

# Synthesis of Copolymers Based on $\pi$ -Conjugated Planar Molecules as a Step toward Semiconducting Foldamers

その他のタイトル	半導体フォルダマーに向けた $\pi$ -共役平面分子共重合体の合成
学位授与年月日	2013-05-16
URL	<a href="http://doi.org/10.15083/00006181">http://doi.org/10.15083/00006181</a>

## 審査の結果の要旨

氏名 趙明修

本論文 (Synthesis of Copolymers Based on  $\pi$ -Conjugated Planar Molecules as a Step toward Semiconducting Foldamers (半導体フォルダマーに向けた $\pi$ 共役平面分子共重合体の合成)) は、高次構造が制御された半導体フォルダマーの達成に向けた高分子設計の新たな指針を示し、実際にそれらを合成してその有用性を明らかにする事を目的とした研究をまとめたもので、以下の6章から構成されている。

第1章では、半導体高分子に関する研究の背景、目的、及び概要が論じられており、近年までの関連論文の成果や問題点などが詳細に記述され、本論文の研究の意義づけが明確にされている。また、本研究のコンセプトを実証するための分子設計として、高い分子間相互作用を有する共役性平面分子ペリレンジイミド(PDI)やナフタレンジイミド(NDI)を非共役性リンカーで接続して折りたたみ構造を示す分子設計が提案されている。

第2章では、PDIの窒素部位をリンカーで結合した高分子を合成した結果と、その光学的・電気的特性について述べられている。合成した分子は溶液中でブロードな吸収スペクトルと大きく減衰した蛍光スペクトルを示しており、これはPDIセグメント同士間の分子内相互作用の存在を示唆していた。しかし、高分子膜の結晶性は低く、高分子から作成したデバイスは良い電子特性を示さなかった。構造解析の結果、重合時に予期しない副反応が起こり、末端が不活性化したために高い分子量の生成物が得られなかったことが明らかになった。また保護基を用いることで、副反応の発生を部分的に抑止できることがわかった。

第3章では、PDIのbay部位が置換した半導体ポリマーの合成と、その光学的・電気的特性、及び有機薄膜太陽電池への応用について述べられている。リンカーとしては、ビスチオフェニルメチルシランを用い、Stilleカップリング反応でポリマーを合成した。光学的特性については、本研究で期待したとおり、モノマーの吸収スペクトルよりもポリマーのスペクトルが長波長側にシフトし、セグメント同士間の分子内相互作用を示唆した。また、高温でポリマーの吸収スペクトルが低波長にシフトし、温度の変化に従いスペクトルが可逆的に変化した。これはポリマーセグメント同士間の相互作用の可逆的な変化を表している。ポリマーは電界効果トランジスタにおいてn型の電子特性を示した。

第4章では、共役系のコアとして NDI および PDI を持つポリマーを合成し、その光学的・電気的特性の比較について述べられている。ポリマーは Stille カップリング反応で合成された。溶液中では2つのポリマーは類似の光学的特性を示し、セグメント同士の強い相互作用を示唆した。また NDI ポリマーも n 型の電子特性を示した。さらに、PDI ポリマーと異なり、NDI ポリマー膜は X 線回折による分析で結晶性を示し、電子移動度も PDI ポリマーより高かった。また、アクセプター材料として太陽電池を作製することに成功し、PDI ポリマーよりも高い性能を示した。これは、NDI 分子が PDI より小さな共役部分を持つが、NDI 分子の高い平面性によって高い結晶性とデバイス性能を示したと結論された。

第5章では、異なる種類のリンカーを用いて合成した NDI ポリマーの光学的・電気的特性の比較について述べられている。プロピル基と C-Si-C の2種類のリンカーで接続されるポリマーを合成した。溶液中では2種類のポリマーは類似の性質を示したが、C-Si-C リンカーのポリマーは固体中でより高い結晶性を示し、さらに高い電子移動度を示した。リンカーの長さが増えると、共役平面間の距離が増え、 $\pi$ - $\pi$  相互作用と平面間の立体障害も増えるため、最適なリンカー長がフォルダマーの構造制御には重要であると結論された。

第7章では、これらの結果を総括し、半導体フォルダマーに向けた材料設計に関して、本研究のアプローチの有用性と将来展望について述べている。

本研究の成果は、高い分子間相互作用を有する共役性平面分子を非共役性リンカーで連結することで、折りたたみ構造をもつ分子設計を提案し、その有用性を示した点で重要な意味を持っており、半導体フォルダマーという新たな設計に向けた指針を与える、優れた成果であるといえる。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。