

氏名	杉田 一
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第257号
学位授与の日付	2020年3月31日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文の題目	Pd触媒を用いた鈴木-宮浦カップリングによる非等モル下環化重合
論文審査委員	主査 神奈川大学 教授 横澤 勉 副査 神奈川大学 教授 岡本 専太郎 副査 神奈川大学 教授 亀山 敦 副査 神奈川大学 教授 金 仁華 副査 神奈川大学 教授 引地 史郎

【論文内容の要旨】

第1章 緒言

一般的に、 $A_2 + B_2$ 重縮合において理論的に二官能性求核性モノマーと二官能性求電子性モノマーを当量用いなければ高分子量体のポリマーを得ることはできない。当量用いて重合を行っても、副反応やコンフォメーションといった制約が無ければ最終的に得られるポリマー環状ポリマーになることが認知されてきている。もしどちらか一方の成分を過剰に用いると、過剰に用いた成分がポリマーの両末端を封止し、得られるポリマーは低分子量体になる。しかしながら近年、このような非等モル下であっても高分子量体得られる異常な重合系が報告されている。我々も *t*-Bu₃PPd触媒を用いた鈴木-宮浦カップリングによる $A_2 + B_2$ 重縮合において、ジブromoアリレーンを過剰下に用いても高分子量体得られることを報告している。筆者はこの重合系でポリメタフェニレンパラフェニレン交互共重合体 (PMPPP) の合成を行ったところ、目的とした鎖状ポリマーではなく環状ポリマーが生成されることを見つけた。そこで本研究ではこの非等モル下環化重合の機構の解明と一般性の拡大を第一目的とした。また、対応する鎖状高分子を合成し、環状高分子との物性の差異の検討を行うことを第二目的とした。

第2章 フェニレンモノマーの非等モル下環化重合

第2章ではフェニレン骨格による非等モル下環化重合の一般性の拡大を行った。パラジブromoフェニレンとメタフェニレンジボロン酸エステル重合において、ジボロン酸エステルの転化率とそれに伴うポリマー末端を追跡した結果、ジボロン酸エステルが100%転化した後に非等モル下環化重合が進行することが明らかになった。濃度を検討した結果、高濃度でも非等モル下環化重合が進行した。ジブromoモノマーの当量を検討した結果、1当量以上であれば10当量過剰下までは環化重合が進行する事が明らかになった。触媒の配位子を検討した結果、分子内移動能が低いとブromo末端が生成されることが明らかになった。メタジブromoフェニレンとメタフェニレンジボロン酸エステルの重合では環状ポリマーのみを与えた一方、オルトフェニレンモノマーを用いるとどのような組み合わせでも非等モル下環化重合は進行しなかった。官能基を検討した結果、シアノ基、アルコキシカルボニル基を有するメタジブromoフェニレンを用いても非等モル下環化重合が進行した。

第 3 章 鎖状ポリメタパラ交互フェニレンの合成と環状高分子との光学的特性の差異

第 3 章では触媒移動型連鎖縮合重合 (CTCP) で鎖状 PMPPP の合成を検討した。まず、I/Br 二芳香環モノマーを合成して熊田-玉尾カップリングによる CTCP を検討した。Ni(dppp)Cl₂、Ni(dppe)Cl₂、PEPPSI-IPr のどの触媒も重合を制御することができずポリマー末端も明らかにすることができなかったが、環状ポリマーは生成されなかった。次に MIDAB/I モノマーを合成して鈴木-宮浦カップリングによる CTCP を検討した。*t*-Bu₃PPd、Ad₃PPd の 2 の開始剤を検討したが Pd 触媒の分子間移動が起こり、環状ポリマーが生成された。鎖状ポリマーと環状ポリマーの光学的特性の差異を検討した結果、固体状態における蛍光スペクトルにおいて環状ポリマーが特異的に高波長側まで肩が現れた。

第 4 章 側鎖にポリアミドを有する環状ポリマーの合成

第 4 章では側鎖にポリアミドを有する環状ポリマーの合成を検討した。片末端にジブロモフェニル基を有するポリアミドを連鎖縮合重合 (CGCP) で合成し、パラフェニレンジボロン酸エステルと重合検討した結果 (graft through 法)、重合はほとんど進行しなかった。一方、フェニルエステル開始部位を有する環状ポリマーを合成し、CGCP を行った結果 (grafting from 法)、目的とするグラフトポリマーを合成することができた。

第 5 章 炭化水素芳香環共役モノマーの非等モル下環化重合

第 5 章では共役系が拡張された芳香族炭化水素ジブロモアリレンの非等モル下環化重合を検討した。180° かそれに近い結合角を有するジブロモアリレンとメタフェニレンジボロン酸エステルを重合した結果、トラン、スチルベン、ビフェニレン、ナフタレン、フルオレンは環状ポリマーを主生成物として与えた。120° の結合角を有するジブロモアリレンとパラフェニレンジボロン酸エステルを重合した結果、トラン、ビフェニレン、ナフタレンは環状ポリマーを主生成物として与えた一方、スチルベンはブロモ末端ポリマーのみを主生成物として与えた。

第 6 章 ヘテロアリレンの非等モル下環化重合とヘテロ原子が Pd 触媒の分子内移動に与える影響

第 6 章ではヘテロアリレンを用いて非等モル下環化重合を検討した。チオフェンを検討した結果、2,5-置換チオフェン及び 5,5'-置換ビチオフェンは環状ポリマーを与えた一方、3,4-置換チオフェンはブロモ末端ポリマーを与えた。ジブロモピリジンとパラフェニレンジボロン酸エステルを重合した結果、2,6-ジブロモピリジンは鎖状ポリマーのみを与えた一方、3,5-ジブロモピリジンは環状ポリマーを与えた。ベンゾヘテロジアゾールモノマーを重合した結果、ベンゾチアジアゾールは特異的に分子間移動引き起こしブロモ末端ポリマーを与えたが、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサジアゾール、キノキサリンは Pd 触媒の分子内移動能が比較的高く、それぞれのモノマーとメタフェニレンジボロン酸エステルとの重合は環状ポリマーを与えた。

第 7 章 アクセプタージブロモヘテロアリレンを用いた非等モル下縮合重合による全共役系鎖状高分子の合成

第 7 章ではアクセプタージブロモアリレンを用いて全共役系高分子を合成した。ジブロモベンゾトリアゾールとパラフェニレンジボロン酸、もしくはカルバゾールジボロン酸エステルとの重合は高分子量体のポリマーを与えた。ベンゾオキサジアゾールとパラフェニレンジボロン酸の重合ではポリマーが不溶であり、詳細な検討はできなかった。ジブロモキノキサリンとパラフェニレン

ジボロン酸エステル、フルオレンジボロン酸エステル、カルバゾールジボロン酸エステルとの種々の重合では高分子量体のポリマーが得られた。

第 8 章 非等モル下縮合重合による全共役系環状高分子の合成

第 8 章では全共役系環状高分子の合成を検討した。パラジブロモフェニレンと 1,4-ジケト部位を有するビスフェニレンジボロン酸エステルの重合は環状ポリマーを与えなかった。一方、1,4-ジケト部位をアセタール保護したビスジボロン酸エステルを用いる重合は環状ポリマーを与えた。しかし、環状ポリマーの芳香族化は一部しか進行しなかったが、鎖状ポリマーは芳香族化が可能だった。

第 9 章 総括

第 9 章では本研究で得られた知見をまとめ、今後の展望について述べている。

【論文審査の結果の要旨】

Pd 触媒の分子内移動を経由した非等モル下環化重合の機構解明を第一の目的とし、鎖状ポリマーとの比較や新規な環状ポリマーの創製を第二の目的として研究を進めている。第 2 章ではフェニレンモノマーを基にした非等モル下環化重合の詳細な重合挙動の解明と一般性の拡大を行った。第 3 章では触媒移動型連鎖縮合重合により鎖状ポリメタパラ交互フェニレンの合成を検討した。熊田-玉尾カップリングを用いた場合、環状ポリマーは生成されなかったが、分子量、分散、末端を制御する事はできなかった。鈴木-宮浦カップリングを用いた場合は、環状ポリマーが生成され、分子量と分散も制御できなかった。第 4 章では、側鎖にポリアミドを有する環状ポリメタパラ交互フェニレンの合成を検討した。ジブロモフェニル末端を有するポリアミドを連鎖縮合重合 (CGCP) で合成し、鈴木-宮浦カップリングで非等モル下環化重合を検討した結果、重合はほとんど進行しなかった。一方、CGCP 開始部位を有する環状ポリメタパラ交互フェニレンを合成し、ポリアミドを重合した結果、目的のグラフトポリマーの合成を達成した。第 5 章では広い共役を有するジブロモアリレンの重合を検討し、触媒の分子間移動を誘発しない限り非等モル下環化重合が進行する事を明らかにした。第 6 章では、ヘテロアリレンの非等モル下環化重合を検討し、C-Br 結合の位置や電子反発が Pd 触媒の分子内移動、ポリマーのコンフォメーションに影響を与える事を明らかにした。更に、硫黄原子は特異的に Pd 触媒の分子間移動を引き起こす事を明らかにし、アクセプター芳香環であるベンゾトリアゾール、ベンゾオキサジアゾール、キノキサリン上を Pd 触媒が分子内移動可能である事を見出し、種々の環状ポリマーを合成した。第 7 章では、Pd 触媒がアクセプター芳香環上を分子内移動可能である事を利用して種々のドナー・アクセプター全共役系鎖状ポリマーの合成に成功した。第 8 章ではパール-クノール反応を用いて全共役系環状高分子の合成を検討した結果、1,4-ジケト部位を有するモノマーの重合は鎖状ポリマーしか与えないが、アセタール部位を有するモノマーの重合は環状ポリマーを与えた。パール-クノール反応による芳香族化を検討した結果、アセタール部位を有する環状ポリマーは芳香族化が全て進行しないが、1,4-ジケト部位を有する鎖状ポリマーは芳香族化が進行し、ポリマーのコンフォメーションが芳香族化反応に影響を与える事を明らかにした。

以上本論文によって得られた多くの知見は非等モル下環化重合の草分けとなるだけでなく、Pd 触媒の分子内移動という現象に対してこれまで焦点が当たってこなかった要因を見出すことができ、新たな視点による議論が必要である事を提示した。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文

として十分価値あるものと認められる。