

氏 名	みや たく まもる 宮 田 守
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2285 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 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	Synthesis of Novel Organoboron Polymers and Their Applications (新規有機ホウ素ポリマーの合成とその応用)

(主 査)
論文調査委員 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

本論文は、新規な構造を有する有機ホウ素ポリマーの合成を行うとともに、それらの応用について検討しており、序章を含めて12章からなっている。

序章では本研究の背景、意義、および概要について述べている。 π 共役系ポリマーは、それらの持つ電気伝導性、発光特性、非線形光学特性などから注目を集めており、電池やコンデンサ、有機 EL 材料などに利用されている材料である。本論文では主に π 共役系有機ホウ素ポリマーに関する研究を行っているが、これらのポリマーは数少ない n 型共役系ポリマーの一つであり、発光特性のコントロールなどを目的として新規構造のポリマーを合成するとともに、センサーとしての利用なども検討している。

第1部(第1章、第2章)では π 共役系有機ホウ素ポリマーのイオンセンサーとしての利用を検討している。第1章では、ジエチルベンゼンとトリピルボランから得られた π 共役系有機ホウ素ポリマーが、フッ素アニオンの選択的なセンサーとなることを見い出している。ポリマーの溶液に F^- を加えたところ、アニオンのホウ素原子への配位による共役長の変化により溶液が黄色から無色に変化して青色の発光も見られなくなり、このポリマーが F^- の選択的で視覚的なセンサーとして働きうることが分かった。また少量の F^- に対しても同様の変化を示したことから、スペクトル変化を増幅できることが確かめられた。第2章では、オリゴエーテル鎖を有するジシアノ化合物とトリピルボランのヒドロボレーション重合により得られるポリ(シクロジボラザン)がリチウムイオンの選択的なセンサーとなることを見い出している。このポリマーの溶液にアルカリ金属カチオンを加えたところ、リチウムイオンの場合のみ蛍光の消光が起こった。これはオリゴエーテル鎖がリチウムイオンに配位して電子供与性が低下し、共役の拡張が起こりにくくなったためであると考えられる。

第2部(第3章 - 第5章)ではヘテロ原子を主鎖に有する有機ホウ素ポリマーの合成を行っている。第3章では硫黄あるいは酸素原子を主鎖に有する有機ホウ素ポリマーを合成している。嵩高い置換基の導入により分子間の配位を抑えることができ、特に硫黄を含むポリマーにおいては共役長の拡張が示唆された。また、ヨウ素ドーピングによりポリマーの電気伝導度は $1.3 \times 10^{-6} S/cm$ まで上昇した。第4章では主鎖に窒素あるいはリン原子を含むポリマーの合成を行っている。窒素を含むポリマーにおいては吸収極大の長波長シフトが見られ、より長波長領域で発光するポリマーが得られた。第5章では種々の鎖長のジシアノオリゴチオフェンを用いてポリ(シクロジボラザン)の合成を行っており、チオフェン鎖長を変えることにより含ホウ素ポリマーの発光特性を系統的にコントロールすることができた。これらの結果から、種々の発光色を示すホウ素ポリマーが得られ、発光材料としての利用が期待される。

第3部(第6章 - 第9章)では新規構造を有する有機ホウ素ポリマーの合成について検討している。第6章でジエン化合物のヒドロボレーション重合においてもトリピルボランを用いれば安定なポリマーが得られることを確認した後、第7章において両末端にビニル基を有するテレケリックポリイソブチレンの重合を行い、セグメント化ブロックコポリマーの合成を行っている。また、高分子反応によりポリ(アルコール)への変換も行った。第8章では有機ホウ素グラフトコポリマーの

合成について検討している。まずポリ（有機ホウ素ハライド）を合成し、これとポリエチレングリコールモノメチルエーテルを反応させることにより、グラフトコポリマーを得た。このポリマーは溶媒によって異なる吸収スペクトルを示した。第9章では多官能性モノマーを用いて架橋したポリマーの合成を行っている。

第4部（第10章、第11章）ではハロボレーション重合などによる有機ホウ素ポリマーの合成について検討している。第10章ではハロボレーション-フェニルボレーション重合によりジインモノマーの重合を行い、共役系ポリマーが得られることを見い出している。第11章ではハロボレーション重合によるポリマーの合成について検討している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、種々の新規な構造を有する有機ホウ素ポリマー、特に π 共役系有機ホウ素ポリマーの合成およびそれらの応用に関して検討を行った結果をまとめたものであり、得られた成果は次のとおりである。

1. 1,4-ジエチニルベンゼンとトリピルボランから得られる π 共役系ポリマーがフッ素アニオンの選択的なセンサーとして働きうることを見い出した。 F^- の存在により溶液の色の変化や蛍光の消光が起こり、視覚的にイオンの存在を確認できる他、少量のイオンに対しても同様の変化が見られ、アニオンによりポリマーの共役長が変化することからシグナルの変化の増幅が可能であることが明らかとなった。また、側鎖にオリゴエーテル鎖をもつポリ（シクロジボラザン）を合成し、このポリマーがリチウムイオンの選択的なセンサーとなることを見い出した。

2. ヒドロボレーション重合により主鎖に硫黄、酸素、窒素原子を含む有機ホウ素ポリマーの合成を行った。嵩高い置換基を有するモノマーを用いることにより分子間の錯体形成を抑えることができ、また、分子内電荷移動構造の導入によりバンドギャップの小さいポリマーが得られた。さらに、ジシアノオリゴチオフェンのヒドロボレーション重合についても検討を行い、含ホウ素ポリマーの発光特性のコントロールが可能であることを明らかにした。

3. ヒドロボレーション重合や高分子反応の手法を用いて有機ホウ素グラフトコポリマー、セグメント化ブロックコポリマー、ゲルの合成を行った。また、ハロボレーション重合などにより共役系有機ホウ素ポリマーが得られることも見い出した。

以上のように、本論文は、新規な構造を有する π 共役系有機ホウ素ポリマーを合成するとともに、それらの新たな応用が可能であることを示したものであり、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15年2月22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。