

氏 名	野 嶋 雅 貴
学 位 の 種 類	博士 (工学)
学 位 記 番 号	博甲第 196 号
学位授与の日付	2015 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	炭素-炭素二重結合と芳香環との共役モノマーにおける 触媒移動型連鎖縮合重合及び触媒配位子に関する研究
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

ニッケルまたはパラジウム触媒を用いたクロスカップリング反応は、医薬品中間体や液晶、有機電子材料などの合成に欠くことのできない合成手法であり、現在最も盛んに研究される有機材料である π 共役系高分子の合成においてもクロスカップリング反応を用いた金属触媒重縮合は非常に強力な合成ツールである。しかし、一般的に π 共役系高分子は逐次重合によって合成されているため分子量や分子量分布が制御されていない。一方、連鎖重合様式で進行する触媒移動型連鎖縮合重合 (CTCP) では様々な π 共役系高分子の分子量や分子量分布を制御して合成できるが、この重合法の適用範囲は芳香環モノマーもしくは芳香環と炭素-炭素三重結合が共役したモノマーに限られており、芳香環と炭素-炭素二重結合 ($C=C$) が共役したモノマーの CTCP は達成されていない。すなわち、芳香環上だけでなく $C=C$ 上をも触媒が分子内移動しながら重合が進行するかは明らかになっていない。そこで、本研究では芳香環と $C=C$ との共役モノマーにおける CTCP の開発を第一の目的にしている。また、 $C=C$ に限らず、CTCP を達成するために必要なモノマー骨格または触媒構造、反応条件の明確な基準はなく、どのような条件において触媒が分子内移動するか、または分子間移動が起こるかは詳しくは明らかになっていない。そこで触媒と基質、さらには反応条件に基づく触媒の分子内移動挙動の特徴を調査し、CTCP の新たな可能性の創出を本研究における第二の目的としている。

第 2 章 触媒移動型連鎖縮合重合条件下におけるフェニレンビニレンモノマーの重合

第 2 章では、CTCP の適用範囲を芳香環モノマーから芳香環と $C=C$ が共役したモノマーへと展開する事を目的として、熊田-玉尾カップリング反応または鈴木-宮浦クロスカップリング反応を用いて 5 種類のフェニレンビニレン型モノマーの重合を CTCP 条件下で検討している。熊田-玉尾カップリング反応においては高分子量体を得る事ができなかった一方、鈴木-宮浦カップリング反応においては高分子量の PPV が生成する条件を見出している。しかしながらどの重合条件におい

ても成長反応以外に副反応が起き、さらに触媒は分子間移動している事を明らかにした。

第 3 章 溝呂木-Heck 反応を用いた触媒移動型連鎖縮合重合の検討及びマクロ開始剤法によるジブロック π 共役系高分子の合成

第 3 章では、CTCP の新たなアプローチとして、Pd 開始剤を用いてフェニレンビニレン型モノマーの溝呂木-Heck カップリング重合を行い、溝呂木-Heck カップリング反応が CTCP に適用可能か検討した結果について述べている。室温においても溝呂木-Heck カップリング重合が進行する条件を見出したが、重合は触媒の分子間移動を伴って進行し、Pd の分子間移動の原因は反応途中に生成する 2 価 Pd 錯体の高分子主鎖 π 共役平面への配位能力が低いことであることを明らかにした。本重合条件では分子量分布は広いものの PPV の末端構造の制御が可能であり、得られた PPV から PPV-Pd(P^tBu₃)-I 型のマクロ開始剤を調製し、チオフエンモノマーまたはフルオレンモノマーの CTCP によって PPV を含む新規ジブロック π 共役高分子の合成を達成した。

第 4 章 炭素-炭素二重結合上における PdP^tBu₃ 触媒の分子内移動の必要条件

第 4 章では、鈴木-宮浦カップリング反応を用いたスチルベン誘導体の重合およびモデル反応を行い、PdP^tBu₃ 触媒が C=C 上を分子内移動する条件を検討した結果について述べている。C=C 上において PdP^tBu₃ はチオフエン環などの他の芳香環上よりも分子内移動しにくく、Pd に対して C=C が 2 つ配位した中間体を経た配位子交換によって PdP^tBu₃ が分子間移動する事が示唆された。しかし、C=C に連結したベンゼン環の *o* 位に側鎖が存在すると立体的要因によって PdP^tBu₃ の分子間移動を抑制できる事を見出した。この知見から開始剤の構造を最適化した結果、開始剤からのスチルベンモノマーの CTCP を達成したが、開始反応と比較してポリマーの成長反応が十分に早いため、分子量分布の広いポリマーが得られた。

第 5 章 熊田-玉尾反応における種々の触媒の分子内移動挙動及び重合特性

第 5 章では、二座リン配位子または *N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) 配位子を有する Ni または Pd 触媒を用いた熊田-玉尾反応において、触媒の分子内移動における触媒構造、基質、反応条件の影響を重合、モデル反応、理論計算の 3 点から検証した結果について述べている。まず C=C 上を分子内移動可能な触媒の探索を行った結果 NHC 配位子を有する Pd 錯体が比較的高い分子内移動能を有する事を見出したが、重合においては副反応のため CTCP が進行しない事を明らかにしている。次に、NHC 配位子を有する Ni 触媒と種々のジハロアレーンを用いたモデル反応からこの触媒の分子内移動においてはハロゲンが塩素の方が優れている事を明らかにした。最後に、チオフエン環上の触媒の分子内移動における触媒構造、チオフエン環側鎖の構造、反応条件の影響を調査し、触媒によってチオフエン環上の π 平面上における分子内移動の挙動が変化する事を明らかにした。さらにこの特性を利用して P3HT と他の共役系高分子との新規トリブロック共重合体の合成を達成している。

第 6 章 触媒の分子内および分子間移動を利用した新規重縮合法による π 共役系高分子の精密合成

第 6 章では、鈴木-宮浦カップリング反応を用いた A₂ + B₂ 型重縮合において、触媒の分子内移動と分子間移動を利用して π 共役系高分子の末端構造の制御を行った結果について述べている。この重合では PdP^tBu₃ が主鎖の π 平面上を分子内移動するため、常にジブロモモノマーの両方の臭素が反応して重合が進行し、非等モル下においても高分子量体が生成する事を明らかにした。さらに生成ポリマーの末端構造は、過少量用いたモノマーに由来するハウ素末端構造に制御できた。

また、同条件の AB 型モノマーの重合と比較して重合が遅いことから、本重合における反応の律速段階は PdP^*Bu_3 の分子間移動である事を提案している。

第 7 章 総括

第 7 章では本研究において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】

炭素-炭素二重結合を有するモノマーの触媒移動型連鎖縮合重合 (CTCP) の開発を第一の目的とし、触媒の分子内移動を利用した新たな重合法の開発を第二の目的として研究を進めている。第 2 章ではフェニレンビニレン型モノマーの重合を CTCP 条件下で行うと様々な副反応が起こり、連鎖重合が進行しない事を明らかにしている。第 3 章では溝呂木-Heck 反応を用いた CTCP の開発を検討し、反応途中に生成する 2 価 Pd 錯体の高分子主鎖 π 共役平面への配位能力が低いため連鎖重合が進行しない事を明らかにしている。また、本重合を利用して新規ジブロック π 共役高分子の合成を達成している。第 4 章では PdP^*Bu_3 触媒が $\text{C}=\text{C}$ 上を分子内移動する条件を検討し、 $\text{C}=\text{C}$ 上において PdP^*Bu_3 は分子間移動しやすいものの、 $\text{C}=\text{C}$ に連結したベンゼン環の *o* 位に側鎖が存在すると立体的要因によって PdP^*Bu_3 の分子間移動を抑制できる事を見出している。さらにこの知見から開始剤の構造を最適化し、開始剤からのスチルベンモノマーの CTCP を達成している。第 5 章では触媒の分子内移動における触媒構造、基質、反応条件の影響を重合、モデル反応、理論計算の 3 点から検証し、触媒やモノマー構造の違いによって分子内移動挙動が大きく変化する事を明らかにした。さらにこの特性を利用してポリチオフェンと他の共役系高分子との新規トリブロック共重合体の合成を達成している。第 6 章では、分子内移動能を有する触媒を用いて非等モル下で $\text{A}_2 + \text{B}_2$ 型重縮合を行い、 π 共役系高分子の末端構造の制御を達成している。また、AB 型モノマーの重合と比較して重合が遅いことから、本重合における反応の律速段階は PdP^*Bu_3 の分子間移動である事を提案している。

以上本論文によって得られた多くの知見は新規 π 共役系高分子の精密重合に対する指針を示すだけでなく、触媒の分子内移動を利用した新たな有機金属反応への展開も期待される。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。