

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)	要約
Type(English)	Outline

本論文は、2,2'-二置換スピロビフルオレン骨格を剛直な高分子の主鎖に導入して屈曲させることによる機能・物性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、高次構造の制御について述べたものである。

第一章では、高分子主鎖骨格を変化させる分子骨格について述べ、主鎖骨格の形状制御による機能について触れた上で、2,2'-二置換スピロビフルオレンを主鎖に含む高分子の研究を行う本研究の目的と意義を述べた。

第二章では、スピロビフルオレン骨格を主鎖に持つポリチオエーテルケトン(**SBF-PTE**)、ポリスルホン(**SBF-PAS**)の合成、得られたポリマーの熱物性・溶解性・光学特性について述べた。**PTE**、**PAS** は高耐熱性高分子であり、多数の芳香環と硫黄原子を含む為に高い屈折率を持つが、高い結晶性や光学異方性のために高屈折率・低複屈折材料として用いることは困難であった。**SBF-PTE**、**SBF-PAS** ではいずれも主鎖の結晶性や配向が低減され、高い屈折率と低複屈折の両立が実現できることが明らかとなった。スピロビフルオレンと類似した骨格である 9,9'-ジアリールフルオレンからなるポリマーと比較しても高屈折率、低複屈折であった。この結果は、高密度に芳香環を含む対称性の高い骨格であるスピロビフルオレンにより折り曲げられた主鎖骨格が光学材料として優れたモチーフであることを示している。

第三章では、さらに剛直で直線性の高いポリチオエーテルイミド(**PTI**)、ポリイミドスルホン(**PIS**)にスピロビフルオレンを導入したポリマーの合成、その熱物性、溶解性、透過率について述べた。**PTI**、**PIS** 共に高耐熱性、高溶解性、非晶性を示した。キャストにより成膜が可能で、一部のポリマーからは自立膜が得られた。得られたフィルムは硫黄原子を有するにも関わらず、類似した骨格を持つポリエーテルイミドと比べて高い光透過率を示した。これらの結果は、分子鎖内 CT や分子鎖の凝集がスピロビフルオレンにより効果的に低減されたことを示すものである。

第二章、第三章では剛直で直線性の高い骨格から成り高耐熱性、高屈折率を示す種々のポリマーに、スピロビフルオレンを導入した新規ポリマーを合成し、その特性を評価した結果について述べた。いずれも元のポリマーと同等の高い耐熱性の他、高溶解性、非晶性、低複屈折、高屈折率を示した。スピロビフルオレンが高密度に芳香環を含み高い対称性を持つために、折り曲げられた分子鎖の配向や分子鎖間相互作用、光学異方性が解消されことに由来すると考えられる。これらの結果は、スピロビフルオレンによる主鎖の屈曲が元々の特性を低下させることなく溶解性、非晶性、低複屈折などの特性を付与できることを示すもので、スピロビフルオレン含有ポリマーの高い可能性を示唆している。一方、第四章以降では剛直鎖を折り曲げることによる分子鎖そのものの特性変化に着目し、その機能や構造制御を行った。

第四章では、側鎖にエチレングリコール、主鎖にスピロビフルオレンを導入したポリチオフェン、 C_2 キラルなスピロビフルオレンからなる一方向に折り曲げられたポリマーの合成と、それぞれの溶媒、温度、アルカリ金属イオン(Li^+ , Na^+ , K^+)、光学活性なアンモニウム塩への応答性について述べた。いずれのポリマーも温度の上昇と共に運動性が増大し、ランダムなコンフォメーションの割合が増大することが明らかとなった。また、折り曲げられたポリマーは、高極性の貧溶媒中においてランダムな構造のまま凝集した。一方、イオンを添加すると蛍光強度が減少し、その中でも光学活性なスピロビフルオレンを主鎖に持つポリマーは Li 、 Na イオンに対して高い応答性を示した。マクロモデルから複数のホスト部位がイオンと相互作用する事が示唆され、一方向に屈曲した分子鎖とランダムに屈曲したものでイオンの包接挙動が異なる事が分かった。また、光学活性なアンモニウム塩に対して選択的な蛍光の減少を示すことも分かった。

第四章では、一方向に折り曲げられた主鎖がランダムに折り曲げられたものと比べて異なるイオン包接能を示す事が明らかとなった。この結果は、逆に高次構造を明確に制御するこ

とで、ホスト能の制御が可能になることを示唆するものである。そこで第五章では、オリゴチオフェンが中性状態でねじれている一方、酸化することで平面となる性質に着目し、C₂キラルなスピロビフルオレンを主鎖に持つポリチオフェンを合成し、酸化還元による高次構造の変化について検討した結果について述べた。側鎖にアルキル基を持たないポリマーは中性状態においてはランダムコイルであるが、塩化鉄(III)により一電子酸化された状態では各繰り返し単位ユニットが平面となり、分子鎖全体で構造明確ならせん構造を形成していることがモデル化合物との比較や計算結果から明らかとなった。また、酸化したポリマーは亜硫酸水素ナトリウムにより還元され、元のポリマーが定量的に回収された。このように、酸化還元によりランダムコイルと片巻きらせん構造の間で可逆的な構造変換が達成できることがわかった。

以上のように、本研究では 2,2'-二置換スピロビフルオレンを高機能高分子や共役系高分子といった剛直な骨格に組み込んだポリマーを合成し、その特性を評価した。スピロビフルオレンの 90 °直交した骨格により主鎖を折り曲げることで分子鎖間相互作用の低減などバルク物性が変化した。また、溶液中における分子鎖一本のコンフォメーション変化に由来する機能の創出と主鎖のコンフォメーション制御による高次構造の変換を達成した。