

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 π 共役高分子の合成
Title(English)	Synthesis of Various Elements-block π -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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

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		松村 吉将	
論文審査 審 査 員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	富田 育義		教授		稲木 信介	准教授
	審査員	中村 浩之		教授	審査員		
		福島 孝典		教授			
		布施 新一郎		准教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は「Synthesis of Various Elements-block π -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 π 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 π 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 π -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 π 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 π -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 π 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 π -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 π -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 π 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 π -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ョ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 π 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 π -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 π 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 π -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 π 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 π -Conjugated Polymers」では、有機チタンポリマーを経由する発光性 π 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 π -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 π 共役ポリマーの平行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、ブタジエン、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 π -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 π 共役ポリマーの平行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 π -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 π -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 π 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。

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。