

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	精密重合による π 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 π -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), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10091号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 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:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10091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

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	野瀬 啓二
論文審査 審査員		氏 名	職 名	
	主査	彌田 智一	教授	柘植 丈治
	審査員	原 亨和	教授	長井 圭治
		阿部 英喜	連携教授	
		富田 育義	教授	

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Study on Controlled Polymerization for π -Conjugated Polymers and Their Properties」(和訳題目: 精密重合による π 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 π 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、 π 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を述べている。

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。H¹-NMR を用いた速度論解析より芳香族求核置換反応で進行する反応機構を明らかにし、MALDI-TOF-MS により開始末端を有する 9 量体以上のポリマーを確認している。さらに、ピリジニウム二量体化合物のピリジニウム基を脱離させる芳香族求核置換反応をモデル反応として用い、得られたポリマーの解重合の可能性についても検討考察している。

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を利用し、オリゴエーテル基 (OE 基) を側鎖とする π 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の配位圏を乱すために重合反応性が低下すること、逆に対カチオン配位圏を安定化する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推察している。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 π 共役系高分子をビルディングブロックとする超分子化のための高分子反応として評価できる。

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 H₂O の混合溶液の紫外可視吸収スペクトルによって考察している。水含有率の増加にともない、主鎖間の π - π 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を確認している。また、ポリマー薄膜の偏光顕微鏡観察と GIWAXS 測定により、ポリマー主鎖がせん断方向に配向誘起されることを明らかにしている。

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の電子構造について、化学還元法とパルスラジオリシス法を用いた一電子還元により、ラジカルアニオン (ポーラロン) をポリマー上に生成させ、還元電位とそのポーラロン長について検討している。滴定解析より得られたポーラロン長 2.2~3.3 nm は、代表的な π 共役系高分子であるポリフルオレン (2.9-3.7 nm) やポリフェニレンビニレン (2.0 nm) と同程度と見積もっている。一方、第一還元電位 -1.77 V vs. NHE はポリフルオレンより 700 mV、ポリフェニレンビニレンより 300 mV、貴に位置し、フッ素置換による π 共役系主鎖の著しい電子欠乏性を実証した。電子欠乏性 π 共役系高分子が限られている現状をふまえると、精密重合が可能な n 型 π 共役系高分子は今後の有機光電子材料開発において特異な候補として期待される。

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 n 型 π 共役系高分子を開発するとともに、その配向・会合特性と電子構造の特異性について重要な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 π 共役系高分子材料の開発設計の基礎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。