

論文内容要旨 (和文)

2020年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 佐藤圭一郎



論文題目 環境調和型の精密重合法を基とする半導体高分子材料の合成

有機半導体高分子は、有機薄膜トランジスタや有機太陽電池へ利用される材料の一つである。近年では、それらに加えて、リアルタイムでの生体情報の取得を目的としたバイオセンサーやストレッチャブルエレクトロニクスへの応用も始まっており、今後更なる発展が期待できる。従来、これらの有機半導体高分子を合成する際は、有機金属・ハロゲン含有モノマーや遷移金属触媒が必要不可欠であったが、これらの試薬は除去の煩雑性や人体への有毒性が問題視されており、それらに依存しない材料合成法の開発が必要となっていた。本学位論文では、それらの試薬を使用しない環境調和型の重合法を基とする半導体高分子材料の合成を行った。本論文は全七章から構成され、以下の章立てにて作成した。

第一章では、 π 共役高分子の機能化及び環境調和型合成法の開発の双方が求められる背景や本研究の目的について述べた。

第二章では、環境調和型の開環精密重合法に基づいた α,ω -両末端ブロモメチル化ポリジメチルシロキサン (**Br-PDMS-Br**) の合成及びこれを用いた定量的なアジド化反応による α,ω -両末端アジド化 **PDMS** (**N₃-PDMS-N₃**) の合成に成功した。実際に、従来法において困難であった数平均分子量 (M_n) > 10,000 及び分子量分布 (D_M) < 1.1 を同時に満たす **N₃-PDMS-N₃** を得ることが出来た。また、**N₃-PDMS-N₃** と各種アルキン化合物との銅触媒を用いるアジド-アルキン環化付加 (CuAAC) 反応において、副反応を抑制するためには、塩基としてトリエチルアミンの起用が有効であることを明らかにした。さらに、本反応条件を高分子間反応に適用することで、代表的な p 型半導体高分子のポリ(3-ヘキシルチオフェン) 鎖 (A) と **PDMS** 鎖 (B) とから構成される構造の明確な ABA 型トリブロック共重合体の合成に成功した。

第三章では、**PDMS**、ナフタレンジイミド (NDI)、及びビチオフェン (BT) から構成されるマルチブロック共重合体の合成に成功した。最初に、有機塩基を用いるシクロトリシロキサンの精密開環重合と続く鎖末端官能基化反応により、半導体高分子鎖を含むマルチブロック共重合体の原料となる α,ω -両末端 (4-ブロモフェニル) 化 **PDMS** (**BrPh-PDMS-PhBr**) の合成を行った。次に、**BrPh-PDMS-PhBr**、NDI 含有ジブロモモノマー、及びビチオフェン含有ジスタニルモノマーを右田-小杉-Stille カップリング反応により共重合させることで、目的のマルチブロック共重合体の合成に成功した。中でも、**PDMS** を 10 wt% 含むマルチブロック共重合体は、絶縁性の **PDMS** 鎖を含むにも関わらず、有機薄膜トランジスタ (OFET) において明確な電子移動度 ($\mu_e = 1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を示し、 n 型半導体材料として機能することが明らかとなった。

第四章では、より環境に配慮した半導体高分子材料合成の達成を目指し、遷移金属触媒及びハロゲン原子を使用しない Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) 重縮合によるポリ(3-(2-エチルヘキシル)チエニレンビニレン) (**P3EHTV**) の精密合成法を用いて、 α -鎖末端官能基化高分子の合成を行

った。その結果、高分子間反応において有用な官能基として知られるアルキニル基やアントラセン基を鎖末端に導入した **P3EHTV** の合成に成功した。また、鎖末端にホルミル基を有するポリスチレン (**PS-CHO**) をマクロ開始剤とする HWE 重縮合により、**PS** 鎖と **P3EHTV** 鎖とから構成される新規ブロック共重合体の合成にも成功した。

第五章では、**P3EHTV** の溶解性の改善が必要であることが明確になったため、遷移金属触媒及びハロゲン原子を使用しない Horner-Wadsworth-Emmons 重縮合において、使用するモノマーの側鎖を再設計し、ポリマーの溶解性の改善を行った。その結果、チオフェン環の 3 位及び 4 位に 2-(エチルヘキシル) 基を導入したモノマーを用いることで、数平均分子量 (M_n) 15,000 ~ 31,000 及び分子量分布 (D_M) 値 1.40 ~ 2.09 を有するポリ(3,4-ジ(2-エチルヘキシル)チエニレンビニレン) (**P3,4EHTV**) の合成に成功した。**P3,4EHTV** は溶解性が高く、 $M_n=31,000$ のポリマーがヘキサンに対して完全溶解した。また、得られた **P3,4EHTV** を OFET 及び熱電変換材料に応用し、それらの特性を評価した。その結果、**P3,4EHTV** は、OFET 及び熱電変換デバイスの両方において、先行研究で合成された **P3EHTV** よりも高いデバイス特性を示した (最大電荷移動度 (μ_{hmax}) $= 4.64 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、パワーファクター (PF) $= 2.66 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$)。

第六章では、第五章までに得られた、環境調和型の開環精密重合法に基づく α,ω -両末端官能基化 **PDMS** の合成や、遷移金属触媒及びハロゲン原子を使用せずに合成した **PTV** の α -鎖末端官能基化や分子量の改善に成功した知見を基に、**P3,4EHTV** 鎖 (A) と **PDMS** 鎖 (B) とから構成される、構造の明確な ABA 型トリブロック共重合体 (**P3,4EHTV-*b*-PDMS-*b*-P3,4EHTV**) の合成に初めて成功した。**P3,4EHTV-*b*-PDMS-*b*-P3,4EHTV** は、100% 引張ひずみを加えてもクラックが発生せず、ストレッチャブルエレクトロニクスの要求特性も十分満たすことが分かった。

第七章では、本論文の全体の総括と将来の展望について述べた。

以上、本論文では、非 π 共役高分子及び π 共役高分子の両方について、環境調和型の重合法を用いる合成法の開発に成功した。それに加え、未踏領域であった環境調和型の重合法を用いて合成されたポリマーのみから構成される構造の明確なブロック共重合体の合成にも成功した。得られた知見を利用することで、将来的に遷移金属触媒を使用しない環境調和型の合成法のみを用いて、有用な半導体高分子材料の創出が可能になると期待される。

以上、博士論文内容要旨を記した。

論文内容要旨 (英文)

2020年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 佐藤圭一郎



論文題目 Synthesis of semiconducting polymer materials based on environmentally friendly and controlled polymerization methodology

Semiconducting polymers are widely used in organic electronic devices such as organic field effect transistors (OFETs) and organic photovoltaics (OPVs). Recently, semiconducting polymers have received much attention for the application to stretchable electronics; for example, the use in monitoring the biological information in real time. Generally, organometal/halogen-containing monomers and transition metal catalysts were essential for the synthesis of organic semiconducting polymers; however, these reagents must be completely removed for electronic grades and are toxic to the human body. In addition, the controlled synthesis of semiconducting polymers is important from the viewpoints of controllability of molecular weights and possibility to synthesize block copolymers to fulfil multiple requirements for realizing stretchable electronic devices. I report herein the synthesis of novel semiconducting polymer materials based on an environmentally friendly and controlled polymerization method.

In chapter 1, the background and purpose of this study are described.

In chapters 2 and 3, I focused on the synthesis of non- π -conjugated polymers based on an environmentally friendly polymerization method. Actually, α,ω -chain-end-functionalized poly(dimethylsiloxane)s with azide (chapter 2) and bromoaryl groups (chapter 3) were successfully synthesized with quantitative chain-end functionalities by the organobase-catalyzed ring-opening polymerization. In addition, I succeeded in synthesizing ABA-type triblock copolymers where A and B were poly(3-hexylthiophene) and PDMS segments by polymer-polymer coupling reaction in chapter 2. Moreover, an n -type semiconducting multiblock copolymer consisting of PDMS and poly(naphthalene diimide-bithiophene) segments was synthesized by statistical terpolymerization based on Migita-Kosugi-Stille coupling reaction in chapter 3.

In chapters 4 and 5, the synthesis of π -conjugated polymers is focused on, utilizing an environmentally friendly polymerization method. In chapter 4, an α -chain-end-functionalized poly(3-(2-ethylhexyl)thienylene vinylene) (P3EHTV) with versatile functional groups was synthesized by transition-metal-free and halogen-free Horner-Wadsworth-Emmons polycondensation. In chapter 5, a high-molecular-weight poly(3,4-di(2-ethylhexyl)thienylene vinylene) (P3,4EHTV) was also synthesized by optimizing the monomer side chains. The P3,4EHTV thin film showed higher hole mobility in an OFET device ($\mu_h^{\max} = 4.64 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and higher power factor ($\text{PF} = 2.66 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$) in an organic thermoelectric device compared to the P3EHTV thin film.

In chapter 6, novel ABA-type triblock copolymers where A and B are P3,4EHTV and PDMS segments were successfully synthesized by polymer-polymer coupling reaction. The ABA-type triblock copolymer thin film remains intact without cracks even after 100% elongation, indicating its excellent ductility.

In chapter 7, all the studies and future perspective were finally summarized.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 5 年 2 月 6 日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 東原 知哉
副査 川口 正剛
副査 森 秀晴
副査 片桐 洋史
副査 落合 文吾



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料システム専攻 氏名 佐藤圭一郎		
論文題目	環境調和型の精密重合法を基とする半導体高分子材料の合成		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 5 年 1 月 26 日～ 令和 5 年 2 月 6 日
論文公聴会	令和 5 年 2 月 6 日	場 所	工学部 2 号館 301 教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 5 年 2 月 6 日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)			
本論文は、金属・ハロゲン含有モノマーや遷移金属触媒を用いない環境調和型の精密重合法に基づく半導体高分子材料の創成について記述されており、以下の7章から構成される。 第1章では、本研究の研究背景と目的が正しく論述されている。 第2章及び第3章では、環境調和型重合法による非π共役高分子の合成に焦点が当てられている。実際に、有機塩基触媒を用いた精密開環重合により、アジド基(2章)及びプロモアリアル基(3章)を有する鎖末端官能基化ポリ(ジメチルシロキサン)(PDMS)の合成に成功した。第2章では、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)鎖をA、PDMS鎖をBとしたABA型トリブロック共重合体の合成に成功した。第3章では、Migita-Kosugi-Stille カップリング反応に基づく統計的共重合により、PDMS鎖とポリ(ナフタレンジイミド-ピチオフェン)鎖とからなるn型半導体材料の合成が達成された。 第4章及び第5章では、環境調和型重合法を利用したπ共役高分子の合成に着目している。第4章では、遷移金属触媒やハロゲンを使用しない Horner-Wadsworth-Emmons 重縮合により、α鎖末端官能基化ポリ(3-(2-エチルヘキシル)チエニレンビニレン)(P3EHTV)の合成が達成された。第5章では、モノマー側鎖の最適化により、高分子量のポリ(3,4-ジ(2-エチルヘキシル)チエニレンビニレン)(P3,4EHTV)が合成された。P3,4EHTV 薄膜は、P3EHTV 薄膜と比較して有機薄膜トランジスタ及び有機熱電変換素子の両方において、高いデバイス特性 ($\mu_{\text{h}}^{\text{max}} = 4.64 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $PF = 2.66 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$) を示すことを明らかにしている。 第6章では、ポリマー間での高分子反応により、P3,4EHTV鎖をA、PDMS鎖をBとする新規ABA型トリブロック共重合体が合成され、得られたポリマー薄膜の伸縮負荷に対する耐久性を明らかにしている。 第7章では、本論文の全体の総括と将来の展望について述べられている。 以上、研究テーマには新規性・独自性があり、自ら研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景・目的が正しく述べられている。学位論文の構成は適切で、体裁も整っており、記述が論理的で、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられている。本論文に関連する成果は、査読付き学術雑誌に筆頭著者として3報掲載されている。 本論文について、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ない。			
最終試験の結果の要旨			
最終試験は、学位論文公聴会後に、質疑応答 30 分により実施した。発表は論理的かつ明確に構成されており、質疑に関しても的確な応答がなされた。以上より、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断されたため合格と判定した。			