

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),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第9938号,<br>授与年月日:2015年6月30日,<br>学位の種別:課程博士,<br>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:.,<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第9938号,<br>Conferred date:2015/6/30,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,,, |
| 学位種別(和文)          | 博士論文  |
| Category(English) | Doctoral Thesis   |
| 種別(和文)            | 要約  |
| Type(English)     | Outline   |

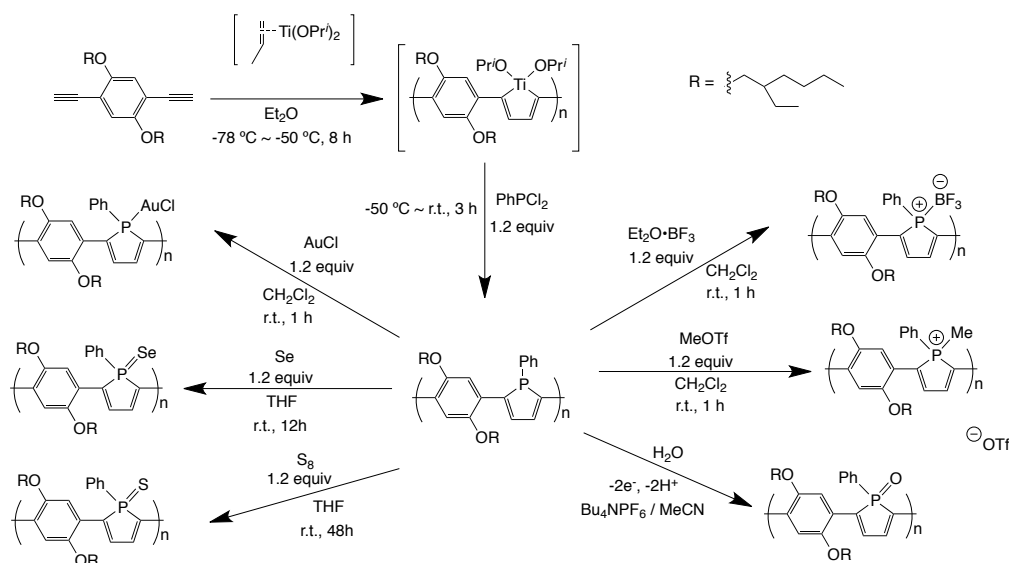
## 題目

“Synthesis of Various Elements-block  $\pi$ -Conjugated Polymers Possessing Group 15 Elements by Reactions of Organotitanium Polymers”(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 $\pi$ 共役高分子の合成)

本論文は、主鎖に反応性の高いチタナシクロペンタジエン骨格を有するポリマーと種々の親電子試薬との高分子反応に基づく、多彩な15族元素を含む元素ブロック $\pi$ 共役高分子の新規合成手法の開拓について述べたものであり、英文7章で構成されている。

第1章では、本研究の背景として元素ブロック $\pi$ 共役高分子および反応性高分子について概説し、本研究において有機チタンポリマーの高分子反応に基づく15族元素を含む種々の元素ブロック $\pi$ 共役高分子の合成を行う意義を述べた。

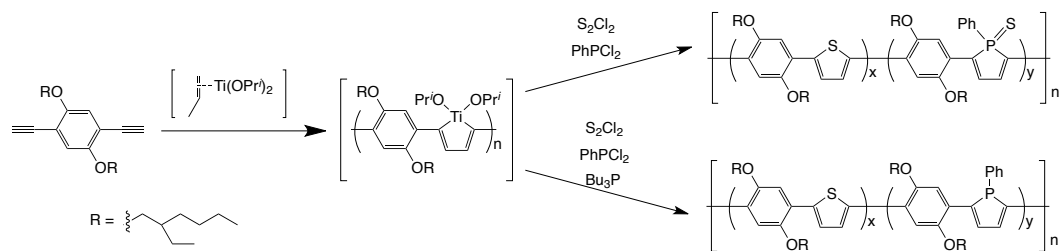
第2章では、有機チタンポリマーを経由して合成されたホスホール骨格を有する $\pi$ 共役高分子の塩化金、硫黄、セレン、ホウ素、アルキル化剤などを用いた各種化学修飾および白金電極上での電解修飾を検討した(Scheme 1)。いずれの反応も高効率で進行し、反応後のポリマーは、反応前と比較して低いLUMOなど興味深い電子状態を有することが明らかとなった。



Scheme 1

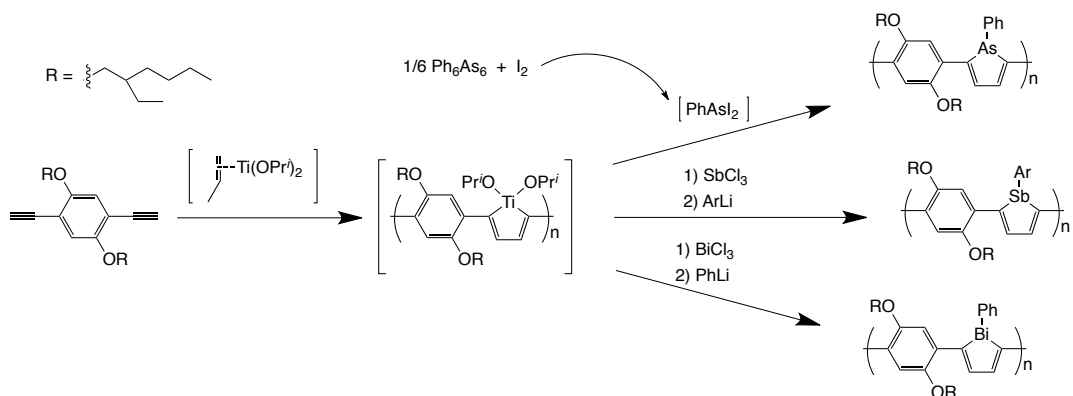
第3章では、有機チタンポリマーと複数の親電子試薬との反応を用いた異種の元素ブロックをもつポリマーの一段階合成について検討した。第1節では、有機チタンポリマーに二種類の反応試薬、すなわち二塩化二硫黄とジクロロフェニルホスフィンと同時に反応させることでチオフェンとホスホールスルフィド骨格を併せもったポリマーが一段階で得られることを明らかにした(Scheme 2)。得られたポリマーは、チオフェンに由来する電子ドナー性とホスホールスルフィドに由来する電子アクセプター性を併せもったポリマーであることが支持された。第2節では、前節の反応条件で併発するホスホール骨格の硫化反応を犠牲試薬を用い

る方法で高選択的に抑制できることを明らかにした。



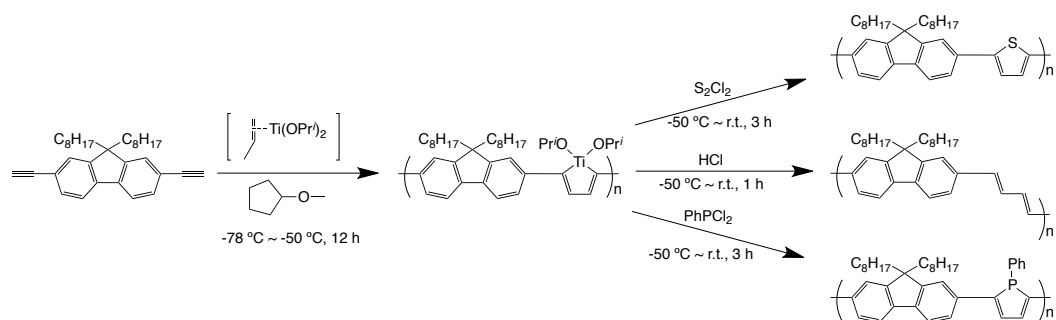
Scheme 2

第4章では、有機チタンポリマーの高分子反応に基づいた第15族ヘテロール骨格を有する $\pi$ 共役高分子の合成について検討した(Scheme 3)。第1節では、環状オリゴヒ素化合物とヨウ素から安全かつ高効率で調整できるジヨードフェニルアルシンとの反応を検討し、アルソール骨格を有するポリマーが得られることを明らかにした。第2節では、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ポリマーが得られることを明らかにした。得られたポリマーは、アルゴン雰囲気下においても室温では極めて不安定であったが、アミノ基を有する置換基を導入することで同条件における安定性の飛躍的な向上が認められた。第3節では、塩化ビスマスとの反応を検討し、ビスモール骨格を有するポリマーが得られることを明らかにした。本章で合成したポリマーは、いずれも高い電子アクセプター性を示し、なかでもスチボール骨格を有するポリマーが最も強い電子アクセプター性をもつことが明らかとなった。



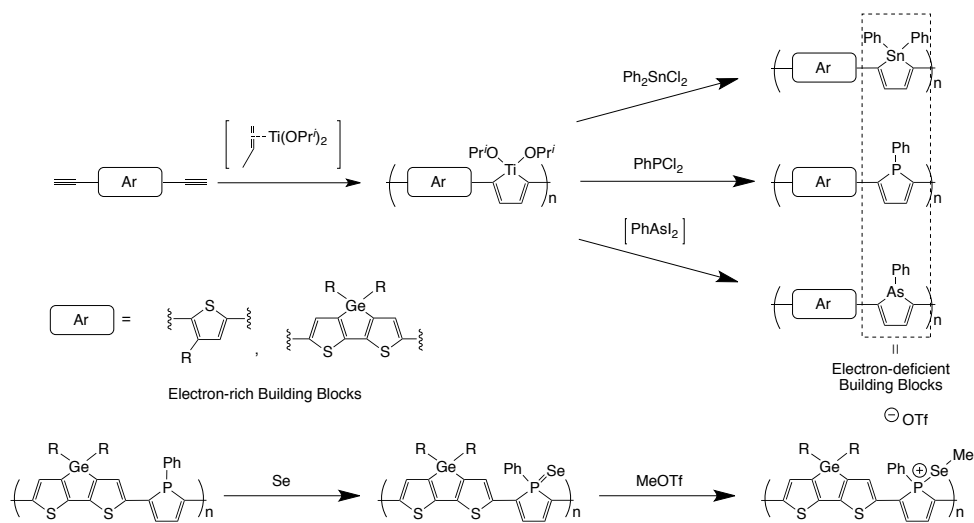
Scheme 3

第5章では、発光性材料の効率的な新規合成手法の開拓を目的として、有機チタンポリマーの高分子反応に基づく、発光性ポリマーの平行合成について検討した。第1節では、ジエチニルフルオレン誘導体をモノマーとして用いた重合により得られる有機チタンポリマーに、二塩化二硫黄、塩酸、ジクロロフェニルホスフィンをそれぞれ反応させ、フルオレンと各種ビルディングブロック（チオフェン、ジイン、ホスホール）を併せもったポリマーを合成し、それらの発光挙動を評価した結果、ビルディングブロックの構造に応じて異なる発光色を示すことが明らかとなった(Scheme 4)。第2節では、前節で合成したホスホール骨格を有するポリマーの蛍光化学センサーとしての応用を検討し、構造や外部刺激に応じて Turn-on 型および Turn-off 型のセンサー特性を示すことが明らかとなった。



Scheme 4

第6章では、狭バンドギャップ材料の効率的な新規合成手法の開拓を目的として、有機チタンポリマーの高分子反応に基づく平行合成について検討した(Scheme 5)。第1節では、ジエチニルチオフェン誘導体をモノマーとして用い、重合した有機チタンポリマーの高分子反応を行うことで、電子ドナー性のチオフェンと各種電子アクセプター性のビルディングブロック（スタンノール、ホスホール、アルソール）を交互に有するポリマーを合成したところ、期待どおり狭いバンドギャップを示すことが明らかとなった。第2節では、チオフェン環よりも電子ドナー性に優れたジチエノゲルモール骨格をもつ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うことで、狭バンドギャップなポリマーの合成を行うとともに、第2章のリン原子の化学修飾の手法に基づき、より狭バンドギャップなポリマーの合成が可能であることを明らかにした。



Scheme 5

第7章では、本論文を統括し、今後の展望について述べた。