

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |                                                                                                                                                                             |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 題目(和文)            | 精密重合による $\pi$ 共役系高分子の合成とその性質に関する研究                                                                                                                                          |
| Title(English)    | Study on Controlled Polymerization for $\pi$ -Conjugated Polymers and Their Properties                                                                                      |
| 著者(和文)            | 野瀬啓二                                                                                                                                                                        |
| Author(English)   | Keiji Nose                                                                                                                                                                  |
| 出典(和文)            | 学位:博士(理学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第10091号,<br>授与年月日:2016年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:彌田 智一,長井 圭治,阿部 英喜,原 亨和,富田 育義,柘植 丈治                                                |
| Citation(English) | Degree:,<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第10091号,<br>Conferred date:2016/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>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                                                                                                                                                                     |

(博士課程)  
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

|                         |        |    |                                          |                 |      |
|-------------------------|--------|----|------------------------------------------|-----------------|------|
| 専攻：<br>Department of    | 物質科学創造 | 専攻 | 申請学位（専攻分野）：<br>Academic Degree Requested | 博士<br>Doctor of | （理学） |
| 学生氏名：<br>Student's Name | 野瀬啓二   |    | 指導教員（主）：<br>Academic Advisor(main)       | 彌田智一            |      |
|                         |        |    | 指導教員（副）：<br>Academic Advisor(sub)        | 長井圭治            |      |

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は、「Study on Controlled Polymerization for  $\pi$ -Conjugated Polymers and Their Properties」（和訳題目：精密重合による  $\pi$  共役系高分子の合成とその性質に関する研究）と題して、英文で書かれ、以下の 6 章より構成されている。

第 1 章「General Introduction」では、次世代  $\pi$  共役系高分子に求められている要件と精密重合体に期待される機能性から、 $\pi$  共役系高分子の精密合成と配向・会合制御の意義を述べ、関連研究を取り纏め、本研究の目的と位置づけについて述べている。

第 2 章「Controlled polymerization of 4-chloropyridine」では、ポリ (1,4-ピリジニウム) の精密合成に向け、4-クロロピリジニウム誘導体を開始剤として用いた 4-クロロピリジンの連鎖縮重合と、N,N'-ジメチルアミノピリジンをを用いた末端修飾反応を開発している。H<sup>1</sup>-NMR を用いた速度論解析と、得られた重合体の MALDI-TOF-MS によるポリマーの同定により、芳香族求核置換反応で進行する反応機構と、9 量体以上のポリマーが得られることを明らかにしている。また、求核性の高い分子を末端修飾剤として用いた場合に、ポリマー主鎖の解重合の可能性について、検証されている。この過程で、1,4-ピリジニウム二量体モデルとピリジン誘導体との間で、ピリジン基が脱離する芳香族求核置換反応が進行する事を明らかにしている。

第 3 章「Controlled synthesis of poly(*p*-aryleneethynylene)s (PAEs) with oligo ether side-chain」では、触媒量のフッ化物イオンによるトリアルキルシリル基の 5 配位ケイ素アニオンとペンタフルオロフェニル基のパラ位芳香族求核置換反応を要素反応とする縮重合重合を利用し、オリゴエーテル基（OE 基）を側鎖とする  $\pi$  共役系モノマーの精密重合化を検討している。テトラブチルアンモニウムフルオリドを開始剤とする系では、モノマー転化率に比例した分子量増加と分散<1.4 の重合反応を実現している。また、嵩高い側鎖 OE 基が活性化ケイ素アニオンの対カチオン捕捉するために重合反応性が低下すること、逆に対カチオン安定化のためのクリプタンド添加によって重合反応性の回復を検証し、生長反応の中間体の構造について考察している。さらに、得られたポリマーの末端ペンタフルオロフェニル基および末端エチニル基の末端修飾反応を開発し、精密重合による  $\pi$  共役系高分子をビルディングブロックとする超分子化への要素技術として評価できる。

第 4 章「Aggregation properties in solution and film」では、3 章で得られたポリマーについて溶液中および薄膜中における会合・配向特性について検討している。溶液中の会合特性は、良溶媒 THF と貧溶媒 H<sub>2</sub>O の混合溶媒系の紫外可視吸収スペクトル変化によって議論している。水含有率の増加にともない、主鎖間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用に由来する最大 20 nm の極大吸収波長のレッドシフトが確認されている。また、このポリマーは、薄膜中において、せん断応力によりポリマー主鎖をせん断方向に対して平行に配向を誘起できる事が、偏光顕微鏡観察と GIWAXS 分析により結論されている。

第 5 章「Spectroscopic and redox properties of radical ions of PAEs」では、3 章で得られたポリマーに関して、化学還元、パルスラジオリシス法を用いた一電子還元により、ラジカルラジカルアニオン（ポーラロン）をポリマー上に生成させ、そのポーラロン長、還元電位について求められている。ポーラロン長は、2.2~3.3nm で、一般的な共役系ポリマー（ポリフロオレン 2.9~3.7 nm、ポリフェニレンビニレン 2.0 nm）と大差はない。第一還元電位は、E<sub>red</sub> = -1.77 V vs NHE であり、従来の共役系ポリマー（ポリフロオレン E<sub>red</sub> = -2.47 V、ポリフェニレンビニレン E<sub>red</sub> = -2.08 V）よりも小さく電子欠乏性のポリマーであることが確認されており、フルオロ基含有  $\pi$  共役系ポリマーの n タイプ導電材料の可能性を示唆している。

第 6 章「General conclusion」では、本研究の成果を総括し、今後の展望を示している。

以上を要するに、本論文では、両末端修飾を含む精密重合可能な新規  $\pi$  共役系高分子を開発するとともに、その電子特性、配向・会合特性に関する知見を提供している。これらの科学的知見は、一分子の形や反応性から集合体の秩序構造まで、包括的制御が要求される次世代  $\pi$  共役系高分子材料の開発設計の基礎部分を構成するものである。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

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 1 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 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

## 論文要旨

### THESIS SUMMARY

専攻：物質科学創造 専攻  
Department of  
学生氏名：野瀬啓二  
Student's Name

申請学位(専攻分野)：博士 (理学)  
Academic Degree Requested Doctor of  
指導教員(主)：彌田智一  
Academic Advisor(main)  
指導教員(副)：長井圭治  
Academic Advisor(sub)

#### 要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis describes controlled synthesis of  $\pi$ -conjugated polymers, poly(1,4-pyridinium) and poly[1,4-tetrafluorophenyl-1,4-(2,5-dioloethylenoxy)phenyleneethynylene], their self-organization properties, and electronic properties of  $\pi$ -conjugated system.

In chapter 2, chain-growth polycondensation of 4-chloropyridine from quaternized 4-chloropyridine initiator to yield poly(1,4-pyridinium) with end modification of the growing polymer was developed. The initiation, propagation, and end modification processes were governed by nucleophilic aromatic substitution, based on kinetic analysis and model reaction. In addition, more than 9 polymer repeat units possessing the initiator end group was found in MALDI-TOF-MS spectrum of the obtained polymer.

In chapter 3, controlled polymerization of bifunctional monomers having oligoether side-chains, triisopropyl((2',3',4',5',6'-pentafluoro-2,5-bis(oligoethylenoxy)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethynyl)silane, was established using a catalytic fluoride anion to yield poly[1,4-tetrafluorophenyl-1,4-(2,5-dioloethylenoxy)phenyleneethynylene]. In addition, sterically large oligoether side-chains causes less reactivity of the polymerization. Moreover, modification of both polymer ends were demonstrated through post functionalization.

In chapter 4, the aggregation properties of the PAEs were investigated in THF and water mixed solvents as a good/poor co-solvents system. As water content increases, the maximum absorption peak was redshifted by 20 nm. In thin film, shear-induced in-plane orientation of polymer main-chain on Si and glass substrates was investigated by polarized optical microscopy (POM) and grazing-incidence wide-angle x-ray scattering (GIWAXS).

In chapter 5, spectroscopic and electrochemical properties of the PAEs were studied. Such fluorine-containing polymers exhibit anodically-shifted reduction potential compared with conventional  $\pi$ -conjugated polymers such as poly(*p*-phenylene vinylene) and polyfluorene determined by pulse radiolytic experiment and chemical titration.

As above mentioned, this thesis provides novel types of reactive and interactive  $\pi$ -conjugated polymers via controlled polymerization and post functionalization. These findings through this thesis will open a new avenue for the next generation  $\pi$ -conjugated polymers with controllable self-organization.

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 1 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 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).