

氏名	Chunhui Zhao
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第 7926 号
学位授与年月日	平成28年 9月 23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	数理工学物質科学研究科
学位論文題目	

Investigation of Structure-Property Relationships of Polythiophenes through Rational Molecular Design
(分子デザインによるポリチオフェンの構造-物性相関に関する研究)

主査	筑波大学教授	博士(工学)	竹内正之
副査	筑波大学教授	工学博士	三木一司
副査	筑波大学准教授	博士(工学)	内藤昌信
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	山本洋平

論 文 の 要 旨

π 電子が広域に非局在化している共役系高分子は電氣的、光化学的に優れた特性を示し、有機発光ダイオード、有機薄膜トランジスタ、有機太陽電池、化学センサーに使用される物質・材料として有望な候補となっている。これらの応用には共役系高分子の鎖内、鎖間ともに光学的、電気化学的な物性をチューニングすることが課題の一つだと考えられ、共役系高分子の立体規則性、分子量、分子量分布などの構造パラメーターと期待される物性・機能との相関を明らかにすることが新たな物質創成には重要となっている。審査対象論文では、高い化学的安定性、合成化学的手法の蓄積からその研究分野が急速な成長を遂げているポリチオフェンに着目し、新たな構造パラメーター、すなわちモノマー間の二面角、主鎖周りの誘電率、立体規則性、を調節可能な新たな共役系高分子のデザインを新たに提案し、その構造と光・電子物性との相関について評価を行うこと中心課題として検討を加えたものである。

Chapter 2 では、ポリチオフェンの物性に影響を与える構造パラメータとしてチオフェン間の二面角を選び検討が行われている。新たな分子デザインとしてストラップを利用して二箇所の重合部位をモノマーに導入するアプローチを選択し、ジェミニチオフェンモノマーが合成されている。触媒移動型連鎖縮合重合(CTP)を利用した分子内環化反応、それに引き継いで起こる分子間重合反応によりポリチオフェン鎖が合成され、結果として環状構造を鎖内に持つポリチオフェン生成されることを以下の検討によって証明している。異なるアルキル鎖長を有するジェミニモノマーを合成し、架橋構造を避けるために希釈された条件(6 mM)のもと重合反応を行っている。ポリマー構造は $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ を用いて詳細に検討を行い、分子内反応に起因する環状構造は、開環クロスメタセシス反応が可能なオレフィン部位を有するモノマーを用いて明らかとしている。ストラップ鎖長の異なるジェミニチオフェンモノマーから得られたポリチオフェ

ンにおいて、ストラップ長が C₄ 鎖から C₈ へと増加するにつれて、吸収極大波長、発光波長が徐々に短波長シフトする結果と DFT 計算結果とを併せて考察することにより、ストラップ長の増加が二面角を増大させることを実験的に証明し、結論として、立体規則性、分子量、分子量分布に加えて、新たに二面角という構造パラメーターを制御するモノマーデザインによりポリチオフェンの光物理的特性が調節可能であることを明らかとした。

Chapter 3 では、被覆型ポリチオフェンの被覆部位の誘電率を調節可能なモノマーを新たにデザインし、電荷キャリアの安定性へ与える影響が検討されている。具体的には、ビチオフェンに直交した官能基としてスピロ炭素を有するフルオレン部位を導入し、その側鎖に誘電率の異なるアルキル鎖ならびトリエチレングリコール (TEG) 鎖を導入したピケットフェンス型オリゴマーならびにポリマー (P1 および P1-TEG) を提案し、合成したものである。得られたピケットフェンス型ポリチオフェンでは、被覆型ポリチオフェンの構造を反映して、薄膜状態の吸収および発光スペクトルがジクロロメタン溶液のものと類似し、溶液中においても薄膜状態においても発達した共役系と孤立した主鎖を有することを実験的に示した。I₂ 蒸気を酸化剤として用いてドーピングされた P1 と P1-TEG のフィルムを作製し、脱ドーピングプロセスを解析することにより、ドーピング状態の安定性に及ぼす側鎖の影響も詳細に検討されている。P1 フィルムは自発的に脱ドーピングが進行し、ニュートラル状態へと数時間以内に戻るのとは対照的に、P1-TEG フィルムでは 10 時間後においてもポーラロン吸収帯が安定に存在すること、また、P1-TEG における電荷キャリアの安定化はマイクロ波誘電損失測定 (FP-TRMC) 測定によっても裏付けられており、TEG 鎖による電荷遮蔽効果により安定化されたとする考察と矛盾しない。以上の結果は被覆型ポリチオフェンの適用範囲を拡大すると共に、共役系高分子の機能化に新たな知見を与えるものである。

Chapter 4 では、主鎖の構造欠陥がキャリア移動度、光・電子物性に与える影響について検討するため、意図的に head-to-head 欠陥を被覆型ポリチオフェンに導入した高分子系の個構築と基礎物性について詳述されている。数%の構造欠陥が与える影響を検討するため、直鎖アルキル基ならびに溶解度向上に資すると従来考えられてきた分岐鎖の導入が行われ、重合度が 100 以上の高分子量ポリマーを得る試みがなされた。結果として直鎖アルキル基 (オクタデシル基) の導入が溶解度向上に最も優れた効果を示すことを明らかとし、P4 (Mn = 50K Da) を得ることに成功している。本 Chapter では 3,3'-ジヘキシル-2,2'-ビチオフェン (BT) を構造欠陥部位として選択し、熊田カップリング反応を利用して欠陥含有中を 0.0、0.96、2.27、4.17、7.14、9.38、12.50、および 16.67% としたポリチオフェンを合成し、それぞれ ¹H-NMR 測定によりその構造が確認されている。興味深いことに、構造欠陥が 1% 導入されたポリチオフェンにおいても、無欠陥のポリチオフェンと比較して E₀₁ ならびに E₀₀ に帰属される吸収帯のエネルギーが浅色シフトし、有効共役長の減少が示唆された。それぞれの欠陥含有ポリチオフェンフィルムの吸収スペクトルにおいても同様の傾向が確認され、本 Chapter で新たに合成された構造欠陥の制御された高分子量ポリチオフェンは電荷キャリアと構造欠陥との相関について有益な知見を与えるものと期待される。

以上、三次元的にデザインされた新規なモノマー設計から、二面角制御ポリチオフェン、ピケットフェンスポリチオフェン、構造欠陥含有被覆型ポリチオフェンが合成され、構造パラメーターが電子特性に与える影響を明らかにしている。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

有機エレクトロニクス分野への共役系高分子の応用には、共役系高分子から所望の物性を引き出す事を可能とする分子デザインが必要となる。本論文では、物性・機能に影響を及ぼす新たな構造パラメーターとして、二面角、誘電率、微少な構造欠陥に着目し、新規モノマーのデザイン、被覆による主鎖孤立化コンセプトの利用、精密な構造欠陥導入法の提示とともに新規な高分子群が合成されている。本論文で著者が示した共役系高分子の構造パラメーターとその物性・機能相関に関する知見は、今後の有機エレクトロニクス分野の発展に寄与するものである。

〔最終試験結果〕

平成28年9月1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。