

論文内容要旨 (和文)

平成 24 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学 専攻 有機デバイス 分野

氏 名 池嶋 正宣



論 文 題 目 電子供与性芳香族置換基が主鎖に直結したポリジアセチレンの合成と物性

π 共役高分子は、主鎖に非局在化した π 共役系に基づく様々な光・電子特性を示し、感光体材料や帯電防止材料などに実用化され、近年では電界発光材料や光電変換材料などへの実用化を目指し、世界中で研究開発が行われている。

ポリジアセチレン (PDA) は、ジアセチレン (DA) 誘導体モノマー結晶への紫外線 (UV) または熱励起によって、無溶媒、無触媒での固相重合を経て得られる特徴的な一次元的 π 共役高分子であり、非線形光学材料や化学センサー・バイオセンサー材料、半導体材料などとして注目されている。側鎖に共役置換基を有する PDA は、 π 電子系の拡張により光・電気特性が向上することが期待され、DA 骨格に芳香環が直結した固相重合性 DA 誘導体が報告されている。しかし、DA 骨格の両側に芳香環が置換したジアリール DA 誘導体では、一般に固相重合に適切な分子配列をとりにくく、固相重合が発現しにくい。

本学位論文では、DA 誘導体と固相重合を経て得られる PDA に着目し、PDA 共役主鎖に沿った超高速電荷移動度を活かした高分子半導体材料としての応用展開を目指し、新規 DA モノマーの合成と PDA 物性評価を行った。具体的には、DA 骨格の一方に電子供与性芳香族置換基を直結置換し、もう一方に固相重合を発現させるために分子間水素結合が可能で末端置換基が異なるウレタン基を導入した、非対称 DA 誘導体を分子設計、合成し、末端置換基が固相重合性や PDA 物性に与える影響を検証した。

第一章では、研究背景および目的を述べた。溶媒を使用する一般的な重合反応と固相重合反応の相違や、それぞれの重合法によって得られる高分子材料の特徴に言及し、付加重合、開環重合、重縮合などを含めた様々な種類の固相重合反応について総括した。また、PDA のこれまでの応用研究例の調査結果をまとめた。

第二章では、DA の片側に共役置換基として、電子ドナー性とホール輸送特性を有する、4-(9-カルバゾリル)フェニル (CzPh) 基を直結し、もう片側に固相重合を発現させるために分子間水素結合が可能で末端基が異なるアルキルウレタン基を導入した、新規非対称 DA 誘導体を設計、合成し、末端基が固相重合性や PDA 物性に与える影響を検証した。設計した新規非対称 DA 誘導体は、芳香族置換基の臭化物とアセチレンとの菌頭クロスカップリング反応、粉末水酸化カリウムを使用する脱保護反応、銅触媒を使用するジアセチレンカップリング反応、アルコール前駆体とイソシアネート基による付加反応を経て合成した。構造確認は、NMR スペクトル、IR スペクトル、元素分析にて行い、各スペクトルを図示した。合成した新規 CzPh 誘導体の単結晶作製を試み、単結晶が得られたものについては X 線構造解析を行った。固相重合は UV 照射により行ない、重合後の共役主鎖の形成は UV-vis 拡散反射スペクトルにより確認し、質量法にて転化率を算出した。また、大気中光電子分光装置 (AC-3) を使用し、DA 誘導体の UV 照射前後でのイオン化ポテンシャル (IP) の変化を測定した。本章では、新規固相重合性非対称 DA モノマーを分子設計し、アルキルウレタン基の末端の修飾を、剛直な構造から、柔軟で相互作用が強いと考えられる構造へと系統的に変化させることで、PDA 共役主鎖、転化率、IP の相関を得た。

第三章では、CzPh 基の構造異性体である 3-(9-フェニル)カルbazリル (PhCz) 基を DA に直結させた新規非対称 DA 誘導体を設計、合成し、末端基が固相重合性や PDA 物性に与える影響を検証した。新規 PhCz 誘導体の合成、物性評価、固相重合性、IP 測定は第一章と同様の条件で行った。PhCz 基からの電子供与と PDA 共役主鎖の生成によって、IP = 5.2 eV を示す PDA を固相重合によって得ることに成功し、高分子半導体材料としての応用展開が期待される成果を得た。加えて、Gaussian09 を使用し、密度汎関数法により、数種類の DA モデル化合物モデルの構築、構造最適化計算を経て、一点計算による HOMO 準位の計算を行った。共役置換基の電子供与性が向上するにつれて、DA モデル化合物の HOMO 準位が小さくなる傾向を見出した。また、分子軌道計算結果と IP 測定結果の間に相関関係が得られ、本章で合成した新規 PhCz 誘導体の分子設計の妥当性を示した。

第四章では、より強い電子供与性芳香族置換基であると考えられる *N,N*-ジメチルアニリン (DMA) を四位で DA に直結させた新規非対称 DA 誘導体を設計、合成し、末端基が固相重合性や PDA 物性に与える影響を検証した。新規 DMA 誘導体の合成、物性評価、固相重合性、IP 測定は第一章と同様の条件で行った。七種類の DMA 誘導体で単結晶 X 線構造解析に成功し、末端置換基の変化が結晶構造と固相重合に及ぼす影響を比較、考察することができた。

第五章では総括的考察を述べた。本論文では、CzPh 基、PhCz 基、DMA 基の三種類の芳香族置換基がそれぞれ DA に直結し、もう一方に固相重合を発生させるために分子間水素結合が可能で末端置換基が異なるウレタン基を導入した、非対称 DA 誘導体を合成した。数種類の DA 誘導体において UV 照射による固相重合の発生を観測し、芳香族置換基とウレタン基に隣接する末端置換基の系統的な選択によって、固相重合性 DA モノマーの定性的な設計指針を導出した。また、固相重合を経て得られる PDA において、PDA 共役主鎖の形成と側鎖の芳香族置換基からの電子供与によって IP = 5.2 eV が達成され、PDA の今後の高分子有機半導体材料としての応用展開を加速させる研究成果を得た。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成28年 8月10日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

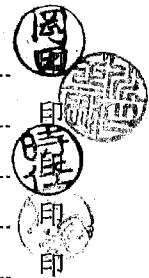
主査 岡田 修司

副査 川口 正剛

副査 時任 静士

副査 片桐 洋史

副査



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	専攻・分野名 有機材料工学専攻・有機デバイス分野 氏名 池嶋 正宣		
論文題目	電子供与性芳香族置換基が主鎖に直結したポリジアセチレンの合成と物性		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成28年 8月 5日～ 平成28年 8月10日
論文公聴会	平成28年 8月10日	場 所	工学部4-113教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成28年 8月10日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)			
<p>本学位論文では、ジアセチレン (DA) 誘導の固相重合を経て得られるポリジアセチレン(PDA)に着目し、PDA 共役主鎖に沿った超高速電荷移動度を活かした高分子半導体材料としての応用展開を目指して、新規 DA モノマーの合成と PDA 物性評価が行われている。具体的には、DA 骨格の一方に電子供与性芳香族置換基を直結置換した非対称 DA 誘導体を分子設計、合成し、固相重合性や PDA 物性に末端置換基が与える影響が検証された。</p> <p>第一章では、研究背景および目的が述べられ、溶媒を使用する一般的な重合反応と固相重合反応の相違や、PDA のこれまでの応用研究例についてまとめて述べられている。第二章から第四章では、それぞれ、DA の片側に 4-(9-カルbazリル)フェニル(CzPh)基、3-(9-フェニル)カルbazリル(PhCz)基もしくは <i>N,N</i>-ジメチルアミノフェニル(DMA)基を DA に直結し、もう片側にアルキルウレタン基を導入した非対称 DA 誘導体の合成について述べられ、末端基が固相重合性や PDA 物性に与える影響が検討された。CzPh 系ではウレタン基の末端の修飾を、剛直な構造から柔軟で相互作用が強いと考えられる構造へと系統的に変化させることで、PDA 共役主鎖、転化率、イオン化ポテンシャル(IP)との間に相関があることを明らかにした。PhCz 系では、CzPh 系との比較において、分子軌道計算結果と IP 測定結果の間に相関関係が見いだされた。また、合成した新規 PhCz 誘導体から、イオン化エネルギーが 5.2 eV の PDA が得られ、ホール輸送材料としての可能性が示された。DMA の系では 7 種類の誘導体で単結晶 X 線構造解析に成功し、末端置換基が結晶構造と固相重合に及ぼす影響が検討された。第五章では第二章から第四章までの結果が総括的に考察された。</p> <p>本学位論文では、固相重合性 DA を得るために、電子状態を制御するために直結させる共役置換基の選択と共に、反対側の側鎖の適切な選択に関する分子設計指針を与えると同時に、それを利用してイオン化エネルギーが小さな PDA の合成にも成功している。これらの内容は、有機結晶工学に関する基礎的な知見のみならず、有機半導体材料への応用にも繋がる有用な成果を含んでおり、それらのことは、公聴会での発表、質疑応答からも確認された。本論文の内容の大部分は既に英文学術誌 2 報として公開されている。以上により、筆者は研究活動を自立して行うに必要な高度な能力と学識を有すると判断され、審査基準を十分満たしている本学位論文は合格と判定した。</p> <p>なお、本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きの必要はない。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>学位論文の内容を中心として、関連する分野の事項について口頭により質疑応答を行った。いずれの質問に対しても的確な応答がなされたことから、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断した。したがって、最終試験は合格と判定した。</p>			