Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-06-06

Novel Synthesis of π-Conjugated Heteroaromatic Polymers by Transition-metal-catalyzed C-H Coupling Reaction

丹波, 俊輔

(Degree)
博士（工学）

(Date of Degree)
2013-03-25

(Resource Type)
doctoral thesis

(Report Number)
甲5779

(URL)
https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1005779

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。

(別紙様式 3)

論文内容の要旨

氏　名　丹波　俊輔

専　攻　応用化学

論文題目（外国語の場合は，その和訳を併記すること。）

Novel Synthesis of π-Conjugated Heteroaromatic Polymers by Transition-metal-catalyzed C-H Coupling Reaction

（遷移金属触媒を用いたC-Hカップリング反応を利用するπ共役系ヘテロ芳香族ポリマーの新規な合成法の開発）

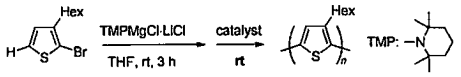
指導教員　森　敦紀

（注）2，000字～4，000字でまとめること。

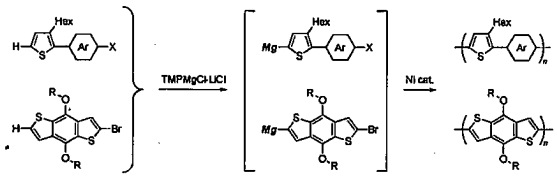
本論文は含硫黄芳香族化合物であるチオフェンをモノマーとした重合反応をおこなうことにより，種々の有機電子材料としての応用が期待される，ポリチオフェンの合成法を開発することを目指して研究をおこなったものである。遷移金属触媒の存在下，チオフェン環上の CH 結合を塩基を用いることにより脱プロトン化することで生成したチオフェン有機金属種がクロスカップリング重合することにより，位置規則性を高度に制御されたポリチオフェンを分子量および分子量分布を制御したかたちで得るものである。チオフェンの重合法として，既存の脱ハロゲン的な重合にくらべ原子効率に優れた実用的な脱臭素型，およびこれまでほとんど報告のなされていない脱塩化水素的重合を達成したものである。

第一章では研究の背景を示した。従来のポリチオフェン合成法やポリチオフェンの有機機能材料としての有用性を概説し，head-to-tail 型に頭尾構造を制御されたポリチオフェンの実用的な合成法を開発することが，高度な機能をもつ有機材料の創製においていかに重要であるかを述べている。

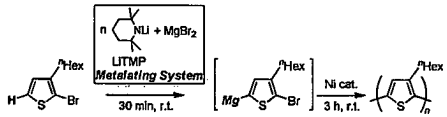
第二章では，2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェンを，Knochel-Hauser 塩基と呼ばれる嵩だかいマグネシウムアミドを用いることにより，効率的に脱プロトン化してチオフェン有機金属種を生成し，続いてニッケル触媒を加えることによりクロスカップリング重合が進行して，高度に頭尾構造が head-to-tail 型に制御されたポリチオフェンが得られることを明らかにした。また，得られる高分子の分子量が，触媒とモノマーの仕込み比により制御可能であり，また得られるポリチオフェンの分子量分布が狭く，擬リビング重合的に進行していることについても示した。



第三章では，第二章において確立した新規なポリチオフェン合成法が，他のπ共役系モノマーに対しても適用可能かどうかを検討した。チオフェン骨格に対して種々のクロスカップリング反応をおこなうことにより導入したアリール基，ピリジル基などをモノマーとして用いることにより，同様な反応条件のもと CH カップリング重合をおこなっている。その結果，チオフェン環およびベンゼン環（ピリジン環）が交互に結合した構造のπ共役系高分子が得られることを明らとした，また有機材料分野で広く用いられているベンゾジチオフェンの重合も行い重合が効率的に進行する条件を見いだしている。

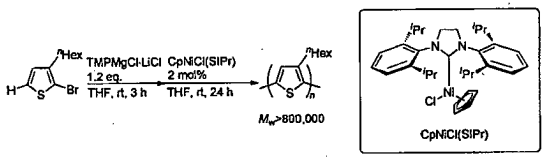


第四章では，二章，三章で用いてきたマグネシウムアミド，Knochel-Hauser 塩基に代わり，有効にチオフェン環上の水素原子を引き抜くことが可能な，金属アミドの検討をおこなっている。その結果，種々の比率で臭化マグネシウムに対して，嵩だかい二級アミンである，2,2,6,6-テトラメチルピペリジンのリチウム塩を加えることにより発生する，モノマグネシウムアミド，ジマグネシウムアミド，アート錯体型のマグネシウムトリアミドなどが，いずれもチオフェンのクロスカップリング重合に有効であることを明らかにするとともに，水素引き抜きの効率と用いるチオフェン誘導体の当量に依存して反応性が変化することを示した。また，得られた知見を考察することにより，脱プロトン型のポリチオフェン合成法においては必ずしもチオフェン有機金属種の完全な 生成が必要でないという仮説を立て，既存の脱ハロゲン的な重合では達成することのできなかった，金属触媒，マグネシウムアミド，チオフェン誘導体を同時に加えるだけで，ポリチオフェン合成が可能な，ワンショット合成に成功したことを示している。

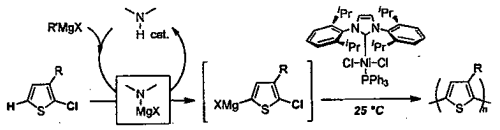


第五章では，ポリチオフェン合成のニッケル触媒として，シクロペンタジエニル基および，*N*-ヘテロ環状カルベン配位子をもつニッケル錯体を用いると，重量平均分子量が 80 万を超える，超高分子量の head-to-tail 型ポリチオフェンを合成することが可能となることを示した。既存のポリチオフェン合成法では，得られるポリチオフェンの分子量としては 10 万以下のものしか得ることができず，このような超高分子量のポリチオフェンを得ることに成功した世界初の例であることを述べている。得られた超高分子量ポリチオフェンは，10 万以下の分子量のポリチオフェンが基板に支持された状態でのみ薄膜形成が可能であったことに対して，ポリチオフェンのみで自己保持膜を形成することが可能であることを明らか

にし，その基礎的な物性を測定するとともに，今後種々の力学物性等を研究するための貴重な試料となりうることを述べている。



第六章では，これまでのブロモチオフェンをモノマーとする重合に代わり，クロロチオフェンの重合反応が，*N*-ヘテロ環状カルベン配位子をもつニッケル錯体を用いることにより達成可能であることを述べている。2-クロロ-3-ヘキシルチオフェンをモノマーとして用いる重合では，その原子効率は80%を超え，従来の脱臭素的重合法による原子効率の約50%，脱臭化水素的な重合法（2～5章）の 70%弱にくらべて，はるかに効率的なものであると述べている。また，この重合法においても，得られるポリマーの分子量，ニッケル触媒とモノマーの仕込み比で制御可能であり，いずれの場合にも狭い分子量分布でポリマーが得られる擬リビング重合的なものであることを示している。また，クロロチオフェンの重合においては，化学量論量のマグネシウムアミドを用いる脱プロトン化によるチオフェン有機金属種の発生に加え，触媒量の 2,2,6,6-テトラメチルピペリジンと化学量論量の Grignard 反応剤の組み合わせを用いても，同様な水素引き抜きが可能であり，ニッケル触媒を用いることにより，ポリチオフェンが収率良く得られることも明らかにしている。



第七章では，チオフェンモノマーとして，これまでのクロロチオフェン，ブロモチオフェンに代わり，スルホン基を脱離基としてもつチオフェン誘導体を用いたところ，炭素－硫黄結合の開裂をともなって，重合反応が起こるという，これまでに無いポリマー合成法の達成に成功したことを述べている。また，スルホン基の高い電子求引性により，チオフェン分子の水素の酸性度が向上することにより，これまでのハロチオフェンよりも温和な条件下でも脱プロトン化が可能となり，用いることができる塩基の範囲を拡張できることについても示している。

第八章では本研究を総括した。脱プロトン的にチオフェン分子の水素引き抜きをおこなうことにより，脱ハロゲン化水素的なポリチオフェン合成をおこなうことに成功し，既存の脱ハロゲン的な重合法よりも，原子効率に優れたポリチオフェン合成を達成することができ，学術的においても斬新な高分子合成法として注目に値するのみならず，実用的な頭尾構造を head-to-tail 型に制御されたポリチオフェン合成法となり得るものであると述べている。

（別紙１）　　論文審査の結果の要旨

氏名	丹波俊輔		
論文題目	Novel Synthesis of π-Conjugated Heteroaromatic Polymers by Transition-metal-catalyzed C-H Coupling Reaction　（遷移金属触媒を用いた C-H カップリング反応を利用するπ共役系ヘテロ芳香族ポリマーの新規な合成法の開発）		
審査委員	区　分	職　名	氏　　名
	主　査	教授	森　敦紀　印
	副　査	教授	西野　孝　印
	副　査	教授	松山秀人　印
	副　査		印
	副　査		印

要　　旨

本論文は含硫黄芳香族化合物であるチオフェンをモノマーとした重合反応をおこなうことにより，種々の有機電子材料としての応用が期待される，ポリチオフェンの合成法を開発することを目指して研究をおこなったものである。遷移金属触媒の存在下，チオフェン環上の CH 結合を塩基を用いることにより脱プロトン化することで生成したチオフェン有機金属種がクロスカップリング重合することにより，位置規則性を高度に制御されたポリチオフェンを分子量および分子量分布を制御したかたちで得るものである。チオフェンの重合法として，既存の脱ハロゲン的な重合にくらべ原子効率に優れた実用的な脱ハロゲン化水素的重合を世界にさきがけて確立させることに成功したものであり，意義深いものである。本論文は，第一章　序論，第八章　総括を含む全８章から構成されていて英文で記述されているものである。

第一章では研究の背景を示した。従来のポリチオフェン合成法やポリチオフェンの有機機能材料としての有用性を概説し，head-to-tail 型に頭尾構造を制御されたポリチオフェンの実用的な合成法を開発することが，高度な機能をもつ有機材料の創製においていかに重要であるかを述べている。

第二章では，2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェンを，Knochel-Hauser 塩基と呼ばれる嵩だかいマグネシウムアミドを用いることにより，効率的に脱プロトン化してチオフェン有機金属種を生成し，続いてニッケル触媒を加えることによりクロスカップリング重合が進行して，高度に頭尾構造が head-to-tail 型に制御されたポリチオフェンが得られることを明らかにした。また，得られる高分子の分子量が，触媒とモノマーの仕込み比により制御可能であり，また得られるポリチオフェンの分子量分布が狭く，擬リビング重合的に進行していることについても示した。

第三章では，第二章において確立した新規なポリチオフェン合成法が，他のπ共役系モノマーに対しても適用可能かどうかを検討した。チオフェン骨格に対して種々のクロスカップリング反応をおこなうことにより導入したアリール基，ピリジル基などをモノマーとして用いることにより，同様な反応条件のもと CH カップリング重合をおこなっている。その結果，チオフェン環およびベンゼン環（ピリジン環）が交互に結合した構造のπ共役系高分子が得られることを明らとし，形式的な交互共重合体を合成可能であることを示した。

第四章では，二章，三章で用いてきたマグネシウムアミド，Knochel-Hauser 塩基に代わり，有効にチオフェン環上の水素原子を引き抜くことが可能な，金属アミドの検討をおこなっている。その結果，種々の比率で臭化マグネシウムに対して，嵩だかい二級アミンである，2,2,6,6-テトラメチルピペリジンのリチウム塩を加えることにより発生する，モノマグネシウムアミド，ジマグネシウムアミド，アート錯体型のマグネシウムトリアミドなどが，いずれもチオフェンのクロスカップリング重合に有効であることを明らかにするとともに，水素引き抜きの効率と用いるチオフェン誘導体の当量に依存して反応性が変化することを示した。また，得られた知見を考察することにより，脱プロトン型のポリチオフェン合成法においては必ずしもチオフェン有機金属種の完全な 生成が必要でないという仮説を立て，既存の脱ハロゲン的な重合では達成することのできなかった，金属触媒，マグネシウムアミド，チオフェン誘導体を同時に加えるだけで，ポリチオフェン合成が可能な，ワンショット合成に成功したことを示している。

氏名	丹波俊輔

第五章では，ポリチオフェン合成のニッケル触媒として，シクロペンタジエニル基および，Nヘテロ環状カルベン配位子をもつニッケル錯体を用いると，重量平均分子量が80万を超える，超高分子量のhead-to-tail型ポリチオフェンを合成することが可能となることを示した。既存のポリチオフェン合成法では，得られるポリチオフェンの分子量としては 10 万以下のものしか得ることができず，このような超高分子量のポリチオフェンを得ることに成功した世界初の例であることを述べている。得られた超高分子量ポリチオフェンは，10 万以下の分子量のポリチオフェンが基板に支持された状態でのみ薄膜形成が可能であったことに対して，ポリチオフェンのみで自己保持膜を形成することが可能であることを明らかにし，その基礎的な物性を測定するとともに，今後種々の力学物性等を研究するための貴重な試料となりうることを述べている。

第六章では，これまでのブロモチオフェンをモノマーとする重合に代わり，クロロチオフェンの重合反応が，Nヘテロ環状カルベン配位子をもつニッケル錯体を用いることにより達成可能であることを述べている。2-クロロ-3-ヘキシルチオフェンをモノマーとして用いる重合では，その原子効率は 80%を超え，従来の脱臭素的重合法による原子効率の約 50%，脱臭化水素的な重合法（2～5章）の 70%弱にくらべて，はるかに効率的なものであると述べている。また，この重合法においても，得られるポリマーの分子量，ニッケル触媒とモノマーの仕込み比で制御可能であり，いずれの場合にも狭い分子量分布でポリマーが得られる擬リビング重合的なものであることを示している。また，クロロチオフェンの重合においては，化学量論量のマグネシウムアミドを用いる脱プロトン化によるチオフェン有機金属種の発生に加え，触媒量の 2,2,6,6-テトラメチルピペリジンと化学量論量の Grignard 反応剤の組み合わせを用いても，同様な水素引き抜きが可能であり，ニッケル触媒を用いることにより，ポリチオフェンが収率良く得られることも明らかにしている。

第七章では，チオフェンモノマーとして，これまでのクロロチオフェン，ブロモチオフェンに代わり，スルホン基を脱離基としてもつチオフェン誘導体を用いたところ，炭素－硫黄結合の開裂をともなって，重合反応が起こるという，これまでに無いポリマー合成法の達成に成功したことを述べている。また，スルホン基の高い電子求引性により，チオフェン分子の水素の酸性度が向上することにより，これまでのハロチオフェンよりも温和な条件下でも脱プロトン化が可能となり，用いることができる塩基の範囲を拡張できることについても示している。

第八章では本研究を総括した。脱プロトン的にチオフェン分子の水素引き抜きをおこなうことにより，脱ハロゲン化水素的なポリチオフェン合成をおこなうことに成功し，既存の脱ハロゲン的な重合法よりも，原子効率に優れたポリチオフェン合成を達成することができ，学術的においても斬新な高分子合成法として注目に値するのみならず，実用的な頭尾構造を head-to-tail 型に制御されたポリチオフェン合成法となり得るものであると述べている。

本研究はπ共役系ヘテロ芳香族高分子の合成について，その新規な合成法開発を研究したものであり遷移金属触媒を用いるクロスカップリングによる高分子合成について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。 よって，学位申請者の丹波俊輔は，博士（工学）の学位を得る資格あると認める。