



Title	Synthesis and properties of self-doped conducting polyanilines bearing phosphonic acid and phosphonic acid monoester
Author(s)	阿部, 靖
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52208
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 （ 阿 部 靖 ）	
論文題名	Synthesis and properties of self-doped conducting polyanilines bearing phosphonic acid and phosphonic acid monoester (ホスホン酸およびホスホン酸モノエステルを有する自己ドーブ型導電性ポリアニリンの合成と特性)
論文内容の要旨	
本論文は、ホスホン酸およびホスホン酸モノエステルを有する自己ドーブ型導電性ポリアニリンの合成と特性を明らかにすることを目的としたものであり、緒言、本論 6 章、および総括から構成されている。得られた知見を要約すると以下ようになる。 緒言では、研究の背景および本研究の目的と意義について述べた。すなわち、自己ドーブ型導電性ポリアニリンの重要性と課題点を示すとともに、本研究の位置づけを行った。また、筆者が新規に設計したホスホン酸およびホスホン酸モノエステルを有する自己ドーブ型導電性ポリアニリンの設計指針と期待される有用性について述べた。 第一章では、Pd を触媒とする平尾カップリング反応を用いて 4-bromo-1-methoxy-2-nitrobenzene にホスホン酸ジエステルを導入し、水素添加、酸加水分解の手法を用いてアニリンモノマー合成を行った。そのアニリンモノマーを重合する事でホスホン酸側鎖を有する自己ドーブ型導電性ポリアニリン、Poly(2-methoxyaniline-5-phosphonic acid) (PMP) を合成した。ピリジニウム塩水溶液の UV-vis-NR と ESR スペクトル測定により自己ドーピングを実証した。また、その導電性 (13 S m) も示した。 第二章では、PMP の実用的合成法について検討した。安価な 4-Bromanisole と N 触媒を用いることで、精製が容易でグラム合成可能な方法を見いだした。 第三章では、PMP のモノエチルエステル体である Poly(2-methoxyaniline-5-phosphonic acid monoethyl ester) (PMAPE) の合成について述べた。ピリジニウム塩水溶液の UV-vis-NR と ESR スペクトル測定により自己ドーピングを実証した。また、その導電性 (1.3 S m) も示した。 第四章では、PMP と PMAPE の物性調査と比較について述べた。ESR と XPS スペクトルの解析からポーラロンの非局在化とドーピング効率について調べることで、PMP の方がポーラロンはより非局在化しており、ドーピング効率も高いことを明らかにした。その結果は導電率測定の結果と一致していることを示した。また、PMP と PMAPE の化学的な酸化および還元について、UV-vis-NR スペクトルにより追跡した。 第五章では、PMP および PMAPE 水溶液の pH を変化させた UV-vis-NR スペクトルの詳細な解析により、PMP はポーラロンの効率的な非局在化が、弱塩基性条件下、誘起されることを明らかにした。これは、一般に知られる導電性のポリアニリンと対照的な挙動である。 第六章では、PMP と様々なアミンを組み合わせ導電率の調査を行った結果、導電率はアミンの種類に依存することを見出した。また、PMP/pyridine (1:2) と PMP {CF₃CH₂NH₂/NH₃ (4:1)} (1:3) を電子線リソグラフィーにおける電荷消散用トップコート（帯電防止剤）として評価し、その電荷消散性を明らかにした。 総括では、以上の研究結果をまとめ、開発したホスホン酸およびホスホン酸モノエステルを有する自己ドーブ型導電性ポリアニリンの展望を示した。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (阿 部 靖)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	平尾俊一
	副 査	教授	古澤孝弘
	副 査	教授	南方聖司
	副 査	教授	桑畑 進
	副 査	教授	井上 豪
	副 査	教授	櫻井英博
	副 査	教授	林 高史
	副 査	教授	宇山 浩
	副 査	教授	町田憲一
	副 査	教授	安藤陽一

論文審査の結果の要旨

本論文は、ホスホン酸およびホスホン酸モノエステルを有する自己ドーブ型導電性ポリアニリンの合成・特性・応用に関する知見をまとめたものである。主な成果は以下にまとめられる。

1. パラジウムを触媒とする平尾カップリング反応を用いて 4-bromo-1-methoxy-2-nitrobenzene にホスホン酸ジエステルを導入し、水素添加、酸加水分解の手法を用いてアニリンモノマー合成を行っている。そのアニリンモノマーを重合する事でホスホン酸側鎖を有する自己ドーブ型導電性ポリアニリン、Poly(2-methoxyaniline-5-phosphonic acid) (PMAP) を合成している。そのピリジニウム塩水溶液の UV-vis-NIR と ESR スペクトル測定により自己ドーピングを明らかにしている。また、その水溶液を用いて作成した薄膜の導電性 (13 S/m) の実証もしている。
2. PMAP の実用的合成法を開発している。つまり、安価な 4-Bromoanisole と ニッケル触媒を用いることで、精製が容易でグラム合成可能な方法を見いだしている。
3. PMAP のモノエチルエステル体である Poly(2-methoxyaniline-5-phosphonic acid monoethyl ester) (PMAPE) の合成を行っている。そのピリジニウム塩水溶液の UV-vis-NIR と ESR スペクトル測定により自己ドーピングを明らかにしている。また、その水溶液を用いて作成した薄膜の導電性 (1.3 S/m) の実証もしている。
4. PMAP と PMAPE の物性調査と比較を行っている。特に、ESR と XPS スペクトルの解析からポーラロンの非局在化とドーピング効率について調べることで、PMAP の方がポーラロンはより非局在化しており、ドーピング効率も高いことを明らかにしている。その結果は導電率測定の結果と一致していることを見いだしている。また、PMAP と PMAPE の化学的な酸化および還元についても示している。
5. PMAP および PMAPE 水溶液の pH を変化させた UV-vis-NIR スペクトルの詳細な解析を行っている。特に PMAP はポーラロンの効率的な非局在化が、弱塩基性条件下、誘起されることを明らかにしている。それは一般に知られる導電性のポリアニリンと対照的な挙動であり、PMAP のホスホン酸が二塩基酸であることに由来していると考察している。
6. PMAP と様々なアミンを組み合わせ導電率の調査を行った結果、導電率はアミンの種類に依存することを見出している。また、PMAP/pyridine (1:2) と PMAP/{CF₃CH₂NH₂/NH₃(4:1)} (1:3) を電子線リソグラフィーにおける電荷消散用トップコート (帯電防止剤) として評価し、その電荷消散性を明らかにしている。

以上のように、本研究ではホスホン酸およびホスホン酸モノエステルを有する自己ドーブ型導電性ポリアニリンの合成と特性を調査するとともに、実用を目指した応用展開も包括している。機能性導電性高分子開発の観点で意義深いと思われる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。