

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)	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		奥田 一志	
論文審査 審査員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	高田十志和		教 授	審査員	斎藤 礼子	准教授
	審査員	柿本 雅明		教 授			
		芹澤 武		教 授			
		古屋 秀峰		准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「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」と題し、全 6 章から構成されている。

第一章「緒論」では、本研究に関連する高分子主鎖骨格の変換とそれに伴う物性・機能の変化について概観し、本研究の目的と意義について述べている。

第二章「スピロビフルオレン骨格を主鎖に持つ含硫黄剛直ポリマーの合成と特性評価」では、ポリチオエーテル(PTE)、ポリスルホン(PAS)の主鎖にスピロビフルオレンユニット(SBF)構造を導入し、主鎖を折り曲げることによる結晶性と複屈折低減について述べている。モノマーとしてスピロビフルオレン-2,2'-ジチオールの保護体を用い、系中で脱保護しながらジフルオロアレンと反応させ対応する高分子量の PTE を定量的に得ている。また、チオエーテル部位を酸化することで主鎖の分解なく目的の PAS を得ている。PTE、PAS はいずれも元のポリマーに由来する高い屈折率を示しながら低複屈折も併せ持ち、類似した骨格である 9,9'-ジアリールフルオレン(DAF)構造を主鎖に持つポリマーと比べ、より高屈折率、低複屈折を示すことを明らかにしている。この結果は、DAF に比べて SBF が高い対称性を持つこと、並びに折り曲げられた主鎖骨格のパッキングが異なることに由来すると推論している。また PTE、PAS とともに非晶性であり、溶液キャストにより柔軟で透明な薄膜を得ている。

第三章「スピロビフルオレンを主鎖に持つポリイミドチオエーテル、ポリイミドスルホンの合成と特性評価」では、さらに剛直な骨格から成るポリチオエーテルイミド(PTI)、ポリイミドスルホン(PIS)の主鎖に SBF ユニットを導入したポリマーの豪勢とその溶解性、結晶性、透明性を評価した結果について述べている。2,2'-ビス(4-アミノフェニルチオ)スピロビフルオレンといくつかの二官能性カルボン酸無水物とモノマーとして重縮合を行い、それに続く熱イミド化反応により対応する PTI を合成している。第二章と同様に、これを酸化することで PIS を得ている。PTI、PIS はいずれも非常に高い耐熱性を示す一方で結晶性を示さず、また NMP や m -クレゾールなどの高極性有機溶媒に可溶であることを述べている。これらのポリマーの溶液キャストにより透明で柔軟な自立膜を得ている。PTI ではイミド基とチオエーテル部位との間の電荷移動に由来する黄色～赤色の着色が見られるが、PIS ではスルホン基により着色が抑えられるために、透明で無色の薄膜を得られることを明らかにしている。また、これらのポリマーは DAF ユニットを主鎖に含むポリイミドに比べて高い透明性を示すことを述べている。

第四章「スピロビフルオレンを主鎖に持つポリチオフェンの刺激応答性」では、 C_2 キラルな SBF ユニットを主鎖に含み、側鎖にテトラエチレングリコール鎖を持つポリチオフェン(PT)を合成し、その刺激応答性、分子認識能を精査した結果について述べている。新規に合成した SBF 含有モノマーとジチオフェンモノマーとの Stille カップリング重合により目的の PT を合成している。PT のアルカリ金属イオンに対する応答性を UV-vis、CD、蛍光スペクトルから解析し、ラセミモノマーから得られた PT と比較して、光学活性モノマーから得られた PT がナトリウムイオンに対して高い認識能を示すことを明らかにしている。これは、一方向に折り曲げられた主鎖骨格が、ゲストイオンとテトラエチレングリコール鎖の間の相互作用を効果的に強めるためであると結論している。また、光学活性なアンモニウム塩のエナンチオマーゲストに対して、この PT はキラリティーに対応した応答を示すことを見出している。

第五章「主鎖の平面性・剛直性の誘起によるらせん構造の誘起」では、第四章で得た知見から、剛直鎖の高次構造制御を機能や特性の制御に結びつけることを目的として、酸化還元による剛直鎖の形成する片巻きらせんとランダムコイルの間の可逆的な変換を行った結果について述べている。第四章と同様に、 C_2 キラルな SBF 型モノマーと 5,5'-ジブromoビチオフェン、5,5'-ジブromo-4,4'-ジヘキシルビチオフェンとの Stille

カップリング重合により **PT** を合成している。酸化前後の UV-vis、CD スペクトル、及び DFT 計算の結果に基づいて高次構造を検討した結果、側鎖に置換基を持たないポリマーは、中性状態においてランダムコイルである一方、化学的または電氣的酸化を行うと主鎖の平面性・剛直性が上昇するため、連続するチオフェン環が平面をとり、結果として分子鎖全体で片巻きらせん構造を形成することを明らかとしている。一方、ヘキシル基を側鎖に持つ **PT** は酸化しても側鎖の立体障害によりらせん構造とはならないことも見出している。

第六章では、得られた研究成果を総括し、将来展望について述べている。

これを要するに本論文は、剛直高分子主鎖への嵩高い折れ曲がり構造の導入とそれによる物性・機能の制御を達成し、高性能・高機能高分子の新たな設計指針を提案したものであり、工学上ならびに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ものと認められる。