

|           |                                                                                                                          |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名       | ヘロベル サンティアゴ カルメン アドリアナ<br>Gelover Santiago Carmen Adriana                                                                |
| 学位(専攻分野)  | 博 士 (工 学)                                                                                                                |
| 学 位 記 番 号 | 工 博 第 2539 号                                                                                                             |
| 学位授与の日付   | 平成 17 年 3 月 23 日                                                                                                         |
| 学位授与の要件   | 学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当                                                                                                  |
| 研究科・専攻    | 工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻                                                                                                  |
| 学位論文題目    | $\pi$ -Conjugated Polymers Containing Dithiafulvene and Thioketene<br>Dimer Units<br>(ジチアフルベンとチオケテンダイマーを含む $\pi$ -共役高分子) |
| 論文調査委員    | (主 査)<br>教 授 中 條 善 樹      教 授 増 田 俊 夫      教 授 伊 藤 紳 三 郎                                                                 |

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、強い電子供与性を示す含イオウ環状ユニットであるジチアフルベンまたはチオケテンダイマーユニットを主鎖に有する新規含イオウ $\pi$ 共役高分子の新規重合法の開発と、その光学および電子的特性を論じた結果をまとめたものであり、全7章より構成されている。

序論では、強い電子供与性を示す含イオウ環状ユニットであるジチアフルベンまたはチオケテンダイマーユニットとその電荷移動錯体の特徴を概観している。その特性を紹介するとともに、本論文の目的や特色、各章の概要が述べられている。

第1章では、チオケテンの環化二量化反応を利用したチオケテンダイマーユニットを主鎖に有する新規含イオウ $\pi$ 共役高分子の合成について述べられている。また、その紫外可視吸収スペクトルや電気化学的測定の結果をモデル化合物と比較することにより、チオケテンダイマーユニットを含む高分子は効果的な電子供与体として働くことを明らかにしている。

第2章では、チオケテンの環化付加重合によるジチアフルベンユニットを主鎖に有する $\pi$ 共役高分子の光学および電子的特性を調べるために、重合時に一官能性化合物を添加することで種々の重合度のジチアフルベンオリゴマーを合成した結果について述べている。それらの紫外可視吸収スペクトルや電気化学的測定の結果を比較検討することにより、7繰り返し単位まで有効共役長が伸びていることが明らかにしている。

第3章では、第2章で合成した種々の重合度のジチアフルベンオリゴマーを用いて $\pi$ 共役系有機アクセプター分子であるテトラシアノキノジメタン(TCNQ)との電荷移動錯体を作製した結果について述べている。重合度の異なるジチアフルベンオリゴマーに添加するTCNQの量を変化させて紫外可視吸収スペクトルや赤外吸収スペクトルを測定することにより、電荷移動錯体を形成する際に、重合度が高いものほどより有効に電荷移動錯体を形成することを明らかにしている。

第4章では、ポリジチアフルベンの新規重合法としてチアジアゾールを有するモノマーを用いることでより簡便にジチアフルベンユニットを主鎖に有する $\pi$ 共役高分子が合成できることを述べている。

第5章では、チオフエンを含むジチアフルベンモノマーを用いた酸化重合について述べている。酸化重合時においてあらかじめ $\pi$ 共役系有機アクセプター分子との電荷移動錯体を形成させた後、酸化重合を行うと、より高分子量体を得られることを明らかにしている。光学および電子的特性の解析により、得られた新規 $\pi$ 共役高分子は効果的な電子供与体として働くことを明らかにしている。

第6、7章では、チオケテンダイマーユニットの酸化二量化反応によりチオケテンダイマービニル誘導体を主鎖に有する新規含イオウ $\pi$ 共役高分子の合成について述べている。第6章ではフェニル置換チオケテンダイマーを用いた酸化重合を行い、その紫外可視吸収スペクトルと電気化学的測定の結果より、モノマーと比較して効果が拡張していることと、強い電子供与性を示すことを明らかにしている。第7章では、トリメチルシリル基を有するチオケテンダイマーを用いた酸化重合において、得られた高分子を脱ドーブする際にトリメチルシリル基が脱離した構造の高分子が得られることを述べている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、強い電子供与性を示す新規含イオウ $\pi$ 共役高分子の開拓を目指して、含イオウ環状ユニットであるジチアフルベンまたはチオケテンダイマーユニットを主鎖に有する $\pi$ 共役高分子の新規重合法の開発と、得られた高分子の光学および電子的特性について研究を行った。得られた結果の概要は以下の通りである。

- (1) チオケテンの環化二量化反応を利用してチオケテンダイマーユニットを主鎖に有する新規含イオウ $\pi$ 共役高分子の合成を行った。チオケテンダイマーユニットを含む高分子は効果的な電子供与体として働くことを明らかにした。
- (2) チオケテンの環化付加重合によるジチアフルベンユニットを主鎖に有する $\pi$ 共役高分子の光学および電子的特性を調べるために、重合時に一官能性化合物を添加することで種々の重合度のジチアフルベンオリゴマーを合成した。これを用いた検討により、7繰り返し単位まで有効共役長が伸びていることや、 $\pi$ 共役系有機アクセプター分子と可溶性の安定な電荷移動錯体を形成する際に、重合度が高いものほどより有効に電荷移動錯体を形成することを見出した。
- (3) ポリジチアフルベンの新規重合法としてチアジアゾールを有するモノマーを用いることでより簡便にジチアフルベンユニットを主鎖に有する $\pi$ 共役高分子が合成できることを見出した。さらに、チオフエンを含むジチアフルベンモノマーと $\pi$ 共役系有機アクセプター分子との電荷移動錯体を直接用いた酸化重合法の開拓に成功した。
- (4) チオケテンダイマーユニットの酸化二量化反応によりチオケテンダイマービニル誘導体を主鎖に有する新規含イオウ $\pi$ 共役高分子が生成することを見出した。

以上の内容から、本論文は強い電子供与性を示す新規含イオウ $\pi$ 共役高分子の新規重合法を開拓し、その光学および電子的特性を明らかにしたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年2月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。