

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	スピロビフルオレン骨格を主鎖に持つ剛直高分子の合成、構造、及び特性評価
Title(English)	
著者(和文)	奥田一志
Author(English)	Hitoshi Okuda
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9430号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高田 十志和,柿本 雅明,芹澤 武,古屋 秀峰,斎藤 礼子
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9430号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位(専攻分野)： 博士 (工学)
学籍番号： Student ID Number			指導教員(主)： 高田 十志和
学生氏名： Student's Name	奥田 一志		指導教員(副)：
			Academic Advisor(sub)

要旨(和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本研究では、剛直な高分子主鎖に 2,2'-二置換スピロビフルオレン(SBF)骨格を導入し、主鎖を折り曲げることによる物性・機能の創出を目的として、これを主鎖に含む剛直高分子の合成と、その折り曲げられた骨格に由来する特性、高次構造制御について述べたものである。本論文は六章から構成され、一章では本研究の関連分野について概観し、本研究の位置づけについて述べた。

二章においては、屈折率が高いが結晶性・光学的異方性が大きい含硫黄芳香族高分子、ポリチオエーテル(PTE)、ポリスルホン(PAS)の主鎖に SBF を導入して主鎖を折り曲げることで結晶性・複屈折を低減することを検討した。モノマーとして 2,2'-ビス(*N,N*-ジメチル-*S*-カルバモイル)スピロビフルオレンを用い、系中で脱保護しながらビスフルオロフェニルアレーンと反応させることで対応する高分子量の PTE を定量的に得た。またこれを酸化することで主鎖の分解なく目的の PAS を得た。PTE、PAS はいずれも高い屈折率を維持しながら低複屈折を示し、類似した骨格であるジアリールフルオレン(DAF)を主鎖に持つポリマーと比べて、より高屈折率、低複屈折を示した。この結果は、DAF に比べて SBF が高い対称性を持ち、折り曲げられた主鎖骨格の固体中のパッキングが異なる事に由来していると考えられる。また PTE、PAS とともに非晶性であり、キャスト法により柔軟で透明な薄膜を得た。

第三章において、さらに剛直な骨格から成るポリチオエーテルイミド(PTI)、ポリイミドスルホン(PIS)の主鎖に SBF を導入したポリマーを合成し、それらの溶解性、結晶性、透明性を評価した。モノマーとして 2,2'-ビス(4-アミノフェニルチオ)スピロビフルオレンを用い、種々の二官能のカルボン酸無水物との重縮合と続く熱イミド化反応により PTI を合成した。第二章と同様に、これを酸化する事で PIS を得ている。PTI、PIS はいずれも非常に高い耐熱性を示す一方で結晶性を示さず、NMP や *m*-クレゾールなどの高極性有機溶媒に可溶であった。また、キャストにより透明で柔軟な自立膜を得た。PTI はイミド基とフェニルアミン部位との間の電荷移動に由来する黄色～赤色の着色が見られたが、PIS はスルホン基によりそれが抑えられるために着色が低減し、透明で無色の薄膜であった。これらは既報の SBF を主鎖に含むポリイミドに比べて高い透明性を示した。

四章以降では、折り曲げられた分子鎖一本の機能・特性について精査した。第四章では、C₂キラルな SBF を主鎖に含み、側鎖にテトラエチレングリコール鎖を持つポリチオフェンを合成し、その分子認識能を精査した。SBF から 5 段階で合成したビス 2,2'-ビス(トリブチルスタニル)-スピロビフルオレノチオフェンをキラルカラムによる光学分割により得られたエナンチオマーと 2,6-ジプロモベンゾビチオフェンを Stille カップリング重合することで目的のポリチオフェンを合成した。アルカリ金属イオンに対する応答性を UV-vis、CD、蛍光スペクトルから解析し、ラセミモノマーから得られたポリチオフェンと比較して高いアルカリ金属の認識能を示すことを明らかにした。これは、一方向に折り曲げられた主鎖骨格において効率的にゲストイオンとテトラエチレングリコール鎖の間に相互作用が働くためと予想された。また、光学活性なアンモニウム塩のエナンチオマーに対してそれぞれ異なる応答性を示すことも分かった。

第四章で得た知見から、剛直鎖の高次構造が自在に制御できれば、その機能や特性も任意のものを得ることができる」と期待された。そこで第五章では、剛直鎖の形成する高次構造における片巻きらせんとランダムコイルについて、酸化還元による可逆的な変換を行った。第四章と同様に、C₂キラルな 2,2'-ビス(トリブチルスタニル)-スピロビフルオレノチオフェンと 5,5'-ジプロモビチオフェン、5,5'-ジプロモ-4,4'-ジヘキシルビチオフェンとの Stille カップリング反応によりポリチオフェンを合成した。酸化前後の UV-vis、CD スペクトル、DFT 計算から構造を精査した結果、側鎖に置換基を持たないポリマーは、中性状態においてランダムコイルである一方、酸化により主鎖の平面性・剛直性が向上するために各チオフェン環が共平面となり、結果として分子鎖全体で片巻きらせん構造を形成することを明らかにした。

第六章ではこれらの研究の総括を行い、将来の展望について述べた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 2 部提出してください。
Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 2 copies of 800 Words (English).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学籍番号 : Student ID Number			指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	高田	十志和
学生氏名 : Student's Name	奥田 一志		指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this thesis, the author described the synthesis of a variety of SBF-polymers, the properties originating from the twisted backbones, and the control of the higher-order structure to create a new function or property of 2,2'-disubstituted spirobifluorene-based rigid polymer. This thesis consists of 6 chapters. In chapter 1, the review of the related works, and the aim and originality of this thesis were discussed. In chapter 2, synthesis and properties of 9,9'-spirobifluorene (SBF)-containing poly(arylene thioether)s (**PTE**)s and poly(arylene sulfone)s (**PAS**)s were described. These polymers exhibited high refractive indices and excellently low birefringence derived from the symmetrical structure of SBF and kinked polymer backbone. In chapter 3, the author described the synthesis and properties of SBF-containing poly(thioether imide)s and poly(imide sulfone)s which had highly rigid polymer chains. They showed good solubility, amorphous nature as well as high thermal resistance, despite of their rigid backbone. Transparent and flexible self-standing films could be obtained by casting method. In chapter 4, the author focused on the properties of single polymer chain twisted by the SBF moiety, to describe the synthesis and molecular recognition ability of the SBF-containing polythiophene bearing tetraethyleneglycol side chains. They recognized an alkali metal cation and aggregates in solution. *C*₂-chiral SBF-containing polymer was also prepared, and the optically active one showed higher cation recognition ability than the racemic one. This recognition came from the intra- and inter-molecular interaction between tetraethyleneglycol and cation in twisted backbone. In chapter 5, the author demonstrated the reversible transformation of the higher-order structure of rigid polymer between one-handed helix and random coil conformation. Polymeric tetrathiophenes containing *C*₂-chiral SBF skeletons were synthesized and their higher-order structures were investigated by spectroscopic analyses and structure calculation. They took random coil conformation in neutral state, which was ascribed to the rotation of the polymer chain. However, the oxidation of tetrathiophene moieties led the spacer units to form planar structure, resulting the one-handed helical conformation. This transformation was reversible by chemical or electrochemical redox reaction. In chapter 6, the conclusion and future prospects of this work were discussed.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 2 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 2 copies of 800 Words (English).