

機関番号：14301
 研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20350049
 研究課題名（和文） π 共役系高分子の精密合成を志向したクロスカップリング反応の研究
 研究課題名（英文） Study of Cross-Coupling Reactions for Precisely Controlled Synthesis of π -Conjugated Polymers

研究代表者
 小澤 文幸 (OZAWA FUMIYUKI)
 京都大学・化学研究所・教授
 研究者番号：40134837

研究成果の概要（和文）：主鎖のビニレン基が全てシスに制御された all-cis ポリ(アリーレンビニレン) (PAV)は優れた成膜性を有し、薄膜状態において光異性を伴って光不溶化する特異な π 共役系高分子である。本研究では、錯体化学的手法を用いてパラジウム触媒クロスカップリング反応を精査し、all-cis と all-trans PAV の高立体選択的合成法を開発した。また、それらの化合物を用いて光不溶化に必要な高分子の一次構造要素を明らかにした。さらに、C-H 結合の直接的アリール化反応を用いるポリ(3-アルキルチオフェン) (HT-P3AT) の新合成法を開発した。

研究成果の概要（英文）：All-cis poly(arylene vinylene)s (PAVs) with the vinylene linkages entirely controlled to cis geometry possess an excellent film-forming property, and undergo photo-induced insolubilization along with cis-to-trans isomerization in thin films, giving all-trans PAVs with good charge-carrier mobility up to $3.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Highly selective ways of synthesizing all-cis and all-trans PAVs have been developed based on detailed mechanistic studies of elementary processes of palladium-catalyzed cross-coupling reactions. The primary structures of polymers that are required for the photo-induced insolubilization of PAVs have been elucidated by a quantitative method. A novel catalytic system that converts 2-bromo-3-alkylthiophenes to highly head-to-tail regioregular poly(3-alkylthiophene)s (HT-P3ATs) has been developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2009年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2010年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
年度			
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野：有機金属化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード： π 共役系高分子、クロスカップリング型重縮合、パラジウム触媒、触媒反応機構、ホモカップリング機構、P-C 還元的脱離機構、光異性化機構、光不溶化現象

1. 研究開始当初の背景

(1) ポリ(アリーレンビニレン) (PAV)やポリ(3-ヘキシルチエニレン) (P3HT)などの π 共役系高分子は、主鎖に非局在化した π 電子の

働きにもとづいて導電性や可視領域での光吸収・発光特性を示すとともに、高分子特有の優れた成膜性や加工性を有する。これらの特性を活かして π 共役系高分子を様々な

光・電子材料や夢の分子エレクトロニクスへ応用しようとする研究が現在活発に行われている。

(2) 最近我々は、パラジウム触媒を用いる鈴木-宮浦型クロスカップリング反応を用いて、主鎖のビニレン基が全てシスに規制された **all-cis PAV** の合成に初めて成功した。この化合物は高い溶解性と優れた成膜性を有し、その薄膜に紫外光を照射すると **all-trans PAV** への異性化を伴って有機溶媒に不溶なフィルムへと変化する。また、その際に電荷移動度が大幅に向上する。

(3) 我々は、この特性を利用して、半導体特性を有する **all-trans PAV** の微細パターンを基板上に簡便に発生する方法を開発した。

2. 研究の目的

(1) **all-cis PAV** の更なる性能向上をはかるためには、主鎖の幾何構造のみならず分子量や末端基構造の明確な **all-cis** および **all-trans PAV** が必要であり、それらの合成を可能とする高選択的な鈴木-宮浦型クロスカップリング反応を開発する。

(2) そのためにクロスカップリング反応機構を精査する。**all-trans** 体の合成においてホモカップリング反応が併発するので、その機構を解明し、抑制方法を明らかにする。

(3) 以上の研究をもとに、幾何構造と分子量、末端基構造の異なる一連の **all-cis** および **all-trans PAV** を合成し、光不溶化現象に及ぼす一次構造の効果を定量的に評価する。

(4) また、クロスカップリング反応機構に関する詳細な知見をもとに、 π 共役系高分子の新合成法を開拓する。

3. 研究の方法

NMR や IR、UV-vis などの分光学的方法および単結晶 X 線構造解析等の実験化学的手法に DFT 計算を用いた理論化学的手法を組み合わせて総合的な観点から触媒反応中間体錯体の構造と特性を解析した。反応機構の解析においては反応速度論的手法を利用して確度の高い情報を集めた。

4. 研究成果

(1) **(E)- β -ブロモスチレン** のホモカップリング機構：鈴木-宮浦型クロスカップリング反応による **all-trans PAV** の合成では反応基質である **(E,E)-2,4-ビス(2-ブロモエチニル)ベンゼン** のホモカップリング反応が併発し、ポリマー主鎖中にブタジエン構造が発生する。その原因を明らかにするため、**(E)- β -ブロモスチレン** (**(E)-1**) をモデル基質としてホモカップリング機構の反応速度論的解析を試みた。その結果、P-C 還元的脱離を伴う特異な反応機

構が明らかとなった。図 1 に示すように、ブタジエン **2** は、P-C 還元的脱離を伴う a \rightarrow b の経路により、4 配位のスチリル錯体 (**(E)-3**) から生成する 3 配位のスチリル錯体 **A** を触媒とし、経路 d によって生成する。

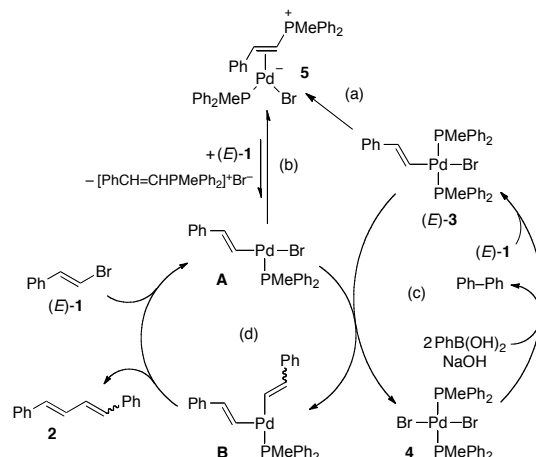


図 1. **(E)- β -ブロモスチレン** のホモカップリング機構

(2) P-C 還元的脱離機構：ホモカップリング反応を誘発する P-C 還元的脱離反応について、スチリル基とホスフィン配位子に種々の置換基をもつ錯体を用いて検討した。その結果、解離型 (path a) と会合型 (path b) の二種類の反応経路の存在が明らかとなった。また、会合型経路について詳細な反応速度論的解析を行い、パラダホスホラン錯体 **B** を中間体とする P-C 還元的脱離機構を提案した。

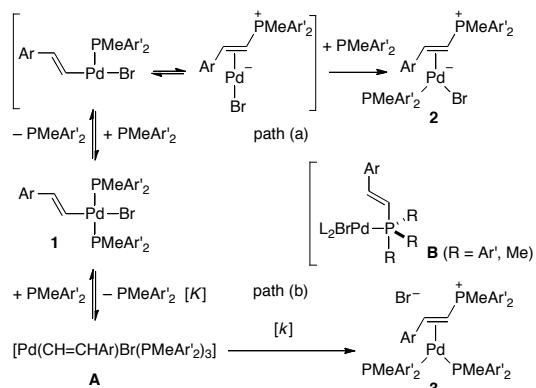
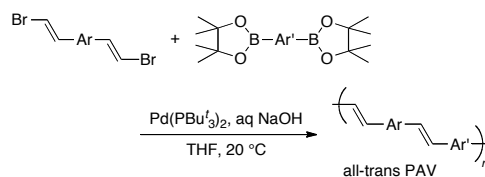


図 2. スチリル錯体の P-C 還元的脱離機構

(3) **all-trans PAV** の選択的合成：クロスカップリング反応の副反応であるホモカップリング機構に関する上記の知見を考慮して触媒反応条件を精査することにより、構造欠陥をもたない **all-trans PAV** の合成に成功した。



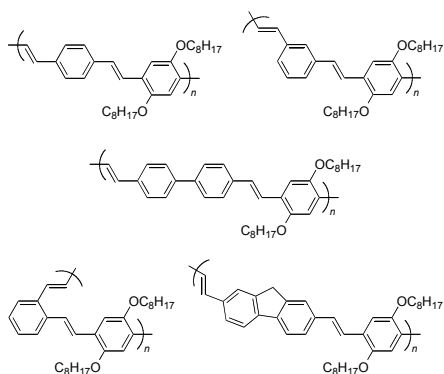


図3. All-trans PAV の高立体選択的合成

(4) PAV の光不溶化現象に及ぼす一次構造の効果：分子量 ($M_n = 1800-8100$) と末端基の異なる一連の all-cis および all-trans ポリ(フェニレンビニレン) (PPV) を合成し、石英基板上における光不溶化現象について定量的な解析を行った。その結果、all-cis 幾何構造と末端臭素基の存在が光不溶化の効率に極めて重要であることが分かった。

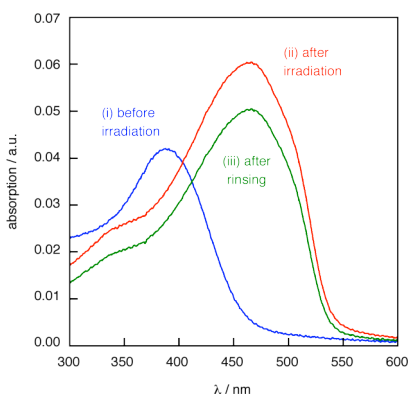
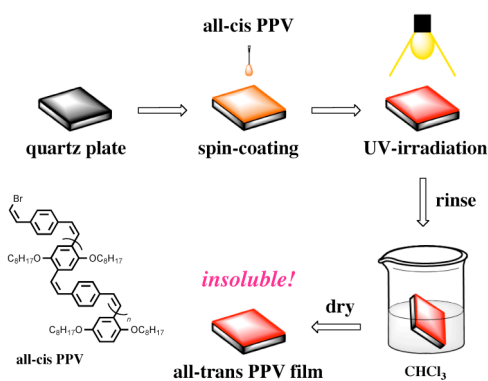


図4. 光不溶化実験と PPV 薄膜の吸収変化

(5) PAV の光異性化機構：光不溶化現象と関連して重要な光異性化反応機構について知見を得るため、all-cis および all-trans PmPV ならびにそれらの構造単位となる一連の芳香族アルケンを合成し、それらの光異性化反応を解析した。その結果、PmPV の光異性化反応に高分子効果が現れることが分かった。

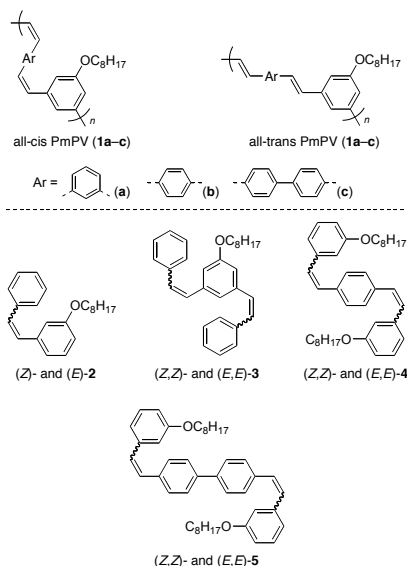


図5. 一連の PmPV とそれらの構造単位モデル

(6) C-H 結合アリール化反応を基盤とする π 共役系高分子の新合成法：有機ホウ素化合物などの有機金属反応剤を必要としない新規なクロスカップリング反応である C-H 結合アリール化反応 (direct arylation) を用いて、ポリ(3-アルキルチオフェン) (HT-P3AT) を簡便に合成する新重合法を開発した。生成物の頭尾選択性は 98% に達し、有機金属反応剤を用いる従来法と同等あるいはそれ以上のレベルにある。

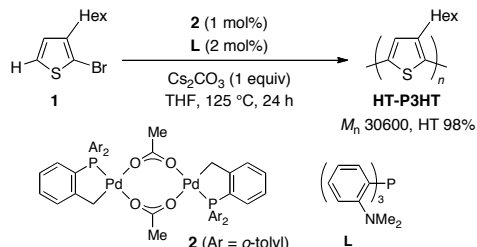


図6. ポリ(3-アルキルチオフェン)の新合成法

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 10 件)

- (1) 滝田 良, 藤田大地, 小澤文幸, Direct Arylation of Heteroarenes Catalyzed by a Pd/1,10-Phenanthroline Complex, *Synlett*, 959-963 (2011). (査読有)
- (2) 脇岡正幸, 池上和志, 小澤文幸, Stereocontrolled Synthesis and Photoisomerization Behavior of All-cis and All-trans Poly(*m*-phenylenevinylene)s, *Macromolecules*, **43**, 6980-6985 (2010). (査読有)
- (3) 王 奇峰, 滝田 良, 菊崎雄太, 小澤文幸, Palladium-Catalyzed Dehydrohalogenative

- Polycondensation of 2-Bromo-3-hexylthiophene: An Efficient Approach to Head-to-Tail Poly(3-hexylthiophene), *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11420-11421 (2010). (査読有)
- (4) 脇岡正幸, 小澤文幸, Substituent Effects on P-C Reductive Elimination from Styrylpalladium(II) Phosphine Complexes, *Organometallics*, **29**, 5570-5578 (2010). (査読有)
- (5) 武藤雄一郎, 山本康貴, 脇岡正幸, 小澤文幸, 他4名(③④⑤⑥), The Effects of Primary Structures on Photo-induced Insolubilization of All-cis Poly(*p*-phenylenevinylene)s in Thin Films, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 1533-1537 (2009). (査読有)
- (6) 脇岡正幸, 武藤雄一郎, 滝田良, 小澤文幸, A Highly Selective Catalytic System for the Cross-Coupling of (*E*)-Styryl Bromide with Benzenboronic Acid: Application to the Synthesis of All-trans Poly(arylenevinylene)s, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 1292-1298 (2009). (査読有)
- (7) 脇岡正幸, 中島裕美子, 小澤文幸, The Mechanism of C-P Reductive Elimination from *trans*-[Pd(CH=CHPh)Br(PMePh₂)₂], *Organometallics*, **28**, 2527-2534 (2009). (査読有)
- (8) 林 昭人, 吉富隆彦, 梅田和俊, 岡崎雅明, 小澤文幸, Synthesis and Reactions of Diphosphinidene-cyclobutene Ruthenium Complexes Relevant to Catalytic Hydrosilylation of Terminal Alkynes, *Organometallics*, **27**, 2321-2327 (2008). (査読有)
- (9) 脇岡正幸, 長尾将人, 小澤文幸, Reaction of *trans*-Pd(styryl)Br(PMePh₂)₂ with Styryl Bromide Affording 1,4-Diphenylbutadiene. An Unexpected Homocoupling Process Induced by P-C Reductive Elimination, *Organometallics*, **27**, 602-608 (2008). (査読有)
- (10) 脇岡正幸, 滝田良, 小澤文幸, 遷移金属触媒によるπ共役系高分子の構造制御合成, 日本ゴム協会誌, **81**, 431-437 (2008). (査読無)
- [学会発表] (計 34 件)
- (1) 脇岡正幸, 小澤文幸, P-C Reductive Elimination from Styrylpalladium(II) Phosphine Complexes, The 1st International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis, 2011年1月24日, 北海道大学, 札幌.
- (2) 王 奇峰, 滝田良, 小澤文幸, 他2名(③④), Head-to-Tail Poly(3-hexylthiophene): Efficient Synthetic Approach and Novel Reaction Mechanism, The 1st International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis, 2011年1月24日, 北海道大学, 札幌.
- (3) 滝田良, 小澤文幸, 他4名(②③④⑤), Direct Polymerization of 2-Bromothiophenes Based on Direct Arylation Reaction, Pacificchem2010, 2010年12月17日, Honolulu, Hawaii, USA. (依頼講演)
- (4) 脇岡正幸, 小澤文幸, P-C Reductive Elimination from Organopalladium(II) Phosphine Complexes, Pacificchem2010, 2010年12月17日, Honolulu, Hawaii, USA.
- (5) 小澤文幸, パラジウム触媒による2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェンの直接重合反応, 第25回有機合成化学研究所講演会, 2010年11月24日, 京都大学, 京都. (依頼講演)
- (6) 小澤文幸, Catalytic Synthesis of Regular Poly(3-alkylthiophene)s via Direct Arylation, The 1st International Collaborative and Cooperative Chemistry Symposium, 2010年11月15日, National University of Singapore, Singapore. (招待講演)
- (7) 小澤文幸, Catalytic Synthesis of Regular Poly(3-alkylthiophene)s via Direct Arylation, Japan-Taiwan Joint Symposium on Innovative Synthesis for New Materials Chemistry, 2010年10月5日, 京都大学, 宇治. (招待講演)
- (8) 滝田良, 小澤文幸, 他4名(②③④⑤), Palladium-catalyzed Direct Polymerization of 2-Bromothiophenes, The 24th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC24), 2010年7月22日, 台北, 台湾.
- (9) 小澤文幸, Cross-Coupling Routes to π-Conjugated Polymers, Visiting Scholar Program, 2010年3月17日, 香港中文大学, 香港. (招待講演)
- (10) 脇岡正幸, 長尾将人, 中島裕美子, 小澤文幸, Homo-coupling Process of Styryl Bromide Induced by P-C Reductive Elimination, The 11th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOK11), 2009年11月10日, 京都.
- (11) 小澤文幸, 脇岡正幸, 中島裕美子, P-C Reductive Elimination from Palladium(II) Phosphine Complexes, 2009 Workshop on Organometallic Chemistry, 2009年10月28日, 九州大学, 福岡. (依頼講演)
- (12) 小澤文幸, 滝田良, Synthesis and Properties of All-cis Poly(arylenevinylene)s, NSYU-KU Bilateral Symposium on Materials Chemistry, 2009年9月23日, 国立中山大学, 台湾. (招待講演)
- (13) 滝田良, 藤田大地, 小澤文幸, A New

- Entry in Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Heteroarenes, 15th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed towards Organic Synthesis (OMCOS15), 2009年7月28日, Glasgow, UK.
- (14) 脇岡正幸, 中島裕美子, 小澤文幸, P-C Reductive Elimination from [Pd(styryl)Br-(PR₃)₂] Complexes, China-Japan Joint Workshop on Organometallic Chemistry, 2008年10月9日, 北京大学, 中国. (依頼講演)
- (15) 脇岡正幸, 長尾将人, 小澤文幸, Novel Homocoupling Process of Styryl Bromide Induced by P-C Reductive Elimination, The 23rd International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC23), 2008年7月15日, Rennes, France.
- (16) 滝田 良, 小澤文幸, 他4名 (③④⑤⑥), Synthesis and Properties of All-cis Poly(arylene vinylene)s Containing Thiophene Cores, The 23rd International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC23), 2008年7月15日, Rennes, France.
- (17) 脇岡正幸, 長尾将人, 小澤文幸, Novel Homocoupling Process of Styryl Bromide Induced by P-C Reductive Elimination, International Symposium on Creation and Control of Advanced Selective Catalysis (ICC14 Pre-symposium), 2008年7月9日, 京都大学, 京都.

[産業財産権]
○出願状況 (計1件)

- (1)名称: 導電性樹脂組成物および導電性樹脂膜並びに導電性樹脂膜の形成方法
発明者: 小澤文幸, 山本康貴, 脇岡正幸, 中村潤一, 山崎勇英
権利者: 株式会社日本触媒, 国立大学法人京都大学
種類: 特許
番号: PCT/JP2008/058793 (WO/2008/140087)
出願年月日: 2008年5月13日
国内外の別: 国外

[その他]
ホームページ等
<http://om.kuicr.kyoto-u.ac.jp>

6. 研究組織

- (1)研究代表者
小澤 文幸 (OZAWA FUMIYUKI)
京都大学・化学研究所・教授
研究者番号: 40134837
- (2)研究分担者
滝田 良 (TAKITA RYO)
東京大学・薬学系研究科・助教
研究者番号: 50452321
中島 裕美子 (NAKAJIMA YUMIKO)
京都大学・化学研究所・助教
研究者番号: 80462711