

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750088

研究課題名(和文) 直接的アリール化反応を基盤とするリビング重合系の開発

研究課題名(英文) Development of Living Polymerization based on Direct Arylation

研究代表者

脇岡 正幸 (Wakioka, Masayuki)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：50598844

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、共役系高分子の一次構造制御の新たな手法として、パラジウム触媒による脱ハロゲン化水素型カップリング反応(直接的アリール化)を基盤とするリビング重合系の開発を行った。まず、触媒中間体のモデルとなるアリールカルボキシレート錯体を合成単離し、その構造とヘテロアレン類の直接的アリール化に対する反応性を調べることにより、活性種の構造と反応性を支配する因子を明らかにした。続いて、得られた知見を元に調製した触媒を用い、2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェンの重合を行ったところ、分子量がモノマーの転化率に比例して増加するというリビング重合に特徴的な挙動が観測された。

研究成果の概要(英文)：In this study, living polymerization based on palladium-catalyzed dehydrohalogenative coupling of heteroarenes with aryl halides (so-called direct arylation) as a new method to prepare pi-conjugated polymers with well-defined primary structures has been investigated. First of all, arylpalladium carboxylates as the models for catalytic intermediates were isolated. Its structures and reactivity toward direct arylation of heteroarenes were examined to show the structure of the active species and factors controlling the reactivity. Next, the catalyst prepared on the basis of the findings was applied to the polymerization of 2-bromo-3-hexylthiophene to exhibit behavior as living polymerization. Thus, the molecular weight of the resulting polymers increased in proportion to monomer conversion.

研究分野：有機金属化学

キーワード：直接的アリール化 C-H結合切断 精密重合 パラジウム触媒 触媒反応機構 共役系高分子

1. 研究開始当初の背景

ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) に代表される共役系高分子は、優れた光・電子機能性を示すとともに、高分子特有の高い柔軟性や優れた加工性を有することから、太陽電池などへの応用が期待されている。ポリマーの性質は一次構造(分子量等)に強く依存するため、その機能を最大限に引き出すためには、一次構造を精密に制御する必要がある。

共役系高分子の一次構造制御法としては、リビング重合の一種である「触媒移動型縮合重合」が唯一の手法である。しかし、本手法においては有機金属試薬の使用が必須であることから、原子効率・環境調和性の点で問題を残している。

一方、有機金属試薬が不要な反応として、パラジウム触媒によるハロゲン化アリールとヘテロ芳香族化合物の脱ハロゲン化水素型カップリング反応(直接的アリール化)が精力的に研究されている。しかし、直接的アリール化の重合への応用は3例に限られ、また、分子量の制御には至っていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、パラジウム触媒直接的アリール化を基盤とするリビング重合系の開発を行う。触媒移動型縮合重合の概念を参考にすると、触媒がポリマー鎖から解離しない(ring-walking)ことがリビング重合達成のために必須の要件である。

直接的アリール化は、クロスカップリングと類似の触媒サイクルで進行する(図1)。すなわち、(a) 酸化的付加・アニオン交換によるアリールカルボキシレート錯体 A の生成、(b) アレーン (Ar'H) の配位、(c) アレーン (Ar'H) の C-H 結合切断、(d) ArAr' の還元的脱離を経て進行する。

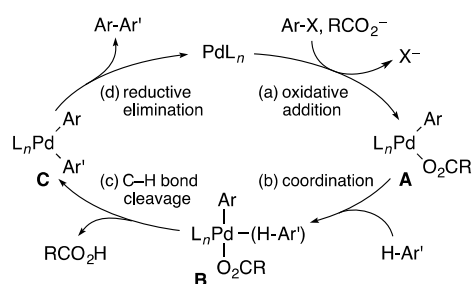


図1. 直接的アリール化の触媒サイクル

(a), (b)は可逆であるため、(c)以降の過程が速やかに進行しないと、触媒がポリマー鎖から解離する可能性が高まる。したがって、(c)以降の過程が速やかに進行するような触媒、すなわち、高活性触媒の開発がリビング重合実現には必須となる。そこで、高活性触媒の開発に必要な知見を得ることを目的とし、錯体 A の構造とその反応性、ならびに、反応性を制御する因子について調べた。

3. 研究の方法

NMR や IR などの分光学的手法、および、単結晶 X 線構造解析等の実験化学的手法と DFT 計算を用いた理論化学的手法を組合せ、触媒反応中間体錯体の構造と反応性を調べた。反応機構の解析においては、速度論的手法を用いることにより、確度の高い情報を集めた。また、重合反応において得られたポリマーについては、GPC や NMR、MALDI-TOF-MS などの手法を用い、構造を解析した。

4. 研究成果

(1) アリールパラジウム錯体による直接的アリール化: 図1に示すように、C-H 結合切断の鍵中間体は錯体 A であることが理論計算の結果に基づいて提唱されている。しかし、C-H 結合切断に対して活性を示すアリール錯体の単離例は少なく、実験結果に基づく知見が極めて不足していた。

そこで、C-H 結合切断に対して活性を示すアリール錯体の開発を行ったところ、アセート架橋の二核あるいは四核錯体 [PdAr(μ-O₂CMe)(PPh₃)_n] (1) が 2-メチルチオフェン (3) と容易に反応し、対応する直接的アリール化生成物 4 をほぼ定量的に与えることを見出した(図2)。この反応では、錯体 1 の半量が 4 と Pd 黒に変わり、残りの半量がビスホスフィン錯体 5 に変換される。また、溶液 IR スペクトルと反応速度の解析結果から、多核錯体 1 は溶液中で単核錯体 [PdAr(O₂CMe-κ²O)(PPh₃)] (2) との平衡にあり、2 が真の活性種として 3 と反応することが明らかとなった。

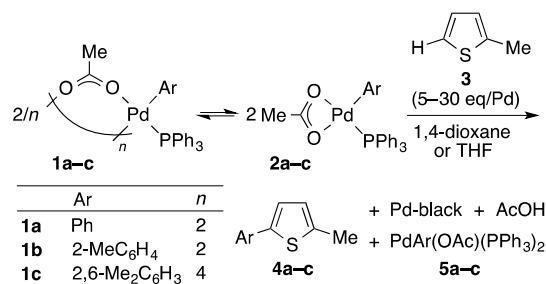


図2. 錯体 1 による直接的アリール化

(2) 直接的アリール化における反応性支配因子: アリール錯体 1 と種々のヘテロアレーン類の反応を行ったところ、反応性を実験的に定量化することに成功した(図3)。括弧内に、競争反応(1,4-ジオキサン, 90 °C)により求めた錯体 1a に対する相対反応性比を示す。また、DFT 計算を用いてその定量化結果について理論的な解析を試みた。その結果、C-H 結合切断(図1(c))とともに、還元的脱離(図1(d))が反応性を支配する重要な素反応であることがわかった。

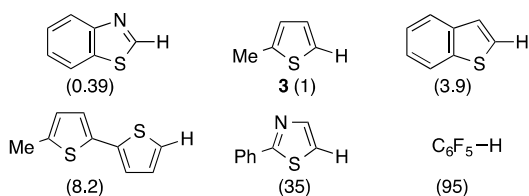


図 3. ヘテロアレーン類の相対反応性比

また、補助配位子上の置換基の異なる 4 種類の前体 **1c-f** を用いて 2-メチルチオフェン (**4**) との反応について検討し、配位子の電子的效果を定量化した (図 4)。その結果、全反応速度は、C-H 結合切断に続く還元的脱離過程の速度に依存し電子供与性の低い配位子をもつ前体ほど向上することが分かった。

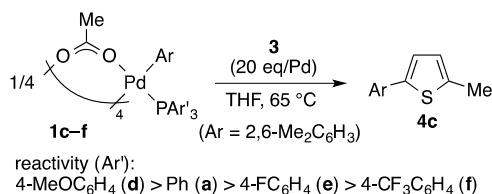


図 4. 支持配位子の電子的效果

(3) 高活性直接的アリール化触媒: ジブロモフルオレン **6** とテトラフルオロベンゼン **7** をモノマーとして用い、高活性を示すパラジウム触媒の探索を行った (図 5)。その結果、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ と $\text{P}(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$ (**L1**)、ピバル酸を組合せて調製した触媒が高い活性を示し、分子量 35 万程度の高分子量ポリマーを与えることが分かった。一方、**L1** の代わりに PPh_3 を用いると、活性は顕著に低下し、生成ポリマーの分子量は 1 万以下にとどまった。**L1** を組合せた触媒系は、チエノピロールジオンの重合にも有効であり、対応する高分子量ポリマーが得られた。

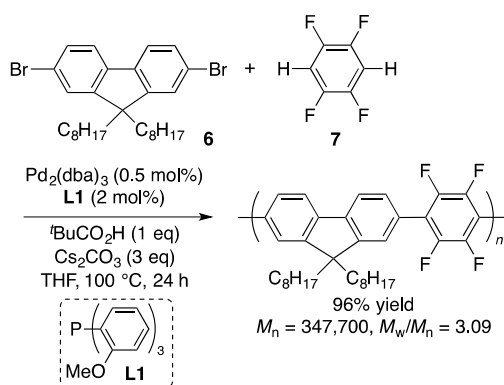


図 5. 高活性直接的アリール化重合触媒

さらに、配位子 **L1** が PPh_3 に比べて高活性を誘起する因子の解明を目的として、想定される触媒中間体 $[\text{PdPh}(\text{OAc})(\text{L1})]$ の構造と反応性について調べた。その結果、**L1** を用いた場合、活性種である $[\text{PdPh}(\text{O}_2\text{CMe}-\kappa^2\text{O})(\text{L1})]$ (**2g**) の平衡濃度が高くなるために高い活性が発現することが明らかとなった。

(4) 2-プロモ-3-ヘキシルチオフェンの特異な重合挙動: (1)–(3)の検討により、配位不飽和なアリール錯体 $[\text{PdAr}(\text{O}_2\text{CMe}-\kappa^2\text{O})(\text{PR}_3)]$ (**2**) が真の活性種であることを明らかにした。この知見に基づき、2-プロモ-3-ヘキシルチオフェン (**8**: Th-Br) の重合を行い、リビング重合達成の可能性を探った。 $[\text{Pd}[\text{P}(o\text{-tolyl})_3]_2]$ と **8** から調製した配位不飽和なチエニル錯体 $[\text{PdTh}(\mu\text{-Br})\text{P}(o\text{-tolyl})_3]_2$ (**9**) を触媒として用いて重合を行った。その結果、 $\text{P}(2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_3$ (**L2**) を添加して重合を行うとリビング重合に特徴的な挙動を示すことがわかった (図 6)。

8 の触媒分子あたりの転化量が 17 (転化率 35%) 程度まで分子量 (M_n^{VPO}) の増加は緩慢であり、オリゴマーが生じた (plot a)。その後、転化量 45 (転化率 90%) 程度まで **P3HT** の分子量は直線的に増加した (plot b)。すなわち、重合初期では重縮合に典型的な逐次重合が、それ以降では連鎖重合を強く示唆する挙動が認められた。その後、**1** が消失するとポリマー鎖同士のカップリングが起こり、分子量は顕著に増加した (plot c)。この連鎖重合機構について検討したところ、触媒移動型縮合重合と同様に ring-walking を伴う機構で進行しており、その機構の発現には、ある程度の鎖長を持った **P3HT** の存在が必要であることが示唆された。また、以上の挙動は **L2** に特有の現象であり、**L1** などの他の配位子を用いた場合には、逐次重合のみが観測された。

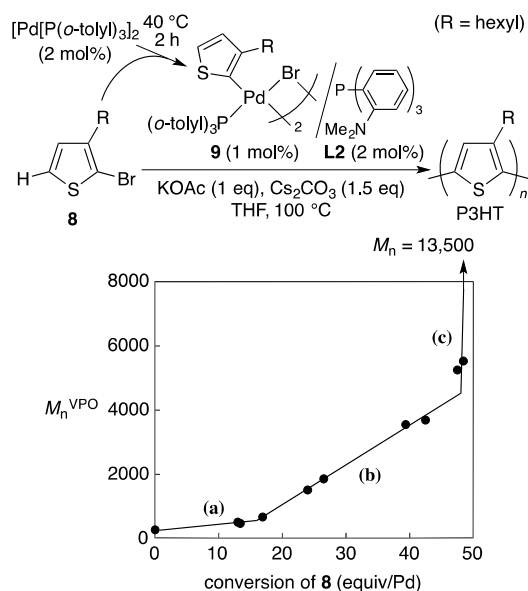


図 6. **8** の直接的アリール化重合

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 9 件)

(1) 脇岡正幸, 小澤文幸, パラジウム触媒直接的アリール化重合: 共役系高分子の新簡便合成法, *化学*, **70**, 64-65 (2015). (査読無)

- (2) 飯塚英祐, 脇岡正幸, 小澤文幸, Mixed-Ligand Approach to Palladium-Catalyzed Direct Arylation Polymerization: Synthesis of Donor-Acceptor Polymers with Dithienosilole (DTS) and Thienopyrroledione (TPD) Units, *Macromolecules*, **48**, 2989-2993 (2015). (査読有)
DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00526
- (3) 脇岡正幸, 中村友紀, モンゴメリー ミッシェル, 小澤文幸, Remarkable Ligand Effect of P(2-MeOC₆H₄)₃ on Palladium-Catalyzed Direct Arylation, *Organometallics*, **34**, 198-205 (2015). (査読有)
DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00526
- (4) 脇岡正幸, 中村友紀, 日原由博, 小澤文幸, 榊茂好, Effects of PAr₃ Ligands on Direct Arylation of Heteroarenes with Isolated [Pd(2,6-Me₂C₆H₃)(μ-O₂CMe)(PAr₃)₄ Complexes, *Organometallics*, **33**, 370-374 (2014). (査読有)
DOI: 10.1021/om500922n
- (5) 脇岡正幸, 市原暢子, 北野裕太郎, 小澤文幸, A Highly Efficient Catalyst for the Synthesis of Alternating Copolymers with Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione Units via Direct Arylation Polymerization, *Macromolecules*, **47**, 626-631 (2014). (査読有)
DOI: 10.1021/ma4023668
- (6) 脇岡正幸, 中村友紀, 日原由博, 小澤文幸, 榊茂好, Factors Controlling the Reactivity of Heteroarenes in Direct Arylation with Arylpalladium Acetate Complexes, *Organometallics*, **32**, 4423-4430 (2013). (査読有)
DOI: 10.1021/om400636r
- (7) 脇岡正幸, 小澤文幸, パラジウム触媒直接的アリール化重合: 共役系高分子の新合成法, *OM News*, 66-71 (2013). (査読無)
- (8) 脇岡正幸, 北野裕太郎, 小澤文幸, A Highly Efficient Catalytic System for Polycondensation of 2,7-Dibromo-9,9-dioctylfluorene and 1,2,4,5-Tetrafluorobenzene via Direct Arylation, *Macromolecules*, **46**, 370-374 (2013). (査読有)
DOI: 10.1021/ma302558z
- (9) 脇岡正幸, 中村友紀, 王奇峰, 小澤文幸, Direct Arylation of 2-Methylthiophene with Isolated [PdAr(μ-O₂CR)(PPh₃)_n Complexes: Kinetics and Mechanism, *Organometallics*, **31**, 4810-4816 (2012). (査読有)
DOI: 10.1021/om300367k
- 〔学会発表〕(計 28 件)
- (1) 脇岡正幸, 市原暢子, 竹谷知祥, 小澤文幸, P(C₆H₄-*o*-OMe)₃ 配位子を用いるパラジウム触媒直接的アリール化反応, 2014年9月27日, 広島大学東広島キャンパス, 広島.
- (2) 中村友紀, 脇岡正幸, 小澤文幸, パラジウム触媒直接的アリール化反応 -P(C₆H₄-*o*-OMe)₃ の特異な配位子効果-, 2014年9月27日, 広島大学東広島キャンパス, 広島.
- (3) 脇岡正幸, 竹谷知祥, 飯塚英祐, 中村友紀, 後藤淳, 小澤文幸, 2-プロモ-3-ヘキシルチオフェンのパラジウム触媒直接的アリール化重合における特異な重合挙動, 第61回有機金属化学討論会, 2014年9月23日, 九州大学病院キャンパス, 福岡.
- (4) 飯塚英祐, 脇岡正幸, 小澤文幸, 直接的アリール化重合によるジチエノシロール含有 D-A 型 共役系高分子の合成, 第61回有機金属化学討論会, 2014年9月25日, 九州大学病院キャンパス, 福岡.
- (5) 中村友紀, 日原由博, 脇岡正幸, 小澤文幸, 榊茂好, Ligand Effects on Direct Arylation of Heteroarenes with Isolated Arylpalladium Complexes, The 26th Internal Conference on Organometallic Chemistry, 2014年7月14日, ロイトン札幌, 札幌.
- (6) 脇岡正幸, 北野裕太郎, 市原暢子, 小澤文幸, A Highly Efficient Catalyst for the Synthesis of Alternating Copolymers with Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione Units via Direct Arylation Polymerization, 2nd International Symposium on C-H Activation, 2014年7月2日, University of Rennes 1, France
- (7) 脇岡正幸, 市原暢子, 北野裕太郎, 飯塚英祐, 小澤文幸, 高活性パラジウム触媒によるチエノピロールジオン類の直接的アリール化重合, 第63回高分子学会年次大会, 2014年5月30日, 名古屋国際会議場, 名古屋.
- (8) 中村友紀, 竹谷知祥, 脇岡正幸, 小澤文幸, パラジウム触媒直接的アリール化反応における P(2-MeOC₆H₄)₃ の特異な配位子効果, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月30日, 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋.
- (9) 脇岡正幸, アリールパラジウム錯体によるヘテロアレーン類の直接的アリール化, 第9回有機元素化学セミナー, 2013年11月30日, 京都大学化学研究所, 京都. (招待講演)
- (10) 脇岡正幸, 北野裕太郎, 市原暢子, 小澤文幸, 交互共重合体合成のための高活性直接的アリール化重合触媒の開発, 第60回有機金属化学討論会, 2013年9月14日, 学習院大学, 東京.
- (11) 竹谷知祥, 飯塚英祐, 脇岡正幸, 小澤文幸, 2-プロモ-3-ヘキシルチオフェンの直接的アリール化重合: 特異な重合挙動, 第62回高分子討論会, 2013年9月13日, 金沢大学角間キャンパス, 石川.
- (12) 脇岡正幸, 小澤文幸, パラジウム触媒直接的アリール化重合: 共役系高分子の新合成法, 第62回高分子討論会, 2013年9月13日, 金沢大学角間キャンパス, 石

- 川.
- (13) 脇岡正幸, 北野裕太郎, 小澤文幸, A Highly Efficient Catalytic System for Polycondensation of 2,7-Dibromo-9,9-dioctylfluorene and 1,2,4,5-Tetrafluorobenzene via Direct Arylation, The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), 2013年8月8日, 北海道大学, 札幌.
 - (14) 脇岡正幸, 北野裕太郎, 小澤文幸, パラジウム触媒によるジプロモフルオレンとテトラフルオロベンゼンの交互共重合: 高活性直接的アリール化重合触媒の開発, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月22日, 立命館大学びわこくさつキャンパス, 滋賀.
 - (15) 脇岡正幸, 北野裕太郎, 小澤文幸, 高活性パラジウム触媒によるチオフエン類の直接的アリール化重合, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月22日, 立命館大学びわこくさつキャンパス, 滋賀.
 - (16) 中村友紀, 日原由博, 脇岡正幸, 小澤文幸, 榊茂好, アリールパラジウムアセテート錯体による2-メチルチオフエンの直接的アリール化における速度論的同位体効果, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月24日, 立命館大学びわこくさつキャンパス, 滋賀.
 - (17) 中村友紀, 日原由博, 脇岡正幸, 小澤文幸, 榊茂好, アリールパラジウムアセテート錯体によるベンゾチアゾールの直接的アリール化反応機構, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月24日, 立命館大学びわこくさつキャンパス, 滋賀.
 - (18) 竹谷知祥, 脇岡正幸, 小澤文幸, 2-ブロモ-3-ヘキシルチオフエンの直接的アリール化重合に及ぼす特異な配位子効果, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月24日, 立命館大学びわこくさつキャンパス, 滋賀.
 - (19) 中村友紀, 脇岡正幸, 小澤文幸, 榊茂好, アリールパラジウム錯体によるヘテロアレーン類の直接的アリール化: 反応性支配因子, 第59回有機金属化学討論会, 2012年9月15日, 大阪大学吹田キャンパス, 大阪.
 - (20) 脇岡正幸, 王奇峰, 竹谷知祥, 小澤文幸, Highly Regioregular Synthesis of End-Capped Poly(3-hexylthiophene)s via Palladium-Catalyzed Direct Arylation, The 25th Internal Conference on Organometallic Chemistry, 2012年9月4日, Technical University of Lisbon, Portugal.

〔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

脇岡 正幸 (WAKIOKA MASAYUKI)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号: 50598844