

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	木村 彰宏	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	手塚 育志	教授	道信 剛志	准教授
	審査員	柿本 雅明	教授	山本 拓矢	連携准教授
		高田 十志和	教授		
川内 進		准教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は“Topology effects by cyclic polymers having densely-appended perylene groups designed upon the DFT elucidation of elementary reactions in the ESA-CF process [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]”と題し、英語により記述され、以下の6章から構成されている。

Chapter 1. “General Introduction 「序論」”では、本研究で用いる ESA-CF プロセスの DFT 素反応解析に基づく効率的な高分子側鎖機能化の指針を示すとともに、ペリレンジイミド (PDI) 基を高密度に導入した環状高分子のトポロジー効果に基づく新導電性材料の創製を目指す本研究の意義を論じている。

Chapter 2. “DFT elucidation of  $S_N2$  regioselectivity on azacycloalkane quaternary salts 「環状アンモニウム塩の  $S_N2$  反応における位置選択性の DFT 解析」”では、ESA-CF プロセスの最も重要な素反応となる高分子末端環状アンモニウム塩基の開環・脱環反応選択性について、5、6 および 7 員環状アンモニウム塩を末端基とするポリ (THF) と求核性の異なるカルボキシレートとの反応による実験系の結果とモデル系の DFT 計算・シミュレーション結果を合わせ、この反応選択性が、求核試薬の反応性や直感的に予想される基底状態での環ひずみとの相関はなく、開環反応の遷移状態でのコンホメーション変化による環ひずみの増減に支配されることを明らかにしている。さらにこの知見をふまえて、1,3-ジアキシャル相互作用の効果を加えた新規の置換 6 員環アミン誘導体を合成し、ポリ (THF) 末端に環状アンモニウム塩基として導入することにより選択的脱環反応を達成している。

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、5 および 6 員環状アンモニウム塩基を導入した非対称 PDI 誘導体を合成し、さらに対アニオンを当初のトリプレートからモノおよびジカルボキシレートに交換したイオン性誘導体を用いて水溶液中での自己組織化挙動を検討した結果、対アニオンの種類およびその価数により、自己組織化体の形状、サイズが異なること、加えて、いったん構築された自己組織化体を再度イオン交換処理することで、構造体の形状を相互変換できることを明らかにしている。

Chapter 4. “Synthesis of linear and cyclic poly(peryene diimide acrylate) (PPerAcr) 「直鎖状および環状 poly(peryene diimide acrylate) (PPerAcr) の合成」”では、原子移動ラジカル重合および高分子閉環メタセシス反応を経由して調製される環状ポリ (アクリル酸  $\epsilon$ -ブチル) の脱保護および中和反応により環状ポリアクリル酸ナトリウムを合成し、カチオン性非対称 PDI 誘導体と組み合わせた ESA-CF プロセスを適用して、側鎖に PDI 基を 90% 程度導入した高分子イオン集合体を合成した後、イオン結合を共有結合変換して環状 PPerAcr を合成している。また、この環状 PPerAcr および別途合成した直鎖状 PPerAcr が数百ナノ～数マイクロメートルの球状自己組織化体を形成し、両者の粘度測定から環状 PPerAcr による自己組織化体により低粘度を示す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、直鎖状および環状 PPerAcr を用いて ITO/Al/PPerAcr/LiF/Al 層構成のエレクトロン-オンリーデバイスを作製し、薄膜の電子移動度を比較・検討した結果、環状 PPerAcr 薄膜がより高い電子移動度を示すこと、さらに薄膜の電子移動度が、環状および直鎖状 PPerAcr 薄膜の膜密度と良い相関を示すことを明らかにしている。

Chapter 6. “General Conclusions 「結論」”では、本論文を総括すると共に、機能性高分子の環状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。

これを要するに、本論文は環状高分子のトポロジー効果に基づく電子移動度の向上を利用して新規機能性材料の創製を達成する新たな設計指針を示すものであり、学術上のみならず工学上および工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値があると認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ (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。