

京都大学	博士（工学）	氏名	出 原 大 輔
論文題目	Studies on the Design and Synthesis of Heteroatom-Incorporating Functional Materials (ヘテロ原子を導入した機能性材料の設計および合成に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、炭化水素のみからなる従来の材料では実現困難な構造や機能を有する新しい機能性材料を合成することを目的とし、窒素、硫黄、ケイ素、リンなどのヘテロ原子の特性を活かした新しい機能性材料の設計と合成に関する研究を行った結果をまとめたものであって、序論、本論 2 編 8 章、および結論からなっている。 序論では、有機合成高分子の歴史、ヘテロ原子を導入した機能性有機材料、およびシルセスキオキサンに代表される有機－無機ハイブリッド材料の最近の例とそれらの特徴を示し、本論文の目的および各章の概要について述べている。 第 1 編では、高性能な p 型（電子供与性）ポリマーは数多く開発されているのに対し、安定で、加工が容易な n 型（電子受容性）ポリマーの開発が非常に困難であったことに着目し、head-to-head 型ポリピリジニウムフェニレンを基礎とする狭バンドギャップ n 型ポリマー、およびそれらの交互共重合体、ブロック共重合体の設計と合成に成功している。さらに、光学特性、電気化学特性、および電子導電性に関する評価を行い、有機薄膜太陽電池の開発に繋がる共連続相分離構造の構築を行っている。一方、有機溶剤に分散可能であり、高いエレクトロアクティビティと導電性を有する多層カーボンナノチューブ（MWCNT）を芯材とするエレクトロアクティブポリマーブラシの合成にも成功している。 第 1 章では、クロスカップリング反応および環化反応を用いることにより、新しい n 型のポリピリジニウムフェニレンの合成に成功している。さらに、この電解質ポリマーが高い水溶性を示すとともに、フラーレン系アクセプターに匹敵する高い電子親和力（4.1 eV）、可逆的なレドックス挙動、および高い電子導電性（160 S/cm）と電子移動度を示すことを明らかにしている。 第 2 章では、ビスピリジニウムフェニレン骨格を基本とするドナー／アクセプター型交互共重合体の合成を行っている。その結果、ビチオフエン系の電子供与性モノマーとの交互共重合により、高い電子受容性を有する新しい n 型の狭バンドギャップポリマーの合成に成功している。さらに、それらの光学特性と電気化学特性の評価を行い、近赤外領域までの幅広い光吸収と両極性レドックス挙動を示すことを明らかにしている。 第 3 章では、位置規則性ポリ（3-ヘキシルチオフェン）ドナーとポリ（ピリジニウムフェニレン）アクセプターとを組み合わせさせたドナー／アクセプター型ブロック共重合体の合成に成功している。さらに、それらの光学特性、電気化学特性、および電子導電性に関する評価を行うとともに、合成したブロック共重合体薄膜の TEM 撮像により、10 ～ 30 nm の相分離構造が構築されていることを確認している。 第 4 章では、多層カーボンナノチューブ（MWCNT）を芯材とするエレクトロアクティブポリマーブラシの合成を目的として、MWCNT に重合開始剤を導入し、N,N,N',N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン部位を有するエレクトロアクティブセグメントと、イオン伝導性セグメントから構成されるブロック共重合体をグラフトし、ブロックポリマーブラシの合成に成功した。得られた材料は有機溶剤に分散可能であり、高いエレクトロアクティビティと電子導電性を有することを明らかにしている。			

京都大学	博士（工学）	氏名	出原大輔
第2編では、ヘテロ原子としてケイ素とリンを含有する新しい大環状シルセスキオキサンおよびシルセスキオキサンリン配位子の合成を行い、シルセスキオキサンリン配位子については、有機金属錯体との化学量論反応を行い、シルセスキオキサンリン配位子が単座および三座で配位した新規ルテニウムおよびロジウム錯体の合成に成功している。さらに、チタンやジルコニウムなどの金属を含有する新しいシルセスキオキサンおよびそれらのオリゴマーの合成にも成功している。 第5章では、第一世代の Grubbs 触媒を用い、アリルジメチルシリル基を有するシルセスキオキサンの閉環メタセシス反応により、また、$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ 錯体触媒を用いた場合には、シリルカップリング反応により、16 ～ 21 員環を有する一連の大環状シルセスキオキサンが合成できることを明らかにしている。架橋アルケン部位の立体化学については、単結晶 X 線構造解析により明らかにしており、さらに本手法をチタン含有シルセスキオキサンに適用した場合には、21 員環の大環状チタン含有シルセスキオキサンが合成できることを明らかにしている。 第6章では、白金錯体触媒存在下、オクタキス（ヒドリドシルセスキオキサン）を用い、アリルジメチルシリル基を有するチタン架橋シルセスキオキサンのヒドロシリル化反応を行うことにより、チタン含有オリゴシルセスキオキサンの合成に成功している。 第7章では、金属含有シルセスキオキサンは、シリカ担持金属触媒の活性点構造の均一系モデルとみなすことができることから、まず、ジフェニルホスフィノ基（Ph_2P 基）を 3 つ有する新規シルセスキオキサンリン配位子を設計し、その合成に成功している。合成したシルセスキオキサンリン配位子と $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ 錯体との反応においては、シルセスキオキサンの 3 つの Ph_2P 基がそれぞれ $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]$ に配位した C_{3v} 対称性を有する新規ルテニウム錯体を得られることを明らかにしている。一方、$[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ 錯体との化学量論反応においては、シルセスキオキサンリン配位子が三座の配位子として $[\text{RhCl}]$ に配位した平面四配位の C_s 対称性を有する新規ロジウム錯体を得られることを明らかにしている。 第8章では、ビニル基を有する新規ジルコノセンおよびハフノセン含有シルセスキオキサンの合成に成功している。また、白金錯体触媒存在下、エトキシジメチルシランを用いるビニル基のヒドロシリル化反応により、エトキシシリルアンカー部位を有するジルコノセン含有シルセスキオキサンの合成に成功している。さらに、ビニル基を有するジルコノセン含有シルセスキオキサンを、空气中で焼成した場合には、広い BET 表面積とミクロ孔を有する Zr-Si 酸化物が合成できることを明らかにしている。 最終章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、窒素、硫黄、ケイ素、リンなどのヘテロ原子をポリマーおよびオリゴマー中に導入することにより、ヘテロ原子の特性を活かした新しい機能性材料の合成とそれらの機能評価について研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. ヘテロ原子として窒素および硫黄を有する新しい有機機能性材料の合成とそれらの電気化学的特性の評価において、ポリピリジニウムフェニレン骨格を有する新しい n 型（電子受容性）ポリマーの合成に成功した。さらに、光学特性、電気化学特性、および電子導電性に関する評価により、それらがフラーレン系アクセプターに匹敵する高い電子親和力、可逆的なレドックス挙動、および高い電子導電性を示すことを明らかにした。

2. ビスピリジニウムフェニレン骨格を基本とするドナー／アクセプター型交互共重合体の合成とそれらの電気化学特性の評価においては、ビチオフェン系の電子供与性モノマーとの交互共重合を行うことにより、高い電子受容性を有する新しい n 型の狭バンドギャップポリマーの合成に成功し、それらは、近赤外領域までの幅広い光吸収、および両極性レドックス挙動を示すことを明らかにした。

3. ドナー／アクセプター型ブロック共重合体として、位置規則性ポリ（3-ヘキシルチオフェン）ドナーとポリ（ピリジニウムフェニレン）アクセプターとを組み合わせたドナー／アクセプター型ブロック共重合体の合成に成功した。さらに、TEM 撮像により、10 ～ 30 nm の相分離構造が構築されていることを確認した。

4. ヘテロ原子としてケイ素とリンを有する新しい大環状シルセスキオキサンおよびシルセスキオキサンリン配位子の合成を行い、シルセスキオキサンリン配位子については有機金属錯体との反応性を明らかにした。まず、第一世代の Grubbs 触媒を用い、アリルジメチルシリル基の閉環メタセシス反応を行うことにより、16 ～ 21 員環を有する一連の新規アルケニレン架橋大環状シルセスキオキサンの合成に成功した。さらに、ジフェニルホスフィノ基 (Ph_2P 基) を 3 つ有する新規シルセスキオキサンリン配位子の合成に成功し、 $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ 錯体との化学量論反応により、シルセスキオキサンの 3 つの Ph_2P 基がそれぞれ $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]$ に配位した C_{3v} 対称性を有する新規ルテニウム錯体を得られることを明らかにした。一方、 $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ 錯体との化学量論反応においては、シルセスキオキサンリン配位子が三座で $[\text{RhCl}]$ に配位した C_3 対称性を有する新規ロジウム錯体を得られることを明らかにした。

以上、本論文は、ヘテロ原子を導入した新しい機能性有機材料および有機-無機ハイブリッド材料の設計と合成を行う上で、新たな指針を与える研究成果をまとめたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 25 年 1 月 28 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。