

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	アセチレン骨格への付加反応に基づく機能性高分子の構築に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	須藤健
Author(English)	Takeru Suto
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9832号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:富田 育義,山下 敬郎,福島 孝典,稲木 信介,井上 宗宣,淵上 壽雄
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9832号, Conferred date:2015/3/26, 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:	須藤 健	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、「アセチレン骨格への付加反応に基づく機能性高分子の構築に関する研究」と題し、炭素-炭素三重結合への付加反応を用いた高分子反応および重付加の開拓とこれらに基づく機能性高分子の構築について述べたものであり、六章から構成されている。

第一章「序論」では、アセチレン部位をもつポリマー、炭素-炭素三重結合の多彩な反応性、炭素-炭素三重結合を含むポリマーへの高分子反応、およびヘテロ元素含有ポリマーについてそれぞれ概説し、本研究の目的、意義について述べている。

第二章「ポリ(アリーレン-エチニレン)誘導体の三成分カップリング反応に基づく高分子反応の開拓」では、アセチレン類、芳香族ヨウ化物、およびフェニルボロン酸の三成分カップリング反応を素反応として用い、ポリ(アリーレン-エチニレン)誘導体の高分子反応による化学修飾を行った結果について述べている。本系では、前駆体ポリマーのアセチレン部位を四置換ビニレン骨格へと変換したポリマーが効率よく得られることを明らかにするとともに、反応条件や用いる芳香族ヨウ化物上の置換基の電子的性質が高分子反応の効率に大きく影響することを述べている。また、高分子反応により得られたポリマーは主鎖骨格が立体的に混み合った四置換 *cis*-ビニレン骨格へと変換されることにより、高分子反応の効率に応じて紫外可視吸収スペクトルの短波長シフトが起こり、これとともに蛍光スペクトルにおいて、発光スペクトルの長波長シフトと蛍光量子収率の低下が起こることを明らかにしている。

第三章「ポリ(フェニレン-ブタジニレン)誘導体への三成分カップリング反応に基づく高分子反応の開拓」では、共役ジエン構造をもつポリ(*p*-フェニレン-ブタジニレン)誘導体を前駆体ポリマーとして用い、第二章と同様の三成分カップリング反応を素反応とした高分子反応を行った結果について述べている。本系においても、高分子中のジエン部位の四置換ビニレン骨格への変換が効率よく進行することを明らかにし、また前章と同様に、反応条件や芳香族ハライド成分の置換基の電子的性質が変換率に影響を与えることを述べている。さらに、本変換反応においても、高分子反応後のポリマーの紫外可視吸収スペクトルは変換率に応じて短波長シフトを示し、これとともに蛍光スペクトルの長波長シフトと蛍光量子収率の低下が起こることを明らかにしている。

第四章「アセチレン骨格を含む共役高分子の高分子反応によるテルル含有ポリマーの合成」では、炭素-炭素三重結合への四塩化テルルの付加反応を素反応に用い、ポリ(アリーレン-エチニレン)誘導体の高分子反応を行った結果について述べている。特に、前駆体ポリマーとしてポリ(フルオレン-エチニレン)誘導体を用いた場合、目的とする高分子反応が比較的効率よく進行し、含テルル骨格をもつポリマーが得られることを明らかにしている。さらに、得られたポリマーのテルル原子上へのヨウ素の付加を併せて検討し、四価のテルル部位をもつポリマーへの変換が定量的に進行することを述べている。また、四塩化テルルの付加反応によって得られたテルル含有ポリマーの紫外可視吸収スペクトルの評価結果から、剛直な直線上の主鎖骨格をもつ前駆体のアセチレン部位をもつポリマーが立体的に混み合った四置換ビニレン骨格へと変換したことに伴い最大吸収波長の短波長シフトが起こることを明らかにしている。

第五章「ジエン類とハロゲン化テルル化合物の重付加による新規テルル含有ポリマーの合成」では、四臭化テルルと末端ジエン類との重付加による主鎖骨格にテルル元素を含むポリマーの合成を検討し、適切な構造のジエン類をモノマーに用いると主鎖骨格にテルル元素を含む目的とするポリマーが得られることを述べている。また、本重合系にけるモノマーの仕込み比と生成ポリマーの分子量の関係を詳細に検討した結果から、ジエン類に対し四臭化テルルを当量もしくは少過剰量用いる条件において、生成するポリマーの分子量が常に高くなるという、通常の逐次重合とは異なる挙動を示し、これが二つの臭素-テルル結合がアセチレン骨格に付加する際に、二段階目の付加が一段階目の付加よりも速やかに進行することに起因していることを明らかにしている。さらに、本重合により得られた四価のテルル部位をもつポリマーは水素化ホウ素ナトリウムにより容易に還元され、二価のテルル部位をもつポリマーへと変換され、この還元に伴いポリマーの紫外可視吸収スペクトルが長波長シフトすることを明らかにしている。

第六章「総括」では、本論文を総括し、今後の展望について述べている。

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 1 copy 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).

(博士課程)  
Doctoral Program

# 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： 物質電子化学 専攻  
Department of  
学生氏名： 須藤 健  
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 acetylene derivatives, the author has described the synthesis of functional polymers by novel polymer reactions and polyaddition reaction. This thesis consists of 6 chapters, and the outline for each chapter is shown as follows.

In Chapter 1, the research background related to alkyne-containing polymers, organic reactions of alkyne derivatives, polymer reactions of acetylene-containing polymers, and heteroatom containing polymers are described. The significant features of polymer reaction and polyaddition utilizing the reactions of alkyne units are described.

In Chapter 2, the polymer reaction of poly(phenylene-ethynylene) derivatives was carried out by the palladium-catalyzed three-component coupling reaction with aryl iodides and phenylboronic acid to obtain polymers containing tetraphenyl-substituted vinylene units in the main chain. The reaction efficiency of the polymer reaction was found to be affected by the electronic properties of the substituents in the aryl halides. In the UV-vis absorption spectra of the resulting polymers, the absorption maximum ( $\lambda_{max}$ ) appeared at shorter wavelength in comparison with that of the starting polymer, and the degree of hypsochromic shift was influenced by the reaction efficiency. In the photoluminescence spectra of the resulting polymers, the bathochromic shift of the emission maximum and remarkable decrease of the quantum yield were observed compared to those of the starting polymer.

In Chapter 3, the polymer reactions of poly(phenylene-butadiynylene) derivatives was carried out by the palladium-catalyzed three-component coupling reaction with aryl iodides and phenylboronic acid in the same manner as Chapter 2.

In Chapter 4, the polymer reactions of poly(arylene-ethynylene) derivatives was carried out by using the addition reaction of tellurium tetrachloride. The reaction of a poly(fluorene-ethynylene) derivative proceeded in relatively high efficiency. In addition, the subsequent addition of iodine to the tellurium atom in the resulting polymer was carried out to modify further the chemical structure of the polymers.

In Chapter 5, a novel polyaddition of terminal diynes and tellurium tetrabromide was carried out to obtain polymers containing tellurium atoms in the main chain. That is, the tellurium-containing polymer was synthesized by employing a diethynyl fluorene derivative as a monomer. In the polymerization system, unlike the common step-growth polymerizations, the feed ratio of the monomers did not affect significantly on the molecular weight of the polymers if the excess amount of tellurium tetrabromide was used. This interesting behavior was attributed to the faster addition reaction of the second tellurium bromide with respect to that of the first tellurium-bromide bond.

In Chapter 6, the author has summarized the works described in Chapters 2-5, 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 1 copy 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).