

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	共役高分子膜の高効率電解ポスト機能化法の構築
Title(English)	Development of Efficient Reaction Systems for Electricity-driven Post-functionalization of $\pi$ -Conjugated Polymer Films
著者(和文)	栗岡智行
Author(English)	Tomoyuki Kurioka
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11786号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:稲木 信介,富田 育義,大塚 英幸,佐藤 浩太郎,小西 玄一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11786号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of
学生氏名： Student's Name	栗岡 智行		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	稲木 信介
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	富田 育義

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「Development of Efficient Reaction Systems for Electricity-driven Post-functionalization of  $\pi$ -Conjugated Polymer Films ( $\pi$  共役高分子膜の高効率電解ポスト機能化法の構築)」と題し、英語で書かれ、全 4 章から構成されている。

第 1 章「General Introduction」では、電気化学的なポスト機能化法である高分子電解反応の開発に至るまでの背景や着想、これまでの報告例を体系的に紹介したうえで、高分子電解反応、特に電解塩素化反応の実用性の向上に向けて解決すべき 2 つの課題を示し、その意義と目的について論述した。

第 2 章「Lewis Acid-facilitating Electrochemical Post-functionalization of  $\pi$ -Conjugated Polymers」は全 3 部で構成されており、高分子電解反応の高電流効率化および基質適用範囲の拡大を目的として検討を行った。

第 2 章第 1 部「Development of  $\text{BF}_3$ -facilitating Anodic Chlorination of Poly(3-hexylthiophene) with High Current Efficiency」では、ルイス酸である三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 ( $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ ) が、芳香族化合物の電解酸化を促進することに着目して、ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) の電解塩素化反応の高電流効率化について検討した。サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定より、基質である P3HT の陽極酸化は、 $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$  中において促進されることが分かった。また、電解塩素化反応における副反応である塩化物イオンの電解酸化は、 $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$  中において抑制されることが分かった。これら 2 つの相乗効果の結果、 $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$  を用いることによって、P3HT の電解塩素化反応の高電流効率化に成功した。検討の結果、 $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$  の使用量を 0.1 M としたアセトニトリル (MeCN) 溶液が最適であることが分かり、従来法よりも高電流効率な電解塩素化反応系の構築に成功した。

第 2 章第 2 部「Development of  $\text{AlCl}_3$ -facilitating Anodic Chlorination for Post-functionalization of Aromatic C-H Bonds on  $\pi$ -Conjugated Polymers」では、第 1 部の結果を踏まえ、更なる高効率電解系の構築を目指した。条件検討の結果、塩化アルミニウム ( $\text{AlCl}_3$ ) をルイス酸兼塩素源とする MeCN 溶液が、最も適した電解系であることが分かった。この  $\text{AlCl}_3/\text{MeCN}$  系の耐酸化性は  $\text{BF}_3\text{-OEt}_2/\text{MeCN}$  系よりも優れており、また、基質である  $\pi$  共役高分子の陽極酸化も促進することが CV 測定より明らかになった。 $\text{AlCl}_3/\text{MeCN}$  系を用いて P3HT の電解塩素化反応を行った結果、塩素化率が約 0.7 までは、通電量に対して定量的に反応が進行し、 $\text{BF}_3\text{-OEt}_2/\text{MeCN}$  系よりも高効率な電解系の構築に成功した。また、 $\text{AlCl}_3/\text{MeCN}$  系は、P3HT よりも耐酸化性の高いポリ(*p*-フェニレン) 類 (PPPs) やポリ(9,9-ジオクチルフルオレン) (PFO) の電解塩素化反応にも適用可能であることが分かった。

第 2 章第 3 部「Post-functionalization of Alternating  $\pi$ -Conjugated Polymers Containing Fluorene Units via  $\text{AlCl}_3$ -facilitating Anodic Chlorination」では、高分子電解反応の更なる基質適用範囲の拡大を目指して、フルオレン骨格を有する各種交互共重合  $\pi$  共役高分子 (P(FI-Ar)) の電解塩素化反応を検討した。第 2 部で構築した  $\text{AlCl}_3/\text{MeCN}$  系を用いて P(FI-Ar) 類の電解反応を行った結果、導入するアリーレンユニットの電子密度や側鎖構造の違いに応じて、P(FI-Ar) は異なる反応性を示した。その反応性の違いについて、NMR 測定による解析および理論計算より明らかにした。また、塩素化フルオレンユニットを含む交互共重合  $\pi$  共役高分子は、対応する前駆体高分子とは異なる発光特性を示すことが分かった。

第 3 章「Ordered-structure-facilitating Anodic Chlorination of Poly(3-(2-ethylhexyl)thiophene)」では、高分子電解反応における  $\pi$  共役高分子膜の構造の影響を明らかにすることを目的として、ポリ(3-(2-エチルヘキシル)チオフェン) (P3EHT) の電解塩素化反応をモデル反応として検討を行った。具体的には、P3EHT 膜を作製する製膜溶媒を変更することにより、P3EHT 膜の構造を制御し、膜の構造が電解塩素化反応に及ぼす影響を調査した。その結果、アモルファスな P3EHT 膜を与えるクロロホルムやクロロベンゼンを製膜溶媒に用いた時、P3EHT 膜の電解塩素化反応はほとんど進行しなかった。一方、テトラヒドロフランを製膜溶媒に用いた時、結晶性の高い P3EHT 膜を与え、これは同一電解条件で塩素化されることが分かった。

第 4 章「General Conclusion」では、本博士論文を総括した。

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).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	( 工学 )
学生氏名 : Student's Name	栗岡 智行		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	稲木 信介	
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)	富田 育義	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

The aim of this thesis is to construct efficient reaction systems for the electrochemical post-functionalization (*e*PF) of  $\pi$ -conjugated polymer (CP) films. To this end, two problems of *e*PF were solved in this thesis: i) the low current efficiency in the anodic chlorination, and ii) the lack of fundamental knowledge on the relationship between the structures of the CP films and the efficacy *e*PF.

Chapter 2 is composed of 3 Sections, and treats the first problem.

In Chapter 2 Section 1, the author improved the current efficiency in the anodic chlorination of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) using boron trifluoride-diethyl ether (BF<sub>3</sub>-OEt<sub>2</sub>) as a Lewis acid additive. Adding BF<sub>3</sub>-OEt<sub>2</sub> to the anodic chlorination of P3HT effectively suppressed the undesired anodic oxidation of chloride ions, which decreased the current efficiency in the reaction.

In Chapter 2 Section 2, the author demonstrated the highly efficient anodic chlorination of CPs using an acetonitrile (MeCN) solution containing aluminium chloride (AlCl<sub>3</sub>) as a Lewis acid and a chlorine source. The AlCl<sub>3</sub>/MeCN system facilitated the anodic oxidation of CPs and exhibited high oxidation tolerance. Given these findings, the author improved the current efficiency in the anodic chlorination of P3HT, and achieved the electrochemical chlorination of poly(1,4-bis-alkyloxy-phenylene-2,5-diyl) derivatives and poly(9,9-dioctylfluorene) for the first time.

In Chapter 2 Section 3, the author performed the anodic chlorination of alternating  $\pi$ -conjugated copolymers containing fluorene units using the AlCl<sub>3</sub>/MeCN system to expand the applicable CPs. On the basis of characterization of the resultant polymers from the reaction, their different reactivities toward the *e*PF were confirmed.

In Chapter 3, the author clarified the relation between the structure of CP films and the efficacy of *e*PF by performing the anodic chlorination of poly(3-(2-ethylhexyl)thiophene) (P3EHT) films with different structures. Amorphous P3EHT films were not electrochemically chlorinated, whereas the anodic chlorination of crystalline ones was successful. *In situ* conductance measurements of both P3EHT films revealed their contrasting reactivity.

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).