

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	有機チタンポリマーの反応に基づく第15族元素を有する元素ブロック共役高分子の合成
Title(English)	Synthesis of Various Elements-block -Conjugated Polymers Possessing Group 15 Elements by Reactions of Organotitanium Polymers
著者(和文)	松村吉将
Author(English)	Yoshimasa Matsumura
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9938号, 授与年月日:2015年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:富田 育義,中村 浩之,福島 孝典,布施 新一郎,稲木 信介
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9938号, Conferred date:2015/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)  
Doctoral Program

# 論文要旨

## THESIS SUMMARY

専攻：	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野)：	博士	(工学)
Department of			Academic Degree Requested	Doctor of	
学生氏名：	松村 吉将		指導教員 (主)：	富田 育義	
Student's Name			Academic Advisor(main)		
			指導教員 (副)：		
			Academic Advisor(sub)		

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は「Synthesis of Various Elements-block  $\pi$ -Conjugated Polymers Possessing Group 15 Elements by Reactions of Organotitanium Polymers」と題し、主鎖にチタナシクロペンタジエン骨格を有する有機金属ポリマーの高分子反応に基づく種々の 15 族元素を含んだ元素ブロック  $\pi$  共役高分子の合成手法について述べられたものであり、英文で書かれ、全七章から構成されている。

第一章「General Introduction」では、元素ブロック含有  $\pi$  共役ポリマーおよび反応性高分子について概説し、本研究の目的、意義について述べている。

第二章「Synthesis of Various Elements-block  $\pi$ -Conjugated Polymers by Chemical Modifications of Phosphole-containing Polymer」では、有機チタンポリマーの高分子反応によって得られるホスホール骨格含有  $\pi$  共役高分子の化学修飾について述べている。ホスホール骨格の塩化金、硫黄、セレン、三フッ化ホウ素、アルキル化剤との反応および電解酸化反応を行うことで、ポリマーの光・電子特性が極めて容易にチューニングできることを明らかにしている。

第三章「Simultaneous Synthesis of  $\pi$ -Conjugated Polymers Possessing Multiple Elements-blocks」では、複数の反応試薬を用いた有機チタンポリマーの高分子反応による異種の元素ブロック  $\pi$  共役高分子の一段階合成について述べている。第一節「Synthesis of  $\pi$ -Conjugated Polymers Consisting of Both Thiophene and Phosphole Sulfide Units」では、反応試薬として二塩化二硫黄とジクロロフェニルホスフィンと同時に用いることで、チオフェン骨格とホスホールスルフィド骨格を併せもつポリマーが一段階で得られることを明らかにしている。第二節「Synthesis of Polymers Consisting of Both Thiophene and Trivalent Phosphole Units by Use of Trialkylphosphine as Sacrificing Reagents」では、第一節で用いた反応系にトリブチルホスフィンを犠牲試薬として加えると、ホスホールの硫化を定量的に抑制でき、チオフェン骨格とホスホール骨格を併せもつポリマーが一段階で得られることを明らかにしている。

第四章「Synthesis of  $\pi$ -Conjugated Polymers Possessing Group 15 Heteroles」では、これまでに合成がほとんど報告されていない第 15 族のヘテロールを含有する  $\pi$  共役ポリマーの新規合成について述べている。第一節「Synthesis of Arsole-containing  $\pi$ -Conjugated Polymers」では、反応試薬としてヘキサフェニルシクロヘキサアルシンとヨウ素から調整されるジヨードフェニルアルシンを用い、有機チタンポリマーの高分子反応を行うことによりアルソール骨格を有する  $\pi$  共役高分子が得られることを明らかにしている。第二節「Synthesis of Stibole-containing  $\pi$ -Conjugated Polymers」では、有機チタンポリマーと三塩化アンチモンとの反応によりスチボール骨格を有する  $\pi$  共役高分子が得られることを明らかにしている。第三節「Synthesis of Bismole-containing  $\pi$ -Conjugated Polymers」では、有機チタンポリマーと三塩化ビスマスとの反応によりビスモール骨格を有する  $\pi$  共役高分子が得られることを明らかにしている。さらに、本章で合成したポリマーはいずれも第 15 族のヘテロール骨格に由来する優れた電子受容性を示すことを併せて明らかにしている。

第五章「Parallel Synthesis of Photoluminescent  $\pi$ -Conjugated Polymers」では、有機チタンポリマーを経由する発光性  $\pi$  共役ポリマーの設計、合成、および応用について述べている。第一節「Synthesis of  $\pi$ -Conjugated Polymers Containing Fluorene Unit」では、有機チタンポリマーの合成に用いるジイン類の比較的簡単な分子設計に基づく発光性  $\pi$  共役ポリマーのパラレル合成を行った結果について述べている。すなわち、ジエチニルフルオレン誘導体から得られる有機チタンポリマーの二塩化二硫黄、塩酸、およびジクロロフェニルホスフィンとの高分子反応をそれぞれ行い、チオフェン、プタジエン、およびホスホール骨格を有するポリマーを合成したところ、これらのポリマーが青色、緑色、および黄色の異なった発光色を示すことを明らかにしている。第二節「Application of Phosphole-containing Polymers to Chemosensors」では、第一節で合成されたホスホール骨格を有する発光性ポリマーの化学センサーとしての応用について述べている。すなわち、フッ化物イオンや爆薬に含まれる芳香族ニトロ化合物のモデルとなるニトロベンゼン等によりポリマーの蛍光が消光することを明らかにし、化学センサーとしての応用の可能性を示している。

第六章「Parallel Synthesis of  $\pi$ -Conjugated Polymers Having Intramolecular Charge Transfer Interactions」では、有機チタンポリマーの高分子反応に基づく狭バンドギャップ特性をもつ  $\pi$  共役ポリマーのパラレル合成について述べている。すなわち、電子ドナー性のジインモノマーから得られる有機チタンポリマーの高分子反応を行い、特にチタナシクロペンタジエン部位を電子アクセプター性の骨格に変換することで、分子内に電子ドナーと電子アクセプターユニットを交互に有するポリマーが得られることを明らかにしている。第一節「Synthesis of  $\pi$ -Conjugated Polymers Containing Thiophene as Electron Donor Unit」では、ドナー性部位としてチオフェン部位をもつ有機チタンポリマーの高分子反応について述べている。第二節「Synthesis of Versatile Elements-block  $\pi$ -Conjugated Polymers Containing Dithienogermole as Electron Donor Unit」では、チオフェンよりも高いドナー性を示すジチエノゲルモール誘導体をもつ有機チタンポリマーの高分子反応を行い、第一節の場合よりもさらに狭いバンドギャップをもつポリマーが得られることを明らかにしている。

第七章「Summary」では、本論文を総括し、今後の展望について述べている。  
これを要するに、本論文ではチタナシクロペンタジエン骨格を有する有機金属ポリマーの高分子反応により、多彩な元素群を含む  $\pi$  共役高分子の新規合成手法を確立し、得られるポリマーの新素材としての特性を明らかにしたものであり、工学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値があると認められる。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

# 論文要旨

## THESIS SUMMARY

専攻：	物質電子化学	専攻
Department of		
学生氏名：	松村 吉将	
Student's Name		

申請学位(専攻分野)：	博士	(工学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員(主)：	富田 育義	
Academic Advisor(main)		
指導教員(副)：		
Academic Advisor(sub)		

### 要旨(英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

On the basis of the versatile reactivity of titanacyclopentadiene unit, the author has described the synthesis of various elements-block  $\pi$ -conjugated polymers by novel polymer reactions of titanacyclopentadiene-containing polymers. This thesis consists of 7 chapters, and the outline for each chapter is shown as follows.

In Chapter 1, the research background related to elements- and elements-blocks-containing  $\pi$ -conjugated polymers, and reactive polymers are described.

In Chapter 2, novel elements-block  $\pi$ -conjugated polymers possessing versatile phosphorus building blocks were prepared by chemical modifications of phosphole-containing  $\pi$ -conjugated polymer. The optical and electronic properties of the resulting polymer were found to be tunable by these modifications. Especially, the LUMO energy levels of the resulting  $\pi$ -conjugated polymers proved to be very susceptible to the nature of phosphorus building blocks.

In Chapter 3, the simultaneous reactions of the regio-regular organometallic polymers possessing titanacyclopentadiene moieties with plural reagents were performed to obtain  $\pi$ -conjugated polymers having various compositions of two kinds of building blocks having different electronic properties.

In Chapter 4, the author has described the synthesis of polymers having various group 15 heteroles by reactions of the organotitanium polymer.  $\pi$ -Conjugated polymers possessing arsole, stibole, and bismole were obtained by the reactions of organotitanium polymer with group 15 elements containing reagents.

In Chapter 5, the parallel synthesis of luminescent  $\pi$ -conjugated polymers from an organometallic polymer was demonstrated. The luminescent polymers combines fluorene and different building blocks such as thiophene, butadiene, and phosphole were synthesized from polymer reactions of an organotitanium polymer. Resulting polymers exhibited each different emissive properties originated from the nature of these building blocks.

In Chapter 6, the parallel syntheses of intramolecular type narrower band gap polymers were described. For example, polymers possessing both electron rich thiophene and electron deficient building blocks such as stannole, phosphole, and arsole were prepared by the reaction of an organotitanium polymer. The obtained polymers exhibited relatively narrow band gap property.

In Chapter 7, the author has summarized the works described in Chapters 2-6, and described the future perspectives.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).