励起エネルギーを効率よく非局在化するアンテナ分子としての機能を発現し得るものと期待される。



2-5 光電子機能

ポリDBFの電子物性についての知見を得るため、薄膜サンプルについての導電物性測定、および溶液サンプルについてサイクリックボルタンメトリー測定を行った。まず、ポリマーに電子アクセプターとして2,4,7-トリニトロフルオレニリデンマロノニトリルを5 wt%加えて厚さ19 μm あるいは4 μm のキャストフィルムを作成し、その上に金の楕型電極を蒸着して定常電圧印加下での導電性測定を行った。その結果、導電性は、暗所で $1.7 \times 10^{-11} \text{Scm}^{-1}$ 、Xe照射下で $2.1 \times 10^{-11} \text{Scm}^{-1}$ （膜厚を考慮しない表面伝導性： $3.1 \times 10^{-14} \text{S}$ （暗所）、 $4.0 \times 10^{-14} \text{S}$ （光照射下））であり、ポリDBF-アクセプター系が有る程度の光導電性を有することが示された。

次に、Fig. 8のようなサンドイッチ型セルを作成し、 N_2 パルスレーザー照射により発生させた電荷の飛行時間（TOF）測定を行なった。この実験によりポリDBFフィルム内でのホール移動度（ μ ） $2.7 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ （温度299K；電界強度 $7 \times 10^5 \text{Vcm}^{-1}$ ）と見積もった。この値は、主鎖非共役性高分子半導体として知られるポリ（N-ビニルカルバゾール）^{6,7}やポリ（1-ビニルピレン）⁸に対する値（ $10^{-7} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ オーダー）より遥かに高く、主鎖共役系高分子であるポリ（*p*-フェニレンビニレン）⁹に対する値（ $1 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ）より10倍程度高く、無機半導体であるSe（ $10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ オーダー）⁷よりやや低い程度であった。移動度の温度特性から、この実験に用いたフィルム系には分子の並びに規則性はなく（disordered system）観測されたホール移動度は分子間での電子移動を主に反映するものと考えられる（Fig. 9）。従って、分子内ではさらに速い電子移動が起きている可能性が高く、上記の結果は π -スタック構造が効率の良い電荷輸送の媒体となることを示唆する。電荷の輸送は規則正しく近接して集積した π -電子系間での効率のよい電荷移動に基づくものと推定される。規則的な構造を有する π -スタック高分子による電導性はDNAについて報告されているが¹¹⁻¹⁴、合成高分子については本研究が最初の例と考えられる。

ポリDBFの電子物性については溶液中でのサイクリックボルタンメトリー測定からも知

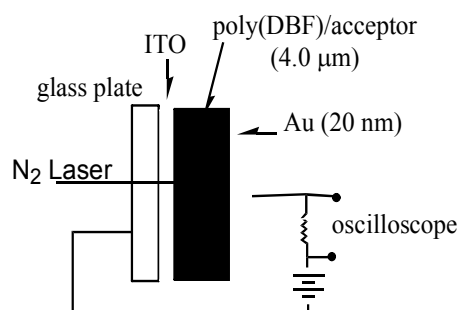


Fig. 8. Sandwich-type cell for TOF measurement.

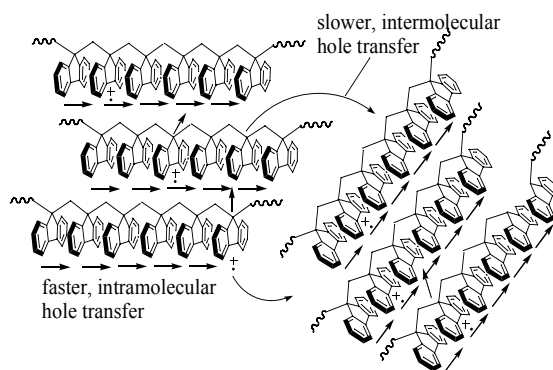


Fig. 9. Proposed hole transfer mechanism in poly(DBF) film.

見が得られた。Fig.10左側に電解質として $(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$ (0.1M) を含むテトラヒドロフラン中でのサイクリックボルタンモグラムの、右側に酸化電位の重合度依存性を示す。比較対照として用いたフルオレンに対して、 π スタック型DBFオリゴマーはすべてより低い酸化電位を示した。酸化電位は重合度の増加にしたがって低下し、重合度5～6程度以上では概ね一定の値となった。この結果は、 π スタック型ポリマー中では、電荷が5～6個の隣り合ったフルオレン残基間に非局在化し得ることを示しており、 π スタック系が分子ワイヤとして機能し得ることを示唆する。ポリDBFの導電物性を利用した光電変換についても検討中である。

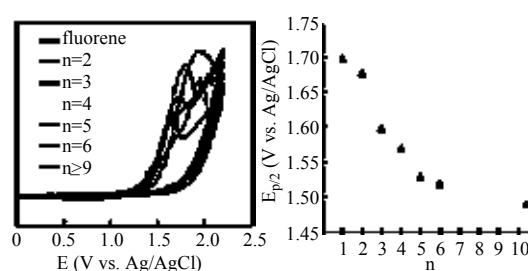


Fig.10. Cyclic voltammograms for oligo(DBF)s, 2, in THF containing $(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$ (0.1M) (left) and oxidation potential-vs.-degree of polymerization (n) plot (right).

2-6 キラリティー

結晶構造解析により明らかになったように、 π -スタック型ポリDBFは比較的ゆるく巻いたらせん構造を有する。らせんはキラル構造の一種であり、左右どちらかのねじれを過剰に発生させることができれば光学活性な高分子が得られ、キラル識別機能などの高度な機能が期待できる¹⁻²⁾。本研究では、カリウムメントキシドを用いたDBFのアニオン重合による開始末端への光学活性メンチル基の導入、および不斉配位子を用いた2,7-ジ-*n*-ペンチルジベンゾフルベン (PDBF) の不斉アニオン重合により π -スタック型らせん状光学活性ポリマーの合成に成功した。

末端にメンチル基を有するポリDBFの円偏光二色性 (CD) スペクトルを Fig.11に示す。このポリマーはフルオレン残基の吸収領域に明確なCD吸収を示し、末端の光学活性基の影響で左右どちらかにねじれたらせん構造が発生したことが明らかになった。DBF二量体についてのCDスペクトルの理論計算 (コロラド大学J. Downing博士、J. Michl教授のINDO/S法に基づくDZDOプ

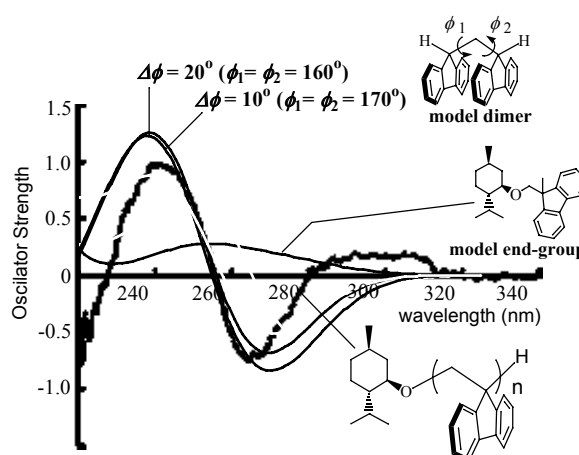


Fig. 11. CD spectrum of poly(DBF) having a (-)-menthyl group at the terminal (blue, noisy spectrum) and theoretical CD spectra of model dimers with various torsion angles (light blue, blue, red, green) and a model end group (black).

ログラムによる計算) と実測スペクトルとの比較から、らせんは左巻きで主鎖結合二面角の180度からのずれは10 ~ 20度程度であり、溶液中でのらせん構造は結晶解析により示されたものとおおむね一致することが明らかになった。

また、9-フルオレニルリチウムと不斉配位子との錯体による重合で得られたポリPDBFは溶液中ではCD吸収あるいは旋光性をまったく示さなかったが、キャストフィルムあるいは貧溶媒中での懸濁液とすると強いCD吸収を示した (Fig. 12)。これは、ポリPDBFには不斉重合によりおそらく左右どちらかに偏ったらせんが誘起されているが溶液中の単分子のキラル構造は観測可能なレベルの旋光性等を示すのに十分なものではなく (cryptochirality)、固体中で分子が凝集・会合することにより観測可能なレベルまでキラリティーが増幅したものと解釈できる。

以上に加えて、ここで得られた光学活性な π -スタック型ポリマーがいくつかの低分子ラセミ体に対して不斉識別能を示すことを確認している。

2-7 超分子 π -スタック系の構築

外部分子との相互作用により超分子的な π -スタック構造を形成するポリマーを目指して、主鎖にフルオレン残基を有するポリエステル (オリゴマー) (8) を合成した。このポリマーは、溶液中および固体中で2,4,7-トリニトロフルオレニルデンマロノニトリルと1:1のD-A錯体を形成した。これは、D-A型 π -スタック高分子錯体である可能性があるが、構造の詳細は検討中である。

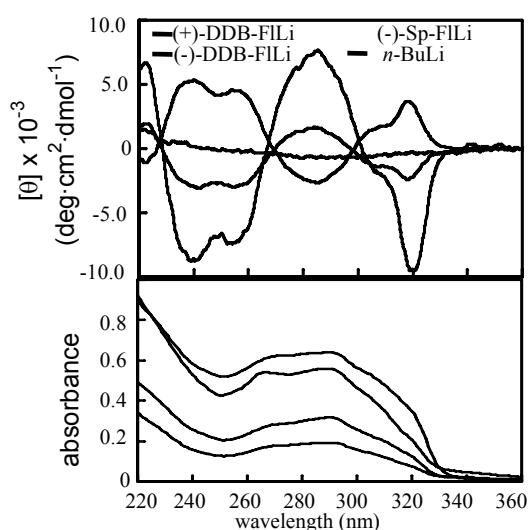
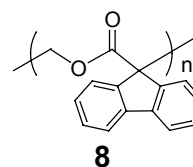


Fig. 12. CD (top) and absorption (bottom) spectra of THF-soluble poly(PDBF)s prepared using (+)-1,4-dimethylamino-2,3-dimethoxybutane-9-fluorenyllithium (Mn 5290, Mw/Mn 1.03) (blue), (-)-1,4-dimethylamino-2,3-dimethoxybutane-9-fluorenyllithium (Mn 5710, Mw/Mn 1.16) (red), (-)-sparteine-9-fluorenyllithium (Mn 5950, Mw/Mn 1.05) (green), and *n*-BuLi (Mn 4750, Mw/Mn 1.20) (black). Concentration of the film samples for molar ellipticity calculation was determined by comparing absorbance at 290 nm of a film with that of a solution in THF (conc. 1.10×10^{-2} M, cell length 0.1 mm, absorbance at 290 nm 0.983). Thickness of film B was 0.10~0.16 μ m.

2-8 ジベンゾフルベンの固相重合

π -スタックポリマーの原料である、DBFが固相（結晶中）で酸素と共重合し、主鎖に過酸化物結合を有する高分子が生成することが明らかになった（Fig.13）。共重合体は、 π -スタック連鎖が過酸化物結合によりつながった構造をもつ。DBFモノマーの結晶を大気下あるいは酸素中に静置することにより、この共重合は容易に進行する。生成物主鎖に過酸化物結合が含まれることは、生成物が容易に熱分化して低分子生成物を与えること、およびラマンスペクトル測定により確認された。

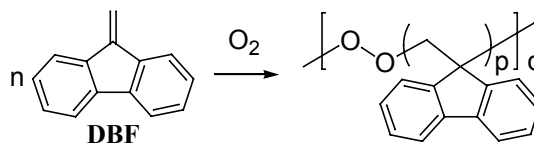


Fig. 13. Solid-state copolymerization of DBF with oxygen.

3. 考察・今後の展望

ジベンゾフルベン（DBF）が効率良くビニル重合することを見出し、アニオン重合体の構造と機能について検討した。構造解析によりポリDBFが固体中でも溶液中でも側鎖のフルオレン残基が稠密に積層した π -スタック構造を有することが明らかになった。 π -スタック型ポリDBFは、励起エネルギーおよび電荷を非局在化し、分子ワイヤとして機能し得るものであり、分子エレクトロニクス、フォトンクスのための新しい構造要素として期待される。一例として光電変換素子への応用が考えられる。 π -スタックポリマーの電子物性については、単分子の導電測定をおこない π -スタック構造を通して起きる電子移動を疑いなく証明することが今後必要である。

キラリティーを導入して π -スタック型ポリマーについては、キララル分離材料としての実用化を目指し、科学技術振興機構の研究成果最適移転事業の支援を受けて今後さらに詳しく研究する予定である。さらに、キラリティーと光電子機能を結びつけることにより、電子・エネルギーの流れをより高次元に制御する可能性についても検討したい。

超分子的 π -スタック構造については未だ確かな構造的証拠が得られていないが、 π -スタック構造のデザインをより汎用的なものにする上で有効なアプローチであると考えられる。また、主鎖に過酸化物結合を含む固相重合体については、容易に熱分解する特性を生かした応用研究の展開を計画している。

謝 辞

本研究の成果は、科学技術振興事業団さきがけ研究員として実験の多くの部分を担当して下さった中川 修博士（現 東京工業高等専門学校）、辻 雅司博士（現 奈良先端科学技術大

学院大学VBL)、J. Jin博士(現コロラド大学)、奈良先端科学技術大学院大学の大学院生として研究に参加された矢出 亨氏(現科学技術振興機構、研究成果最適移転事業研究員)、竹脇和幸氏(現信越化学)、谷川 満氏(現積水化学)、荒井航介氏(現筒中プラスチック)に感謝いたします。また、研究に御助言・御協力下さいました奈良先端科学技術大学院大学 垣内喜代三先生、堤 健先生、森本 積先生、金光義彦先生、藤木道也先生、内藤昌信先生、池田篤志先生、名古屋大学 岡本佳男先生、八島栄次先生、山本智代先生、松本幸三先生、大阪大学 横山正明先生、長山智男先生、岐阜大学 土田亮先生、北海道大学 覚知豊次先生、大阪市立大学 松本章一先生、山形大学 幅上茂樹先生、積水化学工業株式会社水無瀬研究所 中寿賀章所長、石澤英亮博士に感謝いたします。

参考文献

- [1] Y. Okamoto and T Nakano: *Chem. Rev.*, **94**, 349(1994).
- [2] T. Nakano and Y. Okamoto: *Chem. Rev.*, **101**, 4013 (2001).
- [3] P. Strohriegel, J. V. Grazulevicius, J. V. In *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*; Nalwa, H. S. Ed.; Wiley: New York, 1997; Vol. 1, Chapter 11.
- [4] J. R. Ellis: In *Handbook of Conducting Polymers*; Skotheim T. A. Ed.; Marcel Dekker: New York, 1986; Vol. 1, Chapter 13.
- [5] H. Sun: *J. Phys. Chem.* **102**, 7338 (1998).
- [6] W. J. Gill: *Appl. Phys.*, **43**, 5033(1972).
- [7] J. M. Pearson and M. Stolka, *Poly(N-vinylcarbazole)*; Gordon and Breach: New York, 1981; Chapter 4.
- [8] M. Stolka and D. M. Pai: *Adv. Polym. Sci.*, **29**, 1 (1978)
- [9] S. Forero, P. H. Nguyen, W. Brütting, and M. Schwore: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 1769(1999).
- [10] C. J. Murphy, M. R. Arkin, Y. Jenkins, N. D. Ghatlia, S. Bossman, N. J. Turro, and J. N. Barton: *Science*, **262**, 1025(1993).
- [11] Y. Okahata, T. Kobayashi, K. Tanaka, and M. Shimomura: *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6165 (1998).
- [12] H.-W. Fink and C. Schönberger: *Nature*, **398**, 407 (1999).
- [13] D. Porath, A. Bezryadin, S. de Vries, and C. Dekker: *Nature*, **403**, 635(2000).

論 文

“Dibenzofulvene, a 1,1-Diphenylethylene Analogue, Gives a π -Stacked Polymer by Anionic, Free-Radical, and Cationic Catalysts”

Tamaki Nakano, Kazuyuki Takewaki, Tohru Yade, Yoshio Okamoto
Journal of the American Chemical Society, **123**(37), 9182-9183 (2001)

“Solid-State Polymerization of Dibenzofulvene Leading to a Copolymer with Oxygen”

Tamaki Nakano, Osamu Nakagawa, Tohru Yade, Yoshio Okamoto
Macromolecules, **36**(5), 1433-1435 (2003)

“Synthesis, Structure, and Photophysical and Electrochemical Properties of a π -Stacked Polymer”

Tamaki Nakano, Tohru Yade
Journal of the American Chemical Society, in press.

“Poly(2,7-di-n-pentylidibenzofulvene) Showing Chiroptical Properties in the Solid State Based Purely on a Chiral Conformation”

Tamaki Nakano, Osamu Nakagawa, Masashi Tsuji, Mitsuru Tanikawa, Tohru Yade, Yoshio Okamoto
Chemical Communications, in press.

“Charge Transport in a π -Stacked Poly(dibenzofulvene) Film”

Tamaki Nakano, Tohru Yade, Masaaki Yokoyama, Norio Nagayama
Submitted to *Chemistry Letters*

学会発表（国際会議）

“Synthesis of Polydibenzofulvene Having Stacked π -Electron Systems, a New Potential Polymer for Photonics and Electronics”

Tamaki Nakano, Tohru Yade, Hideaki Ishizawa, Osamu Nakagawa, Yoshio Okamoto
224th ACS National Meeting: Symposium on Polymers in Photonics and Displays, Boston, August 18, 2002

“Reaction of Dibenzofulvene with Oxygen in the Solid State: Formation of a Copolymer”

Tamaki Nakano, Osamu Nakagawa, Tohru Yade, Yoshio Okamoto
IUPAC World Polymer Congress, Beijing, China, July 10, 2002

“Synthesis, Structure, and Photophysical Properties of Polydibenzofulvene”

Tamaki Nakano, Tohru Yade, Osamu Nakagawa, Yoshio Okamoto
IUPAC Polymer Conference on the Mission and Challenges of Polymer Science and Technology, Kyoto, December 18, 2002

“Copolymerization of Dibenzofulvene with Oxygen and Degradation of the Resulting Copolymer”

Tamaki Nakano, Osamu Nakagawa, Tohru Yade, Yoshio Okamoto
IUPAC Polymer Conference on the Mission and Challenges of Polymer Science and Technology, Kyoto, December 18, 2002

“Helicity of π -Stacked Polymer”

Tamaki Nakano, Tohru Yade, Osamu Nakagawa

The 1st International Conference on Nanohelical/Spiral Materials (Nanohelix-2003) , Yokohama, October 10, 2003

学会発表 (国内学会)

「2,7-二置換ジベンゾフルベン誘導体の合成と重合」

中野 環, 谷川 満, 岡本佳男

第50回高分子年次大会, 大阪国際会議場, 2001年5月24日

「ジベンゾフルベンオリゴマーの合成及び吸収発光特性」

中野 環, 竹脇一幸, Jin Jizhu, 岡本佳男

第50回高分子年次大会, 大阪国際会議場, 2001年5月24日

「ポリジベンゾフルベンのキラルコンホメーション」

中野 環, 谷川 満, 矢出 亨, 岡本佳男

第50回 高分子討論会, 早稲田大学大久保キャンパス, 2001年9月14日

「ジベンゾフルベン誘導体の重合における π -スタックポリマーの合成」

中野 環, 谷川 満, 岡本佳男

第50回 高分子討論会, 早稲田大学大久保キャンパス, 2001年9月13日

「ジベンゾフルベンおよび誘導体の不斉重合」

中野 環, 谷川 満, 中川 修, 岡本佳男

第51回 高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, 2002年5月30日

「ジベンゾフルベン誘導体の重合反応性」

石澤英亮, 谷川 満, 中野 環, 中川 修, 岡本佳男

第51回 高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, 2002年5月29日

「フルオレン残基を主鎖に有するポリエステルの合成」

中野 環, 荒井航介, 石澤英亮, 中川 修, 岡本佳男

第51回 高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, 2002年5月30日

「立体規則性ポリメタクリル酸9-フルオレニルの合成と物性」

石澤英亮, 矢原和幸, 中野 環, 中川 修, 岡本佳男

第51回 高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, 2002年5月30日

「ジベンゾフルベンの重合性およびポリマーの吸収発光特性についての計算化学的研究」

矢原和幸, 石澤英亮, 中野 環, 中川 修, 岡本佳男
第51回 高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, 2002年 5月29日

「ポリジベンゾフルベンの合成と光物理化学的性質」
中野 環, 矢出 亨, 中川 修, 岡本佳男
第51回 高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, 2002年 5月29日

「ジベンゾフルベンの固相重合」
中川 修, 矢出 亨, 中野 環, 岡本佳男
第51回 高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, 2002年 5月29日

「*t*-BuOK-ジベンゾフルベン類似体付加物によるMMAのアニオン重合」
中野 環, 中川 修, 矢出 亨, 垣内喜代三, 岡本佳男
第51回 高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, 2002年 5月30日

「ジベンゾフルベンと酸素の固相共重合」
中川 修, 矢出 亨, 中野 環, 岡本佳男
第48回 高分子研究発表会 (神戸), 兵庫県民会館, 2002年 7月12日

「光学活性コバルト錯体を用いたN-置換マレイミドの重合」
中野 環, 矢出 亨, 垣内喜代三, 岡本佳男
第51回 高分子討論会, 九州工業大学戸畑キャンパス, 2002年10月 2日

「ジベンゾフルベンと酸素の固相共重合」
中川 修, 矢出 亨, 中野 環, 岡本佳男
第51回 高分子討論会, 九州工業大学戸畑キャンパス, 2002年10月 2日

「ポリジベンゾフルベンの構造と光物理化学的性質」
中野 環, 矢出 亨, 中川 修, 岡本佳男
第51回 高分子討論会, 九州工業大学戸畑キャンパス, 2002年10月 2日

「*t*-BuOKをアニオン源とするMMAのアニオン重合」
中川 修, 矢出 亨, 中野 環, 岡本佳男
第51回 高分子討論会, 九州工業大学戸畑キャンパス, 2002年10月 2日

「ジベンゾフルベンおよびその誘導体の不斉重合による光学活性ポリマーの合成」
中野 環, 中川 修, 谷川 満, 岡本佳男
第51回 高分子討論会, 九州工業大学戸畑キャンパス, 2002年10月 3日

「メタクリル酸9-フルオレニルの立体特性アニオン重合と生成ポリマーの性質」

石澤英亮, 中川 修, 中野 環, 岡本佳男

第51回 高分子討論会, 九州工業大学戸畑キャンパス, 2002年10月3日

「ジベンゾフルベンオリゴマーの構造解析」

中野 環, 矢出 亨

第52回 高分子学会年次大会, 名古屋国際会議場, 2003年5月28日

「 π -スタック構造を有するポリジベンゾフルベンの電子物性」

中野 環, 矢出 亨, 横山正明, 長山智男

第52回 高分子学会年次大会, 名古屋国際会議場, 2003年5月29日

「 π -スタック型ポリマーの構造解析」

中野 環, 矢出 亨

第49回高分子研究発表会(神戸), 兵庫県民会館, 2002年7月10日

「ラジカル重合による π -スタック型ポリマーの合成」

中野 環, 矢出 亨

第52回高分子討論会, 山口大学吉田キャンパス, 2003年9月25日

「アニオン重合による側鎖にアルキル基を有する π -スタック型ポリマーの合成」

中野 環, 中川 修, 辻 雅司, 矢出 亨

第52回高分子討論会, 山口大学吉田キャンパス, 2003年9月24日

「 π -スタックポリマーのコンホメーション解析」

中野 環, 矢出 亨

第52回高分子討論会, 山口大学吉田キャンパス, 2003年9月24日

特 許

特願2002-132598 (国際出願番号 PCT /JP03 / 05727) 「側鎖に π 共役基を有する新規ポリエステル及びこのポリエステルを用いた電荷輸送材料」

特願2002-132599 (国際出願番号 PCT /JP03 / 05726) 「光学活性な高分子化合物」

特願2002-132600 (国際出願番号 PCT /JP02 / 05725) 「熱分解性ポリマー」

特願2001-130872 (国際出願番号 PCT /JP02 / 042120) 「特異な光特性を有する高分子化合物及びそれを用いる重合性単量体」

