

Title	Charge Carrier and Structural Dynamics of Designed Conjugated Oligomers
Author(s)	小泉, 美子
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48686
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"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	小 泉 美 子 こ いずみ よし こ
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 21997 号
学位授与年月日	平成 20 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Charge Carrier and Structural Dynamics of Designed Conjugated Oligomers (分子設計された共役分子の電荷キャリアおよび構造ダイナミクス)
論文審査委員	(主査) 教 授 田川 精一 (副査) 教 授 平尾 俊一 教 授 大島 巧 教 授 桑畑 進 教 授 林 高史 教 授 今中 信人 教 授 宇山 浩 教 授 安藤 陽一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、基本構造として決まった鎖長で正確に規定された構造を有する π 共役オリゴマーを合成し、それらの電荷状態の光・電子特性、構造変化、分子間相互作用に伴う発光特性を検討した。また、放射線を用いたオリゴマーの新規な合成プロセスの構築を試みた。さらに、 σ 共役高分子であるポリシラン (PS) について、その発光特性や伝導特性などについて解明した。

緒言では、本研究の背景や意義、目的について述べ、共役 (高) 分子の電子デバイスへの応用には材料中の電荷移動度の向上が必要であることから、共役分子の電荷状態と構造ダイナミクスとの相関を調べるなど分子素子としての特性評価を行い、それらの結果を分子設計にフィードバックすることの重要性に至った。

第一章では、9 位に hexyl 基を置換したフルオレンの 1 量体から 5 量体までのオリゴマーとポリマーの鈴木-宮浦クロスカップリング法による選択合成を行い、それらを用いて、低温マトリクス分光法や電子線パルスラジオリシス法により、骨格上の電荷挙動の鎖長依存性を明らかとし、さらにその電子構造について議論した。

第二章では、フルオレンの 9 位に親水性置換基を有する両親媒性フルオレン 3 量体 (Am-F3) の、鈴木-宮浦クロスカップリング法を用いた合成に成功した。疎水性フルオレン 3 量体との比較により、その孤立及び集合状態での光学特性について検討を行った。また、Am-F3 は極性の高い溶媒中で自己凝集特性を示すことが明らかとなった。

第三章では、フルオレン重合体合成そのものに注目し、凝縮系における γ 線照射による解離性電子付着反応を利用した、ハロゲン化フルオレンオリゴマーの新規合成プロセスの構築を行った。また、その反応機構について考察し、オリゴマー生成反応には解離性電子付着のみでなく、溶媒の励起状態を経由したモノマーラジカルの生成経路の存在を明らかにした。

第四章では、様々な置換基を有するチオフェンオリゴマーについて、その骨格構造の骨格上の電荷挙動への影響を議論した。チオフェンオリゴマー骨格上への電荷付与により、分子ユニット間角度が $>178^\circ$ もの平面性を有することが明らかとなった。また、二ユニットのチオフェン環を架橋させた構造を有するチオフェンオリゴマーは、もともと高い平面性を有するため中性状態から電荷付与状態への構造変化の度合いが小さく、よって構造変化に要するエネルギー

ギーがより小さいことが明らかとなった。

第五章では、側鎖に **alkyl** 基や **phenyl** 基を置換した σ 共役高分子である **PS** シリーズ 5 種類について、電子線パルスラジオリシス法を用いた電荷移動反応により、生成した主鎖骨格上の電荷挙動の観察を行った。**PS** 主鎖骨格の剛直性の電荷挙動への影響を、算出した吸光係数および振動子強度の骨格構造との相関から議論した。その結果、**phenyl** 置換基の存在や **alkyl** 側鎖基長の増加により、側鎖基-主鎖間の立体障害による骨格固定に起因する σ 共役の発達のため、主鎖骨格の剛直性が向上することが明らかとなった。また **phenyl** 基置換した **PS** においては、**phenyl** 基の π 軌道と主鎖の σ 共役セグメントの σ - π 相互作用による鎖上のホールの非局在化の向上が示された。

最後に、総括として各章で得られた知見を要約した。

以上が本論文の要旨である。

論文審査の結果の要旨

本論文は、共役（高）分子の電子デバイスへの応用には、材料中の電荷移動度の向上が必要であることに着目し、共役分子の電荷状態と骨格構造変化との相関や、電荷ダイナミクスを解明することを目的とすると共に、分子素子としての特性評価を行い、基礎的なアプローチから研究に取り組んでいる。

本論文によって得られた主たる研究成果は以下の通りである。

1. 鎖長の既定された共役分子であるフルオレンオリゴマーを合成し、骨格上の電荷挙動とその鎖長依存性、さらにその電子構造について評価を行い、骨格構造の平面性の向上には電荷の寄与が大きいことを解明することに成功している。
2. 両親媒性側鎖基を有するフルオレン 3 量体を合成することに成功している。疎水性フルオレンとの比較によりその孤立及び集合状態での光学特性について検討を行い、極性溶媒中において自己凝集性示すことを明らかにしている。
3. 凝縮系における γ 線照射による解離性電子付着反応を利用したハロゲン化フルオレンオリゴマーの新規合成プロセスの構築を行い、その反応機構の解明を行っている。
4. 様々な置換基を有するチオフェンオリゴマーについて、その骨格構造の、骨格上の電荷挙動への影響を議論し、チオフェンオリゴマー骨格上への電荷付与により、分子ユニット間角度がより高い平面性を有することを明らかとしている。
5. 側鎖に **alkyl** 基や **phenyl** 基を置換した σ 共役高分子であるポリシランシリーズ 5 種類について主鎖骨格上の電荷挙動の観察を行っている。その結果、**phenyl** 置換基の存在や **alkyl** 側鎖基長の増加に伴う側鎖基-主鎖間の立体障害による、骨格固定に起因する σ 共役の発達に伴う主鎖骨格の剛直性の向上、また、**phenyl** 基の π 軌道と主鎖の σ 共役セグメントの σ - π 相互作用による鎖上のホールの非局在化の向上を明らかにしている。

以上のように、本論文は、共役分子の応用を視野に入れ、分子一つ一つの光学特性や構造ダイナミクスの解明を行い、分子素子としての基礎的知見を得ている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。