

# 久留米工業高等専門学校紀要

第26巻 第1号

平成22年9月



**Memoirs of  
Kurume National College of Technology**

**Vol.26 No.1 September 2010**

久留米工業高等専門学校

# 久留米工業高等専門学校

## 紀 要

第26巻 第1号  
(平成 22 年 9 月)

## 目 次

|                                                                        |                                               |     |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----|
| 蓄電池充電回路を有する可変速小形風力発電システムの動特性<br>シミュレーションによる発電機出力最適化                    | 川 口 武 実                                       | 1   |
| 可溶性ポリイミド (6)<br>— 3個のデシル基を側鎖にフェニルエステル及びベンズアミド<br>結合で連結させた可溶性ポリイミドの研究 — | 津 田 祐 輔<br>古 賀 大 将<br>松 田 貴 暁                 | 11  |
| シアノスチベン骨格を有する蛍光性2光子吸収色素の創製                                             | 石 井 努<br>泉 貴 博<br>又 賀 駿太郎<br>茂 岩 統 之          | 25  |
| フェナンスロチアジアゾールを基盤とする青色蛍光色素の創製                                           | 石 井 努<br>末 永 朱<br>池 田 圭<br>雨 森 翔 悟<br>岩 佐 精 二 | 33  |
| 中世戦国期権力論への一視点<br>— 加賀と富樫介・物語から史実へ —                                    | 松 尾 一                                         | 41  |
| 工学の倫理的状況 (1)                                                           | 松 尾 一                                         | 47  |
| 論理的思考力を養う歴史教育<br>— 論文コンクール入選作品について —                                   | 岡 本 和 也                                       | 53  |
| メディア教材を利用した数学教育の実践報告                                                   | 酒 井 道 宏                                       | 65  |
| Geometry of twisted boundary states in $(1)^3$ Gepner model            | Taro TANI                                     | 71  |
| 【学位論文】                                                                 |                                               |     |
| ロボット製作における創造力の測定手法に関する研究<br>— 観察力の観点から —                               | 熊 丸 憲 男                                       | 83  |
| 平成21年度中に発表した論文・著書等及び講演題目                                               |                                               | 85  |
| 平成21年度卒業研究題目及び専攻科研究論文題目                                                |                                               | 103 |
| 久留米工業高等専門学校紀要出版投稿内規                                                    |                                               | 110 |



## 一般論文

蓄電池充電回路を有する可変速小形風力発電システムの  
動特性シミュレーションによる発電機出力最適化

川口 武実

Optimization of Generator Output Power Based on Dynamic Behavior Simulation for  
Variable-Speed Small Wind Generation System with Battery Charger

Takemi KAWAGUCHI

This paper presents an estimation method of the optimum reference of the generator output power for a variable-speed small wind generation system. The system consists of a three-phase permanent magnet ac generator, a three-phase ac-dc rectifier bridge and the charging apparatus. Only rotational speed of wind turbine is input to the power control system of the generator output. In order to make the optimum generator load, the base load reference integrating strategy is given. The dynamic behavior simulation of whole system is implemented by taking into account the total losses of the generator side and using the results of the blowing test under constant wind speeds. The simulation results are compared with the results of the long-term field-test, and the validity of the estimation technique of the optimum load reference based on the dynamic behavior simulation is verified. The application of the proposed simulation method allows determining an optimum parameter included in the reference without carrying out of a long-term field-test.

**Keywords:** variable-speed small wind power generation, dynamic behavior simulation, optimization of generator output power, maximization of capture energy

## 1. まえがき

任意の風速において風力エネルギーを最大限回収する方法として、(1) 風車出力最大化法<sup>(1)</sup> (2) 発電機入力（発生電力）最大化法<sup>(2)</sup> および (3) 負荷電力（発電機出力）最適化法<sup>(3)</sup> が報告されている。

これらの方法を実現する装置では、普通風力発電機の出力端子に3相PWMコンバータが接続されるが、(3)の場合簡単なチョッパ回路が用いられることもある。他方、風力発電システムにおいては、製造コストに対する発電量が重要な評価基準の一つであり<sup>(4)</sup>、システム構成はできるだけ簡単なことが望ましい。特に、個人住宅向けのマイクロ風力発電システムの普及には、低騒音化とともに低コスト化も課題となる。

筆者は先に、発電機出力端子に3相全波整流回路と抵抗器負荷付き降圧チョッパ回路を接続した小形風力発電システムに関して、システム全体の動的な振る舞いをシミュレーションにより明らかにし、最適な発電機出力（負荷）を決定する方法を示した<sup>(5)</sup>。

しかし、実際には蓄電池や電気二重層キャパシタに回収電力を貯蔵するのが一般的であり、昇降圧チョッパと蓄電池から成る簡単な電力貯蔵回路を有する可変速小形風力発電システムを対象に、発電機側の銅損のみを考慮した動特性シミュレーションにもとづく発電機出力最適化法を提案した<sup>(6)</sup>。また、長期間にわたるフィールド試験結果も報告した<sup>(6)(7)</sup>。さらに今回、発電機の全損失（銅損＋鉄損＋機械損）を考慮したシミュレーションを行った<sup>(8)</sup>。シミュレーション結果は、前報告<sup>(7)</sup>のフィールド試験結果と良く一致し、従来から提案してきた本発電機出力最適化手法の妥当性が確認できたので報告する。

また論文では、昇降圧動作から降圧動作に切り換える新構成の電力貯蔵回路を提案し、シミュレーションによりシステムの基本的な動的振る舞いを明らかにした。

## 2. システム構成

図1に発電機出力電力調製および電力貯蔵機能を備えたシステム構成を示す。このシステムでは、風車回転速度を検出して、PCにて電力貯蔵部入力電力（整流器の損失を無視すれば発電機出力）指令値を

演算し、実際の電力が指定値に追従するように昇降圧チョッパの通流率を制御する。

シミュレーションおよび後述のフィールド試験の対象とした風車は、SW社製3枚翼プロペラ型で、ロータ直径1.17m。風車翼は、ひねり付テーパ翼で炭素繊維の強化熱可塑性プラスチックでできており、風速18～20 m/s付近で回転翼がねじれ失速するようになっている。発電機の回転子を含む風車翼の慣性モーメント $J$ は、 $J = J_T + J_G = 0.025$  [kg・m<sup>2</sup>]で、発電機は300W、12極の3相永久磁石型である。

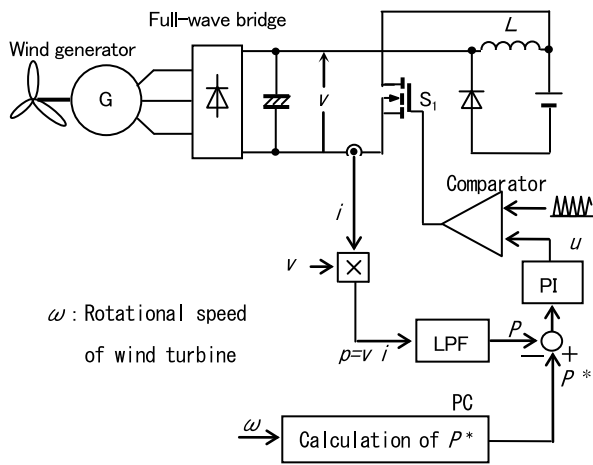


図1 発電機出力調整可能な蓄電池充電回路

Fig.1. Generator output power controllable battery charger.

### 3. 動特性シミュレーションに用いる諸式

#### 3.1 運動方程式

増速ギアなし可変速風力発電システムでは、パワーの式（動特性）は次のように与えられる。

$$\frac{1}{2} \rho A v_1^3 C_p(\lambda, \beta) - \omega \tau_T \frac{d\omega}{dt} = \omega \{ \tau_L(\omega) + B\omega + K \int \omega dt + J_G \frac{d\omega}{dt} \} + P_{\text{Loss}} \quad \dots \dots (1)$$

ここに、 $\rho$ ：空気密度[kg/m<sup>3</sup>]、 $A$ ：受風面積[m<sup>2</sup>]、 $v_1$ ：風速[m/s]、 $C_p(\lambda, \beta)$ ：風車のパワー係数、 $\lambda$ ：周速比、 $\beta$ ：ピッチ角、 $\omega$ ：発電機軸速度(=風車回転速度)[rad/s]、 $J_T$ ：風車の慣性モーメント[kg・m<sup>2</sup>]、 $\tau_L$ ：負荷電力のトルク換算値[N・m]、 $J_G$ ：発電機回転子の慣性モーメント[kg・m<sup>2</sup>]、 $B$ ：粘性摩擦係数（風車軸受と発

電機軸受）、 $K$ ：ねじりばねのばね定数（風車軸と発電機軸）。なお損失 $P_{\text{Loss}}$ は、発電機から負荷入力端までの機械損+鉄損+銅損を表す。

(1)式において、 $B$ と $K$ を無視し、

$$P_e = \frac{1}{2} \rho A v_1^3 C_p(\lambda, \beta) = \omega \cdot \tau_T \quad \dots \dots \dots (2)$$

とおくと、運動方程式は次式となる<sup>(8)</sup>。

$$J \frac{d\omega}{dt} = \tau_T(\omega) - \{ \tau_L(\omega) + P_{\text{Loss}} / \omega \} \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここに、(2)、(3) 式の $\tau_T$ は、風車の発生トルク([N・m])を表す。

#### 3.2 風車のパワー係数、発電機全損失および整流器出力電圧

風車のパワー係数 $C_p$ 、総合効率 $\eta$ および3相全波整流回路の出力電圧係数 $V/\omega$ を送風試験により求めた結果を図2に示す。試験風車は構造上ピッチ角制御を行うようにはなっていないので、 $C_p(\lambda, \beta) = C_p(\lambda)$ とおき、発電機的全損失を考慮して $C_p(\lambda)$ の実験式を求めた。なお、 $\rho = 1.225$ kg/m<sup>3</sup>とした。実線は求めた実験式による計算結果を示している。

(1)、(3) 式の $P_{\text{Loss}}$ は単純に $\lambda$ の関数として表せないが、本研究では近似的に $\lambda$ の関数として扱う。すなわち $P_{\text{Loss}}(\lambda)$  ([W]) を次式により同定する。

$$P_{\text{Loss}}(\lambda) = \frac{1}{2} \rho A v_1^3 \{ C_p(\lambda) - \eta(\lambda) \} \quad \dots \dots \dots (4)$$

なお、 $C_p(\lambda)$ および $\eta(\lambda)$ の実験式として次の結果が得られた。

$$C_p(\lambda) = -5.19 \times 10^{-3} \lambda^2 + 6.12 \times 10^{-2} \lambda - 2.37 \times 10^{-2} \left( 1 - e^{-\frac{\lambda}{0.34}} \right) \quad \dots \dots \dots (5)$$

$$\eta(\lambda) = -5.63 \times 10^{-3} \lambda^2 + 7.78 \times 10^{-2} \lambda - 1.61 \times 10^{-1} \left( 1 - e^{-\frac{\lambda}{2.04}} \right) \quad \dots \dots \dots (6)$$

次に、本研究では $\lambda$ に対する $V/\omega$ を同図に示すように線形近似してシミュレーションで用いる。

$V/\omega$ の実験式は次式となる。

$$V/\omega = 1.05 \times 10^{-2} \lambda + 8.16 \times 10^{-2} \quad \cdots \cdots (7)$$

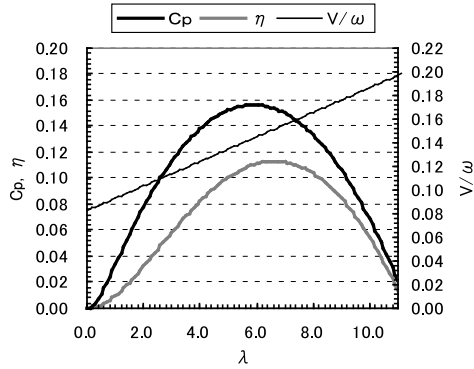


図2 試験風車の特性と整流器の出力電圧係数  
Fig.2. Power coefficient, overall efficiency and  $V/\omega$  as a function of  $\lambda$ .

### 3.3 充電回路の電圧方程式

風力発電機を含む充電回路の厳密な動作解析では、風車回転速度、発電機の起電力係数、固定子巻線抵抗、もれ/有効インダクタンスおよび固定子巻線間の相互インダクタンスを用いて電圧方程式を立て、整流回路素子の電圧降下も考慮の上(3)式と連立して、整流器出力電圧瞬時値や充電回路入力電流瞬時値の数値解を求める必要がある。しかし、風力発電システムでは電気系の時定数よりも機械系時定数の方が十分大きく、本研究では各部の電圧・電流瞬時値は必ずしも必要ではない。また前節の図2に示す通り、整流器出力電圧の平均値は、送風試験の結果から周速比と風車回転速度の関数で近似できる。そこでこの電圧を図1で $S_1$ がONのときの充電回路電源電圧とみなし $V$ とすると、リアクトル電流に関する電圧方程式は次式となる。ただし、 $S_1$ のON/OFFに起因する整流回路出力部のサージ電圧、および脈動分は適当な方策により抑制されているものとする。

図3に等価回路を示す。なお、蓄電池が充電されるにつれ電池電圧は上昇するが、何らかの放電回路を接続することにより常に一定に保たれるものとして扱う。

$\langle S_1 : \text{ON} \rangle$

$$V = (R_L + R_{ON})i_{L1} + (1 + \frac{R_L + R_{ON}}{r})L \frac{di_{L1}}{dt} \quad \cdots \cdots (8)$$

$\langle S_1 : \text{OFF} \rangle$

$$E_B + V_{D1} = -(R_L + R_B)i_{L2} - (1 + \frac{R_L + R_B}{r})L \frac{di_{L2}}{dt} \quad \cdots (9)$$

ここに、 $E_B$ ：蓄電池電圧、 $V_{D1}$ ：ダイオードの順方向電圧降下、 $i_{L1}/i_{L2}$ ：リアクトル電流、 $L$ ：インダクタンス、 $R_L$ ：リアクトルの巻線抵抗、 $R_{ON}$ ：スイッチング素子のON抵抗、 $r$ ：リアクトルの鉄損分抵抗、 $R_B$ ：蓄電池内部抵抗（代表値）

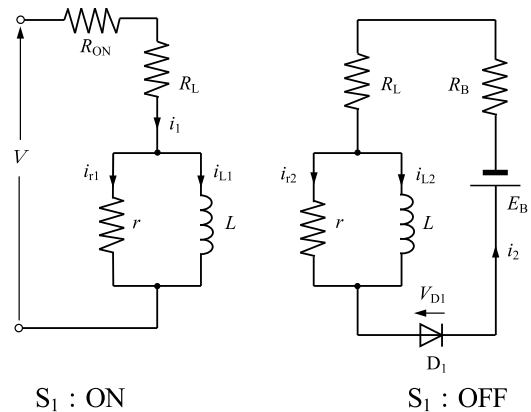


図3 充電回路の等価回路

Fig.3. Equivalent circuit of charging circuit.

### 3.4 充電回路の入力電力平均値

以下、シミュレーションにあたり、図1のPCから電力指令値が出力される時刻、コンパレータに入力される三角波キャリアの周期および(3)式の運動方程式を解く際の計算刻みの区切りは同期しているものとして扱う。また、計算刻み区間 $\delta t(s)$ 内では、風速 $v_1$ 、回転速度 $\omega$ 、PIコントローラ出力 $u$ および $S_1 : \text{ON}$ の時間 $T_1$ は変化しないものとする。図3の回路では、リアクトル電流が、連続する場合と不連続の場合があり、連続モードでは、 $T < \delta t < \Delta t$ とするとき（ $T$ ：三角波キャリアまたはスイッチング周期(s)、 $\Delta t$ ：PCの割り込み周期、後述）、 $\delta t$ 内において図4に示す過渡現象が生じる。

図4の $I_{m(n)}$ および $I_{0(n)}$ は、(8)、(9)式を解き、図3、4の記号を用いて表すと(10)、(11)式となる。

$I_{m(n)}$ および $I_{0(n)}$ は、図4で $\delta t$ 内において $I_{0(1)}$ から $I_{m(n)}$ に至るまで順次計算して求める。

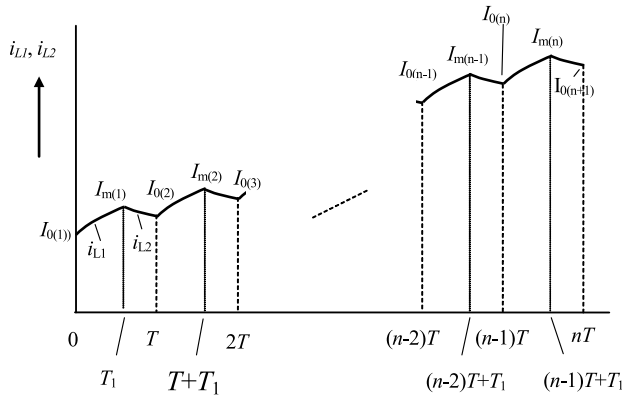


図4 リアクトル電流の時間変化  
Fig.4. Variation of inductor current.

次に、スイッチング周波数は通常数kHz以上に設定するので、実際上 $T$ は小さく（実システムでは $T=0.1\text{ms}$ とした）、 $T$ 内でのリアクトル電流の時間的变化は直線的であると見なせる。したがって各計算刻み $\delta t$ 内の第 $n$ 周期における充電回路入力電力の平均値 $P$  [W]は、鉄損電流 $i_{r1}$  (図3) を無視すると(12)式となる。

$$I_{m(n)} = \frac{V}{R_L + R_{ON}} \left( 1 - e^{-\frac{R_L + R_{ON}}{(1 + \frac{R_L + R_{ON}}{r})L} T_1} \right) + I_{0(n)} e^{-\frac{R_L + R_{ON}}{(1 + \frac{R_L + R_{ON}}{r})L} T_1} \quad \dots\dots\dots(10)$$

$$I_{0(n)} = -\frac{E_B + V_{D1}}{R_L + R_B} \left( 1 - e^{-\frac{R_L + R_B}{(1 + \frac{R_L + R_B}{r})L} T_2} \right) + I_{m(n-1)} e^{-\frac{R_L + R_B}{(1 + \frac{R_L + R_B}{r})L} T_2} \quad \dots\dots\dots(11)$$

ただし、 $n = \delta t / T$ ,  $T_2 = T - T_1$

$$P = \frac{VT_1}{2T} (I_{0(n)} + I_{m(n)}) \quad \dots\dots\dots(12)$$

ここで、コントローラ出力電圧を $u$ [V]、三角波キャリアの最大値を $V_P$ [V]（実システムでは $V_P=10\text{V}$ ）とすると、 $T_1=uT/V_P$ の関係から $T_1$ は求まる。 $u$ は後述

の(14)式で得られるが、実際上 $T_1$ は、数値計算における前計算ステップの $u$ を用い、オイラー近似を利用して求めることになる。

なお、リアクトル電流が不連続の場合、図4において $I_{0(1)} = I_{0(2)} = \dots = I_{0(n)} = 0$ となる。計算過程で連続モードか不連続モードかを判定する必要があるが、今回はあらかじめ各電源電圧 $V$ に対して、 $I_{0(1)} = I_{0(2)} = \dots = I_{0(n)} = 0$ 、および、 $I_{m(1)} = I_{m(2)} = \dots = I_{m(n)}$ の条件を用いて連続モードと不連続モードの境界を図5のように計算しておき、1計算ステップ（ $\delta t$ 、後述のシミュレーションでは $10\text{ms}$ に設定）ごとに判定しながら数値計算を進めることにする。図5では曲線を含む上の領域が電流連続モードである。

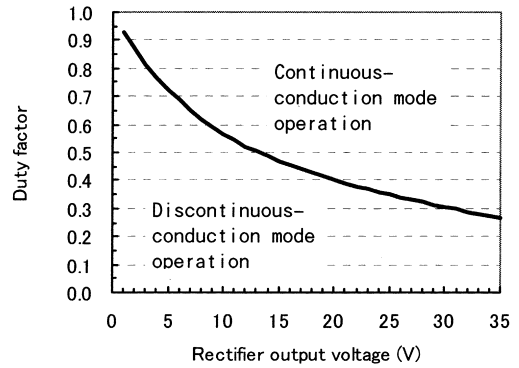


図5 リアクトル電流連続の境界  
Fig.5. Boundary of continuous inductor current.

### 3.5 発電機出力(負荷)指令値構築アルゴリズム

本研究では、前報<sup>(5)-(8)</sup>で示した基底負荷指令値積算アルゴリズムにもとづく発電機出力電力指令値を用いる。これは、図1でPCの割り込み周期ごとに風車の加速度に応じて発電機出力電力指令値を増減する方式である。このときの増減重み付け係数（以下の $k(\omega_i)$ ）は風車の性能や種類に応じて設定する。すなわち、 $\Delta t$ をPCの割り込み周期として発電機出力電力指令値 [W] を次のように与える。なお、指令値が発電機定格容量を越えたときは指令値=定格値とする。

$$P_i^* = P_{i-1}^* + \Delta P_i = \omega_{i-1} \tau_L^* (\omega_{i-1}) + \omega_i k(\omega_i) J \left( \frac{\omega_i - \omega_{i-1}}{\Delta t} \right) \quad \dots\dots(13)$$

ここで $k(\omega_i)$ は、 $m$ を定数として $k(\omega_i) = m \omega_i^n$  ( $0 \leq n \leq 1$ ) と与える。 $n=0$ では、 $d\omega^2/dt = 2\omega \cdot d\omega/dt$ の

関係から出力電力指令値は速度の2乗曲線に、 $n = 1$ のときは、速度3乗曲線に追従することになる。 $J$ は風車と発電機回転子の合成慣性モーメントを表す。

パラメータ $k(\omega_i)$ の最適値は、図1のPCに用いるAD変換器のビット数を考慮して割り込み間隔 $\Delta t$ を決定した後、動特性シミュレーションにより決定する。なお、図1のPIコントローラの各ゲインも、制御系が不安定とならないようにシミュレーションの実行時に適当な値に設定する。

ここで、本論文では以上のアルゴリズムを表1に示すようにA1方式、A2方式と呼ぶことにする。

表1 アルゴリズムの小分類

Table.1. Small class of algorithm.

| Algorithm | Parameter and basic load power reference | Small class |
|-----------|------------------------------------------|-------------|
| A         | $k(\omega_i) = m$ : constant             | A1          |
|           | $k(\omega_i) = m\omega_i$                | A2          |

#### 4. 動特性シミュレーション

##### 4.1 シミュレーションの実行手順

シミュレーションと図1の実システムで用いた蓄電池充電回路定数を表2に示す。(3)式とPIコントローラ出力の数値積分にはオイラー近似を利用する。

図6にシミュレーションの詳細をブロック線図で示す。図中の $K_W$ は電力ゲインを表す( $K_W < 1$ )。また $P_e$ と $P_{Loss}$ はシミュレーションのみに必要な物理量で、実システムでは図1に示すように風車回転速度 $\omega$ のみを入力する。

表2 蓄電池充電回路の定数

Table.2. Parameters of charging circuit.

|          |                          |
|----------|--------------------------|
| $L$      | 10.5 mH                  |
| $R_L$    | 0.0682 $\Omega$          |
| $R_{ON}$ | 0.110 $\Omega$           |
| $r$      | 99.4 $\Omega$            |
| $R_B$    | 0.164 $\Omega$ (typical) |
| $E_B$    | 12.5 V                   |
| $V_{DI}$ | 0.60 V                   |

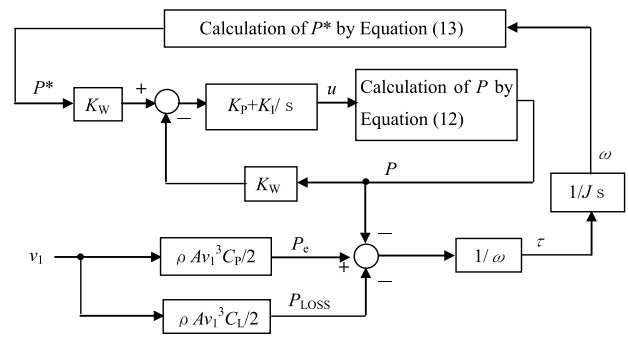


図6 シミュレーションの詳細

Fig.6. Implementation of simulation.

##### 4.2 回転速度初期値と風速パターンの設定

試験風車のカタログには、発電開始風速2.7m/sと記載されているので、風速初期値として3.4m/s、また、風車初期回転速度として200rpmを与えた。始動時から風車が一定の回転力を得るまでの間は負荷をかけないようにしないと風車が加速できないことがあり、実システムでは風車回転速度が200rpmに達するまで負荷をかけていない。回転速度初期値を200rpmに設定したのはこの理由による。

風速パターンとしては、風力階級3～5の平均風速の数値を参考にし、図7のような最低、最大および平均風速で正弦波状に変化する3パターンを用意した。風のパワースペクトルは普通30s～3分くらいの間で大きな値を示す。他方、風の乱れが強い場所では、風速変動の基本周期は更に短くなると考えられる。試験風車設置場所でのある計測日におけるパワース

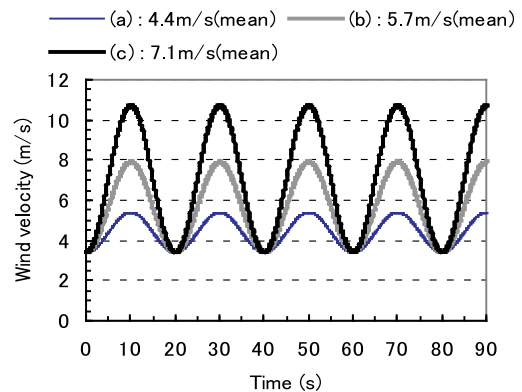


図7 シミュレーションに用いた風速パターン

Fig.7. Patterns of wind variation for simulation  
(Sine wave wind).



ベクトルのピーク値を与える周波数（0.05Hz）を基に、変動周期は20sとした。以下のシミュレーションでは、特に断らない限り(c)パターンを用いた結果を示している。

### 4.3 制御系の安定性

図1のPIコントローラの比例/積分ゲインは、動特性に与える影響が大きいので、表1の各アルゴリズムにおける最適パラメータ決定のためのシミュレーションを実施する前に、図7の各風速パターン(a), (b)および(c)において、まずA1方式を適用した場合について安定性を検討する。最初に指令値構築アルゴリズム（(13)式）におけるパラメータ $m$ をいくつか設定し、最も条件が厳しいと考えられる(c)パターンで試行した後、パラメータを一つに限定し、比例ゲインと積分ゲインの様々な組み合わせに対して安定性の検討を行う。

ここでPIコントローラの出力 $u$ は、前述の $P$ および $P_i^*$ を用いて表記すると次式となる。 $P$ の添え字の $i$ は、 $i$ 番目の割り込み時における $P$ の値であることを示す。

$$u = K_p (P_i^* - P_i) + K_i \int_0^t (P_i^* - P_i) dt \quad \cdots (14)$$

図8は、A1方式でパラメータ $m=0.013$ に固定したときの結果である。同図で、各風速パターンに対し、○△×で示した描点を含めてそれより下の領域にあるゲインの組み合わせが安定となる。例えば比例ゲイン $K_p=0.4$ 、積分ゲイン $K_i (=K_p / T_i)=20$ に設定した場合、(a)と(b)パターンでは系が安定に動作するが、

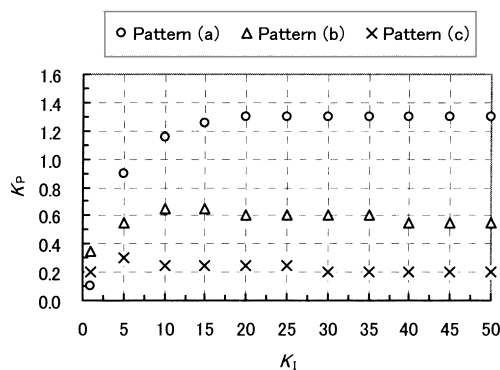


図8 安定に動作するゲインの組み合わせ

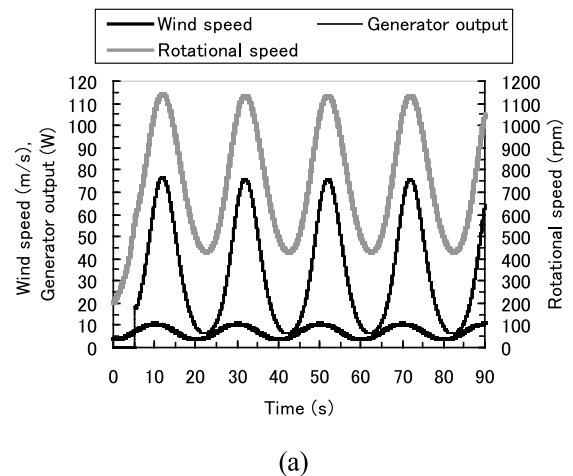
Fig.8. Combinations of each gain for stable operation.

風速パターン(c)では不安定となる。シミュレーションでは電力指令値更新周期 $\Delta t$ は実システムと同様50msとした（以下のシミュレーションでも同様）。

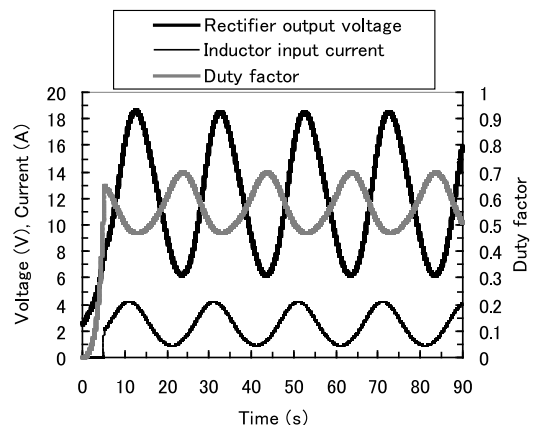
### 4.4 シミュレーション結果

例として、A1方式でパラメータ $m$ を0.013に設定した場合のシミュレーション結果（時間変化）を図9(a), (b), (c)に示す。風速パターンとしては、図7の(c)パターンを用いた。同図は、正弦波状の風速変化の下で系が安定に動作していることを示している。PIコントローラのゲインは前節での検討結果を参考にして $K_p=0.15$ ,  $K_i=15.0$ とした。

図9では、始動時に発電機出力の追従遅れ（準不感帯と呼ぶ）が生じている。これはPIコントローラの出力が小さい間リアクトル電流が不連続になるためであるが（ただし $P \neq 0$ ）、以下、この問題を準不感帯が生じない抵抗負荷の場合との比較により検証する。



(a)



(b)



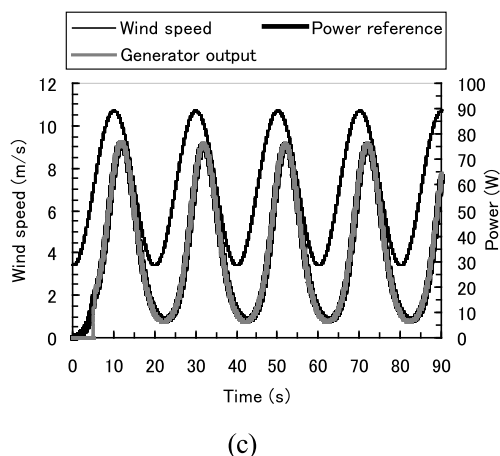


図9 A1方式シミュレーション結果：(a)風速，発電機出力および風車回転速度；(b)整流器出力電圧平均値，リアクトル入力電流平均値およびDuty factor；

(c)風速，電力指令値および発電機出力

Fig.9. Simulation results on strategy A1: (a)wind speed, generator output and rotational speed; (b)average output voltage of rectifier, average inductor input current and duty factor; (c)wind speed, power reference and generator output.

蓄電池充電回路を $R[\Omega]$ のチョップパ付抵抗負荷に置き換えたときの消費電力 $P[W]$ は(15)式で与えられる。

$$P = \frac{V^2}{R} \frac{T_1}{T} \dots\dots\dots (15)$$

図6において $P$ を求める際に、(12)式を用いた場合と(15)式を用いた場合の各シミュレーション結果を図10に重ねて示す。発電機の定格を考慮し $R=2.0\Omega$ とした。およそ8sを過ぎる頃から両者はほとんど一致するので0~30s間の結果を示している。蓄電池充電回路の場合の立ち上がりの遅れは、同図に示すように風車回転速度の増加すなわち発電機出力増につながるの、最終的に次に述べる回収電力量に与える影響は無視できると考えられる。

さらに、A1方式で $m$ の設定値が異なることによる回収電力量（=蓄電池充電回路入力電力の1分間（ $t=20\sim 80s$ ）積算のWh換算値、以下同様）の違いをシミュレーションで求めた結果を図11に示す。図にはまた1分間の平均周速比も示している。同図から、 $m$ を0.013 付近に設定したときが最も回収電力量が大きいことがわかる。また、平均周速比6.6~6.8で回収

電力量は最大値を示しており、このことは図2において、周速比6.6付近で総合効率 $\eta$ が最大値をとることと整合がとれている。

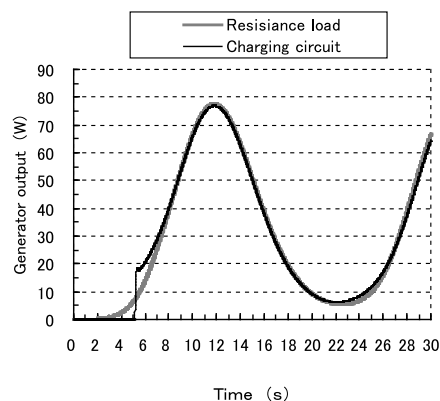


図10 蓄電池充電回路とチョップパ付抵抗負荷の比較  
Fig.10. Comparison between charging circuit and resistance load controlled by chopper.

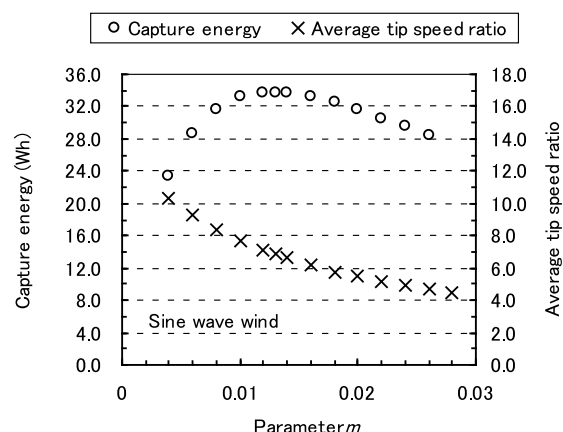


図11 回収電力量と平均周速比

Fig.11. Capture energy and 1 min. average values of tip speed ratio at each parameter  $m$ .

## 5. シミュレーション結果とフィールド試験結果の比較

A1方式で、 $k(\omega_i)=0.012$ 一定のときの1分間の平均回転速度対回収電力量のフィールド試験とシミュレーション結果を図12に示す。シミュレーションは図7の3通りの風速パターンのもとで行った。自然風の風速変動が正弦波状になることはないの、フィー

ルド試験結果の方が発電量は大きくなる。図12はこの傾向を良く表している。図の実線はフィールド試験結果を3次多項式で近似した曲線である。

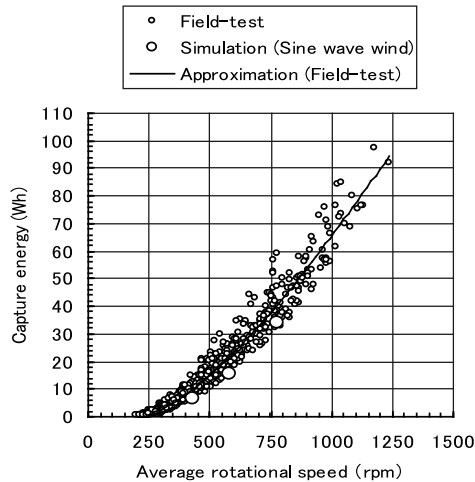


図12 フィールド試験結果とシミュレーション結果 ( $m=0.012$ 一定)

Fig.12. Capture energy versus 1 minute average value of rotational speed of wind turbine:  $m=0.012$ .

図13にA1方式で $m$ をいろいろな値に設定したときのフィールド試験結果を示す。図12に示した1本の近似曲線（実線）を図13では7（設定した $m$ の数）本求め、各曲線上の数点を抽出し再プロットしたもので、あらゆる回転速度において回収電力量がより大きいときのパラメータが最適パラメータ候補となる。ここで、描点がプロットエリアの右肩方向に伸びて

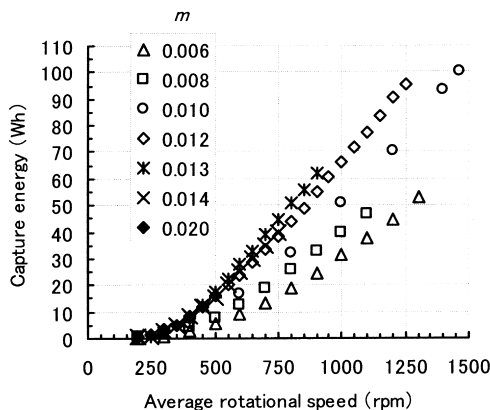


図13 A1方式のフィールド試験結果  
Fig.13. Capture energy (Field-test results).

いる場合とそうでない場合について吟味する必要がある。図13で右肩方向のプロット範囲が狭いのは、負荷が重過ぎて十分加速できない（あるいは加速しても急減速する回数が多い）か、または試験時に大きな風速が得られなかったことを意味する。一方、図13のフィールド試験データ収集と同時に得られた1分間の平均風速と1分平均回転速度を用い、1分間平均風速を横軸に1分間平均回転速度を縦軸にとり散布図を作成すると、風速変動に伴う風力エネルギーの増分が、1分間のデータ収集区切りごとに異なるため、平均風速が同じでも描点はプロットエリア内の広い範囲に点在する。しかしこの場合、図14のように線形近似を行えば相関は知ることにはできる。すなわち、負荷が重すぎる場合、1分間平均風速と平均回転速度の間には明らかな正の相関が認められなくなるので、図14より $m=0.014$ と $m=0.020$ は最適パラメータ候補から除外される。 $m$ が $0.006\sim0.013$ のとき正の相関が認められるが、図13の結果と併せて考えると $m=0.012\sim0.013$ が最終的にフィールド試験にもとづく最適パラメータであると判定できる。この結果は、(c)風速パターンを用いた図11のシミュレーション結果とかなり良く一致している。図11～14の結果から、動特性シミュレーションにより精度良く最適パラメータを推定できることがわかる。

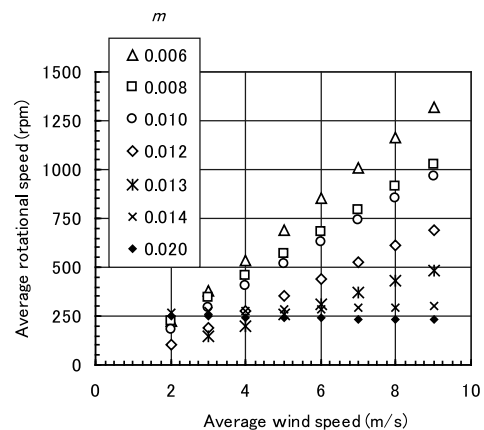


図14 平均の風速対回転速度(フィールド試験結果)  
Fig.14. Average rotational speed versus average wind speed (Field-test results).

なお、フィールド試験では、PCの割込周期を50msに設定して割込ごとに各データを取り込み、負荷電力指令値は(13)式により演算し50msごとに出力した。また、負荷電力が0.1W以上の場合に1分区

切りで電力積算を行い、風速・回転速度も1分間の平均値を求め、連続して1,000分（16時間40分）間、各データをCSVファイルに保存した。すなわち図12のドット群と図13、図14は、設定した各 $m$ に対して1分刻みで保存した1,000組の平均値データ（元データ $=1.2 \times 10^6$ 組）から得られたものである。

$k(\omega_i) = m\omega_i$ とする基底負荷指令値積算方式（A2方式）については紙面の都合で割愛するが、 $k(\omega_i) = m$ 一定とする方式（A1方式）と同様に、最適パラメータの推定に関して、シミュレーション結果とフィールド試験結果に良い一致が見られた<sup>(7)-(8)</sup>。

図15は、A2方式において、図7の(c) パターンの風速のもとで $m = 0.03 / 126$ に設定したときのシミュレーション結果をリサージュ図で示す。（注： $\omega_i = 126 \text{ rad/s} = 1200 \text{ rpm}$ のとき $k(\omega_i) = 0.03$ ）風車回転速度の周期的変動に対し風車出力曲線はループを描くが、負荷電力（発電機出力）は1本の曲線上を動く（始動時の準不感帯は除く）。この曲線は風車速度を用い3次多項式で表現でき、所期の結果が得られていることがわかる。

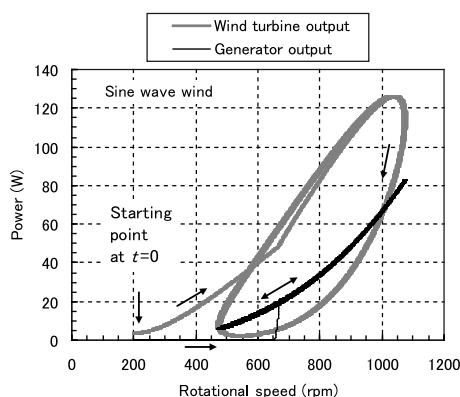


図15 A2方式 ( $k(\omega_i) = 0.03 \omega_i / 126$ ) のシミュレーション結果

Fig.15. Variation of each power (Simulation results of base load reference integrating strategy A2:  $k(\omega_i) = 0.03 \omega_i / 126$ ).

パラメータをいろいろな値に設定してシミュレーションによりA1, A2方式の各回収電力量を求めた結果を表3に示す。表3では、回収電力量最大の条件（最適パラメータ）とその最大値のみを示した。

表3 各方式における回収電力量の最大値

Table.3. Maximum capture energy in each strategy.

| Strategy | Maximum capture energy (Wh) (20~80s) | Optimum parameter |
|----------|--------------------------------------|-------------------|
| A1       | 33.8                                 | $m=0.013$         |
| A2       | 34.7                                 | $m=0.03/126$      |

## 6. 新構成蓄電池充電回路

図1の蓄電池充電回路では整流回路の出力電圧が蓄電池の電圧より低い場合にも充電可能で、この回路構成だけでも発電機出力を適切な値に、しかも広範囲に設定できる。しかし、蓄電池の充電は $S_1$ （図1）OFF時のみに行われるので充電に関してはリアクトルの利用率が悪い。そこで、図16に示す新構成の充電回路(8)を提案する。始動時に整流回路の出力電圧が上昇し適当な値に達したとき、 $S_2$ のみを動作させ降圧動作に切り換えることで利用率を向上させることができる。

図17に整流器出力電圧 $V$ が上昇して20Vに達したとき、始動時のみ1回だけ $S_2$ のみのON/OFF動作に切替えた場合のシミュレーション結果を示す。充電回路の入力電流（平均値） $I$ が一瞬（約0.25秒間）0付近まで落ち込んでいるがシステム全体では動作に問

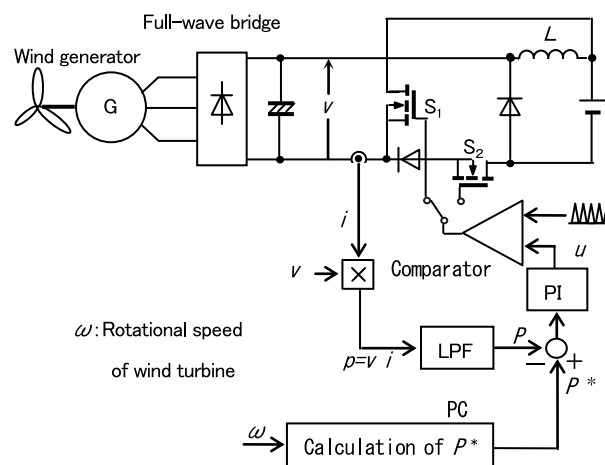


図16 新構成蓄電池充電回路

Fig.16. A new battery charger for variable-speed small wind generation system.

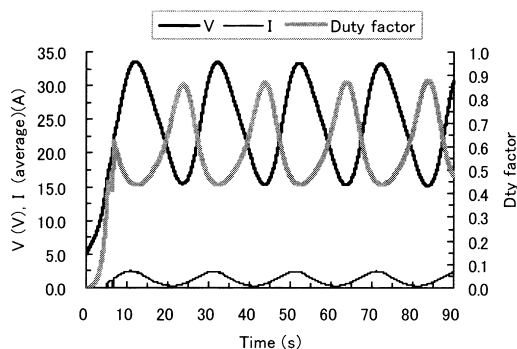


図17 新構成充電回路の動作シミュレーション

Fig.17. Dynamic behavior simulation results of  
a new battery charger.

題はない。ただし、次に $V$ が減少して20Vを下回ったとき、再び $S_1$ のみのON/OFF動作に切り換えると、切り換えた瞬間の蓄電池電圧喪失により突入電流が発生する恐れがあるので、更に詳細な検討が必要である。なお、この場合発電機内部インピーダンスにより $V$ が大きく降下するので、結果的にさほど大きな問題とはならないと考えられる。シミュレーションに際しては、便宜上発電機の固定子巻線の巻数（定格電圧）を2倍とした。この場合鉄損は増加するが、銅損が減少するので、発電機全損失も同一と仮定している。

## 7. むすび

本論文では、三相全波整流回路と蓄電池充電回路を有する可変速小型風力発電システムに関して、発電機出力（負荷）指令値演算式に含まれる未知パラメータを、動特性シミュレーションにより最適値に確定する手法を示した。また、シミュレーション結果と長時間にわたるフィールド試験結果を示し、これらの結果を照合することにより、本手法の妥当性を明らかにした。本論文の発電機出力最適化法は、増速ギアなしタイプであれば、風車の種類を問わず適用できる。また、本システムはPWMコンバータがないため構成が簡単であり、低コスト化が図れる利点がある。

図1および図16に示した蓄電池充電回路は、従来電子回路電源として用いられているスイッチングレギュレータを利用し、回路の入力電力調整に加え電力貯蔵も可能にしたもので、図16の回路では使用素子数が最少となるよう回路構成に若干の工夫を加え

た。本研究により、これらの充電回路は、可変速小形風力発電システムの間接または終端負荷として使用できることが明らかになった。

最後に本論文では、新構成蓄電池充電回路を提案し、その基本動作をシミュレーションにより明らかにした。なお、図1・図16の蓄電池は電気二重層キャパシタに置き換えても問題なく動作することを付記する。

## 参考文献

- (1) 例えば、千住智信・浜野拓也・浦崎直光・上里勝実・舟橋俊久・藤田秀樹：「永久磁石発電機を用いた風力発電システムの最大電力出力点追従制御」，電学論B，**122**，12，pp.1403-1409(2002-12)
- (2) 例えば，S. Morimoto, H. Nakayama, M. Sanada, and Y. Takeda: "Sensorless Output Maximization Control for Variable-Speed Wind Generation System Using IPMSG", *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol.41, No.1, pp.60-67(2005-1/2)
- (3) 例えば，堀内紀充・川人卓・鈴木茂行：「可変速風力発電システム用誘導発電機のV/F制御による出力制御」，電学論B，**118**，10，pp. 1170-1176(1998-10)
- (4) 伊藤瞭介：「小形風車の設備利用率と発電量表示」，太陽エネルギー，Vol.32, No.6(2006)
- (5) 川口武実：「最大電力追従制御される可変速小形風力発電システムの動特性シミュレーション」，久留米工業高等専門学校紀要第23巻2号，pp.43-49(2008-4)
- (6) 川口武実：「発電機側銅損のみを考慮した動特性シミュレーションによる可変速小型風力発電システムの最適負荷構築法」，電気学会産業応用部門大会，Vol.1, 1-50, pp.I-257-I-262 (2008-8)
- (7) 川口武実・行本聖司：「蓄電池充電回路を有する可変速小型風力発電システムの最適負荷の推定」，平20電気関係学会九州支連大No.10-2P-10
- (8) 川口武実：「蓄電池負荷を有する可変速小型風力発電システムの発電機出力最適化法」，平21電気関係学会九州支連大No.01-1P-13



一般論文

可溶性ポリイミド (6)  
-3個のデシル基を側鎖にフェニルエステル及びベンズアミド結合で連結させた可溶性ポリイミドの研究-

津田 祐輔, 古賀 大将<sup>\*1</sup>, 松田 貴暁

Soluble Polyimides (6)

-Synthesis and properties of soluble polyimides bearing three long-chain alkyl groups via phenylester-benzamide linkages-

Yusuke TSUDA, Hiromasa KOGA<sup>\*1</sup>, Takaaki MATSUDA

Novel diamine monomers, 4-(3,5-diaminobenzamide)phenyl 3,4,5-tris(decyloxy) benzoate (DBAPBA-10) having three long-chain alkyl groups connected by phenylester and benzamide linkages were synthesized via seven step reactions from Gallic acid methyl ester. The novel polyimides and copolyimides were synthesized from Cyclohexene-DA, DSDA, or 3,4'-ODPA as a dianhydride, and DBAPBA-10 and DDE as a diamine co-monomer by two step polymerization systems including poly(amic acid)s synthesis and chemical imidization. These polyimides were soluble in various polar solvents and exhibited good thermal stability. The surface wettability of the polyimides bearing long-chain alkyl groups can be controlled by UV light irradiation.

**Keywords:** polyimide / solubility / long-chain alkyl group / surface wettability / phenyl ester linkage / UV light irradiation

1. 緒 言

ポリイミドは耐熱性, 機械的強度, 電気的特性等に優れた機能性高分子であり, 液晶ディスプレイ(LCD)における液晶配向膜, 半導体用の層間絶縁膜などとして注目を集めている<sup>1)-2)</sup>。一方, 剛直な構造を有する為, 一般に有機溶媒に溶解しにくいと言う欠点を有し, ポリイミドフィルムを得るには, 前駆体のポリアミック酸の段階で成型加工し, 加熱焼成して得なければならない, プロセス的に手間がかかり更にイミド化率等のポリマー物性も制御しがたいと言う欠点を有している。そこで, 耐熱性等の物性を維持したまま, ポリイミドの状態でフィルム化が可能な, 有機溶媒に対する溶解性を向上させた可溶性ポリイミドの研究が行われている。

一般的なポリイミドの可溶化には, フッ素基の導入, 長鎖アルキル基の導入, 脂環式骨格の導入などがあり, これらの分子修飾を酸無水物の方に加える場合と芳香族ジアミンの方に加える場合の二種の方法が知られている。本研究室においては脂環式テトラカルボン酸二無水物の導入による可溶性ポリイミ

ド, 及び長鎖アルキル基を含有する芳香族ジアミンを合成しこれらをポリイミドのモノマーとして用いることで長鎖アルキル基を側鎖に導入した可溶性ポリイミドを系統的に研究している<sup>3)-18)</sup>。例えば, 本紀要「可溶性ポリイミド」, 第4報においては長鎖アルキル基を導入する新しい手法として, 3個のドデシル基を有するPercecタイプのカルボキシル基を有する第一世代デンドロン[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoic acid, 12GA]をフェノール性OH基を有するポリイミドに N, N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC)を触媒として用いる高分子反応による導入を行い, 高分子量で優れた耐熱性と溶解性を有するポリイミドが得られることを報告した<sup>16)</sup>。また, 前報 (第5報)においては3個の長鎖アルキル基 (炭素数10,12)をフェニルエステル結合で連結させた3環性ジアミンモノマーをポリイミド骨格に導入することに成功しており, 溶解性, 耐熱性に加えて, 長鎖アルキル基の導入により, 表面撥水性(疎水性)の向上が認められる事を報告している。

本研究においては, 3個の長鎖アルキル基 (炭素数10)をフェニルエステル結合とベンズアミド結合により連結させた新規のジアミンモノマーである, [4-(3,5-diaminobenzamide)phenyl]3,4,5-tris(decyloxy)benzoate] (略称DBAPBA-10) を合成し, このジアミンモノマーを用いた可溶性ポリイミドの合成と物性を検



討した。得られた可溶性ポリイミドは対数粘度  $\eta_{inh}$  (dL/g)とSEC (10 mM LiBr in NMP)により分子量を確認し、溶解性、耐熱性、UV照射によるフィルム表面の水に対する接触角の変化等の諸物性を測定した。

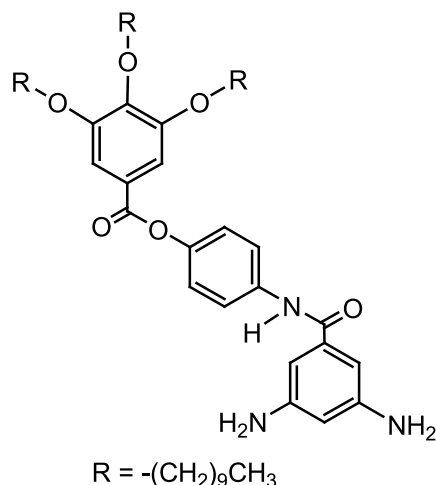


Figure 1. Structure of DBAPBA-10.

## 2. 実験

### 2.1 試薬類

ポリイミドのモノマー類は以下の製造メーカーによる電子材料用高純度グレードをそのまま使用した。5-(2,5-Dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride [Cyclohexene-DA, DIC(株)製 EPICLON B-4400], 3,3',4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride (DSDA, 新日本理化(株)製リカシッドDSDA), 3,4'-oxydiphthalic anhydride (3,4'-ODPA, Shanghai Research Institute of Synthetic Resins製), 4,4'-diaminodiphenylether (DDE, 和歌山精化製・高純度グレード)。ポリイミドの重合に使用したN-methyl-2-pyrrolidone (NMP)は関東化学製高純度グレードをそのまま使用した。

その他、モノマー合成、溶解性測定、物性測定などに用いる試薬類は東京化成もしくは和光純薬の特級試薬を用い、反応に用いる溶媒は有機合成用脱水溶媒を用いた。

### 2.2 測定

#### NMR, IR, UV 測定

$^1H$  NMRはJEOL JNM-AL400 FT NMRを用い、

$CDCl_3$ もしくはDMSO- $d_6$ を重水素化溶媒として用い、TMSを内部標準として測定した。IRはJASCO FT/IR-470 plusを用い、KBr錠剤もしくはポリマーフィルムを用いて測定した。また、ATRはJASCO FT/IR-470 plusにATR PRO450-S (Geプリズム)を装着して測定した。UV測定はJASCO V-560 UV/VIS Spectrophotometerを用い、測定試料は、石英板に約0.04 wt%のポリイミド溶液を滴下し、ホットプレートで100–140 °Cに加熱し溶媒を揮発させた後、真空乾燥機で100 °C, 12時間乾燥させることで調製した。

#### 対数粘度測定

ポリアミック酸及びポリイミドはキャノン・フェンスケ型粘度計 (TOP® C-031211-2)を用いてNMP中 (濃度; ポリマー分0.5 g / NMP100 ml), 30 °Cにおける対数粘度  $\eta_{inh}$  (dL/g)を求めて分子量の尺度とした。ポリアミック酸の場合、10 wt%ポリアミック酸溶液をメスフラスコに1.25 gを精秤し、NMPを加えて25 mlとした。ポリイミドの場合、真空乾燥後の粉末ポリイミドを0.050 gを精秤し、NMP 10 mlを加えた。調製したNMP溶液 10 mlを粘度計に入れて、30 °Cに設定した恒温槽で測定を行った。対数粘度計算方法を以下に示す。

$$\eta_{inh} = \{ \ln(t/t_0) \} / C$$

t: 試料溶液の落下時間 (s)

$t_0$ : NMPの落下時間 (s)

C: NMP 100 mlに対するポリマーのg数

#### SEC測定

ポリイミドの分子量は、10 mM のLiBrを含むNMPを溶媒 (移動相) とし、HLC-8020 (TOSOH製)によりTSK-GEL ALPHA-M をカラムとして用い測定した。測定試料は2 mg ポリマー / 2 ml溶媒の割合で調整し、検出は屈折率計を用い、標準ポリスチレンを用いることで、ポリスチレン換算の分子量・分子量分布 ( $M_w$ ,  $M_n$ ,  $M_w/M_n$ ) を求めた。

#### 熱分解温度測定

得られたポリイミドの化学的耐熱性を熱重量測定 (Thermo-gravimetric Analysis ; TGA) によりTGA-50 (島津製作所製)を用いて測定した。一旦、250 °Cまでプレヒートを行い残留溶媒を揮発させた後、昇温速度を10 °C/minとして、窒素中もしくは空气中雰囲気、0 % (減少開始温度), 5 %, 10 %重量減少

温度を算出し化学的耐熱性の尺度とした。

### ガラス転移温度測定

ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) はDSC法とTMA法により測定した。DSC法では、DSC-60 (島津製作所製) を用い示差走査熱量測定により測定した。窒素中において10 °C/minで昇温し、これに伴う試料と基準物質に出入りする熱量の差を連続的に検出した。尚、モノマー合成時の有機化合物の融点も同様にDSCで測定した。転移前後におけるDSC基線の差の中間点温度をガラス転移点 (T<sub>g</sub>) とした。TMA法では、得られたポリイミド (粉末) の5 wt% NMP溶液をアルミニウムカップにキャストし、ホットプレートを用い、100-140°Cで徐々に溶媒を揮発させ、100°Cで12時間真空乾燥しポリイミドフィルムを得た。このフィルムの機械的耐熱性を熱機械測定 (Thermo Mechanical Analysis ; TMA) によりTMA-50 (島津製作所製) を用いて測定した。窒素中で、昇温速度を、10 °C/minとして、軟化温度 (針侵入モードで測定 ; 荷重10 g) よりガラス転移温度を判断した。

### 溶解性試験

得られたポリイミドの溶解性を以下の9種類の溶媒 : NMP, N,N-dimethylformamide (DMF), N,N-dimethylacetamide (DMAc), dimethylsulfoxide (DMSO), 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone (DMI), m-cresol, tetrahydrofuran (THF), dichloromethane, chloroformを用いて測定した。各種の溶媒をポリマー濃度が5 wt%になるようにサンプル瓶に加えて、室温で一晩放置し溶解性を調べた。室温で溶解したものを S, 室温では溶解しないが、70°Cで12時間過熱し溶解したものをS(h), 一部しか溶解しなかったものをPS, まったく溶解しなかったものをIとして評価した。

### 接触角測定

測定用のポリイミド薄膜は0.5-2.0 wt%のポリイミドのNMPもしくはm-Cresol溶液をガラス基板に滴下し、ホットプレート上で80-120 °Cで溶媒を徐々に揮発させ、その後、真空乾燥機で100 °C, 12時間乾燥させることで得た。接触角測定時の液滴の大きさは直径約1.5 mmとし、接触角の値は、液滴が球の一部であるという前提に基づき算出した。紫外線ランプはUVランプユニットE50-254-270U-1 (極大波長254 nm, 6.0 mW/cm<sup>2</sup>, エキシマ製) を用い、紫外

線強度はデジタル紫外線強度計UVC-254 (佐藤商事製) により測定した。ランプの中央部から下、30 mmの位置にサンプルをセットし、紫外線照射エネルギーがそれぞれ2, 4, 6, 8 Jとなるように照射時間を設定した。また、紫外線照射による温度上昇の影響を防ぎ、紫外線照射による影響だけを観測するためにクールプレートNCP-2215 (日伸理化製) を用いて、20 °Cに設定したプレート上にサンプルをセットした。ポリイミド薄膜の紫外線照射前後の水に対する接触角は接触角計 SImage mini (エキシマ製) を用いて測定した。

### 2.3 ジアミンモノマー (DBAPBA-10) の合成

文献に記載の方法に従い<sup>19),20)</sup>, ガリックス酸メチル (1) と1-ブロモデカンとのWilliamsonエーテル化反応でアルキルエーテル体 (2) を得て、これらを水酸化カリウムによる加水分解をすることでカルボン酸体 (3) を得た。このカルボン酸体を基にDBAPBA-10をFigure 2に示す方法で合成した。

300 mlのナスフラスコを用いて、カルボン酸体 (3, 10 g, 16.9 mmol) を脱水ジクロロメタン (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 約80 mlに溶かし、5倍モルの塩化チオニル約14 gを加え、45 °Cにセットしたオイルバス中で24時間加熱還流を行った。還流を終えた反応液をしばらくドラフト内に放置し塩化チオニルを出来るだけ揮発させた後にエバポレータで溶媒を留去し、冷蔵、結晶化させた。吸引ろ過、室温にて真空乾燥し酸クロリド体 (4, 9.4 g, Yield 91 %) を得た。

p-ニトロフェノール (5, 2.15 g, 15.4 mmol) を脱水THF約150 mlに溶解させ、トリエチルアミン約4.5 mlを加えた。この溶液中に、酸クロリド体 (4, 9.4 g, 15.4 mmol) を脱水THF約150 mlに溶解させたものを滴下し、2時間攪拌した。CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を展開溶媒としてTLCで反応完了を確認した (R<sub>f</sub> = 0.8)。反応終了後、反応液を氷水でクエンチし、酢酸エチルによって有機相の抽出を行った。抽出後、エバポレータで溶媒を留去、酢酸エチル/メタノールによって再結晶し、吸引ろ過、室温にて真空乾燥しニトロ体 (6, 10.05 g, Yield 91 %) を得た。

ニトロ体 (6, 7.6 g, 10.7 mmol) をエタノール100 mlとTHF 25 mlの混合溶媒に溶解させ、その後、10 wt% Pd/C 0.4 gを加えた。石井理科機器製作所製、中圧接触還元装置 (CHA-200) を用い、0.4 MPa, 55 °C,

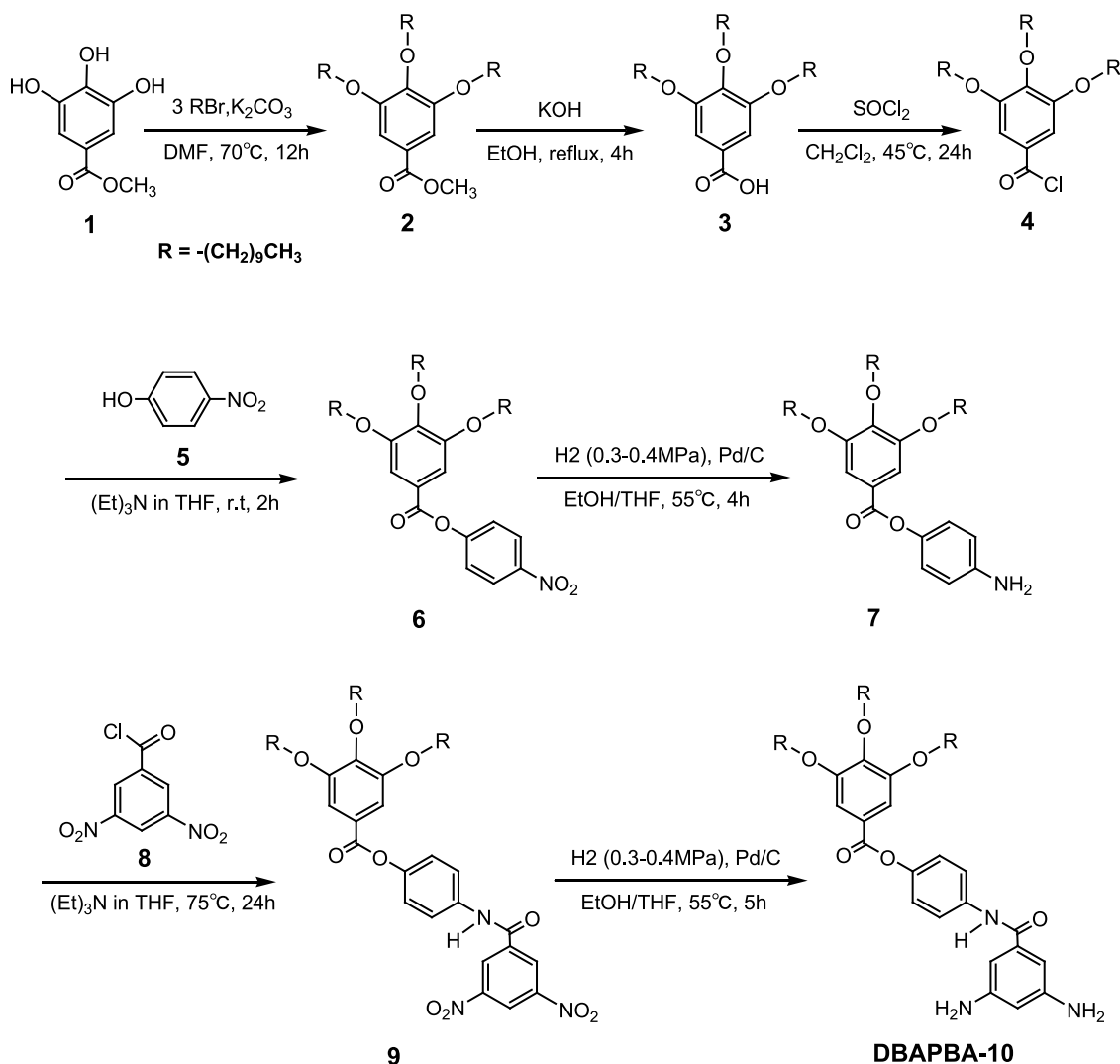


Figure 2. Synthesis of DBAPBA-10.

4時間の条件下でニトロ基の還元を行った。二重のろ紙を用いてPd/Cを除去し、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ を展開溶媒としてTLCで反応完了を確認した ( $R_f = 0.5$ )。エバポレータで溶媒を留去し、エタノールによって再結晶した。室温にて真空乾燥しアミン体 (7, 5.98 g, Yield 82 %) を得た。

#### 3,4,5-tris(decyloxy)benzoyl chloride (4)

Mp.  $35.9^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.88 (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.4$  Hz), 1.27–1.32 (m, 36H,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$ ), 1.48 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 1.70–1.85 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 4.02 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 3,5-position,  $J = 6.58$  Hz), 4.08 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 4-position,  $J = 6.40$  Hz), 7.32 (s, 2H, 2,6- $\text{ArH}$ ) ppm; IR (KBr): 1750 ( $\text{C=O}$ ), 1125 ( $-\text{O}-$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4-nitrophenyl 3,4,5-tris(decyloxy)benzoate (6)

Mp.  $57.4^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.88 (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.8$  Hz), 1.27–1.34 (m, 36H,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$ ), 1.43–1.56 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 1.73–1.87 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 3.99–4.09 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 7.10 (d 2H,  $H_B$ ,  $J = 9.0$  Hz), 7.37–7.41 (m, 4H,  $H_A$ ,  $H_D$ ,  $H_E$ ,  $H_F$ ), 8.30–8.34 (d, 2H,  $H_C$ ,  $J = 9.0$  Hz) ppm (Figure 3); IR (KBr): 2920 and 2850 ( $\text{C-H}$ ), 1730 ( $\text{C=O}$ ), 1520 and 1340 ( $\text{NO}_2$ ), 1190 ( $-\text{O}-$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4-aminophenyl 3,4,5-tris(decyloxy)benzoate (7)

Mp.  $38.5^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.88 (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.8$  Hz), 1.22–1.28 (m, 36H,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$ ), 1.43–1.48 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 1.72–1.85 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 4.02–4.07 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 6.70 (d, 2H,  $H_C$ ,  $J = 8.7$  Hz), 6.97 (d, 2H,  $H_B$ ,  $J = 8.7$  Hz), 7.38 (s, 2H,  $H_A$ ) ppm (Figure 3); IR (KBr): 3390 ( $-\text{NH}_2$ ), 2920 and 2850 ( $\text{C-H}$ ), 1730 ( $\text{C=O}$ ), 1190 ( $-\text{O}-$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

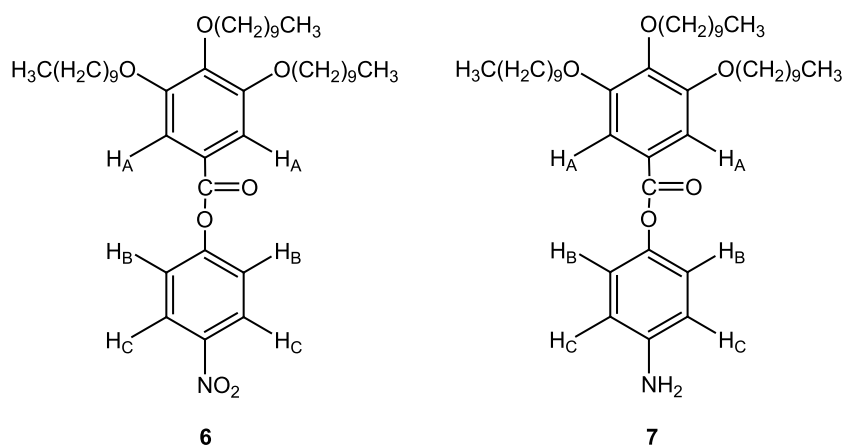


Figure 3.  $^1\text{H}$  NMR assignment of compounds (6, 7).

アミン体 (7, 5.9 g, 8.66 mmol) を脱水THF約75 ml に溶解させ, トリエチルアミン約2.5 mlを加えた。この溶液中に, 3,5-ジニトロベンゾイルクロリド (8, 1.99 g, 8.66 mmol) を脱水THF約 75 mlに溶解させたものを滴下し, 75 °Cに温度設定したオイルバス中で, 24時間加熱還流を行った。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ を展開溶媒としてTLCで反応完了を確認した ( $R_f = 0.6$ )。反応終了後, 反応液を氷水でクエンチし, 酢酸エチルによって有機相の抽出を行った。抽出後, エバポレータで溶媒を留去, 酢酸エチル/メタノールによって再結晶し, 吸引ろ過, 45 °Cで真空乾燥しジニトロ体 (9, 5.87 g, Yield 77 %) を得た。

ジニトロ体 (9, 3.5 g, 4.0 mmol) をエタノール50 ml とTHF 12.5 mlの混合溶媒に溶解させ, その後, 10 wt% Pd/C 0.3 gを加えた。石井理科機器製作所製, 中圧接触還元装置 (CHA-200) を用い, 0.4 MPa, 55 °C, 5時間の条件下でニトロ基の還元を行った。二重のろ紙を用いてPd/Cを除去し,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ を展開溶媒としてTLCで反応完了を確認した ( $R_f = 0$ )。エバポレータで溶媒を留去し, THF/エタノールによって再結晶した。45 °Cで真空乾燥し目的物であるDBAPBA-10を2.76 g得た (Yield 84 %)。

#### 4-(3,5-dinitrobenzamido)phenyl 3,4,5-tris(decyloxy)benzoate (9)

Mp. 103.0°C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.88 (t, 9H,  $\text{CH}_3$ , J = 6.8 Hz), 1.24-1.34 (m, 36H,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$ ), 1.45-1.51 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 1.73-1.86 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 4.01-4.07 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 7.15 (d, 2H,  $H_A$ , J = 8.8 Hz), 7.36 (s, 2H,  $H_B$ ), 7.62 (d, 2H,  $H_C$ , J = 6.6 Hz), 8.61 (s,

1H, NH), 9.07 (d, 2H,  $H_D$ , J = 2.0 Hz), 9.15 (t, 1H,  $H_E$ , J = 2.2 Hz)ppm (Figure 4); IR (KBr) : 2920 and 2850 (C-H), 1740(C=O), 1530 and 1340 ( $\text{NO}_2$ ), 1190 (-O-)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### DBAPBA-10

Mp. 66.4°C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.88 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27-1.34 (m, 36H,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$ ), 1.43-1.52 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 1.72-1.86 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 4.02-4.07 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 6.15 (t, 1H,  $H_E$ , J = 2.0 Hz), 6.54 (d, 2H,  $H_D$ , J = 2.0 Hz), 7.18 (d, 2H,  $H_A$ , J = 8.8 Hz), 7.40 (s, 2H,  $H_B$ ), 7.67 (d, 2H,  $H_C$ , J = 9.3 Hz), 7.77 (s, 1H, NH)ppm (Figure 4); IR (KBr) : 3360 (-NH<sub>2</sub>), 2920 and 2850 (C-H), 1720 (C=O), 1190 (-O-)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2.4 ポリアミック酸及びポリイミドの合成

ポリイミドのモノマーとして, テトラカルボン酸二無水物として脂環式骨格を有する5-(2,5-dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride (以下Cyclohexene-DA)もしくはスルホン基を有する芳香族である3,3',4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride (以下DSDA) または屈曲型の芳香族である3,4'-oxydiphthalic anhydride (以下3,4'-ODPA)を用い, 芳香族ジアミンとしてDBAPBA-10とポリイミド用として汎用な芳香族ジアミンである4,4'-diaminodiphenylether (以下DDE)を用い, 一種類のテトラカルボン酸二無水物と二種類のジアミン (DBAPBA-10/DDE=100/0, 50/50, 0/100) を用いたポリイミドを合成した (Figure 5)。

テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとを

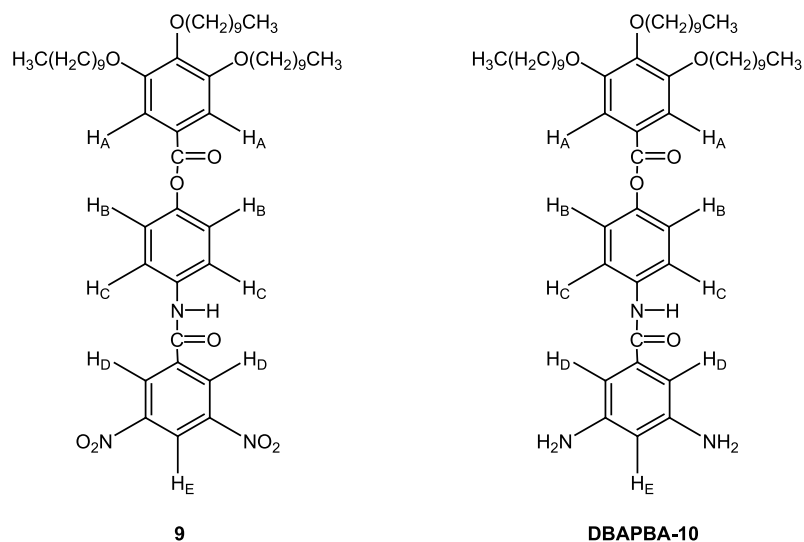
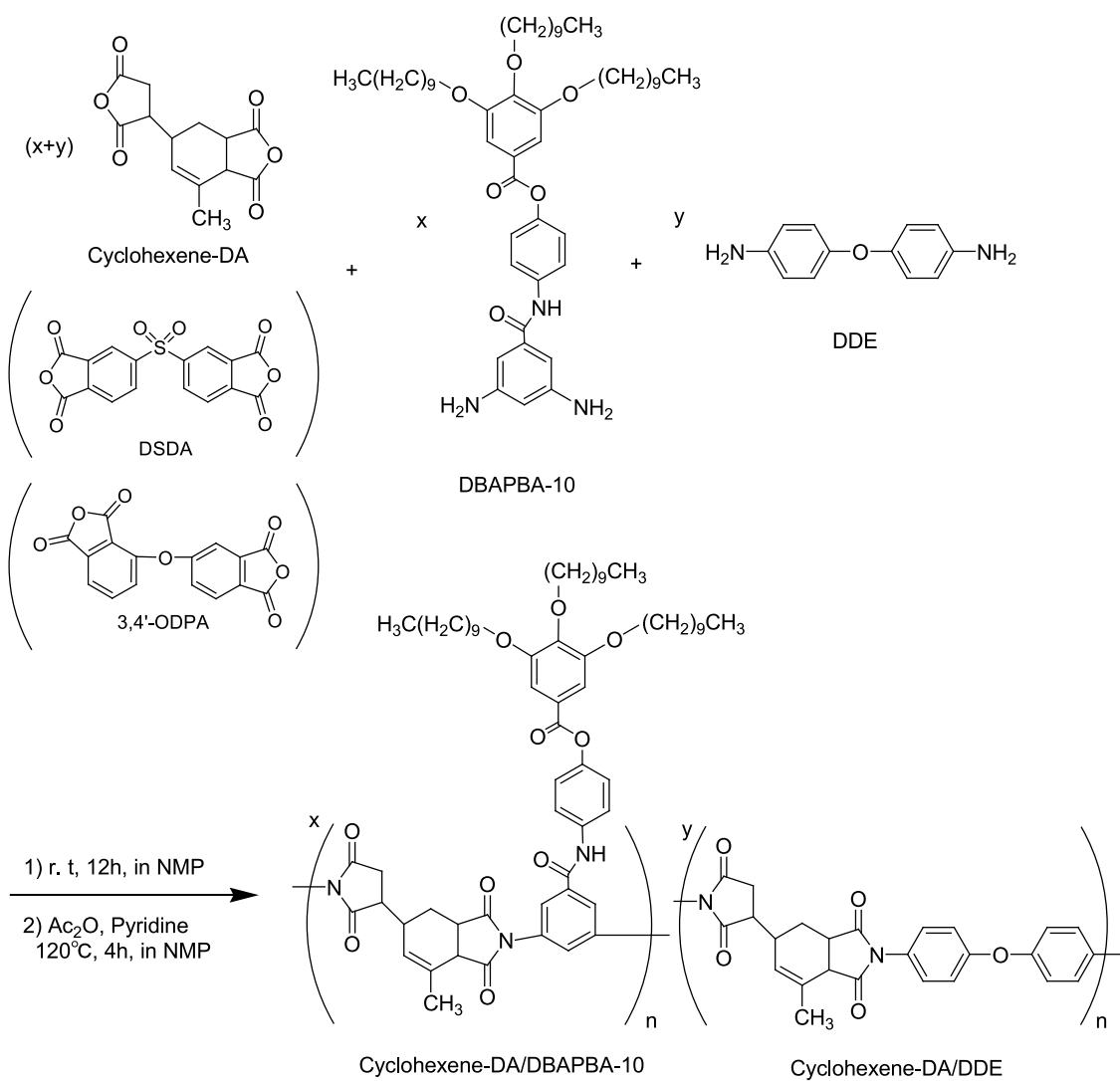
Figure 4. <sup>1</sup>H NMR assignment of compounds (9, DBAPBA-10).

Figure 5. Synthesis of polyimides based on DBAPBA-10.



等モル量精秤し、20 wt%の濃度になるようにN-メチルピロリドン (NMP) を加えた (モノマー総量: 1.0 g, NMP: 4.0 g)。ただし、先に芳香族ジアミンをNMP中に溶かし、テトラカルボン酸二無水物を後から徐々に加えた。アルゴンガスを充填し室温で一夜(12時間)反応させた後、10 wt%の濃度になるようにNMPを追加した (NMP: 5.0 g)。得られたポリアミック酸の一部を対数粘度測定用に取り分け、残りのポリアミック酸にテトラカルボン酸二無水物に対し5倍モル量のピリジンと4倍モル量の無水酢酸を順に加え、アルゴンガスを充填し、オイルバス中、120 °Cで4時間イミド化を行った。このイミド化の工程で、溶媒であるNMPに溶けずに沈殿を生じたものは不溶とみなした。NMPに可溶であったポリイミド溶液はメタノールに沈殿させ、吸引濾過し、100 °Cで12 h, 真空乾燥を行うことでポリイミド粉末を得た。

得られた可溶性ポリイミドのキャラクタリゼーション (<sup>1</sup>H NMR, IR, UV) を以下のように行なった。

#### Cyclohexene-DA /DBAPBA-10.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 0.86 (m, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>), 1.47 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr), 1.73-1.80 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr), 4.02-4.04 (m, CH<sub>2</sub>OAr), 7.10 (m, ArH), 7.37 (m, ArH), 7.64 (m, ArH) ppm; IR (ATR) :, 2925, 2852 (C-H), 1716 (C=O), 1190 (-O-) cm<sup>-1</sup>. UV (film): Figure 9.

#### Cyclohexene-DA /DBAPBA-10 /DDE (100/50/50).

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 0.86(m,CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>), 1.47 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr), 1.73-1.81 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr), 4.02 (m, CH<sub>2</sub>OAr), 7.10 (m, ArH), 7.38 (m, ArH) , 7.65 (m, ArH) ppm; IR (ATR) :, 2925, 2854 (C-H), 1708 (C=O), 1187 (-O-) cm<sup>-1</sup>. UV (film): Figure 9.

#### Cyclohexene-DA /DDE.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 2.04 (m, CH<sub>2</sub>), 2.35-2.40 (m, CH<sub>2</sub>), 2.84 (m, CH<sub>2</sub>), 3.36-3.40 (m, CH), 4.02-4.04 (m, CH<sub>2</sub>OAr), 7.12 (m, ArH) ppm; IR (ATR) : 1705 (C=O), 1238, 1167 (-O-) cm<sup>-1</sup>. UV (film): Figure 9.

#### DSDA /DBAPBA-10.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 0.86(m, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>), 1.46 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr), 1.76 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr), 4.03 (m, CH<sub>2</sub>OAr), 7.0-7.40 (m, ArH) ppm; IR (ATR) :, 2925, 2854 (C-H), 1732, 1717 (C=O), 1190 (-O-) cm<sup>-1</sup>. UV

(film): Figure 9.

#### DSDA /DBAPBA-10 /DDE (100/50/50).

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 0.86(m, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>), 1.47 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr), 1.81 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr), 4.03 (m, CH<sub>2</sub>OAr), 7.00-8.47 (m, ArH) ppm; IR (ATR) :, 2925, 2852 (C-H), 1725 (C=O), 1190 (-O-) cm<sup>-1</sup>. UV (film): Figure 9.

#### 3,4'-ODPA /DBAPBA-10.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.86(m, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>), 1.47 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr), 1.78 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr), 4.02 (m, CH<sub>2</sub>OAr), 7.00 (m, ArH), 7.51 (m, ArH) ppm; IR (ATR) :, 2925, 2854 (C-H), 1718 (C=O), 1190 (-O-) cm<sup>-1</sup>. UV (film): Figure 9.

#### 3,4'-ODPA /DBAPBA-10 /DDE (100/50/50).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.86(m, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>), 1.46 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr), 1.79 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr), 3.99 (m, CH<sub>2</sub>OAr), 7.00-7.88 (m, ArH) ppm; IR (ATR) :, 2925, 2852 (C-H), 1724 (C=O), 1190 (-O-) cm<sup>-1</sup>. UV (film): Figure 9.

#### 3,4'-ODPA /DDE.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.10-7.16 (m, ArH), 7.34-7.51 (m, ArH), 7.82-7.95 (m, ArH) ppm; IR (ATR) : 1718 (C=O), 1239 (-O-) cm<sup>-1</sup>. UV (film): Figure 9.

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ジアミンモノマー (DBAPBA-10) の合成, ポリイミドの重合

DBAPBA-10はガリック酸メチルエステル(1)を出発原料として7ステップで合成した。各合成工程での収率は77-95 %であり、合成方法は適切な方法であると考えられる。生成物の構造は <sup>1</sup>H NMR及びIRスペクトルにより行い、何れもその構造を支持するスペクトルが得られた。

本研究によるポリイミドは溶媒可溶であることから <sup>1</sup>H NMR及びフィルムのIR測定が容易である。<sup>1</sup>H NMRスペクトルにおいてはDBAPBA-10の増加に伴い、特徴的なアルキル基及び芳香族プロトンのシグナルが観測され、IRスペクトルにおいては3000 cm<sup>-1</sup>付近の特徴的なCH吸収帯の増加が観測されており、

ポリイミド中にDBAPBA-10が導入できていることが確認された。

Table I にDBAPBA-10に基づくポリイミド及び共重合ポリイミドの重合に関してまとめた。脂環式骨格を有するCyclohexene-DAを用いた場合、重合溶媒NMPに可溶のポリイミドが得られた。同様に3,4'-ODPAを用いた場合でもNMPに可溶のポリイミドが得られた。Cyclohexene-DAの場合、芳香族ジアミンの種類を選ばずにNMP可溶のポリイミドを与えることが判明しており<sup>8)</sup>、この重合結果からのみでは長鎖アルキル基の可溶性に及ぼす効果は判別できない。同様に3,4'-ODPAを用いた場合でも溶解性の高いポリイミドが得られ、Cyclohexene-DAと3,4'-ODPAは可溶性ポリイミドを得やすいテトラカルボン酸二無水物であることが確認された。一方、芳香族テトラカルボン酸二無水物であるDSDAを用いた場合には、DBAPBA-10/DDE (100/0), DBAPBA-10/DDE (50/50) の組成の場合のみ可溶性ポリイミドが得ら

れた。DSDAは芳香族テトラカルボン酸二無水物の中では可溶性ポリイミドを与えやすいモノマーであるが、長鎖アルキル基を含まないDSAD/DDEの組み合わせでは可溶性ポリイミドが得られていないことから、DBAPBA-10に含有される長鎖アルキル基のエントロピー効果によりポリイミドの溶解性が向上したことが確認された。

得られたポリイミドの分子量はNMP中での $\eta_{inh}$ 及びSEC (GPC, 10 mM LiBr/NMP) で確認した。Cyclohexene-DA及びDSDAの何れの場合においてもDBAPBA-10の仕込み組成量の増加に従い、分子量は低下する。これはDBAPBA-10の立体障害に基づく反応性の低下によるものではないかと考えられる。Cyclohexene-DAとDSDAを比較するとDSDAの方が高分子量のポリイミドを与える。これは芳香族テトラカルボン酸二無水物の反応性の高さに起因するものと考えられる。Figure 6に得られたポリイミドのSEC測定例を示すが、分子量分布曲線は典型的なガ

Table I. Polyimides and copolyimides based on DBAPBA-10

| Monomer                                  |                 |     | Poly(amic acid)<br>$\eta_{inh}^b$<br>dLg <sup>-1</sup> | Solubility<br>in NMP | Polyimide                           |                                              |       |     |
|------------------------------------------|-----------------|-----|--------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------|-------|-----|
| Tetracarboxylic dianhydride <sup>a</sup> | Diamine<br>mol% |     |                                                        |                      | $\eta_{inh}^b$<br>dLg <sup>-1</sup> | Molecular Weight <sup>c</sup><br>Mn Mw Mw/Mn |       |     |
| Cyclohexene-DA                           | DBAPBA-10       | DDE |                                                        |                      |                                     |                                              |       |     |
|                                          | 100             | 0   | 0.19                                                   | soluble              | 0.07                                | 3500                                         | 5300  | 1.5 |
|                                          | 50              | 50  | 0.32                                                   | soluble              | 0.11                                | 3800                                         | 7300  | 1.9 |
|                                          | 0               | 100 | 1.05                                                   | soluble              | 0.42                                | 13700                                        | 48100 | 3.5 |
| DSDA                                     | DBAPBA-10       | DDE |                                                        |                      |                                     |                                              |       |     |
|                                          | 100             | 0   | 0.20                                                   | soluble              | 0.25                                | 13000                                        | 28200 | 2.2 |
|                                          | 50              | 50  | 0.27                                                   | soluble              | 0.35                                | 19900                                        | 52300 | 2.6 |
|                                          | 0               | 100 |                                                        | insoluble            |                                     |                                              |       |     |
| 3,4'-ODPA                                | DBAPBA-10       | DDE |                                                        |                      |                                     |                                              |       |     |
|                                          | 100             | 0   | 0.13                                                   | soluble              | 0.11                                | 12200                                        | 25900 | 2.1 |
|                                          | 50              | 50  | 0.41                                                   | soluble              | 0.28                                | 30200                                        | 64400 | 2.1 |
|                                          | 0               | 100 | 1.13                                                   | soluble              | 0.57                                | 38800                                        | 96300 | 2.5 |

<sup>a</sup>Equimolar amount of tetracarboxylic dianhydride was used to the total amount of diamines. <sup>b</sup>Measured at 0.5g dL<sup>-1</sup> in NMP at 30 °C. <sup>c</sup>Determined by SEC in NMP containing 10mM LiBr calibrated with a series of polystyrenes as a standard.

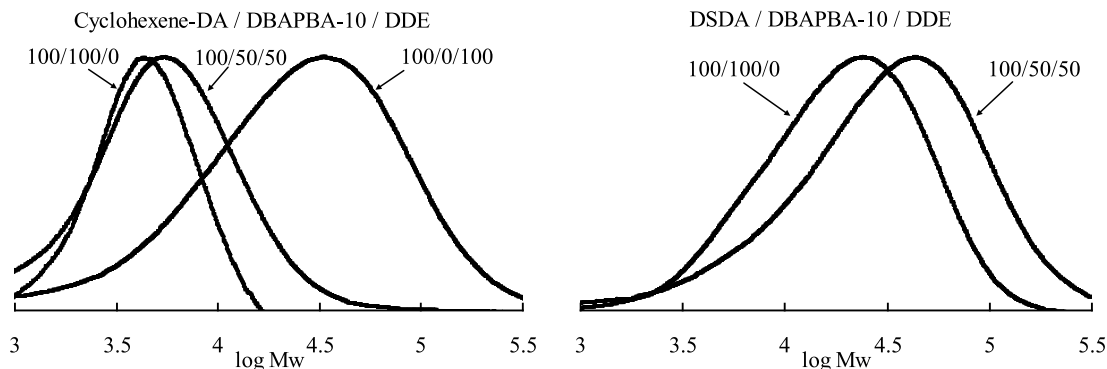


Figure 6. SEC traces of representative polyimides.

ウス分布曲線を示し, polydispersity ( $M_w/M_n$ ) は2−3程度であり, 典型的な重縮合反応が起きていることが示唆される。得られたポリイミドの分子量は期待された値よりも低かったが, 成膜性を有することを確認している。芳香族系の3,4'-ODPA を用いた場合の分子量は, 芳香族系のDSDAの場合と同様に, 脂肪族系のCyclohexene-DAを用いた場合に比べ高く, また, 他の2種と同様にDBAPBA-10の仕込み組成量の増加に従い分子量が低下した。

### 3.2 ポリイミドの物性

得られたポリイミド及び共重合ポリイミドの各種溶媒への溶解性, ガラス転移温度, 熱分解温度の測定結果をTable II に示す。

ポリイミドの溶解性は重合溶媒NMP以外の各種の非プロトン性極性溶媒, プロトン性極性溶媒 (m-クレゾール), ジクロロメタンなどのハロゲン系溶媒を用いて詳細に確認した。その結果, DBAPBA-10に基づくポリイミドは非プロトン性極性溶媒のみならず, 低沸点の非プロトン性極性溶媒であるTHF,  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ などの一般的なハロゲン系溶媒にも可溶であった。これは一般的なポリイミドにはない特性であり, 長鎖アルキル基のエントロピー効果による溶解性向上が発現していると考えられる。また, これらの溶解性はDBAPBA-10の含有量が50%より100%である場合の方が良好であることが多い。

得られたポリイミドのガラス転移温度( $T_g$ )はDSC法, 及びTMA (針侵入モード) 法の2種類の方法で測定を試みた (Table II)。DBAPBA-10に基づくポリ

イミドは, ガラス転移温度が245−284℃の範囲にあり, 高い機械的耐熱性を有していると考えられる。化学的耐熱性の尺度となる熱重量減少温度はTGAを用い, 10 %重量減少温度 ( $T_{d10}$ ) を測定することで確認した (Table II)。得られた可溶性ポリイミドの $T_{d10}$ は空气中で351−596℃, 窒素中で416−586℃の範囲にあり, 一般に空气中よりも窒素中の方が高く, 芳香族成分のDDEの増加に伴って高くなる傾向にある。TGA曲線の例をFigure 7に示すが, 空气中で温度を上げていくと, 重量減少が2段階で起きていることが観測される。1段階目の減少でポリイミドの側鎖に導入した長鎖アルキル基が分解し, 二段階目の減少で主鎖が分解したと考えられる。一方, 窒素中では熱重量減少はこのような段階的なものではなく, なだらかなものである。即ち, 長鎖アルキル基の熱分解は空气中の酸素による酸化分解により促進されることが推測される。これらの熱重量減少温度は全芳香族系ポリイミドより100−150℃程度は劣っているが, 他の汎用性プラスチックと比較して十分な耐熱性を有していることが確認された。

得られた可溶性ポリイミドフィルムの水に対する接触角測定結果を Table III 及び Figure 8 に示す。DBAPBA-10を含まないポリイミドフィルムの接触角が80° 前後であるのに対し, DBAPBA-10を含有する場合, 接触角は94−104° の値を示し, フィルム表面が高い撥水性を示すことが判明した。この撥水性はDBAPBA-10に含まれる3本の長鎖アルキル基に基づくものと考えられる。ポリイミドへの長鎖アルキル基の導入は液晶配向膜用ポリイミドのプレチルト角発現, 垂直配向性の発現に効果があることが

Table II. Various properties of polyimides based on DBAPBA-10

| Polymer Composition      |           |     | Solubility <sup>b</sup>               |       |       |       |       |          |     |                                 |                   | T <sub>g</sub>                    |                                   | T <sub>d10</sub> <sup>c</sup> |                         |
|--------------------------|-----------|-----|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|----------|-----|---------------------------------|-------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Dianhydride <sup>a</sup> | Diamine   |     | Solubility in various solvents (5wt%) |       |       |       |       |          |     |                                 |                   | T <sub>g</sub> <sup>c</sup><br>°C | T <sub>s</sub> <sup>d</sup><br>°C | in Air<br>°C                  | in N <sub>2</sub><br>°C |
|                          | mol%      |     | NMP                                   | DMF   | DMAc  | DMSO  | DMI   | m-Cresol | THF | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | CHCl <sub>3</sub> |                                   |                                   |                               |                         |
| Cyclohexene-DA           | DBAPBA-10 | DDE |                                       |       |       |       |       |          |     |                                 |                   |                                   |                                   |                               |                         |
|                          | 100       | 0   | S                                     | S(h)  | S     | I     | S     | S        | S   | S                               | S                 | 265                               |                                   | 405                           | 416                     |
|                          | 50        | 50  | S                                     | S(h)  | S     | PS(h) | S     | S        | S   | S                               | S                 | 284                               | 245                               | 406                           | 419                     |
| DSDA                     | DBAPBA-10 | DDE |                                       |       |       |       |       |          |     |                                 |                   |                                   |                                   |                               |                         |
|                          | 100       | 0   | S                                     | PS(h) | S(h)  | I     | S(h)  | S(h)     | S   | S                               | S                 | 263                               | 256                               | 377                           | 419                     |
|                          | 50        | 50  | PS(h)                                 | PS(h) | PS(h) | PS(h) | PS(h) | PS(h)    | I   | I                               | PS                | 272                               | 252                               | 351                           | 419                     |
| 3,4'-ODPA                | DBAPBA-10 | DDE |                                       |       |       |       |       |          |     |                                 |                   |                                   |                                   |                               |                         |
|                          | 100       | 0   | S                                     | S(h)  | S     | I     | S     | S        | S   | S                               | S                 |                                   | 245                               | 389                           | 417                     |
|                          | 50        | 50  | S                                     | S     | S     | PS(h) | S     | S        | S   | S                               | S                 | 258                               | 250                               | 358                           | 424                     |
|                          | DBAPBA-10 | DDE |                                       |       |       |       |       |          |     |                                 |                   |                                   |                                   |                               |                         |
|                          | 100       | 0   | S                                     | S     | S     | S(h)  | S(h)  | S        | I   | PS                              | S                 | 280                               | 271                               | 596                           | 586                     |

<sup>a</sup>Equimolar amount of tetracarboxylic dianhydride was used to the total amount of diamines. <sup>b</sup>The qualitative solubility was determined in the 3mL of solvent at 5 wt% concentration. S, soluble after standing at room temperature for 12 h; S(h), soluble after heating at 70 °C for 12 h; PS, partially soluble after standing at room temperature for 12 h; PS (h), partially soluble after heating at 70 °C for 12 h; I, insoluble even after heating at 70 °C for 12 h. <sup>c</sup>Measured by DSC at a heating rate of 20 °C/min in N<sub>2</sub> on second heating. <sup>d</sup>Softening temperature, measured by TMA at a heating rate of 10 °C/min in N<sub>2</sub> on second heating. <sup>e</sup>10 % Weight loss temperature, measured by TGA at a heating rate of 10 °C/min.

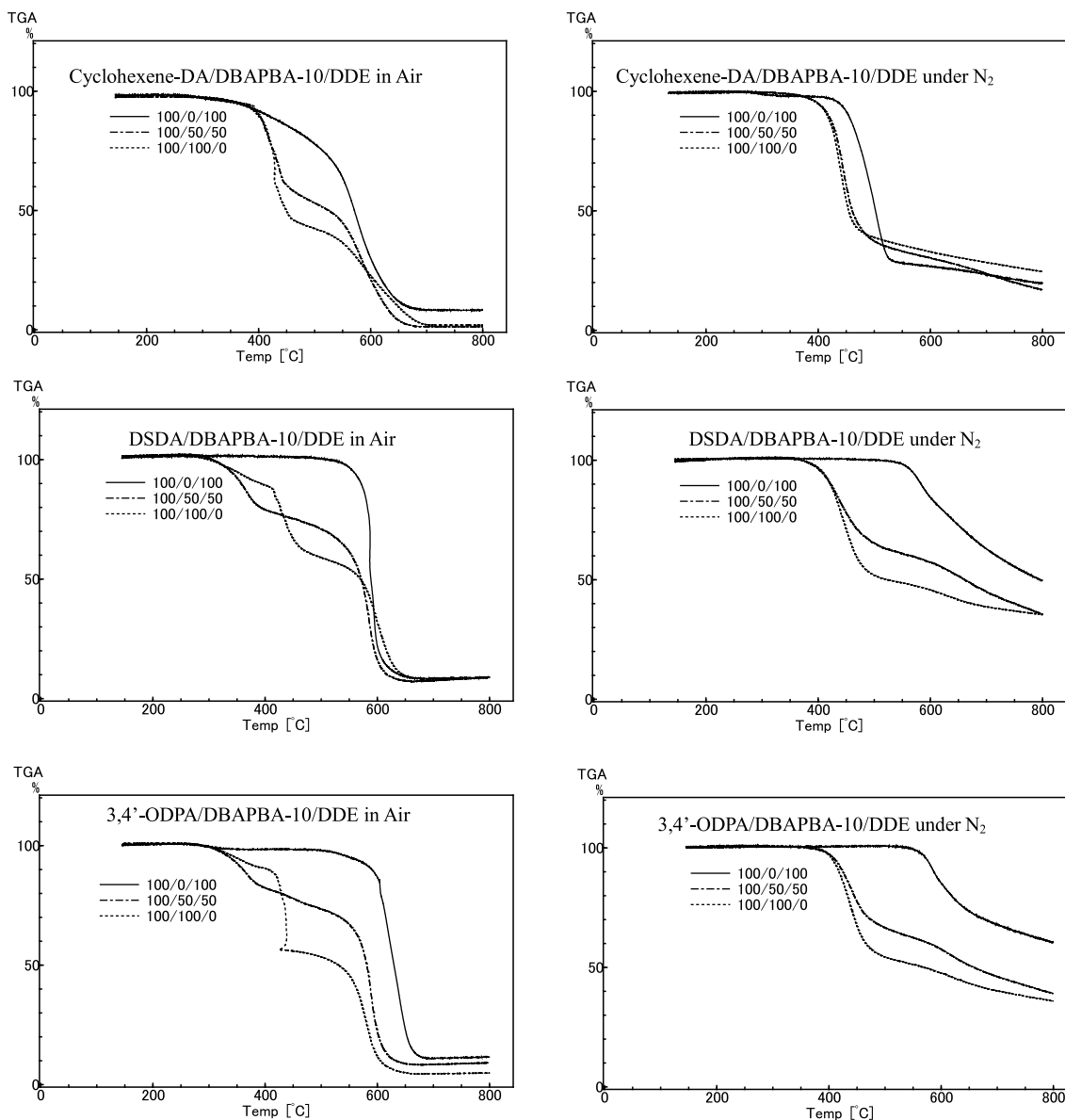


Figure 7. TGA traces of polyimides based on DBAPBA-10.

知られている<sup>21-26</sup>。ポリイミドフィルム表面にUV (254 nm) 照射を行うと、照射エネルギーが増大するにしたがって接触角が減少し、ポリイミド表面が親水性に変化した。UV照射によってDBAPBA-10に基づくエステル結合、エーテル結合などが切断され、水酸基、カルボキシル基などになり、ポリイミド表面が親水基になったという事が考えられる。また得られたポリイミドフィルムのUV測定によれば、何れも照射したUV光 (254 nm) の領域に吸収が見られ、DBAPBA-10の導入に伴い、250–300 nm付近の吸収が増大していることが判明した (Figure 9)。光反応の詳細は低分子のモデル化合物を用いて光反応生成物を同定する必要があるが、DBAPBA-10の導入により、

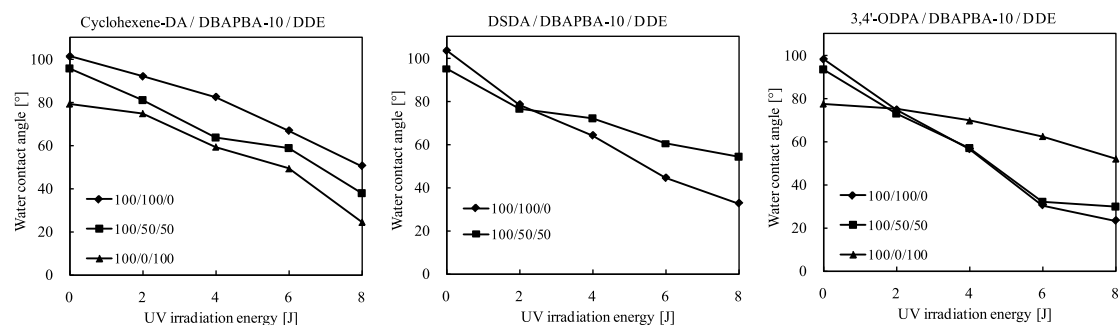
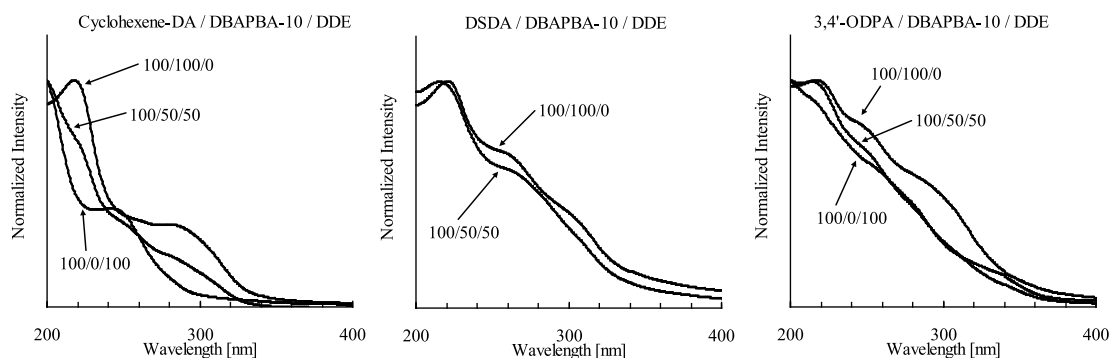
UV光を吸収し易くなり、光フリース転位、光分解、光酸化などの光化学反応で水酸基、カルボキシル基などが生成したことは間違いないと考えられる。

UV照射後、接触角測定を行ったが、その後にイソプロピルアルコールでのフィルムの洗浄を行った。これはUV照射により切断されたアルキル鎖がフィルム表面に残存していることが考えられ、それらを除去するために行った。洗浄方法は当初、超音波洗浄機による洗浄を試みたが超音波洗浄ではフィルムがガラス板から剥がれ落ちることがあり、イソプロピルアルコールを入れたビーカー内で1分間ほどガラス板をリンスする方法をとった。洗浄後の接触角は予想通りに低下したが、洗浄前後において接触角

**Table III. Water contact angle of polyimides based on DBAPBA-10**

| Monomer                                  |           |     | Polyimide                                                                |         |         |         |         |
|------------------------------------------|-----------|-----|--------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Tetracarboxylic dianhydride <sup>a</sup> | Diamine   |     | Water contact angle after UV irradiation <sup>b</sup> , (°) <sup>c</sup> |         |         |         |         |
|                                          | mol%      |     | 0J                                                                       | 2J      | 4J      | 6J      | 8J      |
| Cyclohexene-DA                           | DBAPBA-10 | DDE |                                                                          |         |         |         |         |
|                                          | 100       | 0   | 104 (101)                                                                | 96 (92) | 95 (83) | 86 (67) | 81 (50) |
|                                          | 50        | 50  | 97 (96)                                                                  | 95 (81) | 87 (64) | 68 (59) | 57 (38) |
|                                          | 0         | 100 | 80 (80)                                                                  | 73 (75) | 67 (60) | 58 (50) | 38 (24) |
| DSDA                                     | DBAPBA-10 | DDE |                                                                          |         |         |         |         |
|                                          | 100       | 0   | 104 (104)                                                                | 88 (79) | 76 (64) | 60 (45) | 44 (33) |
|                                          | 50        | 50  | 99 (95)                                                                  | 87 (76) | 81 (72) | 62 (60) | 45 (54) |
|                                          | 0         | 100 |                                                                          |         |         |         |         |
| 3,4'-ODPA                                | DBAPBA-10 | DDE |                                                                          |         |         |         |         |
|                                          | 100       | 0   | 100 (99)                                                                 | 80 (75) | 57 (57) | 36 (30) | 24 (23) |
|                                          | 50        | 50  | 96 (94)                                                                  | 80 (73) | 52 (57) | 31 (32) | 31 (30) |
|                                          | 0         | 100 | 78 (78)                                                                  | 77 (75) | 44 (70) | 42 (63) | 36 (52) |

<sup>a</sup> Equimolar amount of tetracarboxylic dianhydride was used to the total amount of diamines. <sup>b</sup> Water contact angles (deg) using contact angle meter (Excimer inc., SImage mini) at 25 °C. <sup>c</sup> Water contact angles (deg) after rinsing by isopropyl alcohol.

**Figure 8.** Water contact angles after UV irradiation.**Figure 9.** UV spectra of polyimides based on DBAPBA-10.



が上昇したものもある。これは次のようなことが考えられる。UV照射中はポリイミドフィルムをクールプレート上で冷却しているため露がつきやすい。ポリイミドフィルム表面が湿った状態で接触角を測定したために接触角が本来より下がってしまったと考えられる。すなわち、洗浄を行うことでポリイミドフィルム表面の切断されたアルキル鎖、測定中に付着した水分を除去することができ、より正確な接触角が測定できると考えられる。

UV照射前後のポリイミドフィルム（洗浄後）の

ATR測定で得られたスペクトルをFigure 10に示す。2925  $\text{cm}^{-1}$ と2850  $\text{cm}^{-1}$ のアルキル基のピークが減少し、3500~3100  $\text{cm}^{-1}$ の幅広いOH基のピークが増大しており、ポリイミドフィルム表面が疎水性より親水性へと変化したことを支持した結果となっている。以上のことから本研究で得られた可溶性ポリイミドフィルムの表面濡れ性のコントロールが可能であることが示唆され、光照射によるポリイミド表面のパターニングとして種々の応用が考えられる。

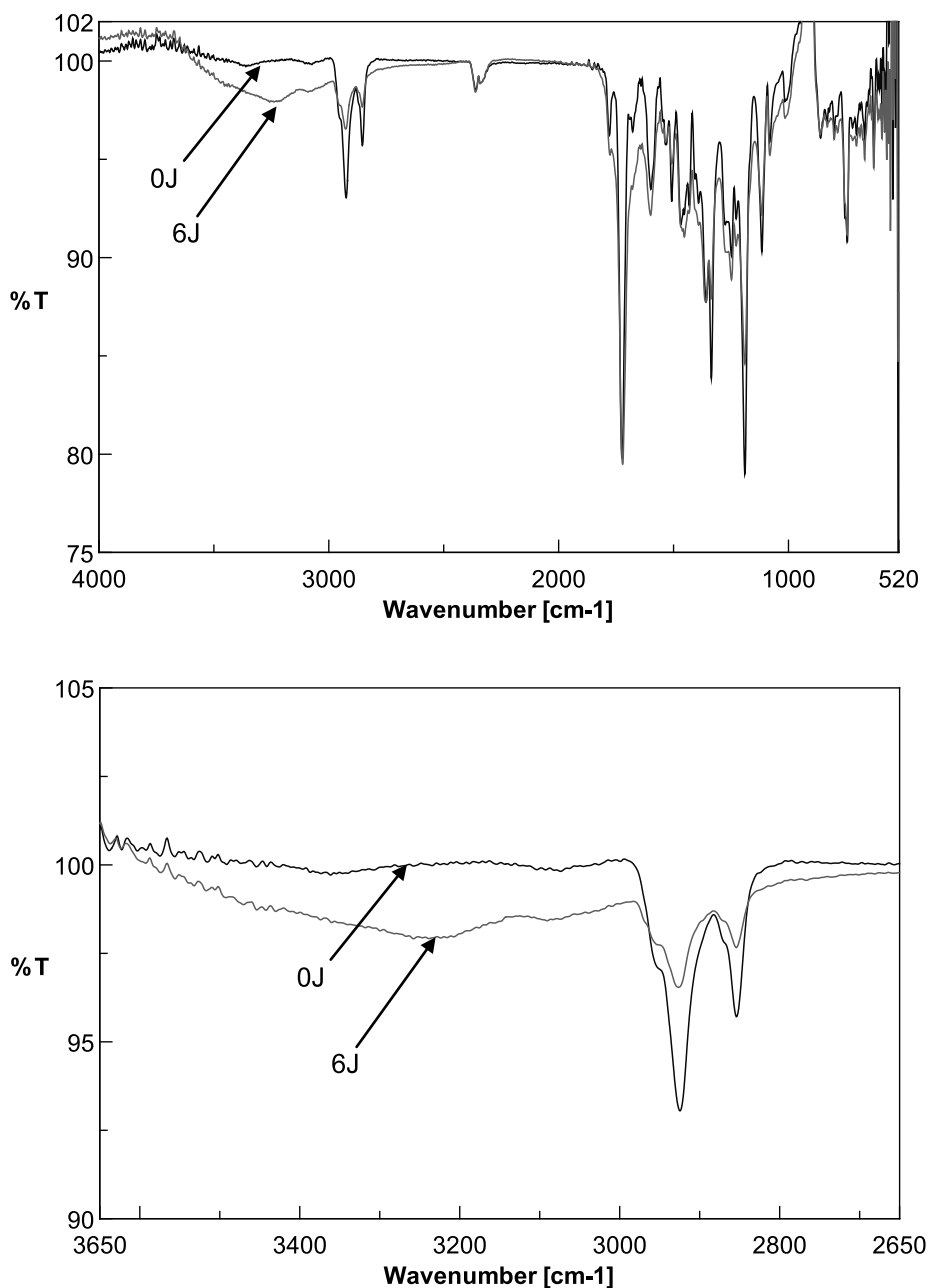


Figure 10. Representative ATR spectra (3,4'-ODPA/DBAPBA-10).

## 4. 結 言

3個の長鎖アルキル基をフェニルエステル結合-ベンズアミド結合で連結させた3環性ジアミンモノマー(DBAPBA-10)の合成に成功し、これをポリイミド骨格に導入することに成功した。得られたポリイミドは、分子量は期待された値よりも低かったが、成膜性を有する可溶性ポリイミドであった。各種有機溶媒に対する溶解性試験から、長鎖アルキル基による溶解性の向上が認められた。これは長鎖アルキル基のエントロピー効果によるものと考えられる。低沸点の有機溶媒であるTHF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>にも可溶である点は特徴的である。

得られたポリイミドの耐熱性は全芳香ポリイミドには及ばないが、耐熱性ポリマーの範疇に十分に入る値を示した。DBAPBA-10に基づくポリイミドの水に対する接触角測定では、長鎖アルキル基に起因すると考えられる特徴的な撥水性を示した。また、表面にUV照射を行うと、照射エネルギーが増大するにしたがって接触角が減少し、ポリイミド表面が親水性に変化することが判明した。すなわち、本ポリイミドは表面濡れ性のコントロールが可能であり、この特性から種々の電子材料の分野において本ポリイミドが応用可能であることが示唆される。

## 謝 辞

本研究は、平成21年度の(財)九州産業技術センター、一九州地域戦略産業イノベーション創出事業の助成、平成21年度の(財)吉田学術奨励金 [大電株]、及び平成21年度の高専連携教育研究プロジェクト (豊橋技術科学大学) の助成を得て実施したものであり、ここに記して感謝の意を表します。3,4'-ODPAをご提供いただいた上海市合成技術研究所に感謝致します。

## 参考文献

- 1) M. K. Ghosh and K. L. Mittal, Ed. "Polyimides," Marcel Dekker, New York N. Y., 1996.
- 2) 今井淑夫, 横田力男 編 「最新ポリイミド～基礎と応用」, エヌ・ティー・エス, 2002.
- 3) 津田祐輔, 日吉紀彦, 久留米工業高等専門学校紀要, 第13巻, 第1号, 9 (1997). 「可溶性ポリイミド (1)」
- 4) 津田祐輔, 河内岳大, 古川龍太郎, 久留米工業高等専門学校紀要, 第13巻, 第1号, 19 (1997). 「可溶性ポリイミド (2)」
- 5) 津田祐輔, 佐藤彌三郎, 佐藤哲郎, 野上禎英, 坂本弘明, 久留米工業高等専門学校紀要, 第14巻, 第2号, 13 (1999). 「可溶性ポリイミド (3)」
- 6) Y. Tsuda, Y. Tanaka, K. Kamata, N. Hiyoshi, S. Mataka, Y. Matsuki, M. Nishikawa, S. Kawamura and N. Bessho, *Polym. J.*, **29**, 574 (1997).
- 7) Y. Tsuda, K. Etou, N. Hiyoshi, M. Nishikawa, Y. Matsuki, and N. Bessho, *Polym. J.*, **30**, 222 (1998).
- 8) Y. Tsuda, R. Kuwahara, K. Fukuda, K. Ueno, and J.-M. Oh, *Polymer. J.*, **37**, 126 (2005).
- 9) Y. Tsuda, T. Kawauchi, N. Hiyoshi, and S. Mataka, *Polym. J.*, **32**, pp.594-601 (2000).
- 10) Y. Tsuda, K. Kanegae, and S. Yasukouchi, *Polym. J.*, **32**, pp.941-947 (2000).
- 11) Y. Tsuda, R. Kuwahara, and J.-M. Oh, "Polyimides having dendron side chains", *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **29**, pp.267-270 (2004).
- 12) Y. Tsuda, M. Kojima, and J.-M. Oh, *Polym. J.*, **38**, pp.1043-1054 (2006).
- 13) Y. Tsuda, M. Kojima, T. Matsuda, and J.-M. Oh, *Polym. J.*, **40**, pp.354-366 (2008).
- 14) 津田祐輔, 「ポリイミドの高性能化と応用技術; 第9節 ポリイミドの溶解性向上」サイエンス&テクノロジー社, 2008.
- 15) Y. Tsuda, "Soluble Polyimides Based on Aromatic Diamines Bearing Long-Chain Alkyl Groups", in *Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications, Volume 5 Edited by K.L. Mittal*, Koninklijke Brill NV, Leiden, 2009.
- 16) Y. Tsuda, J.-M. Oh, R. Kuwahara, *Int. J. Mol. Sci.* **Vol. 10**, pp.5031-5053 (2009).
- 17) 津田祐輔, 尊田夕琴, 松田貴暁, 久留米工業高等専門学校紀要, 第24巻, 第2号, 1 (2009). 「可溶性ポリイミド (4)」
- 18) 津田祐輔, 中村龍一, 箴島正子, 松田貴暁, 久留米工業高等専門学校紀要, 第25巻, 第1号, 13 (2009). 「可溶性ポリイミド (5)」

- 19) V.S.K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1539-1555.
- 20) V. Percec, W.-D. Cho, M. Moeller, S. A. Prokhorova, G. Ungar, D.J.P. Yeardley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4249-4250.
- 21) K.-W. Lee, S.-H. Paek, A.Lien, C. Durning, and H. Fukuro, *Macromolecules*, **29**, 8894 (1996).
- 22) C. Lee, T.-H. Woo, and M. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **316**, 205 (1998).
- 23) B. S. Ban, Y. N. Rin, and Y. B. Kim, *Liquid Crystals*, **27**, 125 (2000).
- 24) J.-T. Jung, M.-H. Yi, S.-K. Kwon, and K.-Y. Choi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **333**, 1 (1999).
- 25) L. Li, J. Yin, Y. Sui, H.-J. Xu, J.-H. Fang, Z.-K. Zhu, and Z.-G. Wang, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **38**, 1943 (2000).
- 26) S. J. Lee, J. C. Jung, S. W. Lee, and M. Ree, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **42**, 3130 (2004).

## 一般論文

## シアノスチベン骨格を有する蛍光性2光子吸収色素の創製

石井 努, 泉 貴博<sup>\*1</sup>, 又賀駿太郎<sup>\*2</sup>, 茂岩 統之<sup>\*3</sup>

## Cyanostilbene-based Fluorescent Two-photon Absorption Dyes

Tsutomu ISHI-I, Takahiro IZUMI<sup>\*1</sup>, Shuntaro MATAKA<sup>\*2</sup>, Motoyuki SHIGEIWA<sup>\*3</sup>

This paper reports the two-photon absorption and fluorescence emitting properties of electron-accepting cyanostilbene dyes having two electron-donating amino moieties. The donor-acceptor dyes displayed two-photon absorption cross-sections up to 117 GM.

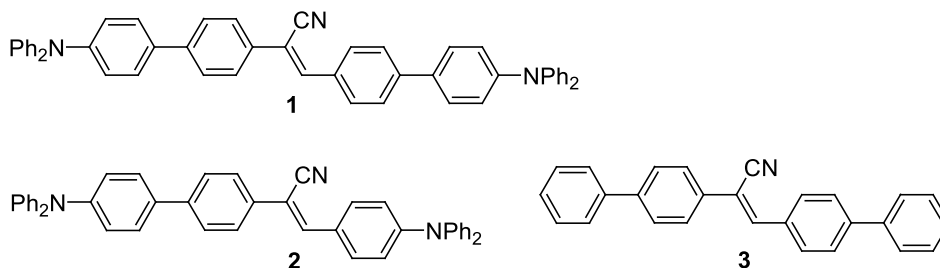
**Keywords:** two-photon absorption, emission, donor-acceptor

## 1. はじめに

一般的な物質と光の相互作用では、1個の光子が吸収され吸収スペクトルが与えられるが、特殊な系において2個の光子が同時に吸収される「非線形2光子吸収現象」が生じることがある。この2光子吸収は、1光子吸収と比較して、2倍波長（2分の1のエネルギー）の光を吸収できるため、例えば 400 nm の可視光に代わり、800 nm の近赤外光を光源として使用可能となる。また、二光子吸収は光強度の2乗に比例して起きるため、光子密度の高い焦点近傍を局部的に励起できる利点を有する。これらの特性により、「高密度3次元光記録、光リミッター、3次元造形・微細加工、蛍光造影、光線力学療法」への応用に注目が集まっている。<sup>1</sup> 2光子吸収色素の一般的な分子設計は、アクセプター部位とドナー部位との連結による分子内電荷移動の発現に基づいている。<sup>2</sup> 本指針に従い当

研究室では、アクセプター性のベンゾチアジゾール蛍光色素とドナー性のアミン類との組み合わせにより、2光子吸収特性が発現可能であることを見出している。<sup>3-6</sup> 現在までに、それらを基盤とした「生体蛍光造影を指向した赤色発光色素」、<sup>3,4</sup> 「光線力学療法を指向した1重項酸素増感剤」、<sup>5</sup> 及び「高密度3次元光記録を指向した OFF-ON 型発光色素」<sup>6</sup> の開発に成功している。これら機能性2光子吸収色素の更なる展開として、2光子吸収特性を示す新規母体色素の開発が望まれる。

本研究ではアクセプター性のシアノスチルベン色素に着目して、<sup>7</sup> ドナー性アミン部位を導入した新規2光子吸収色素 **1** 及び **2** を設計・合成した。ドナー部位を有しない **3** は比較対照体として用いた。本論文では、これら2光子吸収色素の合成、光化学的安定性、1光子吸収・発光特性、及び2光子吸収・発光特性についてまとめる。



## 2. 実験

## 4-Cyanomethyl-4'-diphenylamino-1,1'-biphenyl

(**6**). To a mixture of **5** (393 mg, 2.0 mmol) and tetrakis

平成22年 8 月25日 受理

<sup>\*1</sup>九州大学大学院総合理工学府

<sup>\*2</sup>九州大学先端物質化学研究所

<sup>\*3</sup>三菱化学科学技術研究センター

Copyright 2010 久留米工業高等専門学校

(triphenylphosphine)palladium (127 mg, 0.11 mmol) in degassed-benzene (20 mL) were added degassed-ethanol (5 mL), **4** (786 mg, 2.2 mmol), and aqueous 2 M sodium carbonate solution (10 mL) at 60°C under an argon atmosphere. After the mixture was heated at 80°C for 16 h, the reaction mixture was cooled to room temperature. The reaction mixture was evaporated in vacuo to remove benzene, diluted with water (50 mL), and extracted with dichloromethane (50 mL x 3). The combined organic layers were washed with water (100 mL x 3) and with brine (100 mL), dried over anhydrous magnesium sulfate, and evaporated in vacuo to dryness. The residue (867 mg) was purified by silica gel column chromatography (KANTO 60N) eluting with chloroform/hexane (1:2, v/v) and recrystallized from dichloromethane/hexane (2 mL/4 mL) to give **6** in 79% yield (571 mg, 1.58 mmol) as a white solid. mp 128-129°C; IR (KBr) 3031, 2250 ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1588, 1491, 1319, 1274, 803, 753, 696  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.78 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ), 7.04 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2 H, ArH), 7.13 (d,  $J = 8.4$  Hz, 6 H, ArH), 7.28 (dd,  $J = 7.8, 8.4$  Hz, 4 H, ArH), 7.37 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H, ArH), 7.45 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H, ArH), 7.58 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H, ArH); FAB-MS (NBA, positive)  $m/z$  361 [ $(\text{M}+1)^+$ ], 360 ( $\text{M}^+$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$ : (360.5): C, 86.64; H, 5.59; N, 7.77. Found: C, 86.66; H, 5.56; N, 7.81.

**4-Diphenylamino-4'-formyl-1,1'-biphenyl (9).** To a mixture of **7** (973 mg, 3.0 mmol) and tetrakis (triphenylphosphine)palladium (173 mg, 0.15 mmol) in degassed-benzene (30 mL) were added degassed-ethanol (7.5 mL), **8** (495 mg, 3.3 mmol), and aqueous 2M sodium carbonate solution (15 mL) at 60°C under an argon atmosphere. After the mixture was heated at 85°C for 3.5h, the reaction mixture was cooled to room temperature. The reaction mixture was evaporated in vacuo to remove benzene, diluted with water (50 mL), and extracted with dichloromethane (50 mL x 3). The combined organic layers were washed with water (100 mL x 3) and with brine (100 mL), dried over anhydrous magnesium sulfate, and evaporated in vacuo to dryness. The residue (black oil, 1.26 g) was purified by silica gel column chromatography (WAKO C300) eluting with chloroform/hexane (1:3, v/v) to give **9** in 43% yield (448 mg, 1.28 mmol) as a yellow viscous solid. mp 40-56°C; IR (KBr) 1696 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1589, 1489, 1284, 817, 760, 697  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.07

(t,  $J = 7.4$  Hz, 2 H, ArH), 7.15 (d,  $J = 7.4$  Hz, 6 H, ArH), 7.29 (t,  $J = 7.4$  Hz, 4 H, ArH), 7.52 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2 H, ArH), 7.72 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H, ArH), 7.92 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H, ArH), 10.03 (s, 1 H, CHO); FAB-MS (NBA, positive)  $m/z$  349 ( $\text{M}^+$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{NO} \cdot 0.02\text{CHCl}_3$ : (349.42): C, 85.42; H, 5.45; N, 3.98. Found: C, 85.38; H, 5.48; N, 4.01.

**1-Cyano-trans-1,2-bis(4'-diphenylamino-1,1'-biphenyl-4-yl)ethylene (1).** A solution of **6** (140 mg, 0.4 mmol) and **9** (144 mg, 0.4 mmol) in dry THF (1.2 mL) and dry tert-butyl alcohol (2.8 mL) (4A molecular) was heated at 50°C for 0.5 h under the argon atmosphere. Then, 37 wt-% (ca. 1.4 M) methanol solution of tetrabutylammonium hydroxide (0.04 mL, ca. 0.056 mmol, TCI) was added dropwise for 1 min at 50°C. The orange solution was immediately changed to dark red solution. The mixture was allowed to heat for 2 h at 50°C. When the reaction mixture was cooled to room temperature, it was poured into water and extracted with dichloromethane. The combined organic layers were washed with brine and water, dried over anhydrous magnesium sulfate, and evaporated in vacuo to dryness. The residue (316 mg) was purified by recrystallization from argon-saturated chloromethane/hexane (1:1, v/v) three times under dark conditions to give **1** in 20% yield (56 mg, 0.081 mmol) as a yellow solid. mp 202-204°C; IR (KBr) 3031, 2923, 2212 ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1590, 1492, 1327, 1281, 819, 754, 696  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.16 (t,  $J = 7.3$  Hz, 4 H, ArH), 7.16 (d,  $J = 7.3$  Hz, 8 H, ArH), 7.16 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H, ArH), 7.29 (d,  $J = 7.3$  Hz, 8 H, ArH), 7.51 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H, ArH), 7.53 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H, ArH), 7.58 (s, 1 H, olefinic H), 7.65 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H, ArH), 7.68 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H, ArH), 7.75 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H, ArH), 7.98 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H, ArH);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  7.00-7.12 (m, 16 H, ArH), 7.32-7.38 (m, 8 H, ArH), 7.68 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H, ArH), 7.71 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H, ArH), 7.78-7.85 (m, 6 H, ArH), 8.04 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H, ArH), 8.11 (s, 1 H, olefinic H); FAB-MS (NBA, positive)  $m/z$  692 [ $(\text{M}+1)^+$ ], 691 ( $\text{M}^+$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{51}\text{H}_{37}\text{N}_3 \cdot 0.15\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (691.86): C, 87.19; H, 5.34; N, 5.96. Found: C, 87.08; H, 5.42; N, 5.89.

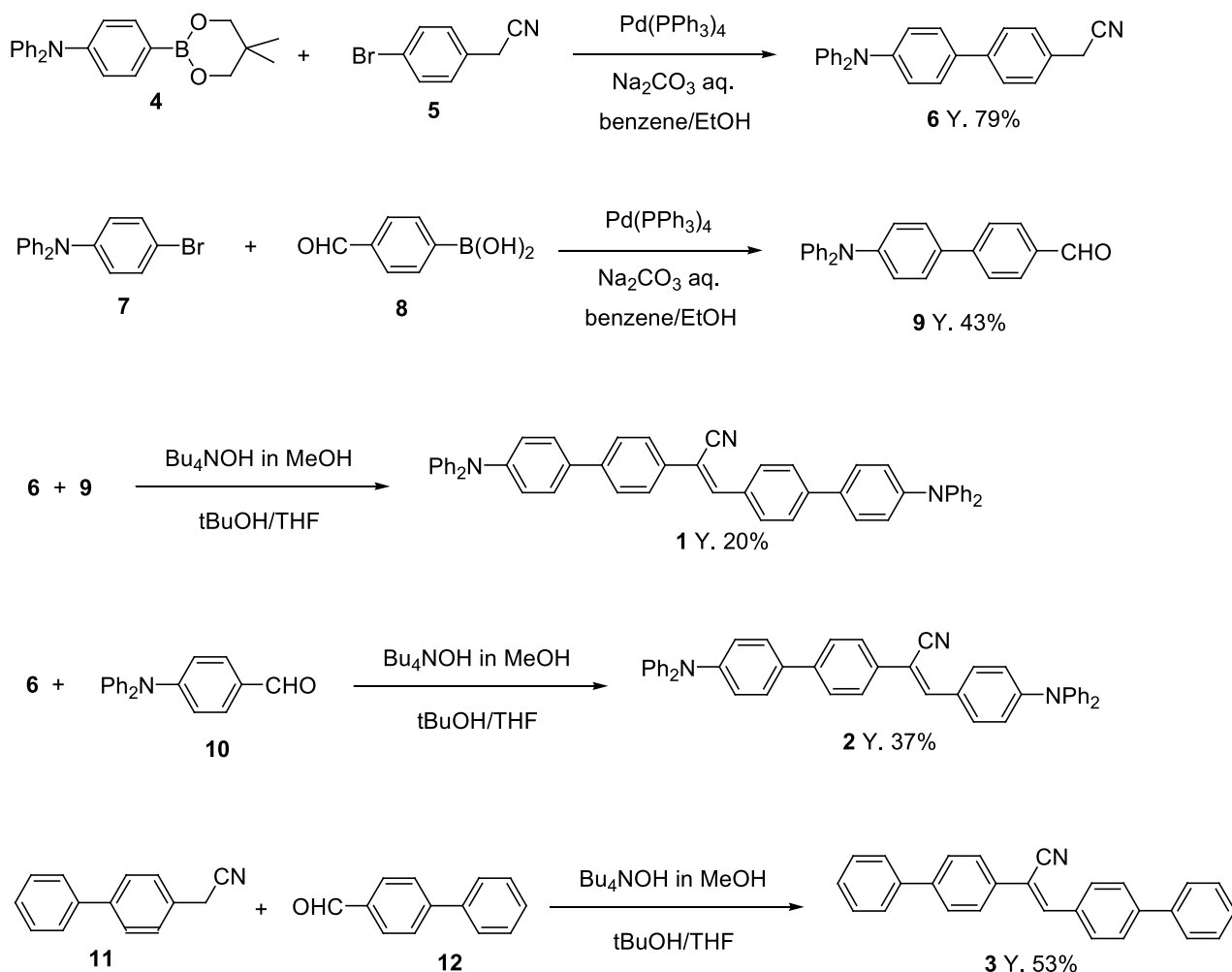
**1-Cyano-trans-1-(4'-diphenylamino-1,1'-biphenyl-4-yl)-2-(4-diphenylaminophenyl)ethylene (2).** A solution of **6** (108 mg, 0.3 mmol) and **10** (82 mg, 0.3 mmol)



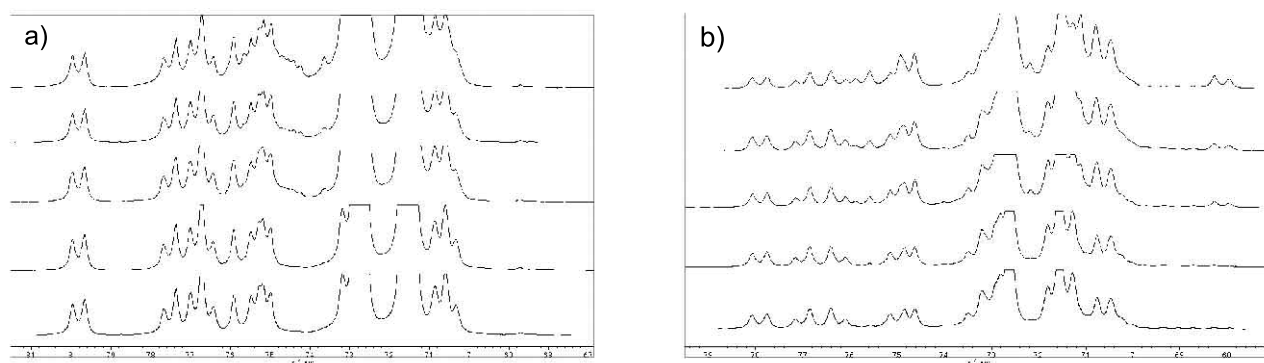
in dry THF (0.9 mL) and dry *tert*-butyl alcohol (2.1 mL) (4A molecular) was heated at 50°C for 0.5 h under the argon atmosphere. Then, 37 wt-% (ca. 1.4 M) methanol solution of tetrabutylammonium hydroxide (0.03 mL, ca. 0.03 mmol, TCI) was added dropwise for 1 min at 50°C. The orange solution was immediately changed to dark red solution. The mixture was allow to heat for 1.5 h at 50 °C. When the reaction mixture was cooled to room temperature, it was poured into water and extracted with dichloromethane. The combined organic phases were washed with brine and water, dried over anhydrous magnesium sulfate, and evaporated in vacuo to dryness. The residue was purified by recrystallization from chloroform/hexane (1:2~1:1, v/v) two times to give **2** in 37% yield (69 mg, 0.11 mmol) as a yellow solid. mp 106–114°C; IR (KBr) 3033, 2209 ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1587, 1506, 1488,

1330, 1283, 756, 697  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.01–7.19 (m, 16 H, ArH), 7.24–7.36 (m, 8 H, ArH), 7.46 (s, 1 H, olefinic H), 7.50 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2 H, ArH), 7.62, 7.70 (d,  $J$  = 8.4 Hz, each 2 H, ArH), 7.79 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2 H, ArH);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.09 (t,  $J$  = 8.5 Hz, 4 H, ArH), 7.11–7.23 (m, 12 H, ArH), 7.27–7.41 (m, 8 H, ArH), 7.54 (s, 1 H, olefinic H), 7.56 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2 H, ArH), 7.69, 7.74 (d,  $J$  = 8.2 Hz, each 2 H, ArH), 7.83 (d,  $J$  = 9.2 Hz, 2 H, ArH). FAB-MS (NBA, positive)  $m/z$  616  $[(\text{M}+1)^+]$ , 615 ( $\text{M}^+$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{45}\text{H}_{33}\text{N}_3 \cdot 0.85\text{CHCl}_3$  (615. 80): C, 76.78; H, 4.76; N, 5.86. Found: C, 76.85; H, 5.02; N, 5.73.

**1-Cyano-*trans*-1,2-bis(biphenyl-4-yl)ethylene (3).** A solution of **11** (193 mg, 1.0 mmol) and **12** (182 mg, 1.0 mmol) in dry THF (3 mL) and *tert*-butyl alcohol (7 mL) (4A molecular) was heated at 50°C for 0.5 h under the



Scheme 1



**Fig. 1.** Time-dependent  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) **1** and (b) **2** in  $\text{CDCl}_3$  ( $4 \times 10^{-3}$  M): 0.1, 1, 12, 14, and 100h (from bottom to top).

argon atmosphere. Then, 37 wt-% (ca. 1.4 M) methanol solution of tetrabutylammonium hydroxide (0.10 mL, ca. 0.14 mmol, TCI) was added dropwise for 1 min at  $50^\circ\text{C}$ . The colorless solution was immediately changed to gray suspension. The mixture was allowed to heat for 2 h at  $50^\circ\text{C}$ . When the reaction mixture was cooled to room temperature, it was poured into water and extracted with dichloromethane. The combined organic phases were washed with brine and water, dried over anhydrous magnesium sulfate, and evaporated in vacuo to dryness. The residue (307 mg) was purified by recrystallization from hot chloroform (28 mL) to give **3** in 53% yield (190 mg, 0.53 mmol) as pale yellow plates: mp  $202\text{--}204^\circ\text{C}$ ; IR (KBr) 3050, 3033, 2220 ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1487, 1447, 1408, 845, 764,  $696\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.35–7.53 (m, 6 H, ArH), 7.60–7.82 (m, 11 H, ArH), 8.01 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H, ArH); FAB-MS (NBA, positive)  $m/z$  357 ( $\text{M}^+$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_3$  (357.45): C, 90.72; H, 5.36; N, 3.92. Found: C, 90.42; H, 5.37; N, 3.86.

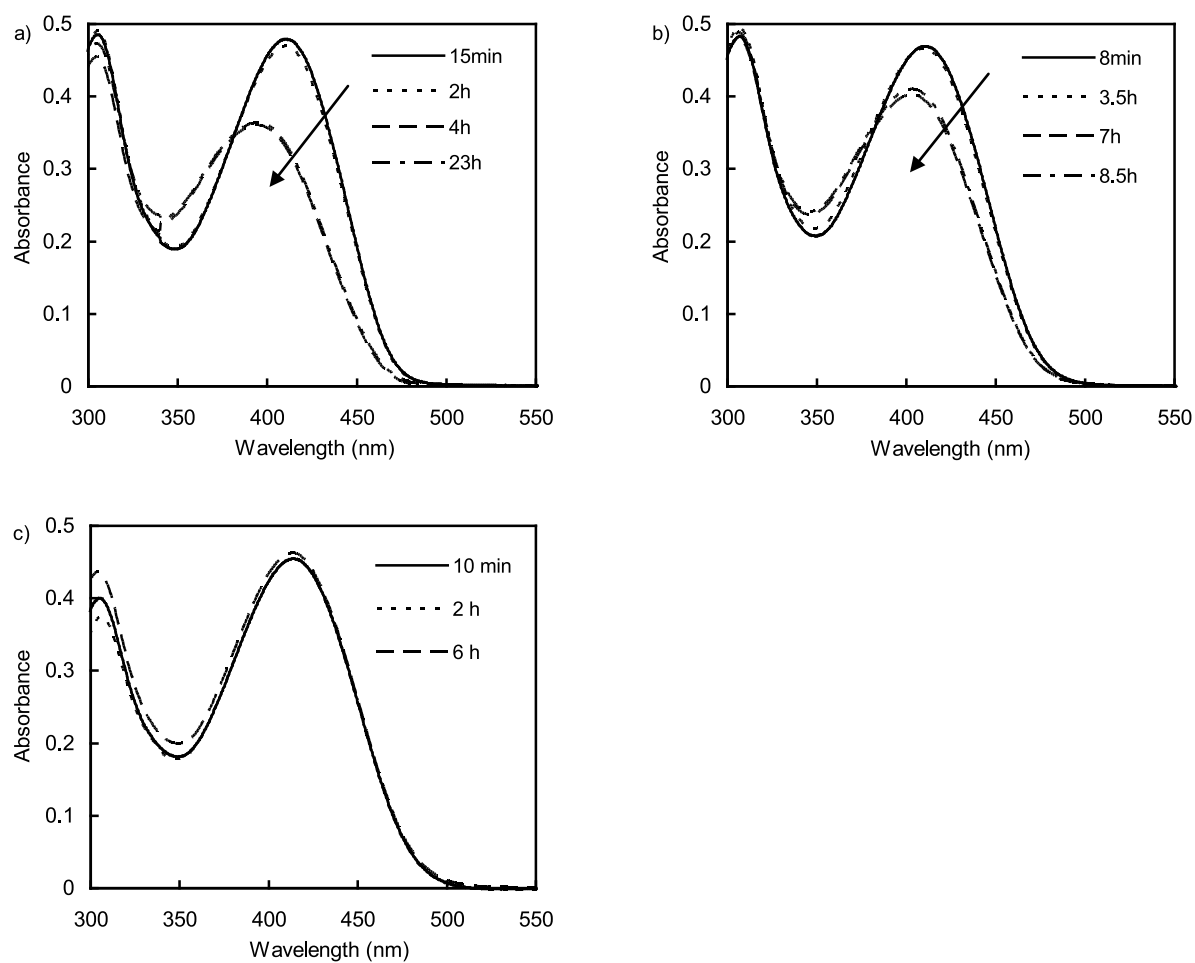
### 3. 結果及び考察

Scheme 1 に従い、目的化合物の合成を行った。ここでは、パラジウム触媒存在下での芳香族ボロン酸とプロモ体との鈴木カップリング反応,<sup>8</sup> 及び芳香族アルデヒド体とシアノメチル体との縮合反応<sup>7</sup> を鍵反応として用いた。化合物 **1-3** の同定は、各種スペクトルと元素分析より行った。オレフィン部位の立体化学は、類似化合物のオレフィンプロトンの化学シフトとの比較より (Z)-配置と決定した。<sup>9</sup>

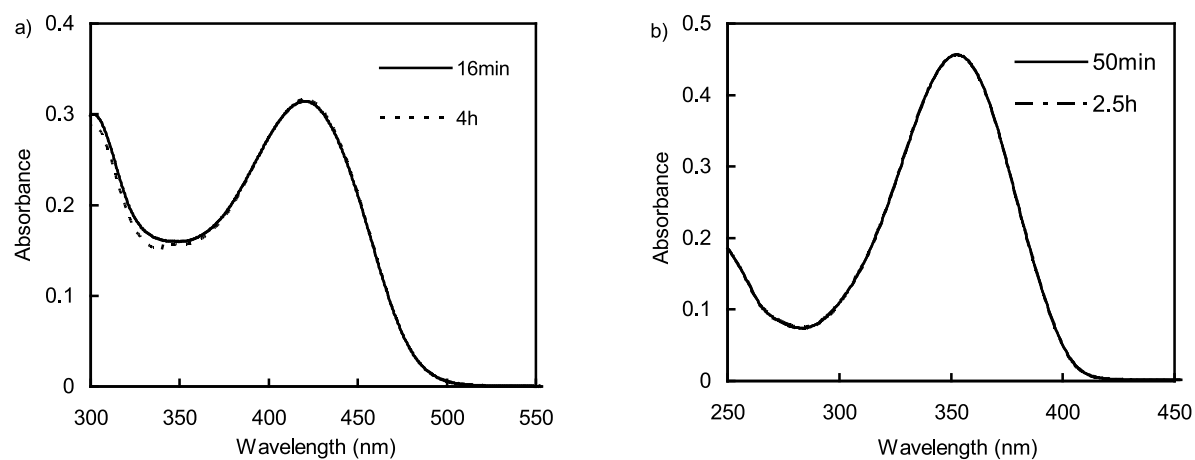
合成した誘導体の安定性を確認するために、重水素化クロロホルム ( $\text{CDCl}_3$ ) 中で時間依存性の  $^1\text{H}$  NMR 測定を行った。化合物 **1** では、時間経過と共に新しいシグナルが出現し、特に 7.4–7.5 ppm 付近の変化が明確である (Fig. 1a)。この結果は化合物 **1** の分解を示し、おそらくスチルベン部位のトランス・シス異性化とその後の酸化反応が進行している。化合物 **2** においても分解に伴うスペクトル変化が認められた (Fig. 1b)。

上記  $^1\text{H}$  NMR の結果よりクロロホルム中での分解反応が示唆されたので、次に紫外可視吸収スペクトルを用い、化合物の安定性について更に検討した。化合物 **1** において、クロロホルムとトルエン中で時間依存性のスペクトル変化が認められた (Figs. 2a and 2b)。短波長シフトが生じたことは、上記のトランス体からシス体への異性化を示している。一方、極性 DMSO 中では、スペクトル変化は認められず、安定に存在することが判明した (Fig. 2c)。化合物 **1** は、ドナー・アクセプター構造を有するため、クロロホルムとトルエン中ではドナー・アクセプター由来の光励起を駆動力として、異性化反応が進行したと判断できる。一方、極性溶媒である DMSO では、電荷分離型の励起状態が安定化され、異性化反応が生じていない。

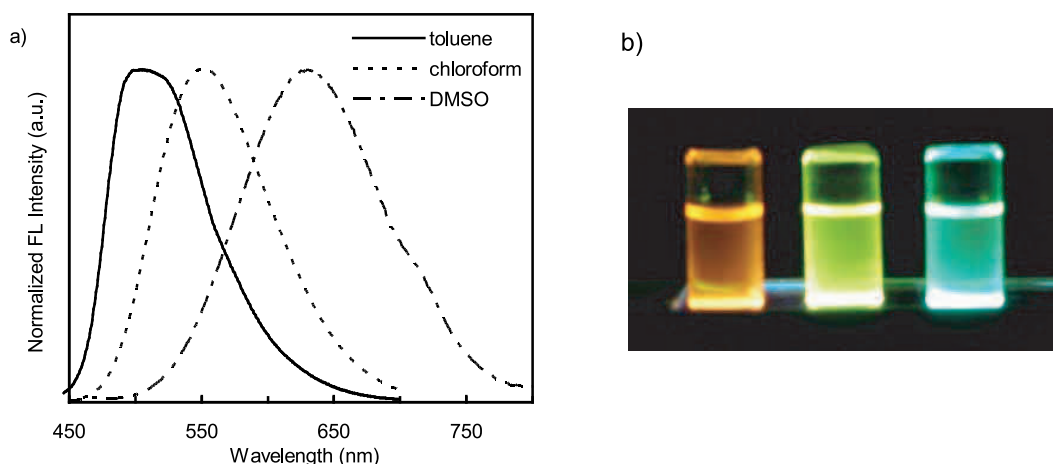
DMSO 中での安定性は、化合物 **2** においても認められた (Fig. 3a)。一方、ドナー性アミン部位を有しない **3** は、クロロホルム中でもスペクトル変化を示さず、高い安定性を有していた (Fig. 3b)。この結果は、ドナー・アクセプター構造が化合物の安定性に影響を与えていることを再度示唆している。



**Fig. 2.** Time-dependent UV/Vis spectra of **1** in (a) toluene, (b) chloroform, and (c) DMSO at  $1 \times 10^{-3}$  M (0.01 cm width cell).



**Fig. 3.** Time-dependent UV/Vis spectra of (a) **2** in DMSO and (b) **3** in chloroform at  $1 \times 10^{-3}$  M (0.01 cm width cell).



**Fig. 4.** (a) Fluorescence spectra of **1** in DMSO, chloroform, and toluene at  $1 \times 10^{-6}$  M. (b) Fluorescence images of **1** in DMSO, chloroform, and toluene (from left to right) under UV light irradiation.

**Table 1.** One-photon spectral data of **1**, **2**, and **3**.

| comp.    | $\lambda_{\text{abs}}$ (nm) |            |      | $\lambda_{\text{FL}}$ (nm) |            |      |
|----------|-----------------------------|------------|------|----------------------------|------------|------|
|          | toluene                     | chloroform | DMSO | toluene                    | chloroform | DMSO |
| <b>1</b> | 406                         | 405        | 413  | 506                        | 550        | 630  |
| <b>2</b> | -                           | -          | 419  | -                          | -          | 578  |
| <b>3</b> | -                           | 352        | -    | -                          | 439        | -    |

**Table 2.** Two-photon spectral data of **1**, **2**, **3**, BTD-TPA, and AF-50.

| comp.    | solvent | conc. (M)            | $\delta$ (GM) | $\lambda_{\text{TPFL}}$ |
|----------|---------|----------------------|---------------|-------------------------|
| <b>1</b> | DMSO    | $0.7 \times 10^{-3}$ | 117           | 639                     |
| <b>2</b> | DMSO    | $5.0 \times 10^{-3}$ | 37            | 564                     |
| <b>3</b> | DMSO    | $1.5 \times 10^{-3}$ | 6             | -                       |
| BTD-TPA  | toluene | $5.0 \times 10^{-3}$ | 134           | 599                     |
| AF-50    | benzene | $3.3 \times 10^{-3}$ | 45            | 480                     |

化合物 **1-3** は蛍光特性を有し、1光子光励起により可視領域に発光を与えた (Table 1)。化合物 **1** の蛍光スペクトルと発光写真を Fig. 4 に示す。非極性のトルエン中では 506 nm に緑色発光が与えられたが、クロロホルム中では 550 nm の黄緑発光、更に DMSO 中では 630 nm の赤色発光に変化し、顕著な蛍光溶バトクロミズムが認められた。この結果は、ドナー・アクセプター構造に基づく分子内電荷移動に起因しており、本研究の目的である2光子吸収特性の発現に必須の特性が示された。

最後に、化合物 **1-3** の2光子吸収特性を Ti:sapphire レーザー (800 nm, 120 fs) を用いた Z-scan 法<sup>4</sup> により測定した (Table 2)。測定溶媒は安定性を考慮して DMSO を選択し、外部標準化合物として AF-50 を用いた。<sup>10</sup>

2光子吸収特性は2光子吸収断面積  $\delta$  (GM) で評価され、化合物 **1** は 117 GM を示した。この値は、当研究グループで開発したベンゾチアジアゾール2光子吸収色素 BTD-TPA (134 GM) に匹敵する値であり、<sup>4</sup> 良好な2光子吸収特性が確認できた。一方、ベンゼ

ン環の数が少ない **2** では 37 GM に減少し、パイ電子系の縮小に基づく負の効果が発現している。ドナー部位を有しない **3** は 6 GM であり、ドナー・アクセプター構造が2光子吸収特性発現に重要であることを示唆している。良好な2光子特性を示した **1** は、2光子励起により 639 nm に赤色発光を与えた。この発光は1光子励起でのそれと良好な一致を示し、1光子及び2光子励起後、振動緩和を経由して同じ励起状態から赤色発光が生じていることを示唆している。

#### 4. 結 言

本研究では、アクセプター性のシアノスチルベン色素にドナー性のアミン部位導入した新規誘導体を合成し、それらが2光子励起発光特性を示すことを明らかにした。本系は、2光子励起により組織浸透性と視認性の高い赤色発光特性を有することより、今後蛍光造影等の生体系への応用展開が期待できる。

#### 参考文献

- 1) G. S. He, L.-S. Tan, Q. Zheng, P. N. Prasad, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1245-1330.
- 2) M. Albota, D. Beljonne, J.-L. Brédas, J. E. Ehrlich, J.-Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. McCord-Maughon, J. W. Perry, H. Röckel, M. Rumi, G. Subramanian, W. W. Webb, X.-L. Wu, C. Xu, *Science* **1998**, *281*, 1653-1656.
- 3) S. Kato, T. Matsumoto, T. Ishi-i, T. Thiemann, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, Y. Yamashita, S. Mataka, *Chem. Commun.*, **2004**, 2342-2343.
- 4) S. Kato, T. Matsumoto, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, T. Ishi-i, S. Mataka, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 2303-2317.
- 5) T. Ishi-i, Y. Taguri, S. Kato, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, S. Mataka, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 3341-3346.
- 6) T. Ishi-i, N. Nakamura, T. Mine, S. Imamura, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, *Chem. Lett.*, **2009**, *38*, 1042-1043.
- 7) (a) B.-K. An, S.-K. Kwon, S.-D. Jung, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 14410-14415. (b) B.-K. An, S.-K. Kwon, S. Y. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 1978-1982.
- 8) (a) N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 866. (b) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, *85*, 2457-2483. (c) J. Hassan, M. Sevignon, C. Gozz, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 1359-1469. (d) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, *41*, 4176-4211.
- 9) B.A. D'Sa, P. Kisanga, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 3961-3967.
- 10) B. A. Reinhardt, L. L. Brott, S. J. Clarson, A. G. Dillard, J. C. Bhatt, R. Kannan, L. Yuan, G. S. He, P. N. Prasad, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 1863-1874.





## 一般論文

## フェナンスロチアジアゾールを基盤とする青色蛍光色素の創製

石井 努, 末永 朱<sup>\*1</sup>, 池田 圭<sup>\*1</sup>, 雨森 翔悟<sup>\*2</sup>, 岩佐 精二<sup>\*3</sup>

## Phenanthrothiadiazole-based Blue Fluorescent Dye

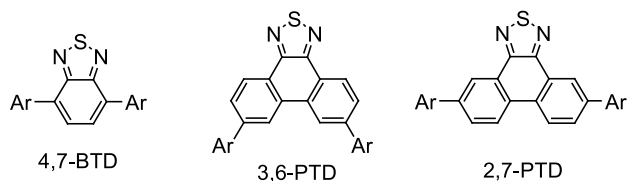
Tsutomu ISHI-I, Akari SUENAGA<sup>\*1</sup>, Kei IKEDA<sup>\*1</sup>, Shogo AMEMORI<sup>\*2</sup>, Seiji IWASA<sup>\*3</sup>

4,7-Bis(4-methylphenyl)phenanthrothiadiazole fluorescent dye was synthesized and its blue light-emitting nature was investigated on the basis of UV/vis absorption and fluorescence spectroscopy.

**Keywords:** phenanthrothiadiazole, blue emission, fluorescent dye

## 1. はじめに

可視光線は人間が色として検出できる電磁波であり、可視光線を発光として放出する物質は、表示・照明・ディスプレイ・センサー等の我々の日常生活の中で利用されている。これらの応用の更なる展開として、フルカラー発光の個々の発光成分である青色、緑色、赤色発光を示す高性能蛍光色素の出現が望まれる。<sup>1</sup> 例えば、短波長側の青色発光の発現には、自己再吸収を回避するために大きなストークスシフトが求められる。最も単純な戦略は、ドナー・アクセプター効果の利用であるが、同時に発光波長の長波長化の問題が生じる。<sup>2,3</sup>



さて当研究グループでは、カップリング反応を鍵とするベンゾチアジアゾール (BTD) 蛍光色素群の創成に従事してきた。その結果、合成した 4,7-二置換誘導体 (4,7-BTD) が高い発光特性に加え、チアジアゾール環に起因する高い耐久性・耐光性を有してい

ることを見出し、有機電界発光・自己発光型液晶セル・2光子蛍光造影等の発光材料へ展開してきた。<sup>4,5</sup> BTD は、溶液中に加え固体状態でも強い蛍光性を有し、さらに高い安定性を示す優れた蛍光色素である。しかし、BTD の高い電子親和性に起因するドナー・アクセプター効果により長波長化が促進され、短波長側の青色発光の発現に問題を有していた。<sup>4</sup> そこで、ドナー部とアクセプター部の距離を拡張し、ドナー・アクセプター効果を緩和することで青色発光が達成可能と考えた。本研究では BTD の  $\pi$  電子系を拡張したフェナンスロチアジアゾール (PTD) を分子設計した。PTD 環には、置換導入位置として、2, 3, 6, 7-位の4箇所があり、二置換体として 3,6-PTD と 2,7-PTD が挙げられる。これら二置換体の合成経路と青色発光特性についてまとめる。

## 2. 実験

**Phenanthrene-9,10-dioxime (14).** アルゴン置換した500 mLの三口フラスコに **1** (4.164 g, 20 mmol), BaCO<sub>3</sub> (5.92 g, 30 mmol), 塩酸ヒドロキシルアミン (4.86 g, 70 mmol), EtOH (300 mL) を加え15 時間加熱還流した。室温まで冷却し、反応溶液を減圧濃縮した。0.2 N 塩酸 (300 mL) を加えた後、減圧ろ過し、水 (500 mL) と EtOH (20 mL) で洗浄し、黄色固体の目的物 **14** を収率 95 % (4.517 g, 18.96 mmol, 95 %) で得た。Yellow solid; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3169 ( $\nu_{OH}$ ), 3053, 2924, 1662, 1598, 1549, 1447, 1342, 1022, 1006, 961, 947, 912, 755; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  7.37-7.43 (m, 2 H, ArH), 7.47-7.56 (m, 2 H, ArH) 7.75-7.81 (m, 2 H, ArH),

平成22年 8 月25日 受理

<sup>\*1</sup>本科学士<sup>\*2</sup>専攻科学士<sup>\*3</sup>豊橋技術科学大学物質工学系

Copyright 2010 久留米工業高等専門学校

8.04-8.11 (m, 2 H, ArH) 12.14-12.43 (m, 2 H, OH).

**9,10-Diaminophenanthrene (5).**<sup>6</sup> アルゴン雰囲気下, 1000 mL の三口フラスコに **14** (2.38 g, 10 mmol), エタノール (500 mL, 4A モレキュラーシーブで乾燥) を加え, 10% Pd/C (2.5 g, WAKO) を少しずつ注意しながら加えた。40℃ に加熱し, ヒドラジン1水和物のエタノール溶液 (ヒドラジン1水和物 20 mL, エタノール 100 mL) を加え, 40℃ で2時間加熱した (黒い懸濁液から, 緑がかった黒色の懸濁液へ変化)。室温に放冷した後, セライトろ過し Pd/C を除去した。エタノール (100 mL) でセライトを洗浄し, ろ液と洗浄液を併せてひだ状ろ紙でろ過した後, 約 20 mL になるまで減圧濃縮した。水 (100 mL) を加えて固体を析出させ, 減圧ろ過し, 水 (100 mL) と冷エタノール (70 mL) で洗浄し, 黄色固体を得た。ろ液と洗浄液から生じた固体を再度ろ取した。併せて黄色固体の目的物 **5** を収率 70 % (1.46 g, 7.0 mmol) で得た。Yellow solid; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 3.88 (br-s, 4H, NH<sub>2</sub>), 7.52 (dt, *J* = 1.5, 8.3 Hz, 2H, ArH), 7.62 (dt, *J* = 1.5, 8.3 Hz, 2H, ArH), 7.85 (dd, *J* = 1.5, 8.3 Hz, 2H, ArH), 8.68 (dd, *J* = 1.5, 8.3 Hz, 2H, ArH).

**Phenanthro[9,10-c]-1,2,5-thiadiazole (15).** アルゴン雰囲気下, 100 mL の二口フラスコに **5** (1.77 g, 8.5 mmol) と, ピリジン (2.06 mL, 25.5 mmol, 4A モレキュラーシーブで予備乾燥), クロロホルム (34 mL, 4A モレキュラーシーブで予備乾燥) を加え, 氷浴で冷却しながら塩化チオニル (1.7 mL, 26 mmol) のクロロホルム (8.5 mL) 溶液を20分かけて滴下した。滴下とともに抹茶色の懸濁液が赤～オレンジ色の懸濁液へ変化した。滴下終了後, 3時間加熱還流した。氷浴で冷却し, 1M NaHCO<sub>3</sub> aq. を加えて塩化チオニルを分解し, さらに濃塩酸で中和した。クロロホルム抽出 (300 mL), 水洗 (300 mL), 無水硫酸マグネシウムで乾燥した後, 減圧下で溶媒を留去した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (Wako C300, クロロホルム/ヘキサン = 3 : 2, (v / v)) に付し, 薄黄色固体の目的物 **15** を収率 80 % (1.61 g, 6.8 mmol) で得た。Pale yellow solid; mp 169-170℃; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3063, 3047, 1605, 1398, 1307, 1230, 958, 829; 756, 721, 567; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.70 (dt, *J* = 1.5, 7.8 Hz, 2 H, ArH), 7.75 (dt, *J* = 1.5, 7.8 Hz, 2 H, ArH), 8.53 (dd, *J* = 1.5, 7.8 Hz, 2 H, ArH), 8.73 (dd, *J* = 1.5, 7.8 Hz, 2 H, ArH).

**2,7-Dibromophenanthro[9,10-c]-1,2,5-thiadiazole(16).**

アルゴン雰囲気下, 20 mL 二口フラスコに **15** (472 mg, 2 mmol) 及び NBS (783 mg, 4.4 mmol) を入れ, 粉末状態で均一に攪拌した。氷浴で冷却しながら濃硫酸 (2mL) をピペットを用いて全体にいきわたるようにゆっくり滴下した (茶色の懸濁液へ変化)。常温で2時間攪拌した後, 氷浴で冷却しながら水をゆっくり加えた。析出した固体を減圧ろ過し, 水 (50 mL) とメタノール (30 mL) で洗浄し, 薄黄色固体 (粗収率 96 %, 759 mg) を得た。DMSO に懸濁させ, ホットプレート上 180℃ で加熱溶解し, 熱時ろ過後放冷して再結晶し, 薄黄色固体 (321 mg) を得た。再結晶をもう一度繰り返す, 薄黄色固体の目的物 **16** を収率 27 % (155 mg, 0.39 mmol,) で得た。<sup>1</sup>H NMR の結果より, 純度は90-80% であり, 粗状態のまま次の反応に使用した。Pale yellow solid: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.85 (dd, *J* = 2.0, 8.8 Hz, 2 H, ArH), 8.33 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H, ArH), 8.87 (d, *J* = 2.0 Hz, 2 H, ArH).

**3,6-Bis(4-methylphenyl)phenanthro[9,10-c]-1,2,5-thiadiazole(17).** アルゴン置換した二口フラスコに **16** (180 mg, 0.457 mmol) と tetrakis(triphenylphosphine) palladium (0) (53 mg, 0.0457 mmol), ベンゼン (9.14 mL, Ar バブリング 30 min) を加えて, 15分攪拌した。4-Methylphenylboronic acid (137 mg, 1.01 mmol) と 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aq. (4.57 mL, Ar バブリング 30 min), EtOH (2.29 mL, Ar バブリング 30 min) を加え, 80℃ で 17 時間加熱した。室温まで冷却し, 反応物に水 (10 mL) を加え, 塩化メチレン (20mL x 2) で抽出した。有機相を飽和食塩水 (10 mL) と水 (20 mL x 2) で洗浄し, 無水硫酸マグネシウムで乾燥した後, 減圧下で溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (Wako C300, クロロホルム/ヘキサン = 1:1, (v / v)) に付した。目的物を含むフラクションを取り出し, 減圧下で溶媒を留去し白色固体 (14 mg) を得た。GPC (ポリスチレン, クロロホルム) と再結晶 (クロロホルム/ヘキサン) で精製し, 白色固体の目的物 **17** を収率 8% (15 mg, 0.037 mmol) で得た。White solid; mp 252-253 °C ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3090, 3053, 3027, 2955, 2918, 2854, 1615, 1501, 1455, 1370, 1327, 805; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 2.45 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 7.35 (d, *J* = 7.8 Hz, 4 H, ArH), 7.75 (d, *J* = 7.8 Hz, 4 H, ArH), 8.01 (dd, *J* = 2.0, 8.8 Hz, 2 H, ArH), 8.60 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H, ArH), 8.98 (d, *J* = 2.0 Hz, 2 H, ArH); FAB-MS (positive, NBA) *m/z* 417 [(M+1)<sup>+</sup>].

### 3. 結果及び考察

市販のフェナンスレンジオンを出発原料として、下記の4経路によるフェナンスロチアジアゾール誘導体の合成を計画した。

経路 A：光ブロモ化→チアジアゾール環形成→カップリング反応: Scheme 1

経路 B：光ブロモ化→カップリング→チアジアゾール環形成反応: Scheme 2

経路 C：ブロモ化→カップリング→チアジアゾール環形成反応: Scheme 3

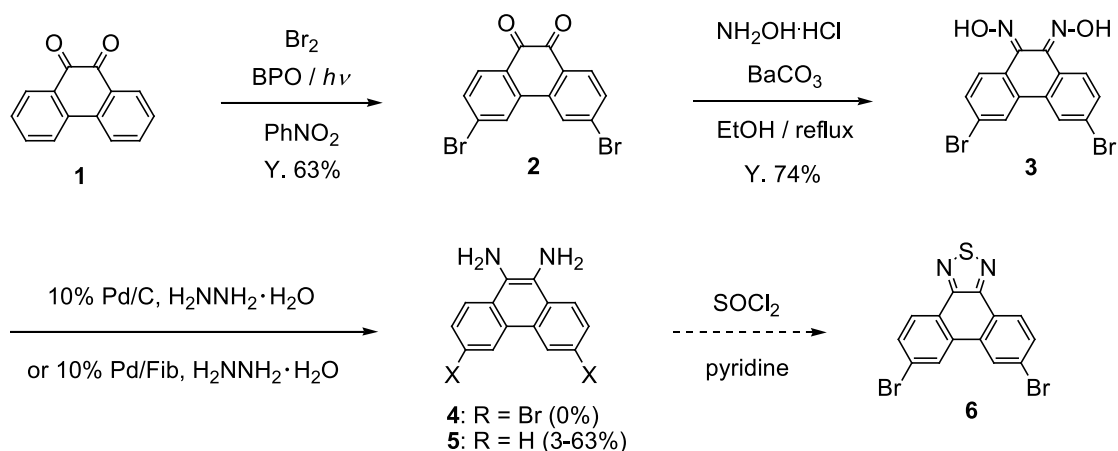
経路 D：チアジアゾール環形成→ブロモ化→カップリング反応: Scheme 4

経路 A では、光ブロモ化反応<sup>7</sup> を鍵とする 3,6-二置換体の合成を試みた。しかし、3段目のオキシムの還元反応において、芳香環上のブロモ基の還元も

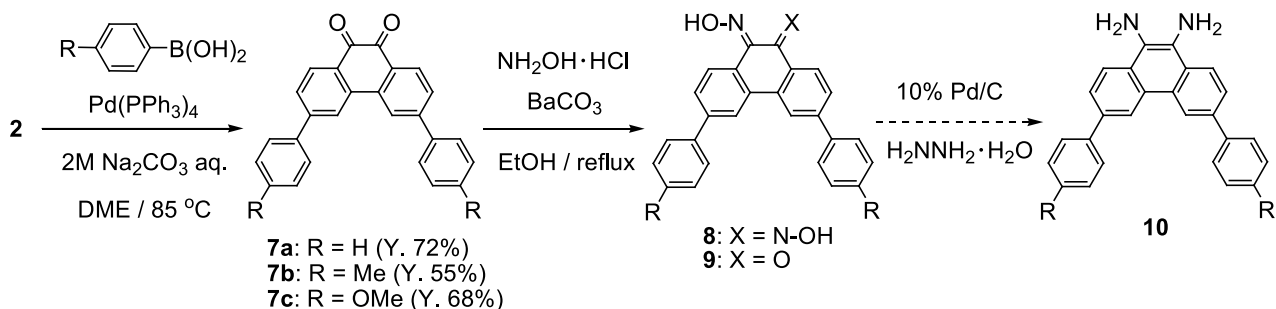
進行し、**5** を与えた。還元触媒として Pd/C<sup>8</sup> よりも温和な試薬である Pd/Fib<sup>9</sup> を用いて試みたが、目的物であるジブロモ体 **4** を得ることは出来なかった (Scheme 1)。

経路 B では、カップリング反応により2個の芳香族置換基を導入後、チアジアゾール環形成を試みた (Scheme 2)。しかし、2段目のオキシム化<sup>10</sup> において、目的のビスオキシム体 **8** は得られず、モノオキシム体 **9** の生成を確認したのみであった。

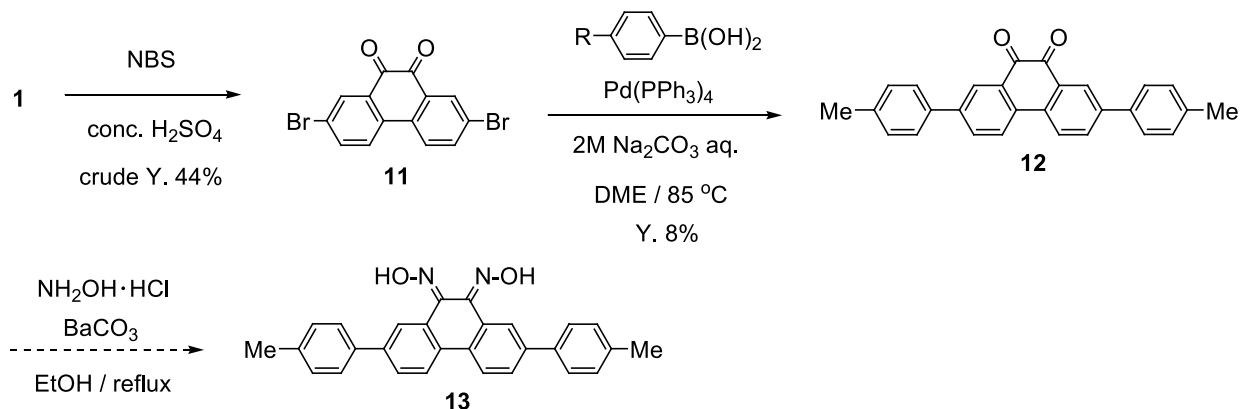
経路 C では、ブロモ化反応<sup>11</sup> を鍵とする 2,7-二置換体の合成を試みた (Scheme 3)。NBS を用いたブロモ化反応で得られた既知化合物 **11**<sup>11</sup> のカップリング反応において、目的の二置換体 **12** を得ることに成功した。しかし、8% の低収率に問題が生じ、本経路を断念した。



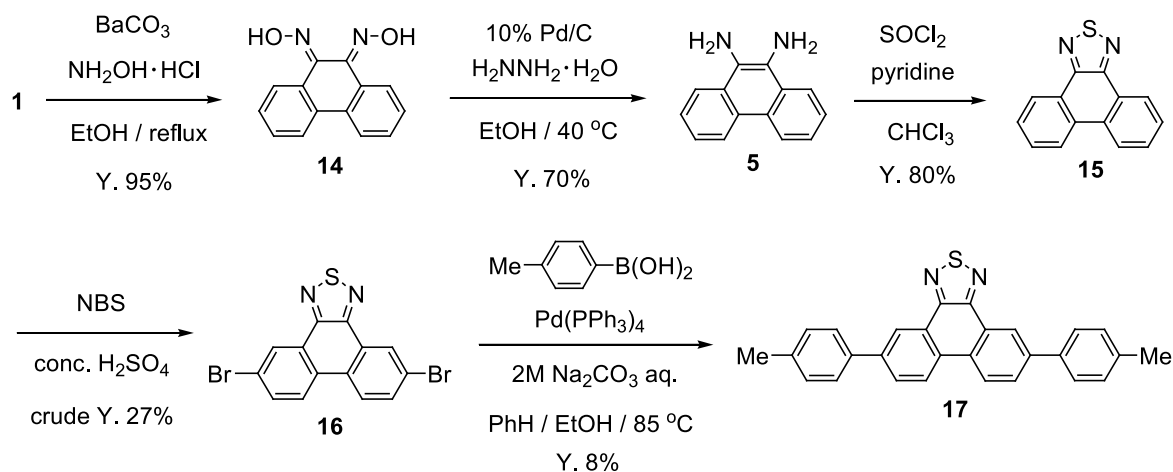
Scheme 1



Scheme 2



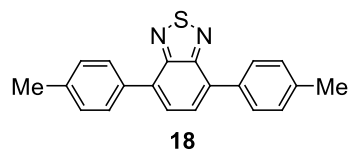
Scheme 3



Scheme 4

最後に、上記の「経路 C (Scheme 3)」の結果を踏まえて、チアジアゾール環形成後にブロモ化とカップリング反応を行う「経路 D」を計画した (Scheme 4)。フェナンスレンキノン **1** のオキシム化,<sup>10</sup> Pd/C 還元,<sup>8</sup> チアジアゾール環形成反応<sup>12</sup> を経て、NBS ブロモ化反応<sup>11</sup> により対応するジブロ体 **16** を合成した。最後に、4-Methylphenylboronic acid とのカップリング反応により、低収率であるが目的物である PTD 誘導体 **17** を得ることに成功した。

合成した PTD 誘導体 **17** は、塩化メチレン及びシクロヘキサン中で 300-350 nm 付近に吸収帯を与えた (Fig. 1a and Table 1)。母体の無置換 PTD **15** と比べて、大きなモル吸光係数を示し、2,7-位への置換基導入の効果が発現している。



塩化メチレン及びシクロヘキサン中での蛍光スペクトルにおいて、PTD **17** は 418-463 nm に目的とする青色発光を与えた (Figs. 1b and 2b, and Table 1)。無置換体 **15** が短波長側に微弱な発光を示したのに対し、二置換体 **17** は長波長側に良好な発光を与えた (Fig. 1b)。上記の吸収スペクトルと同様に、置換効果の重要性を示している。更に、対応する BTD 誘導体 **18** の緑色発光 (489-519 nm) と比較して、BTD **17** は短波長シフトを示した (Figs. 1b and 3a)。これは、分子設計でのフェナンスロチアジアゾール環形成に基づく  $\pi$  電子系拡張効果が発現した結果である。



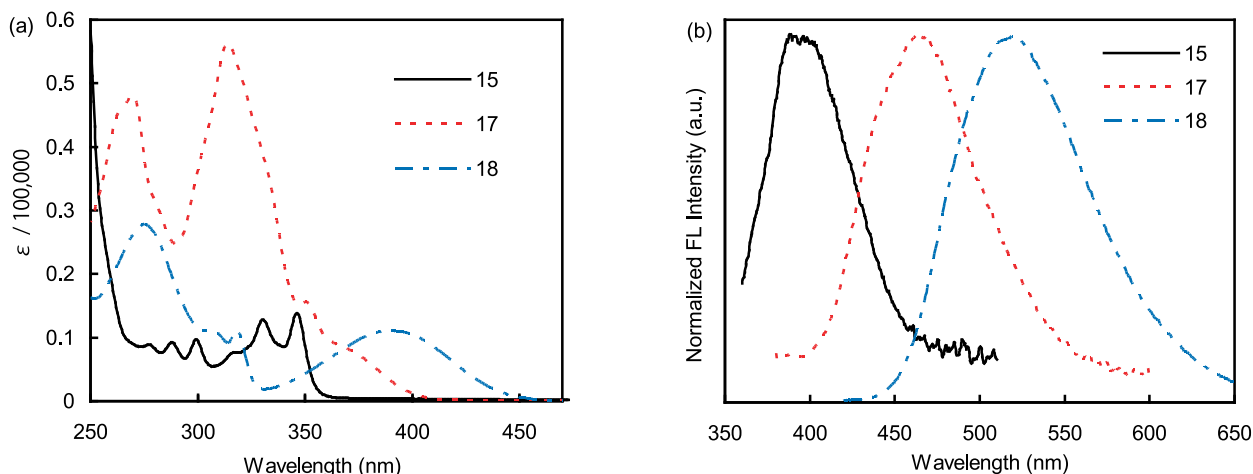


Fig. 1. (a) UV/Vis and (b) fluorescence spectra of **15**, **17**, and **18** in dichloromethane.

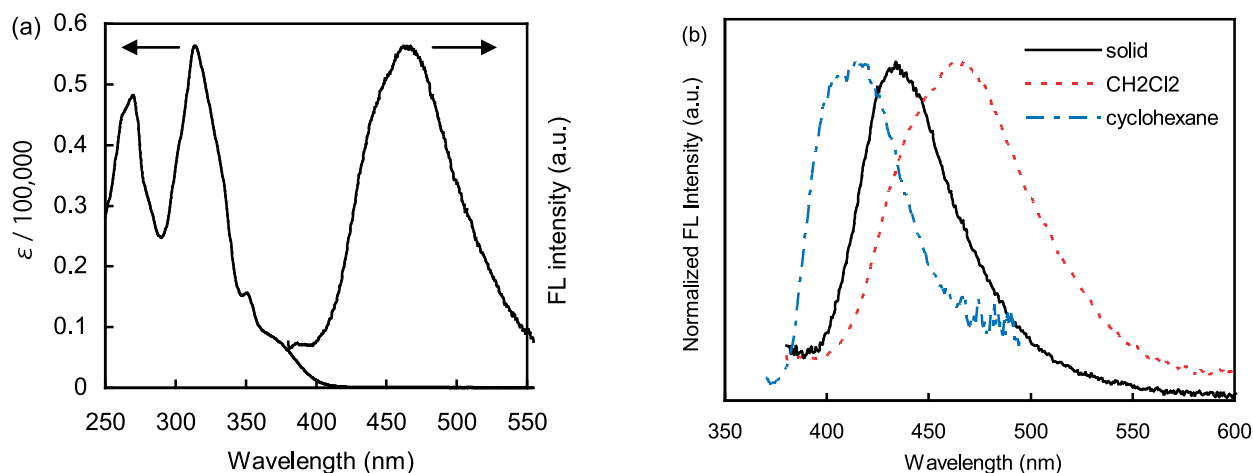


Fig. 2. (a) UV/Vis and fluorescence spectra of **17** in dichloromethane. (b) Fluorescence spectra of **17** in dichloromethane, cyclohexane, and solid.

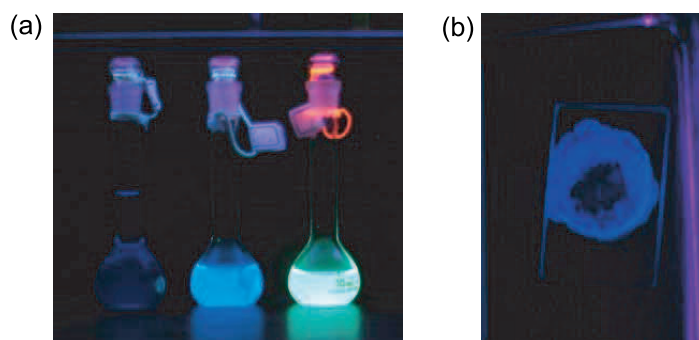


Fig. 3. (a) Fluorescence images of **15**, **17**, and **18** (from left to right) in dichloromethane. (b) Fluorescence image of **17** in solid.

BTD **17** のストークスシフトは 107-151 nm と比較的大きく、吸収と蛍光スペクトルの重なりが少ない (Fig. 2a and Table 1)。この結果は固体状態での青色

発光の発現に反映されている (Fig. 2b and Table 1)。BTD **17** は固体状態で 433 nm に発光を与え、目視でも青色発光が確認できた (Fig. 3b)。

蛍光量子収率を、相対法及び絶対法で測定した (Table 1)。BTD **17** の値は、溶液中で約 0.2、固体状態で 0.1 を示した。以上の結果より、フェナンスロチアジアゾールを用いることでベンゾチアジアゾール由来の蛍光特性を維持したまま、短波長側の青色発光の発現に成功した。

#### 4. 結 言

フェナンスロチアジアゾールを基盤とした青色蛍光色素の合成経路の確立に成功した。本結果より、青色発光の発現において、ドナー・アクセプター間距離の拡張を鍵とする戦略を提供できた。今後、更なる戦略により量子収率を改善することで、高効率青色発光システムの開発が期待される。

#### 謝 辞

本研究の1部は、豊橋技術科学大学・高専連携教育研究プロジェクトの助成を得て実施したものであ

り、ここに記して感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) フルカラー蛍光色素群の例: E. Kim, M. Koh, J. Ryu, S. B. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 12206-12207; K. Umezawa, A. Matsui, Y. Nakamura, D. Citterio, K. Suzuki. *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 1096-1106; H.-C. Yeh, W.-C. Wu, C.-T. Chen, *Chem. Commun.*, **2003**, 404-405; M.-S. Schiedel, C. A. Briehn, P. Bäuerle, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4677-4680; A. Mori, A. Sekiguchi, K. Matsui, T. Shimada, M. Horie, K. Osakada, M. Kawamoto, T. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1700-1701; J. C. Loren, J. S. Siegel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 754-757; C.-T. Chen, C.-L. Chiang, Y.-C. Lin, L.-H. Chan, C.-H. Huang, Z.-W. Tsai, C.-T. Chen, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 1261-1264; G. R. Rosania, J. W. Lee, L. Ding, H.-S. Yoon, Y.-T. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1130-1131; H. S. Joshi, R. Jamshidi, Y. Tor, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2721-2725; C.-L. Li, S.-

**Table 1** Spectral data of **15**, **17** and **18**

| Comp.     | solvent         | $\lambda_{\max}$ (nm) <sup>a</sup> | $\varepsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ) | $\lambda_{\text{ex}}$ (nm) | $\lambda_{\text{em}}$ (nm) <sup>b</sup> | $\Phi_{\text{FL}}$ | $\Delta\lambda$ (nm) |
|-----------|-----------------|------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------|--------------------|----------------------|
| <b>15</b> | dichloromethane | 346                                | 13800                                             | 346                        | 399                                     | 0.03 <sup>c</sup>  | 53                   |
|           |                 | 331                                | 12817                                             |                            |                                         |                    |                      |
|           | cyclohexane     | 345                                | 10075                                             | 330                        | 348                                     | 0.03 <sup>c</sup>  | 3                    |
|           |                 | 329                                | 8100                                              |                            |                                         |                    |                      |
| <b>17</b> | dichloromethane | 370                                | 8270                                              | 350                        | 465                                     | 0.18 <sup>c</sup>  | 151                  |
|           |                 | 351                                | 15602                                             |                            |                                         |                    |                      |
|           |                 | 314                                | 56337                                             |                            |                                         |                    |                      |
|           | cyclohexane     | 375                                | 5943                                              | 350                        | 418                                     | 0.22 <sup>c</sup>  | 107                  |
|           |                 | 349                                | 13407                                             |                            |                                         |                    |                      |
|           |                 | 311                                | 53175                                             |                            |                                         |                    |                      |
|           | solid           |                                    |                                                   | 350                        | 433                                     | 0.10 <sup>c</sup>  |                      |
| <b>18</b> | dichloromethane | 391                                | 11055                                             | 390                        | 519                                     | 0.68 <sup>c</sup>  | 128                  |
|           |                 | 318                                | 11137                                             |                            |                                         |                    |                      |
|           | cyclohexane     | 391                                | 9741                                              | 390                        | 489                                     | 0.71 <sup>d</sup>  | 98                   |
|           |                 | 318                                | 9064                                              |                            |                                         |                    |                      |

<sup>a</sup> 0.01 mM, <sup>b</sup> 0.001 mM, <sup>c</sup> 基準物質: 硫酸キニーネ ( $\Phi_{\text{FL}}$  0.55,  $\lambda_{\text{ex}}$  350 nm, in 0.5N sulfuric acid), <sup>d</sup> 基準物質: フルオレセイン ( $\Phi_{\text{FL}}$  0.97,  $\lambda_{\text{ex}}$  455 nm, in ethanol), <sup>e</sup> 絶対蛍光量子収率.

- J. Shieh, S.-C. Lin, R.-S. Liu, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 1131-1134.
- 2) 青色蛍光色素の最近の例: Q. Pei, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 7416; X.-M. Liu, C. He, J. Huang, J. Xu, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 434; J. C. Ribierre, G. Tsiminis, S. Richardson, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, H. S. Barcena, P. L. Burn, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 91, 081108; J. N. Moorthy, P. Natarajan, P. Venkatakrishnan, D.-F. Huang, T. J. Chow, *Org. Lett.*, **2007**, 9, 5215; J. C. Ribierre, A. Ruseckas, I. D. W. Samuel, H. S. Barcena, P. L. Burn, *J. Chem. Phys.*, **2008**, 128, 204703; M. Shimizu, K. Mochida, T. Hiyama, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 9760-9764.
- 3) 小さなストークスシフトを示す青色蛍光色素の例: A. Iida, S. Yamaguchi, *Chem. Commun.*, **2009**, 3002-3004.
- 4) X. Zhang, H. Gorohmaru, M. Kadowaki, T. Kobayashi, T. Ishi-i, T. Thiemann, S. Mataka, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 1901-1904; X. Zhang, R. Yamaguchi, K. Moriyama, M. Kadowaki, T. Kobayashi, T. Ishi-i, T. Thiemann, S. Mataka, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 736-740.
- 5) S. Kato, T. Matsumoto, T. Ishi-i, T. Thiemann, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, Y. Yamashita, S. Mataka, *Chem. Commun.*, **2004**, 2342-2343; S. Kato, T. Matsumoto, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, T. Ishi-i, S. Mataka, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 2303-2317; T. Ishi-i, Y. Taguri, S. Kato, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, S. Mataka, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 3341-3346; T. Ishi-i, N. Nakamura, N. Esaki, S. Amemori, *Chem. Lett.*, **2008**, 37, 1166-1167; T. Ishi-i, N. Nakamura, T. Mine, S. Imamura, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, *Chem. Lett.*, **2009**, 38, 1042-1043.
- 6) V. Bertini, A. D. Munno, A. Marraccini, *J. Org. Chem.*, **1972**, 37, 2587-2589.
- 7) 光ブロモ化反応: M. V. Bhatt, *Tetrahedron*, **1964**, 20, 803-821
- 8) Pd/C による還元反応の例: S. Bodige, F. M. MacDonnell, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 8159-8160.
- 9) Pd/Fib による還元反応の例: 佐治木弘尚, 和光純薬時報, **2006**, 74, No.2, 1-4; T. Ikawa, H. Sajiki, K. Hirota, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 2217-2231.
- 10) ジケントのオキシム化反応の例: V. Bertini, A. D. Munno, A. Marraccini, *J. Org. Chem.*, **1972**, 37, 2587-2589.
- 11) フェナンスレンキノンの NBS ブロモ化反応: M. Hanif, P. Lu, M. Li, Y. Zheng, Z. Xie, Y. Ma, D. Li, J. Li, *Polym. Int.*, **2007**, 56, 1507-1513.
- 12) チアジアゾール環形成反応の例: F. da S. Miranda, A. M. Signori, J. Vicente, B. de Souza, J. P. Priebe, B. Szpoganicz, N. S. Goncalves, A. Neves, *Tetrahedron*, **2008**, 64, 5410-5415.



## 一般論文

中世戦国期権力論への一視点  
— 加賀と富樫介・物語から史実へ —

松尾 一

## Reexamination of the Image of Sengoku-Authority as Kaga-Togashi-Family

Hajime MATSUO

## 1 小論の視点と課題

はじめに戦国期権力に対する私の考え方と小論の視点課題の設定を行って、そのあとで加賀富樫介、物語が歴史的事実を作り上げるという個別的な問題に論及をすすめていきたい。

中世戦国期権力という用語がどのような意味で使用されたのか、これはある意図をもって矢田俊文が使用しだした語である。<sup>1</sup> 矢田は、自身の解説で戦国期、中世戦国期という歴史用語の使用が15世紀後半から16世紀にかけての列島日本史理解に重要な意義を持つ理由を述べている。

矢田は、1979年の「戦国期権力の一視点」のなかで、従来の戦国大名研究を批判的に総括した。<sup>2</sup> その後1997年に「中世戦国期権力論」では、1980年以降の戦国期権力論の方法と成果を改めて検討する。矢田によれば、1980年代以前の戦国期権力論の到達点の最大のメリットは、戦国期を中世社会であるという議論に至ったこととする。そして、中世社会のなかでの位置づけを、①中世領主制の衰退期であること、②人民闘争の発展期であること、③戦国大名は守護公権力であり、その要因は在地未掌握であること、という議論で中世の一画期としての戦国期社会像が提示されたという。<sup>3</sup>

矢田は、これらの戦国期権力論の限界として、戦国期権力を人民闘争の発展として把握するあまりに、権力そのものとして捉える視点が弱いことを指摘した。矢田によれば、1970年代の戦国期権力論の限界を大掴みに把握した上で、支配者要件としての武家＝戦国期の領主制を分析課題として提示した。

そして、戦国期権力論は、武家のまとまりを室町幕府－守護体制の変容の在り方として位置付ける必要があると主張した。矢田は、幕府－守護体制が戦国期権力の「実存」であり、戦国期権力は①幕府の権限縮小と地域支配権の放棄、②幕府の地方支配権限の放棄と守護公権の拡大、③幕府の地方支配の放棄により一国公権の維持のされ方は地域のより大きく異なり多種・多様な戦国期権力が生じてくる。

私は、矢田の1979年の極めて大胆な戦国期理解を示す仮説・議論に触れて、戦国期真宗史・一向一揆論の領域からこの問題提起をどのように考えるのかを問うてみた。1980年から1988年にかけて作業であり、1992年に主要な論考は『戦国期真宗の歴史像』として上梓した。<sup>4</sup> また、2011年には『戦国期真宗と一向一揆』を刊行予定である。<sup>5</sup>

**A** 加賀における戦国権力の形成は、1474（文明6）年、1475（文明7年）、1488（長享2）年の一向一揆である。加賀一向一揆は、「郡」という本願寺門徒を有力構成員とした一向宗と連続した在地領主連合である。「郡」には本願寺蓮如に属す坊主分も存在した。<sup>6</sup>

**B** 「郡」を主体として形成した加賀一向一揆は、守護富樫を殺害し一国公権を目指そうとするが、本願寺蓮如の支持が得られなかった。一揆権力は、一国公権は富樫に、地域支配権は「郡」一揆が掌握するいわゆる「百姓の持ちたる国」が成立した。<sup>7</sup>

**C** 本願寺は、1485年の山科坊舎の完成により中世寺院社会の一員と認知されるようになる。寺院領主として自立する要因となったのは、加賀一揆をはじめとして各地の一向一揆が、戦国期宗教領主本願



寺権力を構成する組織として組み込んだことによる。例えば、加賀一揆は本願寺教団の組織であり、同時の武力は一揆組織でもあった。<sup>8</sup>

D 宗教領主である本願寺は、加賀は自身を構成する宗教組織の一部として組織し、加賀支配については対権門（領主間）交渉を行ったので、他の戦国期権力は加賀の守護は本願寺であるとみなしていた。（みなし守護）<sup>9</sup>

私は、矢田の中世戦国期権力論を受けて以上のような本願寺・一向一揆論を展開したわけであるが、これらの議論のなかで次のような課題を意識し、これからの集中的な分析が必要であると考えている。この課題のうち、論議に準備をすすめている3点についての見通しを次に記す。

E 宗教領主である本願寺は、あくまで寺院社会での僧位・僧官・称号の獲得による領主権力としての成長を目指していたため、幕府—守護体制の中での公権（守護）継承は不必要であった。本願寺・一向一揆が目指したのは、あくまで中世社会で寺院が、公権力として形骸化したとはいえ列島日本の王権である天皇から、独立した寺院と僧団として認可される必要があった。そのためには本願寺は、宗主（本願寺住持）は僧位僧官の上では「法眼・僧正」、寺院制度上では「門跡」、宗祖への称号では「大師」を手に入れなければならなかった。そして「大師」号のみは明治維新まで見送られ、封建社会において本願寺は、寺院社会・日本仏教の宗派では常に一等地低い格式と見做された。

F 本願寺・一向一揆による守護公権の継承というよりは、一揆による実効支配が実存となったことにより、加賀守護と見做されたり、守護の機能を果たすことにより、地方支配の実質を放棄した幕府の機能に接近することになった。幕府あるいは朝廷・公家、寺社勢力の要求により加賀や一向一揆が優勢な地域への公権力としての介入を求められることとなった本願寺は、本願寺の側から幕府への一定の距離を詰めたり、守護といった公権を求めることはなかった。

G 戦国期加賀における公権力として同時代人は

本願寺を地域支配を実効し守護機能の実行者と把握している。ところが、同時に形式的に「守護職」を継承し加賀守護をなすべきは富樫であるという認識を持っていた。実際に、加賀守護は富樫であった。戦国期守護富樫が、本願寺・一向一揆という宗教領主権力に従属し、加賀一揆が幕府—守護体制が放棄した地域における公権力であることを公的に認知する機能を果たしていた。富樫の戦国期守護としてのあり様は、加賀一揆に守護として推戴されることにより安定化したものと考えるべきである。

小論が主題とする富樫の戦国期守護大名としての特色については、私のこれまでの論議から、長享一揆により地域の公権力としての機能を喪失した富樫を、加賀の地域支配を実行している「郡」を公権力として公認する機関として存続させる必要があり、前守護職であった富樫泰高の重任という方法が取られた。その背景には本願寺蓮如の加賀への守護公権継承拒絶の姿勢が、加賀一揆を守護富樫の存続という形で幕府—守護体制に再編し、一向一揆は宗教領主本願寺の現地組織（代官）として実効支配を行ったものと考えた。

富樫は言い方を変えれば、もっとも地域権力として微弱な戦国期守護ということができ、しかしながら守護であるという点では、甲斐の武田や薩摩の島津と変わるところはなかった。そして小論が注目するのは、戦国期の列島社会でもっとも微弱な守護大名である富樫が、領主として活動を行わなかったといえそうではない。<sup>10</sup> 戦国期の領主権力としての活動の痕跡が残るが、ここでは、富樫の加賀守護としての戦国期社会、特に幕府—守護体制の中で、特に本願寺・一向一揆に地域支配権を掌握された中で自身の存在を示す手立てをどのようになそうとしたかに注目する。つまり、富樫は「富樫」という存在をどのように考え、戦国期社会で富樫としてどのように振る舞ったのかが論議される必要がある。

戦国期守護としての富樫を考える際に興味深いのは、関連史料を読み進めるうちに判明したことは、富樫が自らの中世武家領主としての淵源、守護職として相応の家筋であるということを主張に特色があるように思えた。戦国期の富樫は、室町幕府や鎌倉幕府に対する「武功」や、守護となるための「軍忠」を主張することは少なかった。したがって武門の名家であるというような主張をした形跡がないことで

ある。富樫が加賀の武門の名家であり、武士を統合し合戦の際は指揮を取る守護であることが相応しい家筋であるという認識は、「富樫介」、つまり「介」という律令体制における国司制度における次官、あるいは次位を示す「次郎」を意識し代々名乗ってきたことに淵源があるように思える。

「自らは富樫介・富樫次郎というものである」という家筋への認識が、長享一揆以降に敗残の将として本願寺・一向一揆に従属しながら加賀守護の地位を保持した富樫の武家としての自立・自律の根拠となっていたようである。その意味で富樫を中世社会のなかにある戦国期守護大名の一類型として把握する必要が生じてくることになる。

これが、私が考えてきた本願寺・一向一揆体制を中世戦国期権力として位置付けた論議の主軸である。このうち、富樫は戦国期守護大名の一類型で、加賀一揆が一国を支配する公権力として幕府一守護体制のなかに編入され参加する際に、一国公権の大枠である守護権を形式的に構成する役割を果たした。そして、富樫自身も「郡」一揆が支配する加賀における領主のひとつとして存在し、そのために命脈も統一政権による一揆の解体により終了した。

ここでは、戦国期守護としての富樫の特色を、加賀において在地支配について直接にやり取りを行う史料ではないが、富樫が中世戦国期史料のなかでどのような個性を持つ存在として描かれたのかを分析する。そのうえで、「富樫介・富樫次郎」を名乗る、そのことが加賀の戦国期領主・守護としての特色へ影響したのかを論議していくこととなる。

## 2 戦国期守護への淵源

拙い私見によれば、加賀富樫が守護して安泰となるのは、つまり、家督や幕府内での権力抗争に左右され、富樫の一族が内訌を繰り返さなくなるのは戦国期に入ってからである。

富樫が「富樫介」を名乗るのは、『尊卑分脈』（時長系）によれば家国の代であるが詳しいことはわからない。<sup>11</sup> 富樫の列島社会での活躍を最初に伝えるのは源平争乱（治承・寿永の内乱）であり、家国からは四代下る。1183（寿永2）年4月、木曾義仲追討のために北陸道へ派遣された平惟盛を越前で迎え討ち燧城に富樫入道仏誓（家経）が宗家である林光明らとともに籠城したことが『平家物語（寛一本）』

巻七「火打合戦」に出てくる。この後、承久の乱（1221年）に林家綱は京方（後鳥羽上皇）につき鎌倉方の長野家景を京都で誅殺したが、乱後に鎌倉で息男の家朝とともに斬殺され、以後、富樫は加賀の武士団の筆頭格になったが守護に補任されるまでにはいなかった。

富樫が加賀国守護職として一国公権を掌握するのは、南北朝前期の高家の代であるという。『太平記』巻二十、1338（建武5・暦応元）年に、越後の南朝勢力が加賀を「打通」し越前に在陣する新田義貞支援に向かう際に富樫高家が、能美郡篠原で合戦し活躍したことを伝える。『太平記』は、加賀守護として加賀の北朝勢力を指揮する高家を描いた。

ここに描かれる富樫は一国の武士への軍勢の徴発と指揮は守護公権の一つであることに通じている。加えて、守護の許しをえずに加賀を強行軍（打通）しようとする越後の南朝勢は守護の持つ過所（通行）権への侵害を意味する。そして、この時期すでに『義経記』などの語り物により加越国境を守護する「富樫介」が描かれているので、北国街道を越前へと打通しようとする南朝勢を迎撃することが、富樫という武家の本質として描かれたといえよう。また、『太平記』巻二一では、高家の越前出兵を伝え、この記述も加賀一国の武士を富樫が統率しうる存在であり、北朝方の加賀守護として描いているといえよう。

また、富樫介氏春は、1352（観応3年・文和元年）11月には2代室町将軍足利義詮より、江沼郡山代荘二分方の地頭職へ補され、富樫の勢力が南加賀まで及んでいることがわかり、加賀随一の武家として宗家の林の退転後に成長したといえよう。

ただし、富樫が室町幕府が地方支配を放棄したと考えられる応仁・文明の乱（1467年）以前において、すなわち幕府の地域支配の実存として守護の補任・解任を繰り返した時期において富樫は、決して加賀が富樫の領国化に対して守護公権を与え幕府一守護体制を維持する、つまり、加賀守護職を富樫の「家職」のように認知していたわけではない。というのは、1360年頃、守護富樫氏春の没後に、佐々木道誉は子息の昌家が幼少であることを理由に、富樫一族ではなく娘婿である斯波氏頼を加賀守護に充てようと画策したことが『太平記』巻三六にでてくる。実際に1364（正平19・貞治3）年の足利義詮の「御判御教書」には「富樫竹童（丸）殿」という宛所になっているが、竹童丸（昌家）の成人後には守護が

継承されているので、加賀随一の武門であり、富樫は加賀において第一に守護に補されるべき家筋ともみなされていたことがわかる。

ところが、南北朝期・室町期を通じて富樫の加賀守護としての立場は安泰とは言い難い現実があった。富樫昌家は1387（至徳4・元中4）年に在京中に死去する。昌家の死後、守護職は、男子がいない事情から弟の満家や富樫の分流（久安富樫）ではなく、斯波義種が補され、1408（応永10）年義種の没後は子息の満種が継承した。しかし、斯波満種は、1414（応永21）年に室町將軍足利義持の勘気を蒙り6月9日に高野山へ遁世し加賀守護を解かれた。そして、斯波満種が高野山へ遁世する前日に、追放される前日に、富樫宗家である昌家の甥で満家息男の満春を北加賀（石川・河北二郡）の半国守護、分流の久安富樫の満成を南加賀（江沼・能美二郡）の半国守護に補任した。この守護職補任により、加賀守護に富樫は返り咲くが、宗家と分家による権力の2重構造が生じ、宗家の満春が富樫介、満成は兵部大輔の假名を名乗った。

この後、富樫宗家の北加賀半国守護と富樫介は教家が継ぐが、1441（嘉吉元）年6月18日に將軍足利義教の勘気を蒙り蓄電し失脚した。富樫の家督と守護職は弟の泰高が継承することとされたが、翌日に赤松満祐・教康親子による將軍義教暗殺（嘉吉の乱）されてしまうことによる影響を加賀も受ける。嘉吉の内訌という富樫の分裂による加賀国での内戦の勃発である。

足利義教に失脚させられた富樫教家の加賀への復帰の工作であり、教家との親交があった畠山持国が管領職に就き、守護職は教家の嫡男である亀寿丸（成春）に還付されることを幕府が命じた。この後、6年間にわたり、富樫は泰高派と教家＝成春派の内訌が続き、1447（文安4）年に細川勝元が双方を半国守護に安堵することで落着した。泰高は南加賀（江沼・能美）の半国守護、成春を北加賀（石川・河北）の半国守護となすという裁定であった。

ではこの裁定により富樫の内訌は治まったのかというそうではない。1458（長祿2）年に成春は室町幕府から勘気を蒙ったので、北加賀の半国守護には赤松政則が任じられ、成春は加賀より追放された。成春の子息である富樫政親・幸千代は守護への復帰運動をしなければならなくなる。そして、南守護の半国守護であった富樫泰高は、1464（寛正5）年に

泰高が足利義政に隠居を申し出て許可されるが、跡職をめぐる政親と幸千代の両派が、応仁元（1467）年5月に始まる応仁・文明の乱に加賀版の形となり、政親派は東軍、幸千代は西郡にわかれ加賀を戦場化した。このことが、文明・長享一向一揆の主要因となっていくわけである。

応仁・文明の乱中は富樫政親は石川郡の高尾城・幸千代は能美郡蓮台寺城を居城とし、東西両軍にわかれ戦闘を繰り返した。<sup>12</sup> この戦闘は1474年に一向一揆の支援を受けた政親方が幸千代の蓮台寺城を攻撃し、情勢が不利と見た幸千代は逃亡し決着がついた。以後、富樫政親の抗争の相手は、1488年6月に高尾城が一揆に攻撃され落城・自害するまで、一向一揆の構成主体である「郡」一揆へと変化する。

以上において検討した如く富樫は、加賀随一の武門として南北朝前期に加賀守護を獲得し、中世列島社会から加賀の守護は富樫という認識をえながら内訌を繰り返した。そして、富樫の内訌は加賀一向一揆による一国レベルでの一揆組織による地域支配の実現という事態には、幕府一守護体制と加賀一揆との距離を保つ形式的な一国公権として戦国期社会に迎えられることとなる。

15世紀末から加賀は、江沼・能美・石川・河北の各「郡」・「郡中」一揆による「国持（百姓の持ちたる）」化し地域支配を実現していた。一揆による一国レベルでの地域支配という事態であり、加賀一揆の室町幕府一守護体制という中世戦国期における国制上での公権力としての形式・国法での役割・立場が要求されることとなる。加賀一揆は、蓮如と本願寺の国主化し宗教領主による一国公権を望んだが蓮如により拒否された。<sup>13</sup> 結果として、加賀一揆は前守護である富樫泰高の重任により、一国公権は形式的には戦国期守護である富樫に置き幕府一守護体制の距離を取ろうとしたものと考えられる。

戦国期守護としての富樫は、加賀一揆による「国持」が継続する限りにおいて、加賀の一国公権を代表する機関として不可欠となったといえよう。したがって、1488年長享一向一揆の結果は、富樫を中心にみれば中世的守護権力から中世戦国期守護権力へと移行させたことになる。

### 3 戦国守護富樫の自己認識 —物語より史実へ—

加賀長享一揆により加賀守護に帰り咲いた富樫泰



高は、後にその地位を息男の植泰に譲った。戦国期守護として加賀一揆の一国公権を構成する権力体となったわけであるが、加賀四郡の在地支配は、一揆の公主体である「郡」あるいは「郡中」に掌握された状態であった。郡一揆により在地支配の掌握という事態は、すでに長享一揆以前にかなり進行していたようである。

例えば、1487（長享元）年11月の相国寺鹿苑院所領である江沼郡粟津保の百姓の「訴状」によると、この年、守護富樫政親は足利義尚の六角追討に参陣し近江鉤陣所へ出兵した。この近江出兵に当たり、守護の夫役として兵糧米と人夫役が課せられたという。そして、百姓の訴えによれば、臨時役を負担しなければ守護からの処分を受け、従来の年貢・公事を欠怠すれば郡中（一揆）から制裁をうけることになるので、とりあえず、郡中に対して年貢・公事分の「減免」を在京領主である鹿苑院より郡中に申しつけて欲しいという内容である。長享一揆以前より、守護と郡中による地域支配の2重構造が出現していたことが判明する。

この粟津保の百姓の訴えとほぼ同時期に加賀では、近江に出陣し在国しない富樫政親を追放し、四郡一揆による国持化を図った長享一揆が発生する。政親が急遽帰国し高尾城に籠城し、幕府の命により近隣の守護からの援護を受け武力により四郡一揆を征討しようとしたため翌年の5月の高尾城攻撃と陥落と自害となって決着がついた。この結果は、考えようによれば、長享一揆による富樫宗家滅亡による前守護泰高の守護重任が、それまで続いていた守護と郡一揆による地域支配の2重構造を解消させたことになる。そして、加賀の地域・領域支配は(四)「郡」・「郡中」・「郡一揆」により行われることを公然化したものと考えられる。では、一揆により形式的に守護として推戴された富樫は、戦国期守護としてどのような存在であったのであろうか。

もとより富樫は、加賀国府に出仕する在庁官人を出自とし、平安後期より加賀に在国し在地武士として勢力を伸ばした。ただ、同じ在国武士である林を本宗家とする立場であり、林に対して次位という意味から「介・次郎」を假名「富樫介」を名乗った。本貫地は石川郡富樫郷（金沢市富樫町周辺）であると考えられ、周辺の荘園の代官のちには加賀国内の地頭職を手に入れていった在地領主である。それゆえ、長享一揆後も在地領主として集積してきた荘官

としての活動は止むことはなかった。

富樫は約1世紀にわたり、泰高・植泰・泰俊の3代にわたり加賀一揆とくに「郡」と折り合いながら、1574（天正2）年に泰俊が越前で敗死するまで守護であり続けた。では、加賀一揆の一国公権を代表する守護としての富樫ということになるが、富樫自身は自らの権力・権威をどのように位置づけていたのか。富樫は、どのような特色を持つ守護であると自身を考えていたのかが興味が持たれる。

1518（永正15）年11月に、富樫が加賀一揆、あるいは室町幕府一守護体制のなかで守護としての存在を示そうとして失態をおかす一件が起こる。参議である中御門宣胤の日記『宣胤卿記』永正15年16日条に記されている。

＜史料＞ 摂津掃部頭元直来り、富樫介口宣の事談合す、この介何れの国や、所見に無きの由これを申す、加賀介然るべきか、相談の後、また以て使者に云う、雑掌の所あい計りがたきの間を申し含め、下国申し入るべきと云々、右の由申すなり。<sup>14</sup>

中御門宣胤によれば、加賀守護富樫植泰は、室町幕府の武家伝奏を通じて「富樫介」の口宣を奏請したというのである。宣胤は「富樫介」などという前例はなく、「富樫介」はどこの国の「介」にも存在しない、「加賀介」の誤りではないかと記している。この結果を富樫の使者、つまり朝廷と幕府の文書进行管理する武家伝奏を扱う奉行人摂津元直の来訪時に説明したというのである。したがって、「富樫介」の口宣も「加賀介」も富樫植泰は得られなかったことになる。

現実には存在しない官職を朝廷に願い出たわけであるが、ここで興味深いのは、中御門宣胤も富樫の奏請を間違いとして一蹴するものではなく、前例や異称といった例はないかと調べた形跡があり、その旨を使者である摂津へ説明している。どうやら、宣胤は「富樫介」の申請が、幕府の記録・文書を扱う奉行人のところを通過してきたから、もしやすると「富樫介」の前例があるかもしれないので調査してみたが、やはり、そのような官職はない、というところであろう。

では、富樫植泰は「富樫介」を朝廷の官職と思い込み、口宣を受けることを幕府に申請し、幕府も「富樫介」を同じように考え朝廷に回報した。朝廷では

なんだか怪しいのが、まんざら否定できないので、やはり調べてみたら「富樫介」などという官職はなく「加賀介」ではないかと申請を却下したという顛末である。では、どのようにして、富樫植泰は「富樫介」を律令制化の国司の次官の「介」とであると思ひ込んだのであろうか。

小論で繰り返し述べてきているように、富樫介は富樫宗家が名乗る假名であるが、その由来は、平安後期に宗家の林にたいしての次位、位置関係から生まれた名乗りではあると考えられる。「富樫介・富樫次郎」という名乗りであり、そのために嫡男は「新介・新次郎」と名乗ったことも知られている。では、いつから、富樫は何となく律令制の国司の次官「介」とであるというようなイメージが出来上がっていったのであろうか。しかも、当事者までが思い込むほど。

私は、富樫植泰が自身の「富樫介」を国司制度の「介」と勘違いする原因は、室町社会で流行した語り物や芸能（猿楽・能楽）の影響であると考えている。特定すれば、能楽の「安宅」であり、安宅の関における富樫介と義経・弁慶一行のやりとりを富樫介が観劇していた可能性があるかと推定している。これは、幕府の奉公衆として歴代の富樫介たちは、室町将軍に供奉し社寺や御所で上演される能楽を観劇する機会があった。

例えば、富樫介である泰高は1464（寛正4）年4月5・7・10日の3日間にわたり、足利義政が糺河原で行った鞍馬寺塔婆供養勧進のための猿楽興業の棧敷の設営に加わり、自身も棧敷で観劇した。この折は「安宅」の上演はなかったが、大名や将軍・上皇までが「安宅」を観劇したという記録は残っている。

同じく足利義政であるが、翌年の3月9日に仙洞御所に参院し、観世正盛一座が演じる「安宅」を後花園院とともに観劇している。残念ながら、義政に供奉した武家のなかに富樫泰高が加わっていた可能性は前年に隠居しているので低いが参考にすべき出来事であるように思われる。「安宅」の冒頭で富樫のセリフは次のようなところである。

＜史料＞かように候者は、加賀の国富樫某にて候、さても頼朝・義経御中不安にならせ給ふにより、判官殿十二人のつくり山伏と成て、奥へ御下のよし、頼朝聞きこしめしをよばれ、国々に新関を立て、山伏を堅選び申せとの御ことにて候、さる間、此の所をそれがし承りて、山伏を止め申候、今日も堅申付

はやと存候、いかに誰かある。<sup>15</sup>

ここで描かれている富樫某は、北国街道の要衝である安宅関を守る守護あるいは国衛の役人をイメージさせる。中世戦国期においてこれらの物語の多くは史実として受け止められ人びとへ影響を与えた。この時期の富樫の活動拠点は北加賀であり、領主としての地位も南加賀の安宅関を管理する立場ではありえなかった。しかしながら、「安宅」が取材した「義経記」が語り物として登場した時期にはおいて加賀第一の武門といえば富樫という時期になっていた。

「お話し」を分かり易く、観客や読み手が納得しやすいのは、やはり、安宅の関に富樫を登場させることであつた。

小論が注目するのは、創作された「物語」で義経・弁慶一行が奥州平泉へ落ちて行くも道程で安宅の関を通過するのは、1185年11月以降という設定である。つまり、「過所」を管理するのは設置されたばかりの守護ではなく、国司制度下の地方官人という設定になり、物語では必然的に富樫の登場が必要になったものと考えられる。

以上。

1 矢田俊文『日本中世戦国権力構造の研究』1998年 塙書房)

2 『歴史科学』No.79

3 矢田俊文は、村田修三・藤木久志の対極として、勝俣鎮夫の戦国大名論をあげているが、小論の課題とは目的が異なるので論及することは避けた。

4 永田文昌堂

5 明石書店

6 「加賀一向一揆の歴史的前提」（『戦国期真宗の歴史像』）初出は1980年・1981年

7 「加賀一向一揆の成立」（『戦国期真宗の歴史像』）初出は1985年

8 『本願寺法王国論』への一視点（戦国期真宗の歴史像）初出は1985年

9 「加賀長享一揆と本願寺守護権」（『戦国期真宗と一向一揆』）初出は2002年

10 石田晴男は、長享一揆後も加賀守護としての富樫の健在を説き、「郡」一揆は、幕府御家人・奉公衆の一揆であると主張している。C『応仁・文明の乱』2008年 吉川弘文館。

11 小論使用する史料は、加能史料編纂委員会編『加能史料』平安IV～戦国VI（1989年～2008年 石川県）による。

12 一向一揆の構成主体の「郡」と本願寺門徒、とくに本願寺蓮如との関係は、遠藤一「蓮如と文明6, 7一揆」（『戦国期真宗と一向一揆』）で論議した。

13 遠藤「長享一揆と本願寺守護権」・「蓮如の『王法』」（『戦国期真宗と一向一揆』）。

14 『宣胤卿記』は引用にあたり書き下した。

15 「安宅」の引用にあたっては読みやすいように用字を改めた。

## 教育研究報告

## 工学の倫理的状況 (1)

松尾 一

## Ethical situation of engineering (1)

Hajime MATSUO

## 1. 予備的考察

## A 工学・技術科学の生い立ち

## －「職人」の時代－

学問としての出発を応用科学とする工学は、生い立ちが前近代社会で生まれた職人たちが身に付けてきた技能を出発とする。例えば、筑後国久留米出身の田中久重（からくり儀右衛門）は、日本の工学・科学技術の原初的形態であると見ることが可能であるが、彼の技術開発・発明は、注文者の依頼によるものであり、要求された「からくり」の実現のための創意・工夫を本質とする。

2006年愛知万博でセイコーが複製し出展した「万年時計」は、そもそも須弥山世界説という仏教的世界観の正当性を主張するために、佐田介石という真宗僧侶が説く須弥山世界の図像を基にして製作したものである。佐田は、開国・文明開化に反対するためランプ亡国・鉄道亡国といった保守的な伝統的日本社会擁護論を説いた。

佐田介石は、西洋から学んだ地動説・地球球体説・太陽暦が妄説・誤説であることを証明する必要を感じ、地球儀に対応する「須弥山儀」を作成しようとした。佐田の「天動地静」説を基にした須弥山儀と陰暦を組み合わせた「和時計」として製作した和時計が万年時計であった。従って、万年時計の製作・開発意図は、須弥山世界説を支持する維新期の保守的仏教界の依頼であって、田中久重の真理の探究・好奇心からの発明といった部分は見つけにくい。<sup>1</sup>

## B 学問史からみた工学・技術科学の生い立ち

このことを工業化社会といわれる近代化の中で確認すると、日本で最初の高等教育機関として成立す

る工学研究・教育機関である帝国大学工科大学（現・東京大学工学部）の生い立ちに如実に現れる。日本の近代化と表現するよりは工業化は、文明開化＝殖産興業＝富国強兵という明治維新政府の近代化政策により遂行されるが、学問史の場面で確かめると工部省＝帝国大学工科大学の設置が同時代的進行であったことが象徴している。<sup>2</sup>

このことを日本史上で確かめると、明治維新政権が、欧化による近代化によって帝国主義列強からの「従属国（半植民地）」化を回避し、敬神愛国による明治維新を敢行することを国是としていた。近代化の前提となるのは、学問・生活様式の欧化である文明開化、産業の欧化である殖産興業、軍隊の近代化である富国強兵を「和魂洋才」で行うのが「維新」であった。そして、工学・技術科学は、学問・産業・軍事の「欧化」を担う重要な柱として、国家主導で行われた。欧米と同様に日本においても、工学が官産学一体を前提とした学としての生い立ちを持ちつつ背景となった、ということになる。

そして日本における工学の生い立ちは、明治政府の「国策」として出発した。1870（明治3）年に設置された工部省に工学寮（1871年）が置かれたことによる。<sup>3</sup> 工学寮は大学校と大学への進学課程である小学校との2校の組織が存在した。そして、大学を卒業した者を在籍資格となる修技校（専門科）が設置され6年生の教育機関となった。付言すれば、「工学寮」が日本における「工学」という語句が「公式用語」として使用された始まりであることに注目する必要がある。また、当初の工学寮の生徒は、現役官吏と工術見習（見習官吏）を雇い外国人が教育するという機関であった。その後、工学寮は官費と私費の生徒が在籍するようになるが、1874年に工学校小学校が設置され、入学の選抜試験が行われ、教育機関としての体裁が整えられた。



工学寮は、1877年工部大学として工部省工作局となり、工学部の一定の基準を充足した場合「工学士」号が授与され、官費生は卒業後に7年間の工部省勤務が課せられ、卒業成績により待遇が3等級にさだめられた。工部省は1885年に廃省となり、工部大学校は1885年までに210名の卒業生を世に送った。これは内閣制度の導入により所管が新設の文部省となったための措置であり、翌年には帝国大学と合併し帝大を構成する工科大学に編成された。なお、東京帝国大学工科大学の名称となるのは、京都帝国が新設されたことによる。

### C 法則を道具とする学問、技術者・工学者に素人はいないことを自覚すること

工学は、応用科学であるといわれている、また基礎科学である物理や数学といった自然科学は導き出した法則を道具として使用する科学分野であるといわれている。

ギリシア・ローマの時代に始まる自然科学（基礎科学）は、人間が作り出した「人工物」に対する自然に対しての、現象や物体への科学的説明から、真理の探究といった哲学と不可分というよりは一体化して出発した。これは哲学が「人間とは何か」を探究原理とすることと不二の関係である。ところが、工学・科学技術の場合は、自然科学を母体とするが「道具」として使用することに終始したため、そのため工学・技術科学は端緒的に哲学性・倫理性と無縁になることを必然とする。

工学・技術科学を学んだものは、卒業し就職するときは「専門性」の程度の差はあるが「技術者＝専門家」として社会に迎えらる。これは、「履歴（学歴）」としての「技能・技術」を身につけていない前近代社会の「職人」、近代社会の「職工」とは明らかに違う社会的地位というよりは格差である。では、どうして、「職人・職工」と「技術者」は格差を当然とする社会的な存在となったのか。ここが、学問として技術・工学を志し専門性を本質とする「工学者・技術者」との決定的相違である。

工業化社会においては工学・技術科学を現実的に優遇するべきであるという社会構造についていえば、不況のどん底ではなく、経済状況に地底に穴が空いたとさえいわれる2009年の新卒就職者の給与・雇用条件においても技術者優遇とマスコミは指摘する。<sup>4</sup>『朝日新聞』によれば、福岡県において、2010年4

月の新卒採用者は人文社会系大学の「総合職」の初任給は低下したが、「技術職・研究職」の初任給は僅かであるが上昇したと報道し、実際に賃金も高額であると報じている。

とすれば、「フリーター、契約社員、期間工」の「雇止・解雇」に代表される現代における「不安定雇用」の状況が、プロレタリア文学の小林多喜二『蟹工船』・『党生活者』の空前のブームを呼びこんだと想起させる。蟹工船のシステムや、雇用状況を知らなくても、カニ漁期間に雇用され低賃金で長時間労働を強いられる「船員＝職工」に自己の姿を投影できるので支示されたといわれている。では、脱工業化社会が問われるなかでも、工業が現代日本の立国の絶対条件である限り、キャリアが欠落する労働者に対する寒風は止む事は簡単にはないであろう。そして、私たちが、この格差の現実を等閑にすることがゆるされるべくもなく、現実を冷静に分析することが最低限の理知であるとしなければなるまい。

### D 応用科学であるがゆえの欠陥と工学・技術科学の生い立ち

「法則」の応用を道具とするがゆえに、自分たちの科学（学問）に対して「批判的思考」を身につけることが少ないという哲学・倫理学からの批判が生じた。カール・ポパーによる「科学哲学」の提唱は重要であると考えられている。<sup>5</sup>ポパーが提唱した「批判的合理主義」は、誤りから学ぶことにより一步一步と「合理（よりよい現実）」に近付いて行く。つまり、工学に対して合理性・論理性・批判性を持つことが要求されたことを意味する。そのためには常にいかなる学問を行う者は「論理的思考」の訓練が必要であることが工学・技術に対して哲学から問われた。

この視点から現代日本の企業活動に引きつけて考えてみても、やはり、特に企業技術者、大学や行政機関の学者であっても、工学・技術者が行う研究は生産・製作を目的としている。ゆえに、工学者・技術者は生産・製作を目的とする組織・企業に所属する組織内研究者ということとなるから、企業組織のため、企業活動の目的のための技術開発・研究が課せられるわけである。

つまり、組織に従属することを宿命的に学問の目標とし、「組織のため」・「目的のため」の学問とならざるをえなくなるわけである。従って企業による

生産活動の目的は「利潤」の追求、企業人である技術者、あるいは連携する大学・行政機関の研究者の幸福の追求も「利潤」という論理になる。卑近な表現であるが「何があったとしても儲ければ取りあえず善」ということになる。企業は、生産活動がどのような結果をもたらすこととは関係なく、利潤を得るための販売・購入させられる「他者」に及ぼす影響は二の次になる。となると、工学・技術科学においては、倫理意識・倫理性が欠落することが所与の条件となっていることになる。従って、工学倫理を考察するためには、工学を取り巻く倫理的状況・背景を論議することから始めなければならない。

## 2. カントの大学論から

### A 学問の自由と学校教育の国家管理

エマニュエル・カントの「啓蒙とは何か」(1784年)は、フリードリヒ・ヴィルヘルム2世(フリードリヒ2世)の最晩年のプロイセン王国で、1755年より教員を務めた母校ケーニヒスベルグ大学教授として活動した時期の論著である。この「啓蒙とは何か」の時代背景には、「君主は国家第一の下僕」と称し啓蒙専制君主といわれるフリードリヒ2世統治の下でも、学問の自由・大学の自治と専制君主権との相克が発言の背景である。

カントは、理性の公的な使用の自由を人類の不可欠な条件として次のように述べている。「将校は言う、＜議論するな、教練せよ＞。財務官は言う、＜議論するな、納税せよ＞。聖職者は言う、＜議論するな、信ぜよ＞。ひとり世界無二の君主は言う、＜いくらでもまた何事についても意のままに論議せよ！＞。しかし服従せよ！」と。<sup>6</sup>

カントによれば、「啓蒙」であることの成立条件は、自らの頭脳で思考し判断しうる大人(市民)であるということを示唆し、理性の公的使用は、大学教授であれば、学生に対する講義と学会へ向けた論著において自分自身の理性を使用することであるというわけである。そして、啓蒙であることの条件・理性の使用とは、言論・批判の自由であるということが必然となる。

フリードリヒ2世は1786年に死去し、2世としてのプロイセン国王となり、さらに専制政治の強化を図り、とくにヴィルヘルム2世が即位すると言論・学問・出版に対する規制・制限を実行した。この検閲令下では、宗教・哲学に関する著作物は、カソリック教

会の神父たちの検閲を受けなければならなかった。いわゆるヴェルナー勅令である。(1788年)

カント自身は1794年11月の政府訓令で、今後の活動次第が重大な結果をもたらすという警告を受け、言論弾圧の危険に曝されていた。この政府訓令は「検閲令」により1792年に発禁処分を受けながらも、特例措置として大学教員の著作は学部が検閲するという制度によりかろうじて学会・著述活動を曲がりなりにも継続していた。言論・批判・出版の自由といった人間の内面の自由の保障は、中世から続く大学の自治に根拠を置いたことを示している。カントも人間の内面の自由の保障が、大学の自治に根拠を置くことと考えたようで、1797年ヴィルヘルム2世の死去により、プロイセン王国の検閲制度は終了したが、この宗教問題に関する検閲制度に関するカント自身の顛末記を著した。1898年の「学部の争い」の「序文」を構成する文章でありカントの最晩年の著作である。<sup>7</sup>

### B 職人世界の技術の伝承であった理工学に対し、市民社会は理性の公的使用を要求

18世紀末には成立したヨーロッパ近代社会は、産業革命・工業化を支える新興の学問である理工学も高等教育化が必要であるという空気が支配的であった。ところが、中世から続く大学の上級学部は神学・法学・医学のみで、自由7科(リベラル・アーツ)と呼ばれる「下級学部」に、「経験的認識における自然学」(数学や物理学)が置かれているのみであった。市民社会成立は、産業革命・工業化社会を支える学問としての理工学を高等教育機関に独立・設置すべきであるという社会的要求を内包していた。

そして、晩年を迎えたカントが、未来の大学・学問像において上級学部を構成する「学部」として迎える場合の基準や根拠となるものを示し、哲学部の独立を含め新たに理学部・工学部を認める際の前提を示したものと思われる。ただし、著作を構成する主要の3部は1798年よりかなり以前に準備されていたといわれ、検閲制度の終了が出版を可能にしたものであった。

この背景には、アメリカ独立革命・フランス革命による市民社会・近代社会の到来が現実となり、「近代化」というプロジェクトのなかで学問の未来を模索するための「大学論・学部論」を提示したものと思われる。また、直接的にはフランス革命政府によ

る高等理工科学学校（エコール・ポリテクリニック）の設立を受け、プロイセン王国においても、近い将来に大学の上級学部として理工学・技術科学を認可する必要性を認め、認可条件を模索したものと推定できる。<sup>8</sup>

繰り返しながら、中世よりのヨーロッパの大学における上級学部は自治権を持ち、言論・出版の自由が保障されていた。これは、一定基準を充足すれば、国家管理のもとではあるが人間の内面の自由が保障され、カントの認識によれば、自らの頭脳で思考し判断しうる大人（市民）による理性の公共使用である啓蒙が実現するというものであった。従って、国家による学問の信託が行われるということ意味する。そして、理性の公共使用に関与する人間とは、国家（公）権力に執行するエリートということになり、高等教育を受けた理性の実行・啓蒙の実現が前提となり、工学者・技術研究者は「学識者」でなければならないという認識である。

国家の傘下で高等教育が行われる理由は、めったな人間を、国家の存亡に関わる権力の執行に関与するようなエリートにしなければならないというわけである。そして、前提としての啓蒙主義による国家管理のもとでの高等教育機関の設置が求められ、専門家の養成はそのまま学識者の養成であるということになる。そして、重要なことは、理工学・技術科学の成立の前提は、カントは18世紀末においては理工学・技術科学が国家の命運を握る学問となったことを把握してしたことであり、高等教育化による学識者の養成が学部・ひとつの学問分野としての社会的認知が条件・前提となることを示したことになる。

### C 工学がもとめられる「学識者・教養人」とは、学部の争いの意義

さて、カントがいう学識者とは、ただ高度な技術や難解な学問を行う技術者・研究者をしめすものではない。無論、市民社会から見た旧体制である王侯貴族は当初から除外される。王侯貴族の系譜に属した人びとは、市民社会とは融合せず王党派という階層として近代社会には残っていった。

カントがいう学識者とは、国家を支配する実際の官職につく「実務家」であり、国家権力の運用に当たる「官僚」であった。中世ヨーロッパ社会では、キリスト教会の神父・牧師、高級官吏・裁判官、医師であり、人間社会に公共権力を執行している人び

とである。具体的にはキリスト教（神学部）は人間の内面世界、法曹家・高級官吏は公法に基づき権力の執行による人間社会、医学（医学部）は健康と長寿という人間の生命に関与してきた。そして、これらのエリートたちを養成するのが大学の役割であり、いわば大学は国家よりエリート養成を信託されたということになる。

そして、国家権力の中枢を担うエリート層が学識者でなければならないもう一つの根拠として、国家・政府の国民に対して持つ責務のなかで、とくにエリート養成を信託された大学（学部）の責務として、近代市民社会・国民国家が成立する以前の中世社会でも民衆（フォルク）は、本能的に幸福を追求してきたとする。民衆は、個々人のレベルにおいては、自己の健康と長寿を求め、自己の権利の保障、心と死後の安寧を求め、公権力として信託された政府と教会は民衆が求める「幸福（ハイル）」に応える責務を負っているとする。

つまり、民衆の信託を受けた政府・教会が、民衆の幸福のために使用される公権力の中枢を担うエリート層（知識人）こそ、「学識者・教養人」でなければならない、という議論がカントの高等教育論・大学論の中心であった。『諸学部の争い』では、下級学部であった「哲学部」が持つ、上級学部へ人間の知識への一切を学問的領域とするので、歴史学上は上級学部にまで関わると認識し主張した。

さらに、上級学部の講義・研究は、国家より学問の府として信託を受けた際の「典則・教本・教則」（規範とすべきテキスト）であり、下級学部（カントの立場・所属は哲学部）は、上級学部の講義・学問が「典則」により信託された内容に合致しているかを本分とするというのである。哲学部の吟味と批判を真理に照らし合わすことによる責務とし、政府（神学の場合は教会）を公権力の行使者として信託した国民が求める「幸福（ハイル）」に合致した「典則」であるかまで含むとする。「典則」とは、神学においては「聖書」、法学においては「国法」、医学においては医事法規であることになる。

また、『諸学部の争い』では、下級学部の上級学部への「吟味と批判」は、結果として上級学部へ公権力（政府・教会）から付与された「典則」批判を包含・含意することを必然化すると述べている。そのために、下級学部と上級学部の争いは不可避となり、例えば、聖書の奇跡や神話的表現に対する哲学



と神学との論争、医療行為の是非をめぐる医学と哲学との論争などが該当する。

さて、カントの大学論の段階では、理工学がフランス以外では高等教育機関・大学と認可されてはいなかった。ために、カントが理工学を大学の学問として迎え入れる際の議論は聞くことはできない。しかしながら、フランス革命政府が高等理工科学学校を陸軍省の所管として設立したことへの危機感への表明は、直接的に付言がなくとも読み込むことはできる。なぜなら、大学が「幸福」を求め信託し学問の府（言論・出版の自由が保障）として構成されているからである。

とすれば、日本における工学の成立が、殖産興業を実施した工部省の所管として出発し、富国強兵の前提としての「技術立国」の中枢に官産学一体による近代の学問として成立したことに注意しなければならない。

## 2. ニーチェの問いかけ

### A われわれの教育施設の将来について

カントの大学論から約70年後の1872年、日本で工学教育が出発しだした頃に、前年に成立したプロイセン国王ヴィルヘルム1世を皇帝としたドイツ帝国では、24歳で1869年バーゼル大学教授に就任してフリードリヒ・ニーチェが「われわれの教育施設の将来について」という連続講義を行う。<sup>9</sup> ニーチェは1866年に砲兵に志願し翌年に負傷し帰還兵となったが、普仏戦争の勝利、ドイツ帝国の成立といったドイツ国民国家成立の帝国こぞっての歓喜の中で講演である。ニーチェは「修業年限の最後に、ある官職、またはなにかの生計上の利得を見込んでいるようなあらゆる教育は、われわれの理解しているような教育ではなくて、どの道をとれば生存闘争において自分の主体を救い、護っていけるか示すたんなる案内板にすぎない」と。

ニーチェは、「大学」（高等教育）の結果（教育課程履修）が、「地位」（エリート職業）に結びつくことを「批判・否定」し、実際には、卒業＝就職という現実が教育の目的である教養を身に付けた市民を育てることにはないと批判する。つまり大学の本質は、どのように考えても専門的職業性と専門家の養成を目的とすることもなく、あるいはしにくい「哲学部」（歴史学や文学も含む）のみにあると考えたようである。ジャック・デリダはこのアリストテレス『形

而上学』からの伝統的な思考傾向であり、カント、ニーチェ、ハイデガーまでその系譜に位置付けることができる」と指摘している。<sup>10</sup>

デリダは、1983年来日し講演を行ったが、その中の「大学の瞳＝被後見人」は、「根拠律と大学の理念」という副題を持ち、大学論・学問論が語られないことへの危機感を論議したという。そして、従来の哲学・倫理学が工業化社会化した近代においては、不可欠であるにも関わらず軍事技術や公害といった人類にとって多くの危機状況をもたらした近代科学に対してなんらかの有効な論議を行っていないとした。そして、フランスの事例と、ハイデガーの「根拠律」という概念を批判的に講義し、デリダが「合目的学」と命名した現代科学の危険性を論議した。

### B 技術科学が国家の存亡を左右する時代に

19世紀後半には、欧米とアジアで1858年の安政条約で欧米帝国主義国の「従属国」と化した日本が産業革命を推進しつつあり、同時に軍隊の近代化も急速に達成されていった。科学技術が国家の存亡を左右する時代の到来である。

そして、いうまでもなく軍隊の近代化は武器・装備の近代化であり、軍隊の強弱は、兵器の正面装備の質が決定し、兵士は徐々に複雑な兵器を扱うことが必要になり、国民皆兵で徴兵された「職能」を持たない庶民は「歩兵」に編入され、19世紀から20世紀前半に行われた近代兵器を使用することにより殺傷能力が高まった「消耗戦」と呼ばれる地上戦闘で大量の戦死者が発生した。

このように、近現代という時代は、一国の理工学の水準が一国の現実・未来の命運を左右する時代となった。実際には、大学や民間で開発された技術を理工学の軍事技術への転用ではなく、現実には、軍事技術の民生への応用のほうが多いというのが実状であるという。とすれば、技術科学・工学の最高水準は軍事技術の開発・研究にあるという事態の常態化が2世紀近く続いていることになる。

そして、実際に19世紀の大学・高等教育機関は、教養主義を重視するドイツにおいてさえ 帝国主義を支える「エリート」の養成機関へ突き進んでいたことは紛れもない事実であり、そのために下級学部（教養部）の責務として理性の公共的使用としての教養教育が説かれたわけである。

### 3. 実学化する学問と合目的化ということ

#### A 実学化する学問

19世紀後半に欧米型近代社会は「工業化社会」した。工業生産が社会の基本であり、経済価値も工業生産が指数となり、アメリカも含めた欧米帝国主義国の植民地で開発された農地は、農業も工業化した。つまり、考え方として、農地は、作物を作る「工場」という見方・発想である。

工学は生産を目的とする学として、生産科学として意識され工学・技術科学の本質とみなされるようになった。軍事技術の開発は、兵器の生産科学ということになるが、第1次世界体制後に軍事儀従を本質とする理工学・技術科学の言辞に哲学・倫理学から教養主義＝学問の倫理性が表明されだすが、本格的には第2次世界大戦後をまたなければならなかった。<sup>11</sup>

具体的には、軍事開発・軍事技術への転用を批判し、理工学者の「平和論」として展開していく。原水爆・化学兵器などの開発・使用を禁止・制限する科学者の「平和運動として20世紀後半より展開して今日に至っている。また、産業開発・産業技術への転用を批判する理工学者の「倫理論」も生まれてきた。これは工業化社会が産み出す公害・環境問題への対応として各種の「環境保護運動」として展開し今日に至っている。これらの実学化、あるいは実学を本質とする学問として出発した工学・技術科学の倫理的状況として注目し把握していかなければならない。

#### B 合目的とは何か

20世紀後半に至ると学問の世界は、理工学・政策科学・流通科学…、といった軍学・官学・産学が一体・連携することを前提とした学問が隆盛する。その後の日本においては大学の大衆化がすすめられさまざまな職域・学問領域が形成した。

むしろ、理学部・文学部といった基礎科学を専攻する学問は、「メシの種」にならないという理由で敬遠される傾向となり、「教養」（専門家であることへの前提としての素養・人間性）の軽視ということが現在では問題とされる事態にまで到来している。

例をあげて検討すると、1980年代には「情報科学」といった新たな分野が確立し、同時に「学問の学際化」が進行従来の学問分野では「言語学」は、文学部の文学科・言語学専攻といった分類を受けていた。

そして、デリダはこうした学問の分類・腑分自体が意味をなさない指摘する。<sup>12</sup> 例えば「記号論」は、情報科学成立以前は、言語学の一分野に過ぎなかったが、情報科学の発展とともに、言語学を基礎としながら「学際化」し研究分野として「自立」していった。1990年にいたると、「合目的学」としての「学際化」の進行がすすみ耳慣れない合成された「学域」が出現している。そして、その学域とは「合目的学」ともいべき学域であり、例えば、商品開発のための研究の集積などが当たり、カントやニーチェが問いかけたことはすでに昔語りの様を呈してきた。

(未完)

本報告では、工学をめぐる倫理的状況を理工学が誕生する19世紀（資本制社会）を中心に論議し、次稿では本文で少し触れたハイデガーの「根拠律」について検討することにより、久留米工業高等専門学校における一般科目人文社会系における教育の「根拠律」の検討を継続したい。

1 田中久重の評伝としては、今津健治『からくり儀右衛門—東芝創立者田中久重とその時代』（1992年 ダイアモンド社）。

2 殖産興業、特に工部省と日本における工学教育の関連については、永井秀夫「殖産興業政策論」（『北海道大学文学部紀要』No.10 1961年）。

3 『工部省沿革報告』（1888年 大蔵省）。

4 『朝日新聞（朝刊・福岡版）』2010年7月27日。

5 カール・ポパー『果てしなき探求 知的自伝』（2005年 岩波現代文庫）。

6 エマニュエル・カント『啓蒙とは何か』（篠田秀雄訳・岩波文庫）。

7 『カント全集第18巻—諸学部への争い・遺稿集』（角忍・武山重光訳 2002年 岩波書店）。

8 高等理工科学校（エコール・ポリテクニーク）は、フランス革命政府が革命への干渉戦争に備え防衛戦争を支える軍事技術を支える技術将校（工兵・砲兵）を養成するために設置した。現在に至るまでフランス陸軍省の所管であるが、フランスの高等教育界ではエリート養成校とされている。

9 『ニーチェ全集（第1期）』（西尾幹二訳 1979年 白水社）。

10 ジャック・デリダ「大学への瞳＝被後見人」（『他者の認識』高橋哲哉訳 1989年 法政大学出版会）。

11 マルティン・ハイデガー「形而上学とは何か」（『根拠律』辻村公一訳 1962年 白水社）。1929年のフライブルグ大学就任講演。

12 ジャック・デリダ『条件なき大学』（西山雄二訳 2008年 月曜者社）。合目的学を行う大学を「条件なき大学」と表現している。