The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on the Synthesis and Application of Electroactive Organic Polymers
Author(s)	稲垣, 亨
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37534
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【52】

氏名・（本籍）	稲垣　亨（いながき　とおる）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第　9409　号
学位授与の日付	平成2年11月28日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	Studies on the Synthesis and Application of Electroactive Organic Polymers （電気化学活性有機ポリマーの合成ならびに応用に関する研究）
論文審査委員	（主査）教授　園田　昇 教授　松田　治和　教授　大城　芳樹　教授　笠井　暢民 教授　村井　真二　教授　竹本　喜一　教授　米山　宏

論文内容の要旨

電気化学活性基を有する高分子材料は，活性基に特徴的な酸化還元能を発現することから，高分子主骨格が有する性質との組み合せにより，エレクトロクロミック材料，電極触媒，バイオセンサーなどの機能材料としての応用が注目されている。

本論文は，電気化学活性が期待される置換基を導入した新しいポリマーを合成し，その電気化学的挙動を解明し，さらに，バイオセンサーへの利用やラングミュアーブロジェット膜形成の可能性を検討した結果をまとめたもので，序論，本論2章および結論よりなっている。

序論では，本研究の目的と概要について述べている。

第一章では，電気化学活性基を導入したシロキサンポリマーの合成ならびにポリマーの機能の検討結果について述べている。フェロセンおよびその誘導体，ハイドロキノン，1,4－ナフトハイドロキノンをメチルヒドロシロキサンポリマーによりヒドロシリル化することによって，これらの置換基を含有するポリシロキサン類を合成している。またサイクリックボルタメトリーにより，ポリマーに導入された置換基の電気化学活性が良好に維持されていることを明らかにしている。

さらに，これらのポリマーを，グルコースオキシダーゼおよびカーボンペースト電極と組み合せてアンペロメトリックグルコースセンサーを構築し，用いたポリマーが，酵素と電極間の電子移動媒体として有効に機能することを明らかにしている。また，ポリマーの構造と電子移動媒体としての性能との関係に関する知見を明らかにしている。

第二章では，電気化学活性基で修飾したポリヘテロ化学クルズの合成とその電気化学活性についての検討結果を述べている。ピロールなどの3位に，フェロセンやハイドロキノンなどの電気化学活性種を有す

る置換基を導入し，これらと無置換ピロールなどの電解共重合によって均一な導電性フィルムが合成できることを示している。また，これらのフィルム中の置換基の電気化学活性が，良好に維持されていることを明らかにしている。特に，ハイドロキノン修飾ポリピロールが，pHに依存した電気化学活性を有することを見い出し，また電気化学的に不可逆なハイドロキノンとの間の酸化還元過程が，ポリピロール－BF_4で被膜した電極上では可逆過程に変換できることを明らかにしている。さらに，フェロセンを長鎖アルキル基を介して3位に結合させたピロールと，3－アルキルピロールとのラングミュアーブロジェット混合単分子膜が形成可能であることを明らかにしている。

結論では，本研究で得られた重要な知見を総括し，本研究により合成された電気化学活性ポリマーの特性を活かすことにより，各種機能材料への応用の可能性について述べている。

論文審査の結果の要旨

電気化学活性基を含む有機ポリマーは，高分子被覆電極として用いるとそれらの活性基を電極上に固定することができ，電気化学活性基に特徴的な還元能を発現させることができることから，高分子主鎖のもつ性質との組み合せにより，電極触媒，エレクトロクロミック材料，バイオセンサーなど種々の機能材料としての特性の発現が期待されている。

本論文は，構造化学的に電気化学活性が期待される置換基を，ポリマー鎖に導入する方法を検討し，新しいポリマーを合成するとともにその電気化学的挙動を明らかにし，それに基づいて材料としての応用の可能性を検討した結果をまとめたもので，その主な成果は次のとおりである。

(1) ハイドロキノン，1，4－ナフトハイドロキノン，フェロセンおよびその誘導体に不飽和基を導入し，これらをメチルヒドロシロキサンポリマーを用いてヒドロシリル化することにより，種々の置換基を側鎖に有するポリシロキサン類を合成する方法を確立している。

(2) 合成したポリマーの電気化学活性を明らかにするとともに，これらのポリマーをグルコースオキシダーゼおよびカーボンペースト電極と組み合せることにより，用いたポリマーが酵素と電極間の電子移動触媒として有効に機能することを見い出している。また，ポリマーの構造と電子移動触媒としての性能との関係を明らかにしている。

(3) フェロセンやハイドロキノンを置換したピロール類と無置換ピロールとの電解共重合により，均一な導電性フィルムが合成可能なことを見い出し，得られたフィルムの電気化学的性質を明らかにしている。

(4) ハイドロキノンとキノンの酸化還元反応は，白金電極上では電気化学的に不可逆な性質を有するが，ポリピロール－BF_4で被膜された電極上では可逆過程に変換されることを明らかにしている。

(5) フェロセンを長鎖アルキル基を介して3位に結合させたピロールと3－アルキルピロールとのラングミュアーブロジェット混合単分子膜が形成可能であることを明らかにしている。

以上の結果は，高分子鎖上への電気化学活性置換基の新しい導入法を創出するとともに，得られた電気化学活性ポリマーの性質と機能を解明し，材料としての応用に関する多くの知見を明らかにしたもので，

高分子化学，電気化学，材料化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。