

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	須藤 健	
		氏名	職名	氏名	職名
論文審査 審査員	主査	富田 育義	教授	井上 宗宣	連携准教授
	審査員	山下 敬郎	教授	湊上 壽雄	本学理工学 研究科特命 教授
		福島 孝典	教授		
		稲木 信介	講師		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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 π 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。また、テルル元素を含む特徴として高屈折率を示す光学材料としての応用の可能性についても述べている。

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。

これを要するに、本論文では炭素-炭素三重結合を用いた新規な高分子反応および重付加とそれらを用いた機能性高分子の構築に関して述べたものであり、機能性高分子の新しい合成手法として、また得られる高分子の材料科学的な応用の可能性などの観点からも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。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」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。