



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_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 小林 三朗

審査担当者	主査 教授	松本 謙一郎
	副査 教授	佐藤 敏文
	副査 教授	佐田 和己
	副査 准教授	田島 健次
	副査 准教授	山本 拓矢

学位論文題目

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 -共役系高分子を基盤と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されている。こうしたデバイスの性能をさらに向上させ得る方法として、 π -共役系高分子を有するブロック共重合体 (共役系 BCP) を自己組織化させ、 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 は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により合成されているが、いずれの合成法においても汎用性に欠けているため、簡便かつ高収率な共役系 BCP の合成法の確立が求められている。共役系 BCP の合成には π -共役系高分子セグメントを高度に制御できる重合法が不可欠である。これまで、 π -共役系高分子の多くの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いるが、この方法では分子量、分散度、末端基の制御は困難である。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、様々なアリーールモノマーや末端官能基化が容易であるため、共役系 BCP の精密合成に最適な重合法と期待される。しかし、チオフェンやピリジンなどのヘテロ芳香族化合物のボロン酸は塩基性条件下で加水分解反応が重合反応と競合するため 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皆無である。さらに、従来の SCTP では多量の水と塩基が必要であるため、これまで高分子を開始剤として用いた共役系 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に、筆者は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判明しており、この特徴を SCTP に応用することで重合の副反応を抑制できると着想した。このような背景から筆者は、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し、本重合系に基づいた共役系 BCP の新規精密合成法を確立した。

本論文の概要および主要な成果は以下に要約される。

筆者は、トリオールボレート塩型フルオレンモノマーを新規に合成し、既知の反応条件で SCTP を実施したところ、従来法よりも迅速に重合することを見出した。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で、これまで報告されている分子量をはるかに超えた高分子量ポリフルオレン (PF) の合成を達成した。このような高分子量 PF を SCTP で合成された例は極めて稀であ

り、トリオールボレート塩型モノマーを用いたことで従来型のモノマーと比較して重合の副反応を抑制できたことを意味している。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で PF の両末端に多様な極性官能基や反応性官能基の導入も可能である。このように、筆者はトリオールボレート塩型モノマーの制御された SCTP を本研究で初めて達成した。本研究の最大の成果の一つは、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 が促進されることを見出した点である。従来法では溶媒に 10% 程度の水の添加が必要であり、マクロ開始剤が沈殿するため開始効率が著しく低下する原因となってマクロ開始剤法による 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様々な PF 含有共重合体類を簡便かつ高収率で合成できることが明らかとなった。

さらに筆者は、トリオールボレート塩型モノマーの SCTP により代表的なヘテロ共役系高分子の一つである 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) を合成し、トリオールボレート塩型モノマーの有用性を明らかにした。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、副反応である連鎖移動反応により環状副生成物が得られることがわかっており、末端官能基化された直鎖状 3,6-PCz の選択的合成は困難であった。そこで、筆者は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。実際にトリオールボレート塩型 3,6-カルバゾールモノマーの重合条件を最適化した結果、開始末端残基を有する直鎖状 3,6-PCz の選択的合成に初めて成功した。一方、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、開始末端残基を持つ 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判明し、SCTP による 2,7-PCz の合成を本研究で初めて達成した。さらに、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やマクロ開始剤法による 2,7-PCz 含有ジブロック共重合体の合成にも成功した。以上の検討を通し、筆者はトリオールボレート塩型モノマーの特徴を活かすことで、副反応の抑制や少量の水添加による重合の実施を実現し、末端官能基化されたポリカルバゾールと共重合体類の新規合成法の確立およびトリオールボレート塩型モノマーの汎用性を見出した。

これを要するに、筆者はトリオールボレート塩型フルオレンモノマーとカルバゾールモノマーの SCTP により、低分散度、末端機能化された PF、PCz および PF/PCz 含有共重合体類の精密合成を確立することに成功した。本研究で得られた重要な知見の一つは、トリオールボレート塩型モノマーは低温でも重合可能であり、加水分解反応や連鎖移動反応などの副反応が抑制できることである。さらに、従来の SCTP で使用されているピナコールボロン酸型モノマーは重合に大量の塩基と水を必要とするが、トリオールボレート塩型モノマーを用いた SCTP では塩基と水の量を大幅に削減することが可能となった。そのため、ごく少量の塩基と水の添加で SCTP を実施でき、ポリエステルやビニル系ポリマーなどをマクロ開始剤として用いた共役 BCP を与える新しい手法の開発につながった。したがって、今回確立したトリオールボレート塩型モノマーを用いた SCTP は、末端官能基化 π -共役系高分子および共役 BCP を簡便に合成でき、最終的には有機発光ダイオード、有機電界効果トランジスタ、有機太陽電池、有機メモリデバイスなどの有機電子デバイス開発に貢献することが期待される。よって、筆者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。