

博士学位論文審査要旨

氏名	時田 遊			
学位の種類	博士（工学）			
学位記番号	博乙第67号			
学位授与の日付	2024年3月7日			
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当			
学位論文の題目	触媒の分子内移動を利用した π 共役系芳香族高分子の末端官能基化および交互共重合体の精密合成			
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】

第一章 緒言

共役系高分子は電氣的、光学的特性を示すことから有機発光ダイオードや太陽電池、有機薄膜トランジスタなどの有機デバイスへの応用、実用化に向けた研究が盛んに行われている。有機デバイスの性能において、用いる高分子の分子量や分子量分布、末端構造および位置規則性は大きな影響を与える。位置規則性など高分子中の隣り合う芳香族の構造まで考慮に入るなど、一次構造が精密に制御された共重合体が必要とされる。 π 共役系高分子の分子量および分子量分布の制御は、当研究室にて触媒移動型連鎖縮合重合 (CTCP) によって達成している。それに関連した研究は精力的に行われているものの、CTCP に適用可能な複数芳香環モノマーや末端官能基化に使用できる試薬は限定的である。

汎用性、大気安定性のある末端封止剤および官能基化手法を見出すことは、制御された π 共役系高分子アーキテクチャーに関する研究に大きな利益をもたらすと考え、本研究では、触媒の分子内移動を活用した熊田-玉尾 CTCP 中にボロン酸試薬による両末端封止および、ボロン酸末端ポリマーとの ABA 型ブロック共重合体の合成検討を実施した。

また、 π 共役系交互共重合体の精密合成に関しては、位置規則性など高分子中の隣り合う芳香環の構造まで考慮に入れた一次構造の制御も必要とされる。本研究では、CTCP に最適な二芳香環 AB モノマーの構造をモデル反応によって決定し、鈴木-宮浦 CTCP を検討した。

第二章 片末端をボロン酸エステルに制御した π 共役系高分子の精密合成

片末端ボロン酸エステル基を有する π 共役系高分子を高選択的に得るため、鈴木-宮浦カップリングに有効なパラジウムプレ触媒と末端封止剤としてボロン酸エステルを用いてフルオレン AB モノマーの鈴木-宮浦カップリング重合を検討している。その結果、触媒移動能の高い Pd プレ触媒を採用することで、PinB/封止剤末端のポリマーを得た。重合初期段階において、末端が PinB/Pd(L)-X

で分子量が直線的に増加しており、触媒の分子内移動を伴った連鎖重合が進行していることを示唆している。

第三章 熊田-玉尾カップリング重合後のボロン酸エステル末端官能基化によるアクセプター末端ブロック共重合体の合成

熊田-玉尾触媒移動重合系中に直接ボロン酸および塩基溶液を添加することによる鈴木-宮浦カップリングを用いた末端官能基化について検討している。チオフェンモノマーの Pd-PEPPSI-IPr を用いた熊田-玉尾 CTCP 後、塩基として K_3PO_4 をアリールボロン酸エステルと一緒に添加すると 3 時間で P3HT のほとんどの末端がボロン酸由来の $CF_3-C_6H_4$ 基となることを見出している。その他様々なアリールボロン酸エステルによる P3HT 両末端への官能基導入に成功し、さらには、片末端ボロン酸エステルを有するポリメタクリル酸メチルとの反応によって、PMMA-*b*-P3HT-*b*-PMMA のトリブロック共重合体を高選択的に得ている。

第四章 ピリジン-チオフェン二芳香環モノマーの合成と重合

π 共役系交互共重合体の精密合成を目的とした、ピリジン-チオフェン二芳香環の触媒移動に関する研究を行なっている。モデル反応から触媒はピリジンからチオフェンに選択的に移動することを明らかにし、二芳香族 AB モノマーの設計指針を得ている。それに基づいた AB モノマーの鈴木-宮浦カップリング重合は予想に反し逐次重合であった。重合触媒は還元的脱離後にチオフェン環上に配位することでピリジン環へ分子内移動できず系中へ拡散してしまうことをモデル反応によって明らかにしている。

第五章 チオフェン-フルオレン二芳香環モノマーの合成と重合

触媒移動可能なフルオレン-チオフェン二芳香環モノマーの鈴木-宮浦カップリング重合に関して検討している。モデル反応に結果に基づき、AB モノマーを合成して、Pd 開始剤を用いた鈴木-宮浦カップリング重合を実施したところ、高分子鎖同士の不均化が起り、重合の制御が困難であった。しかしながら、反応活性種付近に側鎖を入れて立体障害を付与することで連鎖重合性が発現することを見出している。さらにチオフェンおよびフルオレンとのジ/トリブロック共重合体も合成している。

第六章では、総括として本研究のまとめと今後の展望を述べている。

【論文審査の結果の要旨】

触媒移動型連鎖縮合重合 (CTCP) を活用した π 共役系ブロック共重合体および交互共重合体の精密合成を目的として、片末端にボロン酸を有する π 共役系ポリマーの合成、熊田-玉尾 CTCP 中にボロン酸試薬による末端封止、二芳香環 AB モノマーの鈴木-宮浦 CTCP を検討している。二章では、鈴木-宮浦カップリングに有効なパラジウムプレ触媒と末端封止剤としてボロン酸エステルを用いたフルオレン AB モノマーの鈴木-宮浦カップリング重合は、目的の PinB/封止剤末端のポリマーを高選択的に得ている。さらに重合初期段階において触媒の分子内移動を伴った連鎖重合が進行していることを示唆している。第三章では、チオフェンモノマーの Pd-PEPPSI-IPr を用いた熊田-玉尾 CTCP 後、塩基として K_3PO_4 をアリールボロン酸エステルと一緒に添加すると 3 時間で P3HT のほとんどの末端がボロン酸由来の $CF_3-C_6H_4$ 基となることを見出している片末端ボロン酸エステルを有するポリメタクリル酸メチルとの反応によって、PMMA-*b*-P3HT-*b*-PMMA のトリブロック共重合体を高選択的に得ている。第四章では、ピリジン-チオフェン二芳香環上を Pd 触媒はピリジンからチオフェンの方向に選択的に移動することをモデル反応から明らかにし、それに基づいた AB モノマーの鈴木-宮浦カップリング重合は予想に反し逐次重合であった。重合触媒は還元的脱離後にチオフェン環上に配位することでピリジン環へ分子内移動できず系中へ拡散してしまうことをモデル反応によって明らかにしている。第五章では、フルオレン-チオフェン二芳香環モノマーの Pd 開始剤を用いた鈴木-宮浦カップリング重合を実施したところ、高分子鎖同士の不均化が起こり、重合の制御が困難であった。しかしながら、反応活性種付近に側鎖を入れて立体障害を付与することで連鎖重合性が発現することを見出している。さらにチオフェンおよびフルオレンとのジトリブロック共重合体も合成している。

以上本論文によって得られた知見は π 共役系芳香族共重合体の精密合成について新たな手法を提供し、今後、 π 共役系高分子末端の官能基やブロック共重合体のライブラリ拡充および、複数芳香環モノマーの CTCP の一助になされると期待する。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分価値のあるものと認められる。