

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：82723

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17872

研究課題名(和文)不均一系触媒を用いた位置選択的直接的アリール化による共役系高分子合成

研究課題名(英文) Synthesis of pi-Conjugated Polymers via Regioselective Direct Arylation Polycondensation using Heterogeneous Catalyst

研究代表者

林 正太郎 (Hayashi, Shotaro)

防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工学群)・応用科学群・講師

研究者番号：00532954

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：直接的アリール化と呼ばれる炭素-水素結合の切断を伴うクロスカップリング反応(Ar-H + Br-Ar)は従来法と比べて試薬の入手が容易であり、原子利用効率が高く、有機金属副生成物が生成しないなどの利点を持つ。しかし、反応効率、反応位置選択性、モノマーの多彩性の観点から、高分子の多彩な構造制御はあまり実現されていない。本研究では固相担持パラジウムを触媒とした、位無置換チオフェンの直接的アリール化重縮合による、共役系高分子の構造制御、塩化物イオンによる反応促進効果を利用した、共役系高分子の高分子量化、そして様々なアレーンモノマーの直接的アリール化による直鎖、分岐、編目高分子などの合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：Synthesis of fluorescent and/or semiconducting polymers ( $\pi$ -conjugated polymers) has attracted much attention with the development of palladium-catalyzed cross-coupling reactions. Conventional cross-coupling reactions such as Stille-type (Ar-SnR<sub>3</sub> + Br-Ar) and Suzuki-Miyaura (Ar-BR<sub>3</sub> + Br-Ar) for carbon-carbon bond formation have contributed to efficient synthetic pathways to  $\pi$ -conjugated polymers. Recently, direct arylation reaction (Ar-H + Br-Ar) has been developed to replace the common pathway of  $\pi$ -conjugated polymer synthesis because the reaction uses easily accessible to the monomers proceeds with high atom efficiency without generation of organometallic byproducts that occur with conventional pathways. Direct arylation polycondensation using solid-supported palladium catalysts results in highly regioselective polythiophenes. Moreover, various  $\pi$ -conjugated polymer structures such as linear, bent, branched, and network were also synthesized via direct arylation of unique monomers.

研究分野：高分子化学

キーワード：直接的アリール化 共役系高分子 不均一系触媒 パラジウム

## 1. 研究開始当初の背景

パラジウム触媒クロスカップリングは医薬品や電子デバイス用素材に向けた原料合成において幅広く利用されてきた。これまでの有機ホウ素試薬を使用する鈴木宮浦法や毒性の高い有機すず試薬を用いる Stille 法に対し、脱水素を介した直接的アリール化法が近年において注目を浴びてきた。この方法は原子利用効率と反応コスト面で優れる。C-H 結合を活性化し C-C 結合を形成するこの反応は有機合成分野において非常に重要な研究領域を構築している。

高分子合成においてパラジウム触媒クロスカップリングは効率的に多様な含アリール高分子を合成できることから非常によく用いられている。特にオプトエレクトロニクス分野で注目を浴びる  $\pi$  共役系高分子は、クロスカップリング重縮合を多様することで、様々な分子構造を設計でき、光吸収、発光、電気化学特性、溶解性(加工性)を制御することができる。これまでのパラジウム触媒クロスカップリング重縮合に対して直接的アリール化重縮合は C-H 結合を活性化し C-C 結合を形成できることから、(1) モノマー合成が容易、(2) 原子利用効率が高い、(3) 高分子精製が容易になる、といった利点がある。

直接的アリール化反応は C-H 結合を反応点として利用する利点に対して、反応位置が定まらないという問題点がある。多くは最も反応性の高い位置に対して反応が起こるが、わずかに副反応が起こる。低分子の合成では精製操作でこのわずかな副生成物を除けば良いが、高分子合成ではそうはいかない。わずかな副反応は高分子構造を大きく変えてしまう。例えば、A-A モノマーと B-B モノマーの縮合では A-A-B-B-A-A-B-B-... と直鎖状に成長するが、ここに数%の副反応が生まれれば、分岐構造や架橋体が含まれる。事実、これまでに反応性の高いチオフェンの直接的アリール化重縮合では高分子量体の生成に伴い架橋構造の形成に伴う溶媒不溶化が起こることが知られている。このような分岐構造や架橋構造の形成は高分子固体物性や薄膜の形成加工において重大な問題を引き起こし、素材としての使用を不可能とする。したがって、重縮合において「位置選択性」を高めることは極めて重要である。

## 2. 研究の目的

本研究では「不均一系パラジウム触媒」を用いた「位置選択的直接的アリール化重縮合」を構築し、様々な直鎖状  $\pi$  共役系高分子の合成を行った。研究過程において、反応性を向上させ、高分子量の  $\pi$  共役系高分子が得られる新条件や新規不均一系パラジウム触媒の開発、意図的に分岐構造を合成する方法についても行い、得られた高分子の物性やデバイス特性についても検証した。

## 3. 研究の方法

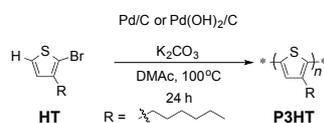
スクリュージャップバイアルチューブにモノマー、パラジウム、リン配位子、カルボン酸、塩基、溶媒を加え、アルゴン下で加熱攪拌した。反応後、溶液をメタノールへ滴下し、析出した固体を吸引ろ過で回収し、真空乾燥

を行なった。構造解析を NMR、相対分子量測定を GPC で行なった。絶対分子量測定は SLS によって行なった。わずかに含まれる可能性のある高分子構造欠損は MALDI-TOF、金属欠損は XPS と ICP-MS で調べた。高分子物性は UV-vis 吸収スペクトル、蛍光スペクトル、CV によって調べた。高分子薄膜の固体構造は 1D XRD によって調べた。エレクトロクロミズムは吸収スペクトルとポテンシオスタットを接続して測定した。

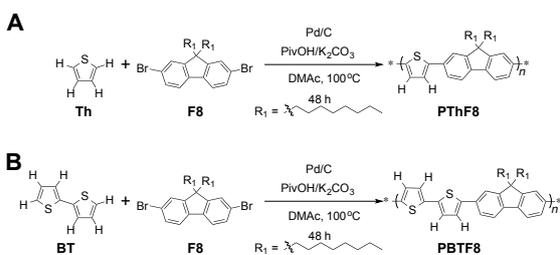
## 4. 研究成果

(1) Pd/C を触媒としたヘテロールの直接的アリール化重縮合

Fagnou や Doucet の報告した直接的アリール化反応条件で HT の直接的アリール化を行うと、単離収率で 90% を超える溶媒不溶性高分子が得られた。その僅かな可溶成分を NMR や吸収スペクトルなどにより解析すると  $\beta$  位での反応に伴う Bent や Branch 構造を含んでいる事がわかった。そこで、嵩高い触媒場を有する“固相担持パラジウム(不均一系パラジウム)”に注目した。パラジウム炭素(Pd/C) は比表面積の大きい炭素に対してパラジウムのナノ粒子が分散されており、パラジウムが反応液へ溶解しない限り、反応系において十分な立体的サイズを与える。我々は高分子鎖と固相の接近の仕方を考察する上で、高分子側鎖よりも高分子末端が極めて固相触媒へ接近し易いと考えた。すなわち、固相担持パラジウムを用いる事で、“高分子効果”を巧みに利用し、直接的アリール化重縮合が末端に相当するチオフェンの  $\alpha$  位に対して“位置選択的”に進行するのではないかと考えた。パラジウム炭素(東京化成)を触媒として HT の直接的アリール化を行うと有機溶媒不溶成分は析出せず、高収率で直鎖状構造のみを持つ分子量 20000 程度の直鎖状 rr-P3HT が収率 90% 以上で得られた (Scheme 1)。この構造は NMR, UV, PL, DSC, TGA などの解析法を駆使して判断した。一方、パラジウム炭素からパラジウムの分散・溶解に寄与すると考えられるリン配位子 (PCy<sub>3</sub>) を加えると、ネットワーク構造の形成に由来し、高分子の不溶化が観測された。また、パラジウム炭素を触媒とした反応条件を利用し、チオフェン (Th) やピチオフェン (BT) と F8 の重縮合を行うと、チオフェン-フルオレン交互共重合体 (PThF8)、ピチオフェン-フルオレン交互共重合体 (PBTF8) をそれぞれ  $M_n = 6600$  ( $M_w/M_n = 2.26$ ), 10900 ( $M_w/M_n = 3.02$ ), 収率 57, 73 % で得ることができた (Scheme 2)。このとき、溶媒に対して不溶性高分子は得られなかった。鈴木-宮浦クロスカップリング重縮合で合成した交互共重合体の NMR や UV スペクトルと比較することで、各高分子は直鎖状の交互共重合体であることが明らかとなった。したがって、 $\beta$  位無置換ヘテロールの重縮合を達成することができた。



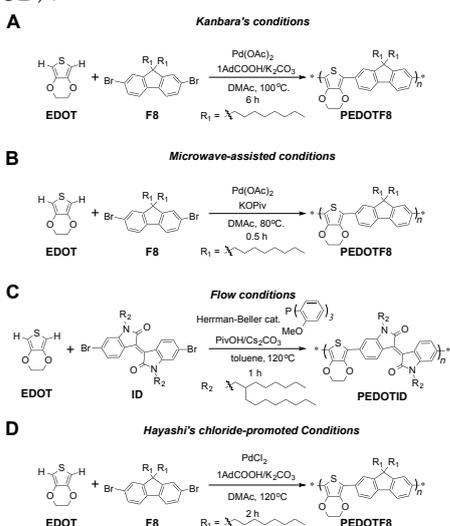
Scheme 1. Direct arylation polycondensation using Pd/C catalyst.



**Scheme 2.** Direct arylation polycondensation of (A) thiophene and (B) bithiophene using Pd/C catalyst.

(2) 塩化物イオンの添加による直接的アリール化反応の高効率化

これまで、パラジウム触媒による直接的アリール化反応においては、パラジウム源、配位子 (リンなど)、塩基、溶媒、温度、そして反応時間を検討するに留まっており、Fagnouら、小澤らの反応条件を基にすることで、より重縮合効率を向上させるためにはマイクロウェーブなどといった特殊な反応場が必要となった (Scheme 3A-C). それに対し、著者は直接的アリール化におけるパラジウムの活性源としてハロゲン化物イオン、特に塩化物イオンが効果的であることを観測し、新たな反応 (重縮合) 条件を提案した (Scheme 3D).

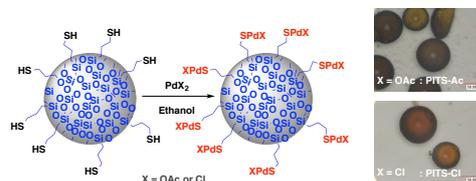


**Scheme 3.** Direct arylation polycondensation of EDOT with dibromoarenes under various conditions.

(3) 新規固相担持パラジウムの開発と利用

我々は直接的アリール化に適した新しい固相担持パラジウムとして、PITS (Palladium-immobilized on Thiol-modified Silica Gel) という新規触媒を設計した (Figure 2). この触媒は硫黄原子とパラジウム原子の高い結合能とシリカゲルの取り扱いやすさから、直接的アリール化へ利用しやすいと考えた. PITSの合成はチオール修飾シリカゲル (TCI) をエタノール中で超音波拡散し、そこにパラジウム (II) を添加することで着色したシリカゲルが得られる. XPSによって定性・定量分析を行うと、PITSの構造と元素の状態が明らかになる. 酢酸パラジウムの添加によって合成した PITS-OAc はシリカゲルに付加した硫黄 (チオール) に対してパラジウ

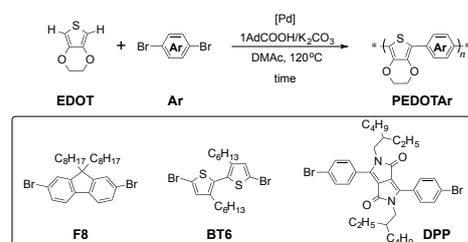
ムは 1:1 で付加していることが分かった. このとき、パラジウムの価数はパラジウム源と同様に II を維持している. また、塩化パラジウムの添加によって合成した PITS-Cl においては硫黄、パラジウム、塩素比が 1:1:1 となっていたことが明らかとなった. こちらも同様に II 価状態を維持していることがわかった.



**Figure 2.** Preparation of palladium-immobilized on thiol-modified silica gel (PITS).

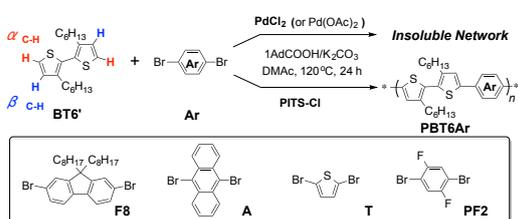
これら PITS を触媒として 1 mol% 用いて EDOT と F8 の重縮合を行うと (Scheme 4), PITS-Cl を触媒とした場合は分子量 95000 の PEDOTF8 が得られた. 一方で、酢酸パラジウムの添加によって合成した PITS-OAc を触媒とした場合、分子量 8000 の PEDOTF8 が得られた. すなわち、固相触媒においても塩化物イオンが効果的に働き、効率的に直接的アリール化重縮合が行われたといえる. そこで PITS-OAc に対して塩化物イオン ( $n$  Bu<sub>4</sub>NCl) を添加し、反応を行ったところ、得られた PEDOTF8 の分子量は 10000 であった. 塩化物イオンの添加によって分子量がわずかに上昇したが、PITS-Cl ほどの結果は得られなかった. この理由として、固相上でアセトイオンから塩化物イオンへの交換反応が起こり難いためと考えられる.

また、EDOT と BT6 の重縮合を塩化パラジウムまたは酢酸パラジウムを触媒源として行うと  $\beta$  欠損に伴うゲル化が起ってしまうが、PITS-Cl を用いてこの重縮合を行うと、分子量  $M_n = 90000$  ( $M_w/M_n = 10.12$ ) の溶媒可溶性高分子 PEDOTBT6 が高収率 (83%) で得られた (Scheme 4). この PEDOTBT6 の NMR 測定等から、副反応の形跡は観測されなかった. すなわち、固相担持パラジウム PITS-Cl を用いることで、 $\beta$  欠損が発生しなくなることでゲル化が起らなかったと考えられる. 更に、アクセプター性の DPP においても直接的アリール化重縮合が行え、分子量  $M_n = 26700$  ( $M_w/M_n = 2.37$ ) の PEDOTDPP が収率 75% で得られた (Scheme 4). ジケトピロピロールの様な骨格を含んでも、重縮合が行えることを示した.



**Scheme 4.** Direct arylation polycondensation of EDOT with various dibromoarenes. Conditions: EDOT (0.30 mmol), Ar (0.30 mmol), [Pd] (1.0 mol%),  $n$ Bu<sub>4</sub>NX (0.0 or 2.0 mol%), 1AdCOOH (30 mol%), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.0 mmol), DMAC (1.0 mL), 120 °C, under argon.

3,3'-ジヘキシル-2,2'-ビチオフェン (BT<sup>6</sup>) の様な  $\beta$  位に C-H を含むヘテロールの重縮合を様々なジブロモアレンと行った。塩化パラジウム (または酢酸パラジウム) 触媒下において 24 時間の重縮合を行うと溶媒不溶性高分子が得られた (Scheme 5)。これは、 $\beta$  欠損の発生に起因して高分子が重縮合中にネットワーク化したためといえる。一方、PITS-Cl を触媒とすると溶媒可溶性高分子が得られた。分子量は約 15000-45000 程度であり、NMR 等の分析から、副反応の形跡は観測されなかった。これは PITS-Cl を用いることにより  $\beta$  欠損が抑えられたことが理由であると言える。このように、固相担持パラジウムを新規設計することで多種多様なモノマーの利用のみならず、多彩な  $\pi$  共役系高分子設計と分子量向上へと展開できることが分かった。



**Scheme 5.** Direct arylation polycondensation of BT<sup>6</sup> with various dibromoarenes using various palladium catalysts.

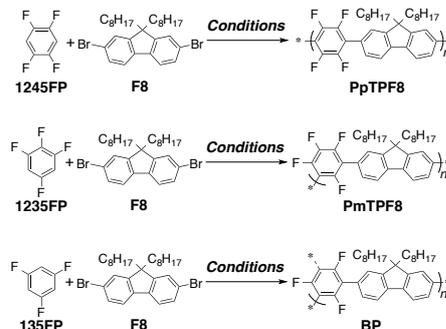
#### (4) フルオロアレンをモノマーとした分岐、ネットワークポリマーの合成

フルオロアレン (1245FP) と F8 の直接的アリール化重縮合はこれまで活発に検証されてきた。一方、1,2,3,5-テトラフルオロベンゼン (1235FP) をモノマーとするとベント構造、そして 1,3,5-トリフルオロベンゼン (135FP) を用いると分岐構造 (ハイパーブランチ構造、ネットワーク) の  $\pi$  共役系高分子を設計できる。しかし、これらの分子は 1245FP と比べ反応性が低いことから、著者は様々なフルオロアレンの直接的アリール化重縮合を検討することに際して、新たに 1245FP と F8 の直接的アリール化の条件最適化を行った。反応効率を高めるためにこれまでの重縮合条件 (Scheme 6A) において反応温度を 100 °C から 120 °C へ上げたところ、興味深いことに重縮合の進行に伴いゲル化が起こったことにより収率が 40 % まで低下した。これは、有機溶媒可溶成分の構造解析からは明確な要因が判断できなかったが、側鎖への副反応 (カップリング) が起こったことで架橋したためと考えられる。この様に高活性な触媒条件ではフルオロアレンの重縮合においても副反応を伴ってしまうことが示唆された。一方で、 $\pi$  共役系高分子に対して良溶媒、比較的高沸点で、化学的安定性の高いトルエンを用いて重縮合を行ったところ、高収率で目的とする PpTPF8 ( $M_n = 61000$ ,  $M_w/M_n = 3.75$ ) を収率 92 % で合成できた。これはトルエン中における最適モノマー濃度、酸添加物、パラジウム源及び配位子量を比較した結果である。また、PpTPF8 をアセトンで洗浄すると低分子量成分をわずかに除去することができ、PpTPF8 ( $M_n = 70600$ ,

$M_w/M_n = 3.51$ ) を収率 88 % で合成できた (Scheme 6A)。この結果と比較するため、小澤らの重縮合条件 (トルエン中) で合成を行うと PpTPF8 ( $M_n = 92000$ ,  $M_w/M_n = 2.60$ ) を 67 % で得られた。

1245FP と F8 の直接的アリール化重縮合によって直鎖構造の  $\pi$  共役系高分子 (PpTPF8) が得られた (Scheme 6A)。一方で、1235FP をモノマーとするとベント構造の PmTPF8 ( $M_n = 7300$ ,  $M_w/M_n = 1.92$ ) が収率 50 % で得られた (Scheme 6B)。ここで、小澤らの条件 (トルエン中) で 1235FP と F8 の重縮合を行うと PmTPF8 は分子量  $M_n = 5200$  ( $M_w/M_n = 1.54$ ), 収率 73 % で得られた。これまでの 1245FP と F8 の直接的アリール化重縮合同様、1235FP をモノマーとした場合でも同程度の結果を得た。

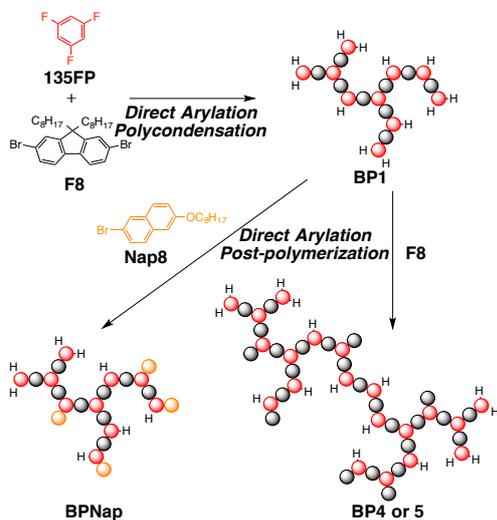
次に、135FP と F8 の直接的アリール化重縮合を検討したところ、モノマー比 2:3 で行うとゲル化が起こった。これはネットワーク構造が形成されたためである。すなわち、フルオロアレンの反応点を 3 点にするとネットワークポリマー、更にはその分岐数を制御し、無定形なポラスポリマーへ展開できる可能性を秘めていることを示す。このような高分子に関しては第 8 節で述べる。一方、ここでは分岐構造を有する  $\pi$  共役系高分子合成を目指すため、モノマー比を 1:1 として検討を行ったところ、目的とするハイパーブランチ構造を有する  $\pi$  共役系高分子 BP1 ( $M_n = 2900$ ,  $M_w/M_n = 1.51$ ) を収率 48 % で得ることができた (Scheme 6C)。一方、小澤らの条件 (トルエン中) で直接的アリール化重縮合を行うと BP1 は得られなかった。分岐度の算出においては <sup>19</sup>F NMR スペクトルによる解析が威力を発揮した。ここから BP1 の分岐度を求めると 0.52 であった。



**Scheme 6.** Direct arylation polycondensation of fluoroarenes (1245FP, 1235FP, 135FP) with F8 into bent-shaped  $\pi$ -conjugated polymer. Conditions: fluoroarene (0.30 mmol), F8 (0.30 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (2.5 mol%), <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>MePHBF<sub>4</sub> (5.0 mol%), acetic acid (0.60 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.90 mmol), toluene (0.5 mL), 120 °C, 24 h.

1,3,5-トリフルオロベンゼン (135FP) の低い反応性は、得られる高分子 (BP1) の分子量が低いという結果として直接観察された。しかし、反応性の低いモノマーから得られるこの高分子は再反応が可能な点 (C-H) を多く含んでいるともいえる。したがって、この未反応点に対して再び直接的アリール化を行うと高分子に対する修飾または高分子間縮合が起こり、分岐状高分子の高分子量化が達成できると考えた (Figure 3)。まず、

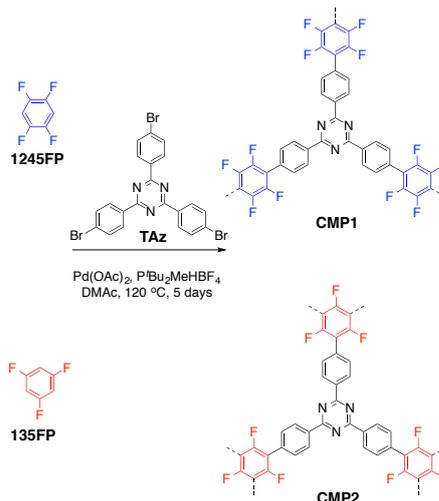
BP1 に対してモノブロモアレーン Nap8 を反応させたところ、 $^{19}\text{F}$  NMR 測定により反応の進行が観測され、GPC から分子量のわずかな増大が観測された。そこで、BP1 のフルオロアレーンユニットに対して 10 等量、および 5 等量の F8 を BP1 に対してそれぞれ反応させたところ、GPC から高分子量成分が発生していることが分かった。これは、低分子—高分子間の反応のみならず高分子間での反応も起こっていることを示す。



**Figure 3.** Direct arylation polycondensation of 1,3,5-trifluorobenzene (135FP) with 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene (F8) for branched polymers (BPs).

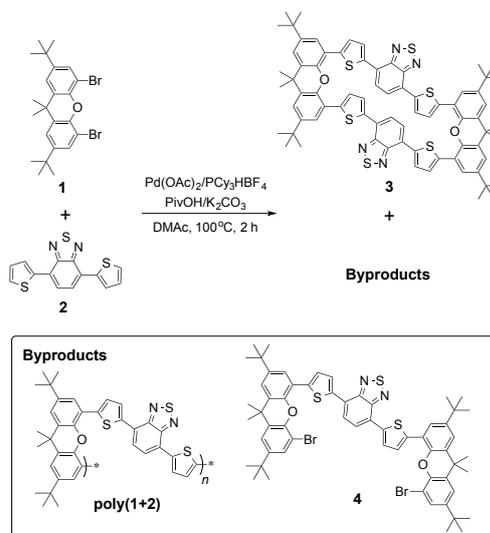
一般的に、高分子反応は高分子の構造設計において重要な役割を占めており、 $\pi$  共役系高分子に対する高分子反応（ポスト機能化）は物性チューニングにおいて注目されている。したがって、重縮合のみならず直接的アリール化を駆使した高分子反応に注目するとより様々な  $\pi$  共役系高分子の分子設計を実現して行けると考えられる。

パラジウム触媒クロスカップリング反応は様々な芳香族ユニットを組み合わせ、多彩な性質を発現させることができるため、マイクロポラスポリマーの合成戦略として重要視されてきた。このような高分子はあらゆる有機溶媒に不溶であるため、精製はソックスレー抽出などを駆使した洗浄作業が主となる。したがって、鈴木—宮浦や Stille といったクロスカップリング反応に対して、直接的アリール化の様な多量の副生成物が発生しない方法は非常に有効である。1,2,4,5-テトラフルオロベンゼン (1245FP) と 1,3,5-トリフルオロベンゼン (135FP) それぞれの直接的アリール化重縮合をトリアジンモノマー (TAz) と行うと、あらゆる有機溶媒に不溶な有機固体 CMP1 と CMP2 が得られた (Scheme 7)。この様にして得られたマイクロポラスポリマーは固体 MAS NMR 法によって構造が解析できる。固体  $^{13}\text{C}$  NMR と  $^{19}\text{F}$  NMR によってトリアジンとフルオロアレーンが交互に繋がっていることを確かめることができた。この CMP の孔や比表面積に対する情報はガス吸着法による比表面積/最高分布測定によって得ることができた。



**Scheme 7.** Direct arylation polycondensation of fluoroarene monomers with TAz into CMPs.

(5) 直接的アリール化による環状分子合成ジプロモキシサンテン (1) とビスチエニルベンゾチアジアゾール (2) の直接的アリール化を行うと、メタノールに不溶性成分 (クロロホルム, トルエン, THF などには可溶) が得られた (Scheme 8)。得られた試料を GPC で解析すると、特徴的な 2 つのピークと高分子量側に僅かなトレースが観測された。この fraction 1 を環状分子 3, fraction 2 を直鎖状分子 4, より高分子量側に示されたトレースが through-space 高分子 poly[1+2] であると予測した。分取を行なったところポリスチレン基準で  $M_n = 1500$  の分子と  $M_n = 900$  の分子が得られた。マスマスペクトルで各分子の解析を行ったところ、fraction 1 は環状分子 3 に相当し、fraction 2 は直鎖状分子 4 に相当することが分かった。このように、モノマーを工夫することで特殊な構造へと展開することができる。また、poly(1+2)の生成に見られるように、through-space 高分子の合成にも応用可能である。



**Scheme 8.** Direct arylation synthesis of a xanthene-linked donor-acceptor-donor cyclic stacked dimer, 3, and considerable byproducts.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 20 件)

- ① 林 正太郎, 外川 雪, 浅野 敦志, 西 宏二, 山本 進一, 小泉 俊雄, フルオロアレーンの直接的アリール化による含トリアジンネットワークポリマーの合成とその特性. 高分子論文集, Vol.74, No.10, pp.453~459, 2017. 査読有
- ② 林 正太郎,  $\pi$  共役系高分子構造制御を指向した直接的アリール化反応. 高分子論文集, Vol.74, No.5, pp.357~395, 2017. 査読有
- ③ 林 正太郎, 小泉 俊雄, チオール修飾シリカゲルに固定したパラジウム (PITS) を触媒とした直接的アリール化重縮合によるピチオフェン-イソインジゴ  $\pi$  共役系高分子の合成, 高分子論文集, Vol.74, No.10, pp.584~587, 2017. 査読有
- ④ 林 正太郎, 清水 弘樹, 小島 督央, 山本進一, 小泉 俊雄, 3,4-エチレンジオキシチオフェンとジプロモカルバゾールの直接的アリール化重縮合に関する検討, 高分子論文集, Vol.74, No.10, pp.588~593, 2017. 査読有
- ⑤ Shotaro Hayashi, Toshio Koizumi, Katsumi Kamiya, Elastic Bending Flexibility of Fluorescent Organic Single Crystal: New Aspects of Commonly Used Building Block "4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazole". Crystal Growth & Design, Vol.17, pp.6158-6162, 2017. 査読有
- ⑥ Shotaro Hayashi, Yuki Togawa, Shin-ichi Yamamoto, Toshio Koizumi, Koji Nishi, Atsushi Asano, Synthesis of  $\pi$ -Conjugated Network Polymers Based on Fluoroarene and Fluorescent Units via Direct Arylation Polycondensation and Their Porosity and Fluorescent Properties. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol.55, pp.3862-3867, 2017. 査読有
- ⑦ Shotaro Hayashi, Atsushi Asano, Natsumi Kamiya, Yoshinobu Yokomori, Takuto Maeda, Toshio Koizumi, Fluorescent Organic Single Crystals with Elastic Bending Flexibility: 1,4-Bis(thien-2-yl)-2,3,5,6-tetrafluorobenzene Derivatives. Scientific Reports, Vol.7, p.9453, 2017. 査読有
- ⑧ Shotaro Hayashi, Masayuki Kasuya, Junichi Machida, Toshio Koizumi, From Propargylic Biscarbonate to Diaryl[n]dendralenes. Tetrahedron Letters, Vol. 58, pp. 2429-2432, 2017. 査読有
- ⑨ Shotaro Hayashi, Shin-ichi Yamamoto, Toshio Koizumi, Effects of Molecular Weight on the Optical and Electrochemical Properties of EDOT-based  $\pi$ -Conjugated Polymers. Scientific Reports, Vol. 7, p. 1027, 2017. 査読有
- ⑩ Yoshihisa Kojima, Shotaro Hayashi, Toshio Koizumi, Palladium on Carbon (Pd/C)-Catalyzed Direct C-H Arylation Polycondensation of 3,4-Ethylenedioxythiophene with Various Dibromoarenes. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol. 55, pp. 1183-1188, 2017. 査読有
- ⑪ Shotaro Hayashi, Yoshihisa Kojima, Toshio Koizumi, Direct Arylation Polycondensation of  $\beta$ -Unprotected Chalcogen Heteroles under Phosphine-free Conditions. Polymer, Vol. 113, pp. 214-220, 2017. 査読有
- ⑫ Shotaro Hayashi, Shin-ichi Yamamoto, Toshio Koizumi, A Cyclic Compound based on Xanthene-linked  $\pi$ -Dimer via Direct Arylation. Chemistry Letters, Vol. 46, pp. 200-203, 2017. 査読有
- ⑬ Shotaro Hayashi, Yuki Togawa, Yoshihisa Kojima, Toshio Koizumi, Direct Arylation of Fluoroarenes toward Linear, Bent-shaped and Branched  $\pi$ -Conjugated Polymers: Polycondensation and Post-polymerization Approaches. Polymer Chemistry, Vol. 7, pp. 5671-5686, 2016. 査読有
- ⑭ Shotaro Hayashi, Atsushi Takigami, Toshio Koizumi, Palladium-immobilized on Thiol-modified Silica Gel for an Effective Direct C-H Arylation. ChemPlusChem, Vol. 81, pp. 930-934, 2016. 査読有
- ⑮ Shotaro Hayashi, Toshio Koizumi, Synthesis of Small Band Gap Poly[Bis-EDOT-Isoindigo] via Direct Arylation and Oxidative Electropolymerization, and Its Optoelectronic Properties. Electrochemistry, Vol. 84, pp. 570-573, 2016. 査読有
- ⑯ Shotaro Hayashi, Toshio Koizumi, Elastic Organic Crystal of a Fluorescent  $\pi$ -Conjugated Molecule. Angew. Chem. Int. Ed, Vol. 55, pp. 2701-2704, 2016. 査読有
- ⑰ Shotaro Hayashi, Yuki Togawa, Jun Ashida, Koji Nishi, Atsushi Asano, Toshio Koizumi, Synthesis of  $\pi$ -Conjugated Porous Polymers via Direct Arylation of Fluoroarenes with Three-arm Triazine, Polymer, Vol. 90, pp. 187-192, 2016. 査読有
- ⑱ 小島 督央, 外川 雪, 林 正太郎, 小泉俊雄, パラジウム炭素を触媒源とした 1,2,4,5-テトラフルオロベンゼンの直接的アリール化重縮合, 高分子論文集, Vol. 72. No. 8, pp. 524~527, 2015. 査読有
- ⑲ Shotaro Hayashi, Toshio Koizumi, Chloride-promoted Pd-Catalyzed Direct C-H Arylation for Highly Efficient Phosphine-free Synthesis of  $\pi$ -Conjugated Polymers, Polymer Chemistry, Vol. 6, pp 5036-5039, 2015. 査読有
- ⑳ Shotaro Hayashi, Yoshihisa Kojima, Toshio Koizumi, Highly Regioselective Pd/C-Catalyzed Direct Arylation toward Thiophene-based  $\pi$ -Conjugated Polymers, Polymer Chemistry, Vol. 6. pp 881-885, 2015. 査読有

[学会発表] (計 2 件)

- ① 林 正太郎, 直接的アリール化反応による  $\pi$  共役系高分子の合成, 第 12 回触媒相模セミナー 相模中央研究所 (2015. 11)
- ② 林 正太郎, 直接的アリール化重縮合による  $\pi$  共役系高分子の合成, 第 37 回グリーンマテリアル成形加工研究センター 山形大学 (2015. 9)

[その他]

<http://s1016forest.wixsite.com/labo>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 正太郎 (Hayashi Shotaro)  
防衛大学校・応用科学群・講師  
研究者番号 : 00532954