

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)	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		栗岡 知行	
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	稲木 信介	准教授	審査員	小西 玄一	准教授
	審査員	富田 育義	教授			
		大塚 英幸	教授			
		佐藤 浩太郎	教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

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述べている。

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いる。

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ている。サイクリックボルタメトリー (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、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を見出している。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ている。

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、更なる高効率電解系の構築を目的として、種々の電解液の電気化学測定を行い、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を見出している。また、 $\text{AlCl}_3/\text{MeCN}$  系を用いて P3HT の電解塩素化反応を行い、 $\text{BF}_3\text{-OEt}_2/\text{MeCN}$  系よりも高効率な電解系であることを明らかにしている。さらに、 $\text{AlCl}_3/\text{MeCN}$  系が、P3HT よりも耐酸性の高いポリ(*p*-フェニレン) 類やポリ(9,9-ジオクチルフルオレン) の電解塩素化反応にも適用可能であることを見出している。

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ている。 $\text{AlCl}_3/\text{MeCN}$  系を用いて P(FI-Ar) 類の電解反応を行い、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) が異なる反応性を示すことを見出している。また、塩素化フルオレンユニットを含む高分子が対応する前駆体高分子と異なる発光特性を示すことを明らかにしている。

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している。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場合、P3EHT 膜の電解塩素化反応はほとんど進行しないが、テトラヒドロフランを製膜溶媒に用いた場合、結晶性の高い P3EHT 膜を与え、同一電解条件下で塩素化されることを明らかにしている。

第4章「General Conclusion」では、本研究を総括するとともに、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、電解液や高分子の構造に着目して新しい高分子電解反応系の構築を行うとともに、多岐にわたる機能性高分子材料を創出しており、工学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。