

論文内容の要旨

博士論文題目：主鎖にイミダゾリウム基を有する π 共役分子・高分子の開発とその分光特性及び電気化学特性に関する研究

氏 名：鳥羽 正也

(論文内容の要旨)

π 共役分子・高分子は、単結合と不飽和結合（二重結合や三重結合）が交互に結合した構造を有し、不飽和結合に寄与する π 電子は分子の主鎖に沿って空間的に非局在化している為、特異な光学・電気化学特性を示す。特に近年、主鎖骨格上に正電荷を導入した π 共役高分子が報告されており、正電荷の導入により π 共役高分子のバンドギャップエネルギーや電気電導度を制御することが可能である。従って正電荷の導入が可能な置換基は光学的には π 共役高分子の色を変化させるユニットとして、また電氣的・電気化学的には電気電導度や電気化学反応性を制御するユニットとして注目されている。

本論文では、正電荷を有する置換基としてイミダゾリウム基を導入した π 共役分子・高分子やそのモデル化合物の合成とそのコンホメーションや電気化学特性への影響について検討し、イミダゾリウム基の新たな制御ユニットとしての可能性を明らかにすることを目的として研究の成果を纏めた。

第一章では序論として本研究の背景にある π 共役分子・高分子およびイミダゾリウム基の概念と本論文の目的・構成について述べた。第二章では主鎖にイミダゾリウム基を有するアリーレンエチニレン型 π 共役高分子を合成し、その分光特性について検討を行った。その結果種々のドナー性置換基とイミダゾリウム基を結合させることでバンドギャップエネルギーが減少し、イミダゾリウム基が電子アクセプター性置換基として振る舞うことを示した。第三章では主鎖にイミダゾリウム基を有するアリーレンビニレン型 π 共役高分子を合成し、その電気化学特性・分光特性について検討を行った結果を述べた。電気化学測定による評価から、イミダゾリウム基の導入により HOMO 準位、LUMO 準位が共に安定化されることを明らかにした。またモデル分子に関する単結晶 X 線構造解析の結果から、イミダゾリウム基の導入によって実効 π 共役長が減少することを明らかにした。第四章では π 共役の末端にイミダゾリウム基を有するフェニレン-1,4-ジエチレン-ピス (*N*-メチルイミダゾリウム) 誘導体の合成と、その構造及び分光特性について述べた。単結晶 X 線構造解析の結果、正電荷導入前後においてコンホメーションはほぼ変化しないことを明らかにした。また吸収・発光スペクトルは正電荷の導入により長波長シフトし、イミダゾリウム基の電子アクセプター性を明らかにした。第五章ではイミダゾール-ピチオフェン共役オリゴマーの電解酸化重合と電気化学特性について述べた。電解重合膜は電圧の印加により、近赤外領域にポーラロン及びバイポーラロン準位の生成に基づく吸収を示した。また酸-塩基によって重合膜の酸化電位やゲルの体積変化を可逆に制御できることを明らかにした。第六章は結論であり、本論文の総括を述べた。

(論文審査結果の要旨)

電荷の導入による π 共役分子・高分子の物性制御方法は近年注目を集めており、新たな光学的、電氣的、電気化学的物性制御法として期待されている。一方、電荷の導入による高分子の難溶化などの問題から、電子準位やバンドギャップエネルギーの変化については詳細に検討されておらず、その研究開拓が求められてきた。このような背景を基に、本論文提出者は、分子内に長鎖アルキル鎖と非局在化した正電荷を有するイミダゾリウム基を導入することによって、これまでの問題点を解決し、正電荷の導入による電子準位やバンドギャップエネルギーの変化について検討を行った。また高分子とは π 共役長の異なるモデル分子に関する検討も併せて行った。主鎖にイミダゾリウム基を有するアリーレンエチニレン型 π 共役高分子の合成に成功し、その分光特性について検討を行った結果、種々のドナー性置換基とイミダゾリウム基を π 共役により結合させることでバンドギャップエネルギーが減少し、イミダゾリウム基が電子アクセプター性置換基として振る舞うことを見出した。また主鎖にイミダゾリウム基を有するアリーレンビニレン型 π 共役高分子の合成に成功し、その電気化学特性・分光特性について検討を行った結果、イミダゾリウム基の導入により HOMO 準位、LUMO 準位が共に安定化されることを見出した。またモデル分子に関する単結晶 X 線構造解析の結果から、イミダゾリウム基の導入によって実効 π 共役長が減少することを見出した。さらに、 π 共役の末端にイミダゾリウム基を有するフェニレン-1,4-ジエチレン-ビス (*N*-メチルイミダゾリウム) 誘導体の合成に成功し、単結晶 X 線構造解析の結果正電荷導入前後においてコンホメーションはほぼ変化せず、電荷が非局在化する構造であることを見出した。また吸収・発光スペクトルが溶媒の極性に依存して変化し、電荷移動励起状態を形成することを明らかにした。さらにイミダゾール-ピチオフェン共役オリゴマーの電解酸化重合と電気化学特性について検討を行い、電解重合膜は電圧の印加により近赤外領域にポーラロン及びバイポーラロン準位の生成に基づく吸収を示すことを明らかにした。また酸-塩基によって重合膜の酸化電位やゲルの体積変化を可逆に制御できることを明らかにした。

以上、本論文においては主鎖にイミダゾリウム基を有する π 共役分子・高分子の開発及び正電荷の導入によるコンホメーションやバンドギャップエネルギーの制御に関して先進的知見を得ることができた。特に本研究で示されたイミダゾリウム基の電子アクセプター性は、近年進展が望まれる電子輸送性を示す π 共役材料の分子デザインの基盤になると期待される。よって審査員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。