

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	ESA-CFプロセスのDFT素反応解析に基づく環状高分子側鎖へのペリレン基高密度導入およびトポロジー効果の検討
Title(English)	Topology effects by cyclic polymers having densely-appended perylene groups designed upon the DFT elucidation of elementary reactions in the ESA-CF process
著者(和文)	木村 彰宏
Author(English)	Akihiro Kimura
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10117号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:手塚 育志,柿本 雅明,高田 十志和,川内 進,道信 剛志,山本 拓矢
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10117号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

本論文は、環状高分子の合成手法となる ESA-CF 法と高分子トポロジーの違いに伴う物性差であるトポロジーエフェクトについて概観している。その上で、本研究で用いる ESA-CF 法の反応メカニズムおよび導電性材料とその中の一つであるペリレンジイミド(PDI)の機能創出とトポロジーの関係性について現状と課題を示し、それらの手法・材料に対して素反応解析・性能向上を目指す本研究の意義を論じている。

## Chapter 2. “DFT elucidation of S<sub>N</sub>2 regioselectivity on azacycloalkane quaternary salts

「環状アンモニウム塩の S<sub>N</sub>2 反応における位置選択性の DFT 解析」では、ESA-CF 法における高分子末端環状アンモニウム塩の反応位置選択性について、合成実験と計算化学の両面から解析を行っている。すなわち、5、6、7 員環環状アンモニウム塩を有する poly(THF) (PTHF)の合成を行い、求核性の異なるカルボキシレートと反応させることでその反応位置選択性を <sup>1</sup>HNMR から見積もり、同時に DFT 計算により、基底状態、遷移状態、反応後のそれぞれのエネルギー準位を算出・比較している。その結果、実験値と計算値が非常に良い一致を示し、カルボキシレートの求核性に関係なく反応位置選択性は決定されていることが明らかとされている。さらに、この反応の位置選択性がこれまで考えられてきた基底状態の環ひずみではなく、遷移状態の環ひずみにより決定されていることを明らかにしている。さらに、このメカニズムを応用して意図的にひずませた 3,3-dimethyl-*N*-phenylpiperidine の合成を行い、選択的脱環反応性を有する環状アンモニウム塩の合成に成功している。

## Chapter 3. “Construction and transformation of ionic perylene diimide (PDI) self-

assemblies 「イオン性ペリレンジイミド自己組織化体の構築と構造変換」”では、非対称のヒドロキシ基を持つ PDI にトリフレートエステルを経由することで環状アンモニウム塩の導入を行い、環状アンモニウム塩を持つ PDI、**I/TfO<sup>-</sup>**、**II/TfO<sup>-</sup>**の合成を行っている。さらに**I/benzoate**、**I/biphenyldicarboxylate**、**II/benzoate**、**II/biphenyldicarboxylate** をイオン交換反応により合成し、水溶液中で自己組織化体の構築を行っている。これらの自己組織化体は、動的光散乱測定より水溶液中で 10~150nm 程度の大きさを持ち、UV-vis スペクトルからも、 $\pi$ スタッキングに伴う吸収波長の長波長シフトが確認されている。さらに、透過型電子顕微鏡(TEM)観察からは球状またはロッド状の自己組織化体の構築が確認され、対アニオンまたは対カチオンの違いにより、形状、大きさに差が現れることを明らかにしている。加えて、一度構築した自己組織化体に対し、再度イオン交換反応を行い、透析によりイオンを除去することで、別の大きさまたは形状を持つ構造体に相互に変換することが可能であることを明らかにしている。

#### Chapter 4. “Synthesis of linear and cyclic poly(perylene diimide acrylate) (PPerAcr)

「直鎖状および環状 poly(perylene diimide acrylate) (PPerAcr)の合成」”では、原子移動ラジカル重合 (ATRP)とメタセシス環化 (RCM)反応とを組み合わせ、分子量の異なる三種類の直鎖状および環状のポリ-*t*ブチルアクリレート **III<sub>L</sub>**、**III<sub>C</sub>**をそれぞれ合成し、トリフルオロ酢酸による *t*ブチル基の脱保護、炭酸水素ナトリウムによるナトリウム塩化により、ポリアクリル酸ナトリウム **Na<sup>+</sup>/IV<sub>L</sub>**、**Na<sup>+</sup>/IV<sub>C</sub>**の合成を行っている。さらに、ESA-CF 法により

PDI 基  $I/TfO^-$  の側鎖への導入を行っており、得られたイオン交換体  $I/IV_L$ 、 $I/IV_C$  は、UV-vis スペクトルからその導入率が 90%程度となることが示されている。これらの共有結合化反応の進行は  $^1H$ NMR、IR から確認されており、さらに、この poly(perylene diimide acrylate) (PPerAcr)、 $V_L$ 、 $V_C$  はクロロホルム溶液中で数百ナノ～数マイクロメートルの球状自己組織化体を構築することが TEM 及び光学顕微鏡観察から確認されている。これらの自己組織化体は粘度測定により環状高分子の方が小さい粘度を示していることから、分子鎖の絡み合いが少ない環構造の保持していることを確認している。

Chapter 5. “Fabrication of electron-only devices by linear and cyclic PPerAcr and topology effects on electron mobility 「直鎖状および環状 PPerAcr を用いたエレクトロンオンリーデバイスの作製および電子移動度に対するトポロジー効果」” では、まず ITO/Al/PPerAcr/LiF/Al となる層構成のエレクトロンオンリーデバイスの作製を、真空蒸着およびスピコートにより行い、空間電荷制限電流 (SCLC) 領域で電流・電圧測定を行うことで、直鎖状および環状 PPerAcr 薄膜の電子移動度を比較・評価している。その結果、環状 PPerAcr は直鎖状高分子よりも高い電子移動度を有することを明らかとしている。さらに、これらの薄膜の膜密度を X 線反射率法または表面形状測定装置と発振法の組み合わせから算出しており、いずれの測定結果からも環状高分子の方が直鎖状のものよりも高い膜密度を示している。また、それらの直鎖状と環状の比が、電子移動度の比と厳密に一致することから、電子移動度の向上が膜密度の向上によるものであることを示している。その上、

これらの比は分子量の増大に伴って減少していることから、末端効果による性能差となっていることを示唆している。

Chapter 6. “General Conclusions 「結論」”では、本論文を総括すると共に、機能性環状高分子のトポロジー効果による性能向上に関する今後の展望について述べている。