

論文内容要旨 (和文)

平成 25年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学専攻

機能高分子分野

氏 名 _____ 塚本 匡



論 文 題 目

溶剤可溶性を有する交差共役型芳香族高分子の合成と蛍光特性評価

本論文は、1,1'-ビナフチレン骨格、及びテトラフェニルエチレン骨格を有する有機溶剤に可溶性な交差共役型芳香族高分子として、芳香族ポリケトン、及びポリアリーレンビニレンケトン (PAVK) の合成と蛍光特性評価について述べた。本論文は六章構成である。

第一章では、本論文の背景と研究目的について記載する。

第二章では、1,1'-ビナフチレン骨格を有するジヨード化合物と二種類のジホウ酸エステルをモノマーとし、高活性なパラジウムナノクラスター触媒を用いた鈴木-宮浦カップリング重合による芳香族ポリケトンの短時間合成について述べた。得られた芳香族ポリケトンの熱特性、溶剤可溶性、溶液中における UV-vis、蛍光スペクトル測定の結果について議論した。第二章に対応する 4 報の英語論文を既に投稿済みである。

第三章では、異なる電子供与性の置換基 (水素原子、メチル基、メトキシ基) を有する三種類のジビニルベンゼン化合物と 1,1'-ビナフチレン骨格を有するジヨード化合物をモノマーとする、溝呂木-Heck カップリング重合を用いた PAVK の合成と蛍光特性について議論した。併せてケトンカルボニル部位をメチレン部位、スルホン部位、ケタール部位に変えた PAVK 類縁体の蛍光特性を比較することで、ケトンカルボニル部位の蛍光特性への影響について議論した。第三章に対応する 1 報の英語論文を既に投稿済みである。

第四章では、フルオレノンに対して 2,7-位への選択的なビニル化について述べた。得られた 2,7-ジビニルフルオレノンと 1,1'-ビナフチレン骨格を有するジヨード化合物による溝呂木-Heck カップリング重合により、黄色-橙色で蛍光発光を示す PAVK、及びポリアリーレンの合成と蛍光特性評価について議論した。

第五章では、固体状態において強く発光する凝集誘起発光 (AIE) 特性を有するジメトキシテトラフェニルエチレン化合物へのニトロ化、アセチル化、アミノ化とそれぞれの固体状態における蛍光特性評価を行った。また、テトラフェニルエチレン骨格を主鎖に含む芳香族ポリケトンの合成とその耐熱性、溶剤可溶性、固体状態における蛍光特性評価について併せて議論した。

第六章は、総括として合成した 1,1'-ビナフチレン骨格を有する芳香族ポリケトン、及び PAVK が優れた耐熱性と溶剤可溶性を有するだけでなく、蛍光挙動において特徴的な挙動を示したことについてまとめている。さらに、1,1'-ビナフチレン骨格に変わり、テトラフェニルエチレン骨格を芳香族ポリケトン主鎖に組み込むことで、耐熱性と溶剤可溶性を維持しつつ、AIE 特性を発現することについて言及した。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成28年2月16日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 前山 勝也 印
 副査 岡田 修司 印
 副査 森 秀晴 印
 副査 片桐 洋史 印
 副査 印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料工学専攻 機能高分子分野		氏名 塚本 匡
論文題目	溶剤可溶性を有する交差共役型芳香族高分子の合成と蛍光特性評価		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成28年 1月26日～ 平成28年 2月16日
論文公聴会	平成28年 2月16日	場 所	工学部 4号館 113教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成28年 2月16日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)			
<p>本論文は、溶剤可溶性・高耐熱性を併せ持つ交差共役型芳香族高分子の開発に関する論文であり、1,1'-ビナフチレン骨格を主鎖に有する芳香族ポリケトン・ポリアリーレンビニレンケトンおよびテトラフェニルエチレン骨格を主鎖に有する芳香族ポリケトンの開発およびその物性評価について述べられ、全6章から構成されている。その内容および審査結果について以下に示す。</p> <p>第1章では、芳香族ポリケトンのこれまでの開発動向と課題について述べられている。</p> <p>第2章では、1,1'-ビナフチレン単位を有するジヨード化合物と芳香族ジホウ酸ピナコールエステルとの鈴木-宮浦カップリング重合による全芳香族ポリケトン(WPK)の合成について述べられている。その中で、重合活性の高いパラジウム触媒の探索が行われ、酢酸パラジウムから系内で容易に調製可能な「パラジウムナノクラスター触媒(PdNC触媒)」を用いることで、大幅な重合時間の短縮と、生成ポリマーの高分子量化が達成できるようになったと述べられている。</p> <p>第3章では、芳香族ポリケトン素材への蛍光特性の付与を目的とし、芳香族ポリケトン主鎖にビニレン単位をさらに組み込んだ、ポリアリーレンビニレンケトン(PAVK)がジヨード化合物とジビニルアレーンとの Mizoroki-Heck 反応により得られることについて述べられている。得られた PAVK は、前章で述べた WPK よりも蛍光特性の向上のみならずガラス転移温度も向上することが述べられている。</p> <p>第4章では、ジビニルフルオレノン(DVF)の合成およびその Mizoroki-Heck 重合反応により得られた PAVK においてより長波長領域であるオレンジ色の発光が観測されたことについて述べられている。</p> <p>第5章では、固体状態であっても強い蛍光発光を示す凝集誘起発光(AIE)特性に注目し、テトラフェニルエチレン(TPE)骨格の芳香族ポリケトンへの導入が図られ、固体状態であっても十分な蛍光特性を示し、溶剤可溶性、高耐熱性を示すことが明らかとなっている。</p> <p>第6章では、これまでの研究について総括し、今後の展望について述べられている。</p> <p>本研究の成果は、2報の査読付き英文学術論文(英文)に掲載され、国際学会においても2件発表がなされており、当該専攻の審査基準を満たしている。以上を総合的に勘案し、本論文の学位論文審査は合格と判定した。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>本学の規定に従い、主査および副査3名が同席し、学位論文発表を50分ならびに発表内容および関連分野に関する質疑応答を40分を行い、最終試験とした。発表内容はわかりやすく整理され、実験結果に関する考察も丁寧になされていた。発表後の質疑応答を通して、学位論文ならびに関連分野に関する知識・理解度は十分であり、博士(工学)として必要とされる専門知識及び研究開発能力を充分備えているものと判断し、最終試験を合格と判定した。</p>			