

論文内容要旨 (和文)

2019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 寺山 幸佑



論文題目 非等モル下右田-小杉-Stilleカップリング重縮合法に基づく π 共役高分子材料の開発

π 共役高分子は有機ELや有機電界効果トランジスタ、有機太陽電池などの有機エレクトロニクスデバイスに利用される代表的な材料の一つである。通常、このような高分子は二官能性モノマーを用いたAA+BB型の重縮合により合成される。一般にこのような重合法では型の重縮合法では、厳密なモノマーの等量性が必要であり、非等モル条件下では、通常高分子量が得られない。しかしながら、当研究室で代表的なn型半導体高分子の一つであるナフタレンジイミド(NDI)骨格を有するポリマーのStilleカップリング重縮合において、非等モル条件下でも高分子量化することを報告している。これは、Pd触媒の分子内移動によるものと推察されている。このような遷移金属触媒の分子内移動現象は非等モル重合だけでなく、AB型モノマーを用いた連鎖的触媒移動重合でも利用されている。しかし、具体的にどのような化学構造が分子内触媒移動を誘起するのか明らかになっておらず、これらの重合法に適用できるモノマーは限られている。本論文では、特に非等モル下での右田-小杉-Stilleカップリング重縮合において、適用できるモノマーの拡大のために、様々な化学構造を有するジプロモモノマーを用いて触媒移動性及び非等モル重合性の評価を行い、モノマーの化学構造が分子内触媒移動に与える影響を調査した。本論文は全部で六章から構成され、以下の章立てにて作成した。

第一章では、本研究の背景及び国内外での動向をまとめ、本研究の位置づけを述べた。

第二章では、イミド骨格に着目し、NDIと同様にイミド基含有ジプロモモノマーを用いて、非等モル下での右田-小杉-Stilleカップリング重縮合の検討を行い、モノマー構造が触媒移動に与える影響の調査を行った。中でも、2,5-ビス(トリメチルスタニル)チオフェンとフタルイミド骨格を有するジプロモモノマーとの右田-小杉-Stilleカップリング重縮合において、Pd触媒の配位子としてトリ(*tert*-ブチル)ホスフィンを用いることで高分子量体を得ることに成功した。また、低分子を用いたモデル反応によりイミド骨格が特異的に効率的な触媒移動を促進すること、配位子構造としてはより電子供与性の高いものが適していることを明らかにした。

第三章では、分子内Pd触媒移動現象における官能基の影響を明らかにするため、特にカルボニル基に着目した。まず、エステル基含有ジプロモモノマーとしてビス(2-ブチルオクチル) 2,5-ジプロモテレフタレートを用いた非等モル下での右田-小杉-Stilleカップリング重縮合検討を行い、非等モル重合性の発現を確認した。さらに、低分子を用いたモデル反応及びDFT計算により、カルボニル基の存在が分子内Pd触媒移動を誘起するために有効であることを明らかにした。

第四章では、非等モル下での右田-小杉-Stilleカップリング重縮合のモノマー適用範囲をさらに広げるため、第2章及び第3章で得られた仮説に基づきNDI骨格を有する新規DA型モノマーの設計・合成を行った。そのDA型モノマーを用いて非等モル下での右田-小杉-Stilleカップリング重縮合とモデル反応をそれぞれ行い、非等モル重合性及び分子内Pd触媒移動挙動の評価を行った。さらに、本重合系で得られたポリ[N,N'-ビス(2-デシルテトラデシル)ナフタレンジイミド-*alt*-(チオフェン:ピチオフェン:テルチオフェン)]を伸縮可能な有機トランジスタデバイスに用いた。それにより、得られたポリマーは60%伸張歪み印加時に電子移動度(μ_e^{FEI}) = 0.017 cm² V⁻¹ s⁻¹及び60%歪みまで800回伸縮させ

た後に $\mu_e^{\text{eff}} = 0.014\text{--}0.023 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の優れた電子移動度、伸縮応力への高い耐久性を達成した。

第五章では、化学選択的なカップリング反応によって、側鎖にプロモアール基を有する π 共役高分子の直接合成を提案した。また、本重合系で用いる主鎖構造として、非等モル下での右田-小杉-Stilleカップリング重縮合での高分子量が報告されているNDI骨格含有ジプロモノマーを選択した。0.5等量の2-(トリブチルスタニル)チオフェン、0.25等量のNDI骨格含有ジプロモノマー、及び0.5等量の1-プロモ4-(ヘキシロキシ)ベンゼン ($[\text{Br}]_0/[\text{Sn}]_0 = 2$) とのモデル反応から、NDI骨格含有ジプロモノマーが選択的に反応することが ^1H NMR測定から確認された。このことから側鎖にプロモアール基を有するNDI骨格含有 π 共役高分子の直接合成の実現可能性が示唆された。また、0.5等量の2-(トリブチルスタニル)チオフェンを追加することで未反応の1-プロモ4-(ヘキシロキシ)ベンゼンが消費されたことも確認された。したがって、本重合系により合成された側鎖官能基化 π 共役高分子のワンポットでのポスト機能化も可能であると推察される。

第六章では、本論文の全体の総括と将来の展望について述べた。

本研究では、非等モル下での右田-小杉-Stilleカップリング重縮合において、様々な化学構造を有するジプロモノマーを用いて化学構造が分子内触媒移動に与える影響を調査した。得られた知見を利用することで、将来的に非等モル重合法や連鎖的触媒移動重縮合法に適用できるモノマーが拡大され、より高性能な π 共役高分子の一次構造が制御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)

2019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 寺山 幸佑



論 文 題 目 Development of π -Conjugated Polymer Materials Based on Nonstoichiometric Migita-Kosugi-Stille Coupling Polycondensation

π -Conjugated polymers are widely used in organic electronic devices like organic light emitting diodes (OLEDs), organic field effect transistors (OFETs) and organic photovoltaics (OPVs). Such polymers are generally synthesized by AA+BB type polycondensation using difunctional monomers. The strict control of molar stoichiometry of monomers is required in this polymerization to obtain high-molecular-weight polymers. However, our group succeeded to obtain the high-molecular-weight naphthalenediimide-based π -conjugated polymer, although dibromo monomer were used in large excess than distannyl monomer. The reason of successful nonstoichiometric polycondensation can be explained by a catalyst transfer system of Pd catalyst, which are already reported in catalyst transfer polycondensation of π -conjugated polymers. Although such catalyst transfer systems are most important step in these polymerization systems, the effect of the chemical structure of dibromo monomer is unclear and applicable monomers are quite limited. In this study, to expand the applicable monomers for nonstoichiometric Migita-Kosugi-Stille coupling polycondensation, the effects of chemical structure of dibromo monomers are investigated. In chapter 1, the general introduction and the positioning of this research were summarized. In chapter 2, to explore the effect of the imide moiety in the catalyst transfer system, nonstoichiometric polymerizations between 2,5-bis(trimethylstannyl)thiophene and various imide containing dibromo monomer were conducted. As the result, it was suggested that the imide is important to induce the intramolecular catalyst Pd transfer in this polymerization. To generalize this result, the catalyst transfer systems using ester, alkyl and ether containing dibromo monomer were explored by the nonstoichiometric polycondensation, model reactions and DFT calculation in chapter 3. In chapter 4, the DA-type naphthalenediimide-based dihalo monomer was designed and polymerized in nonstoichiometric conditions to expand the applicable monomer. In addition, obtained random copolymer was used to the stretchable OFET device to investigate the correlation of sequence randomness and stretchability. In chapter 5, direct synthesis of side chain functionalized π -conjugated polymer was proposed based on the reactivity differences of bromo aryl compounds.

Finally, all the studies and future perspective were summarized.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 4年 1月 31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 森 秀晴

副査 羽場 修

副査 村澤 剛



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 寺山 幸佑		
論文題目	非等モル下右田-小杉-Stille カップリング重縮合法に基づく π 共役高分子材料の開発		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和4年1月19日～ 令和4年1月31日
論文公聴会	令和4年1月31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4年1月31日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本論文は、 π 共役高分子の合成におけるパラジウム触媒の分子内移動現象の起源を明らかにするため、様々な官能基をもつ π 共役モノマーを設計・合成し、非等モル下での右田-小杉-Stille カップリング重縮合およびモデル反応を行った結果について記述されていた。実際に、モノマーの分子設計として、オルト位にカルボニル基をもつプロモアリアル基を選択することで、非等モルの AA 型および BB 型モノマーの仕込み比の条件においても、右田-小杉-Stille カップリング重縮合が進行し、数平均分子量 10,000 以上の高分子量体が得られたと記述されていた。

第1章では、本研究の意義、位置づけ、および新規性について述べられていた。

第2章では、フタルイミド基を有するモノマーを用いた非等モル下での右田-小杉-Stille カップリング重縮合が達成されていた。

第3章では、ジエステル基を有するモノマーを用いた非等モル下での右田-小杉-Stille カップリング重縮合に成功した。また、低分子を用いたモデル反応や密度汎関数理論 (DFT) に基づくエネルギー計算の結果より、官能基の違いがパラジウム触媒移動現象に与える影響を明らかにしていた。

第4章では、新規非対称ドナー・アクセプター型モノマーを設計し、その非等モル下での右田-小杉-Stille カップリング重縮合に成功した。また、非対称型モノマーから得られたナフタレンジイミド骨格含有 π 共役高分子 (*ran*-PNDI2T) は、対称型モノマーから得られたそれ (*alt*-PNDI2T) に比べ、薄膜状態において 0-100% の伸張負荷を印加しても電子移動度の劣化率がより小さいこと、さらに電子移動度 (μ_e^{FT}) が $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上の値で維持されることを明らかにしていた。

第5章では、反応性プロモアリアル基を側鎖にもつ π 共役モノマーの合成およびモデル反応を行っており、選択的なパラジウム触媒移動現象を示唆する結果が述べられていた。

第6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た。

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た。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た。本論文に関連する成果は、査読付き学術雑誌に3報 (内、筆頭著者2報) およびプロシーディングに筆頭著者として1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。