

| | |
|---------|--|
| 氏名（本籍） | 川島裕嗣 |
| 学位の種類 | 博士（工学） |
| 学位記番号 | 博甲第 7255 号 |
| 学位授与年月日 | 平成 27 年 3 月 25 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 |
| 審査研究科 | 数理物質科学研究科 |
| 学位論文題目 | 主鎖側鎖の拡がりをもつ π 共役系高分子の光学的・磁氣的挙動とその分子設計・構造制御 |

| | | | |
|----|----------|--------|------|
| 主査 | 筑波大学教授 | 理学博士 | 木島正志 |
| 副査 | 筑波大学准教授 | 工学博士 | 小林正美 |
| 副査 | 筑波大学講師 | 博士(工学) | 桑原純平 |
| 副査 | 筑波大学客員教授 | 理学博士 | 太田憲雄 |
| 副査 | 筑波大学准教授 | 博士(工学) | 後藤博正 |

論 文 の 要 旨

π 電子共役系高分子の主鎖骨格に加えて側鎖に σ 電子共役構造をもち、主鎖と側鎖の共役構造が連続した共役系高分子である主鎖側鎖両共役系高分子である *p*-phenylenevinylene 骨格をもつ主鎖側鎖両共役系高分子の光学的・磁氣的挙動を明らかにし、配向制御などによる応用可能性について論じた。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

博士論文の第一章では導電性をもつ共役系高分子の発見およびその発展について述べ、今日における有機材料としての応用や社会における役割を示した。共役系高分子の分類やその特徴をまとめ、本研究で扱う主鎖側鎖両共役系高分子の特徴と位置づけ、先行研究を紹介している。

第二章では主鎖側鎖両共役系高分子の光学的・磁氣的挙動について述べている。主鎖側鎖ともに *p*-phenylenevinylene 骨格をもつポリマーを合成し、UV-vis 吸収スペクトルおよび蛍光発光スペクトルによって光学的性質を明らかにした。またヨウ素蒸気の *in situ* ドーピング時の ESR スペクトルの時間経過による変化において観察される PPVO と PPVN の挙動の差異について述べた。その特異な磁氣的挙動について第一原理計算手法等を用い、ドーピング過程の機構を提案した。

第三章では力学延伸した主鎖側鎖両共役系高分子フィルムの光学異方性について述べている。ここではまず、主鎖側鎖両共役系高分子の力学延伸フィルムの作成とその光学異方性について評価した。力学的延伸に対して応答する主鎖部位と非応答の側鎖部位を併せもつことを評価した。主鎖の配向性を高め側鎖の配向性を抑え、コントラストの高い選択的光学異方性を達成するために、高い重合度および適切な末端置換基の選択が重要であることを明らかにした。

第四章では液晶中電解重合による芳香族共役系高分子の配向制御について述べている。まず、液晶中での電解重合によって共役系高分子フィルムを合成した。そして溶媒液晶のもつ秩序構造・光学活性等の性質が転写されたフィルムが作成される機構について議論・提案した。円偏光二色性 (CD) スペクトル測定において観察された複数の負の Cotton effect において電氣的酸化還元による可逆性が確認され、このことから光学活性な共役系高分子上に発生する伝導キャリア chiralion の存在を提案した。

第五章では強磁性共役系高分子の分子設計とその磁氣的挙動について述べた。強磁性を示す共役系高分子の候補として挙げられるポリメタアニリン誘導体・類縁体を合成した。極性溶媒においてポリマーの高い溶解性が確認され、高分子成長を支持することが示唆された。光学測定結果からは、メタ位で連結した zig-zag な共役構造は π 電子の局在化を示唆した。

総論である第六章では、本研究で明らかにした主鎖側鎖共役系高分子の光学的・磁氣的挙動をまとめた。さらに力学延伸法および液晶電解重合法による共役系高分子の配向制御についてまとめ、主鎖側鎖両共役系高分子の高次構造制御を論じた。おわりにメタ位結合型の共役系高分子における磁氣的挙動に着目し、その合成および光学測定の結果をまとめた。

〔最終試験結果〕

平成 27 年 2 月 13 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。