

Title	Optical and Electrical Properties of Some Poly(diacetylene derivative)s
Author(s)	山尾, 忍
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/37068">https://hdl.handle.net/11094/37068</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## 【6】

氏名・(本籍)	やま 山	お 尾	しのぶ 忍
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	8913	号
学位授与の日付	平成元年12月18日		
学位授与の要件	理学研究科高分子学専攻 学位規則第5条第1項該当		
学位論文題目	Optical and Electrical Properties of Some Poly(diacetylene derivative)s (ポリジアセチレン誘導体の光学的及び電気的性質に関する研究)		
論文審査委員	(主査) 教授 小高 忠男 (副査) 教授 小林 雅通    教授 寺本 明夫    教授 蒲池 幹治 助教授 足立桂一郎		

## 論文内容の要旨

## (1) ポリジアセチレン誘導体の光学的性質

様々な化学構造の側鎖のポリジアセチレンを合成し、これらの主鎖共役系に由来する色変化のメカニズムを溶液系及び結晶状態で研究した。ポリジアセチレンの色変化は主鎖共役の長さの変化が原因であるが変化を生じるメカニズムは結晶と溶液系で異なっていた。溶液系では、分子内で側鎖のウレタン基間の水素結合による分子の平面構造の形成、破壊が主鎖共役長さの変化を起こす。このため溶液系で色変化を示すポリジアセチレンはウレタン基を持つ誘導体に限られた。しかし結晶状態ではこの平面構造がポリマーの結晶によって維持されるためウレタン基を持たない誘導体でも温度の変化に対応して色変化を生じた。すなわち結晶状態での色変化の原因はポリマー結晶の構造のみだれが主であった。さらに結晶状態での色変化はポリマー結晶の構造のみだけでなく、中に残留している未重合のモノマー結晶のみだれにも大きく影響を受けることを見出した。

## (2) ポリジアセチレン誘導体の電気的性質

ウレタン基を持つポリジアセチレン誘導体の1つである poly(3 BCMU) について共役系切断部の電気伝導性に対する影響を研究した。我々は共役系を切断するため臭素及び塩素原子を主鎖共役系に化学的に反応して導入した。また分子末端を考慮するため poly(3 BCMU) の分子量、分子量分布を制御した。

ハロゲン原子を付加された poly(3 BCMU) は(1)で述べたような色変化を示し、明らかに共役長が短くなっていた。ハロゲン化 poly(3 BCMU) の光電導性から求めたキャリアー生成エネルギーはハロゲン原子の導入量の増加とともに増加し、共役系の切断が主鎖共役系においてキャリアー生成の為に

必要な励起エネルギーを増加させることがわかった。

ハロゲン化 poly (3 BCMU) キャストフィルムの暗電流の電気伝導度は共役系の切断部の増加とともに減少し、またこの電気伝導度の温度依存性から求めた活性化エネルギーは大きくなった。このことから共役系の切断部はキャリアのトラップサイトとして働いていることがわかった。我々はこの共役系の切断部として高分子分子末端とハロゲン化部位の2つを考え、これら defect のない共役の長さを計算、poly (3 BCMU) の電気伝導度がこの共役長でうまく整理出来ることを発見した。さらに電気伝導度の活性化エネルギーの挙動は分子末端に較べてハロゲン化部位がわずかであるが共役していることを考慮するとうまく説明できることを見出した。

### 論文の審査結果の要旨

共役系高分子の電気物性と光学物性は分子素子、記録材料等への応用の可能性から多くの研究が行われてきた。しかしポリアセチレン、ポリピロール等ほとんどの共役系主鎖を持つ高分子が溶媒に不溶であり分子キャラクタリゼーションの困難さが研究の障害となっている。この困難さは共役系高分子の物性を理解する上で重要な共役連鎖長と光学・電気物性の関係をあいまいにしている。山尾君は主鎖共役系を持ちかつ溶媒可溶なポリジアセチレンを主な対象として、共役連鎖長と物性の関係を明らかにした。ポリジアセチレンの共役連鎖長の変化は特徴的な色の変化（黄-紫）となって現れるが、このメカニズムは溶液系では1分子鎖内で側鎖の水素結合の形成/破壊による構造変化が、結晶系では結晶構造のみだれが原因になることを明らかにした。加えて結晶系での変化にはモノマー結晶を固相重合した際に残存するモノマーが大きな影響を持つことを見いだした。

次に、ポリジアセチレンの共役連鎖長を構造変化によらず制御する方法として主鎖共役系にハロゲン原子を導入する方法を見だし、ポリジアセチレンフィルムにおける共役連鎖長と電気物性の関係を明らかにした。

また、ハロゲン化フィルムの光電導性から共役連鎖長の減少は色変化のみならず、キャリア生成のためのエネルギーも大きくすることを明らかにした。ポリジアセチレン中での共役系の切断部はキャリアのトラップとして作用し、電導度の低下及び電導度の活性化エネルギーの増加をもたらすことを見いだした。さらにこれらの挙動はポリジアセチレン内の分子末端及びハロゲン化部位を考慮して計算した defect-free 連鎖を用いることにより統一的に説明できることを示した。

本研究はポリジアセチレンひいては共役系高分子の光学・電気物性を理解する上で主鎖共役系の共役連鎖長および共役切断部が重要であることを実証したものであり理学博士の学位論文として価値あるものと認める。