



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Synthesis of End-Functionalized π -Conjugated Polymers by Suzuki-Miyaura Catalyst-Transfer Polycondensation of Triolborate Salt-Type Monomers [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	小林, 三朗
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14914号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85380
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	KOBAYASHI_Saburo_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 小林 三朗

学位論文題名

Synthesis of End-Functionalized π -Conjugated Polymers by Suzuki-Miyaura
Catalyst-Transfer Polycondensation of Triolborate Salt-Type Monomers

(トリオールボレート塩モノマーの鈴木-宮浦触媒移動型連鎖重縮合による 末端官能基化 π -共役系高分子の合成)

近年、 π -共役系高分子を活用した有機薄膜太陽電池や有機メモリデバイス、有機発光ダイオードなどの有機電子デバイスの開発が注目を集めている。こうしたデバイスの性能向上に資する基礎研究を展開するためには、 π -共役系高分子の効率的かつ汎用的な精密合成手法が不可欠となる。例えば、デバイス特性を向上させる方法論の一つとして π -共役系高分子含有ブロック共重合体（共役系 BCP）の自己組織化によって π -共役系高分子鎖を整列させる手法が提案されている。共役系 BCP の合成法として、クリック反応によるポリマー同士のカップリング法や π -共役系高分子をマクロ開始剤とした鎖伸長法が確立されているが、いずれも汎用性に欠けている。また、いずれの合成法においても π -共役系高分子セグメントを高度に制御できる重合法によって構築する必要がある。これまで、 π -共役系高分子の多くはクロスカップリング反応を素反応とする逐次重合によって合成されてきたが、この方法では分子量、分散度、末端基の制御は困難であった。一方、連鎖重合機構で進行する触媒移動型連鎖重縮合は逐次重合の欠点を克服でき、末端官能基化 π -共役系高分子の精密合成に有用である。中でも、鈴木-宮浦触媒移動型連鎖重縮合 (SCTP) は官能基許容性が良好で、様々なアリールモノマーや末端官能基を導入できるため、共役系 BCP の精密合成に最適な重合法である。しかし、ヘテロ芳香族ボロン酸は塩基性条件下で加水分解反応が進行するため SCTP の制御が困難である。この加水分解反応を抑制する目的で多くのボロン酸誘導体が有機合成の分野で開発されているが、SCTP へ適用した報告例はほとんどない。さらに、従来の SCTP では開始効率が不十分であり、マクロ開始剤法による共役系 BCP の合成は実現されていない。このような SCTP の課題を解決するため、ボロン酸誘導体よりも求核性が高く、ボロン酸から容易に調製可能なトリオールボレート塩型モノマーに着目した。トリオールボレート塩を用いた鈴木-宮浦カップリングは塩基や水を必要とせずに行進することがわかっており、この性質から SCTP に応用することで重合の副反応を抑制できることが期待される。しかし、トリオールボレート塩型モノマーの SCTP はこれまでほとんど報告されていない。本研究では、代表的な π -共役系高分子であるポリフルオレンとポリカルバゾールの合成においてトリオールボレート塩型モノマーの有用性を示すとともに、本重合系に基づいた共役系 BCP の新規精密合成法を確立することを目的とした。

本論文は全 4 章により構成されている。

第 1 章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第 2 章では、トリオールボレート塩型フルオレンモノマーの SCTP によるポリフルオレン (PF) の合成を検討した。 -10°C 、THF/ H_2O 混合溶媒中、ヨードベンゼン誘導体/ $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \bullet \text{CHCl}_3 / t\text{-Bu}_3\text{P}$ からなる開始系を用いることでトリオールボレート塩型フルオレンモノマーが迅速に重合することが判明した。速度論的解析およびポスト重合の結果から、本重合は連鎖重縮合的に進行することが明らかになった。さらに、開始剤に対するモノマーの比を変えることで、ポリスチレン換算分子量 ($M_{n,\text{SEC}}$) が最大で $69,000 \text{ g mol}^{-1}$ (分散度 (D_M) = 1.38) の PF を得ることができた。このような高分子量の PF を SCTP で合成された例は極めて稀であり、従来型のモノマーと比較して、トリオールボレート塩型モノマーを用いたことによって重合の副反応を抑制できたことがわかる。実際に、従来用いられてきたピナコールボロン酸型フルオレンモノマーを用いて同条件にて SCTP を行ったところ、生成物の $M_{n,\text{SEC}}$ は $24,000 \text{ g mol}^{-1}$ であった。また、本重合系は種々の開始剤や停止剤と組み合わせることが可能であり、多様な極性官能基や反応性官能基を PF の開始末端および停止末端に導入できた。以上のように、トリオールボレート塩型モノマーの制御された SCTP に初めて成功し

た。本重合系の最大の特徴は、従来法と比較して、ごく少量の塩基と水の添加で十分に SCTP が促進されることである。従来法では溶媒に 10% 程度の水が必要であり、マクロ開始剤が沈殿してしまうため、マクロ開始剤からの SCTP は困難であった。一方、本重合系を活用することで、種々のマクロ開始剤からの SCTP が可能となり、PF 含有ジブロック、トリブロック、スターブロックおよびグラフ共重合体の合成に成功した。

第 3 章では、トリオールボレート塩型カルバゾールモノマーの SCTP により 3,6- ならびに 2,7- 置換ポリカルバゾール (3,6-PCz および 2,7-PCz) の合成を検討した。ピナコールボロン酸型モノマーの SCTP による 3,6-PCz の合成は過去に報告されているが、連鎖移動反応によって環状副生成物が生成することがわかっており、末端官能基化された 3,6-PCz の選択的合成は困難とされていた。トリオールボレート塩型 3,6- 置換カルバゾールモノマーの SCTP でも同様に環状副生成物の生成が確認された。そこで、トリオールボレート塩型モノマーの高い反応性を活かし、低温で重合を行うことで連鎖移動反応を抑制できると考えた。反応温度と反応時間を最適化した結果、開始末端に開始剤由来ヒドロキシ基を持つ直鎖状 3,6-PCz の選択的合成に初めて成功した。トリオールボレート塩型 2,7-カルバゾールモノマーの SCTP はほとんど副反応なく進行し、開始末端に開始剤由来ヒドロキシ基を有する 2,7-PCz を与えた。速度論的解析およびポスト重合の結果から、本重合は連鎖重合的に進行することが明らかとなった。これは SCTP による 2,7-PCz の初の合成例となる。また、開始剤に対するモノマーの比を変えることで $M_{n,SEC}$ が最大で $32,000 \text{ g mol}^{-1}$ ($\overline{D}_M = 1.48$) の 2,7-PCz を得ることができた。加えて、トリオールボレート塩型のフルオレンおよびカルバゾールモノマーの共重合も可能であった。さらに、マクロ開始剤法を用いることで 2,7-PCz 含有ジブロック共重合体の合成にも成功し、本重合系がポリカルバゾール系材料の新規合成法として高い汎用性を持つことを実証した。

第 4 章では、本論文の総括であり、トリオールボレート塩型モノマーを用いた SCTP による π -共役系高分子材料の精密合成についてまとめた。