

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：82723

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410141

研究課題名(和文)多様な骨格導入を可能とする交差共役高分子の合成と機能性高分子への変換

研究課題名(英文) Synthesis of Cross-conjugated Polymers Having Multipurpose Functional Groups and Their Transformation to Functional Polymers

研究代表者

小泉 俊雄 (Koizumi, Toshio)

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・応用科学群・教授)

研究者番号：60225349

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：1,3-ブタジエン骨格をもつ交差共役系分子を不均一系Pd触媒から合成する検討過程でPd/Cが直接的アリール化重縮合に対して優れた触媒であることを見出した。また、1,3-ブタジエン骨格をもつ交差共役系高分子に対してDiels-Alder反応を行うことによって、常法では合成が困難なo-フェニレン骨格を有する共役系高分子への変換に成功した。2,3-ジアリール-1,3-ブタジエンの合成では、Pd/Cに加えてPdナノ粒子担持触媒膜が使用できることを明らかにした。2,3-ジアリール-1,3-ブタジエンは、極性溶媒中でs-cis配座に有利な反応が進行しやすいことを見出した。

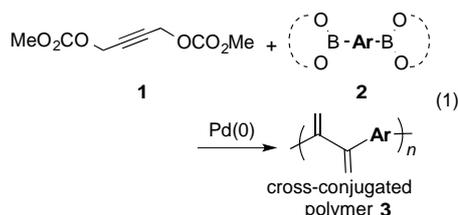
研究成果の概要(英文)：During the course of our study on searching suitable heterogeneous Pd catalysts for the synthesis of 1,3-butadiene-containing cross-conjugated polymers, we have found that Pd/C is a good catalyst for direct arylation polycondensation. We also found that transformation of 1,3-butadiene-containing cross-conjugated polymers, which were synthesized by the Pd(0)-catalyzed cross-coupling polymerization of a propargylic biscarbonate with aryl diboron compounds, into the corresponding cyclohexadiene-containing conjugated polymers succeeded through the Diels-Alder reaction with dimethyl acetylenedicarboxylate. Aromatization of the cyclohexadiene skeleton was made by use of DDQ to give the o-phenylene-based conjugated polymers. 2,3-Diphenyl-1,3-butadiene with dienophiles proceeded more efficiently in DMSO than in 1-chloronaphthalene. The results suggest that s-cis conformation-based reaction would proceed more efficiently in DMSO than in 1-chloronaphthalene.

研究分野：高分子合成、有機合成

キーワード：交差共役化合物 共役化合物 クロスカップリング重合 不均一系触媒 パラジウム触媒 高分子反応

1. 研究開始当初の背景

これまで合成された交差共役型高分子は、*m*-フェニレン骨格やベンゾフェノン骨格を含むものにほぼ限られる。主鎖にエキソメチレンを有する交差共役型高分子の合成例は、申請者の知る限り1例のみである。従って、エキソメチレン型交差共役高分子の電子的性質や反応性のほとんどが未知である。申請者は、プロパルギルビスカーボナートとボロン酸とのクロスカップリング反応からジエン類が合成できる反応に着目し、これを高分子合成に適用する方法がエキソメチレン型交差共役高分子合成の近道であると考えた。プロパルギルエステル類は、パラジウム触媒存在下で連続する2回の求核剤による攻撃を受けて生成物を与える。この特徴を利用して環状化合物の合成研究が詳細に検討されてきた。しかし、プロパルギルエステル類を重合に用いた例は、申請者が既に報告した以外に例はない。この例では、生成する高分子の主鎖は系ではないが、アリル型のエキソメチレン骨格を有する高分子であり、このエキソメチレン部位に対して高分子反応を行うことができる。さらに、申請者は最近になりプロパルギルビスカーボナート1と芳香族ジボロン酸類2からパラジウム触媒によるクロスカップリング重合で1,3-ブタジエン骨格をもつ分子量1万以上の交差共役高分子3の合成に成功している(式1)。



2. 研究の目的

上述の背景で述べたように、主鎖にエキソメチレンを有する交差共役型高分子の合成例は、知る限り1例のみである。そこで本研究では、まず(1)不均一系触媒を用いたグリーンな重合法を開発する。同時に、(2)交差共役型高分子を様々な共役型高分子の前駆体と捉え、高分子反応による主鎖骨格の変換を利用した多様な共役系への新規な合成法の確立を目指す。特に、常法では合成困難な *o*-フェニレン系高分子への変換などを検討する。

3. 研究の方法

(1) Pd/C 等の不均一系 Pd 触媒を用いた重合を検討する。重合に先立ち低分子を用いたモデル反応を検証する。また、クロスカップリング重合による共役系高分子合成に適用できる不均一系 Pd 触媒を探索と、その触媒の交差共役高分子の適用の可否について検討する。

(2) Diels-Alder 反応に適している 1,3-ブタジエン骨格を利用して常法では合成困難な *o*-

フェニレン系高分子への変換を中心に検討する。

4. 研究成果

申請者らの研究背景・目的・方法を基に、本研究で得られた研究成果を以下に述べる。

(1)不均一系触媒を用いたクロスカップリング反応および重合

式1に示した重合は、Pd 触媒に 2.5 mol% Pd₂(dba)₃·CHCl₃、配位子に 5.0 mol% S-Phos を用い、トルエンおよび 2M K₂CO₃ 水溶液中で行っている。そこで、この重合のモデル反応を不均一系 Pd 触媒を用いて検討した。反応には、プロパルギルビスカーボナート1とフェニルボロン酸を用いた(式2)。



実験室等で一般的に用いられている Pd/C は、比較的安価、安定で取り扱いが容易である。そこで、この Pd/C を不均一系触媒の候補の1つとして選び、配位子や溶媒等の反応条件を詳細に検討した。その結果、Pd/C (2.5 mol%)と S-Phos (7.5 mol%)の組み合わせが最も好ましい触媒系であり、トルエンと 2M K₂CO₃aqの二層系で反応温度を 100 °C とすることで目的とする 3a が 74%の収率で得ることがわかった。Table 1 に示すように他のボロン酸を用いても収率良く生成物が得られた。[4]デンドラレン骨格をもつ生成物も良好な収率で得ることに成功した(entry 5)。

Table 1. Pd/C-Catalyzed Cross-coupling of **1** with Various Boronic Acids^a

Entry	Product	Yield
1		66
2		76
3		31
4		89
5		63

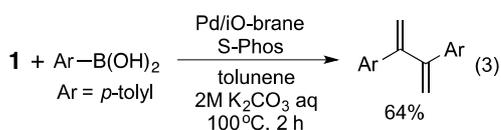
^a Conditions: **1** (1.0 mmol), **2** (2.0 mmol), Pd/C (2.5 mol%), S-Phos (7.5 mol%), 2 M K₂CO₃ aq. (1.0 mL), solvent (2.0 mL), 100 °C, under argon.

Pd/C の再利用についても検討したが、再使用すると生成物の収率は大きく減少した。Pd 補足剤を共存させて反応を行うと生成物の収率は大きく減少した。この結果は、Pd/C が

ら Pd が溶け出し、均一系で反応が進行していることを示唆している。

Pd/C と S-Phos の組み合わせが好ましい触媒系であることがわかったので、式 1 に示す重合への適用を試みた。種々条件を検討したが、残念ながら $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ を用いた系とは異なり、目的とする高分子を得ることはできなかった。

式 2 に示す反応に適用可能な不均一系触媒を探索している中で、Pd ナノ粒子担持触媒膜 (Pd on iO-brane) も有効であることがわかった (式 3)。この触媒膜は再利用も可能であった。式 3 の反応を行ったのち、Pd 触媒膜を回収し、同じ反応をもう一度実施したところ、生成物の収率は 57% であった。Pd/C の再使用は、配位子が共存する反応では適さないことが多い。しかし、Pd on iO-brane は配位子が存在しても再利用できる点が興味深い。

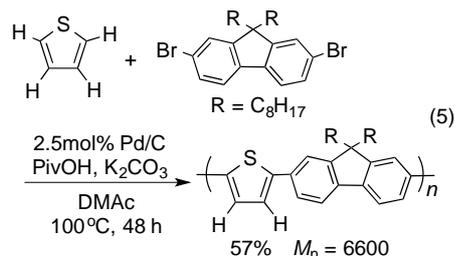


申請者らは、不均一系 Pd 触媒を用いたクロスカップリング反応および重合の検討過程で、直接的アリール化重縮合に対して Pd/C が優れた触媒であることを発見した。クロスカップリング反応は、有機金属試薬を用いることなしに、芳香族化合物と (擬) ハロゲン化合物との間で進むことから近年注目されている。当然のことながら高分子合成へ適用する試みもごく最近始まった。ここで用いられる触媒は Pd を中心に様々な遷移金属が用いられているが、いずれも $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ などの均一系触媒である。上述した式 2 のクロスカップリング反応が Pd/C で進行したことから、この触媒を用いて直接的アリール化重縮合を検討した。重合条件を種々検討した結果、DMAc 中でピバル酸 (PivOH) と K_2CO_3 存在下、2.5mol% の Pd/C を用いて 2-プロモ-3-ヘキシルチオフェンの重合を 100°C で 96 時間行うことで、分子量 (M_n) 7800 のポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) が収率 71% で得られた。head-to-tail の選択率は 96% と極めて良好であった。用いる触媒についても検討を行ったところ、Pearlman 触媒 ($\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$) を用いることで、分子量と収率はさらに大きく向上し、本重合系においては Pd/C より優れていることが明らかとなった (式 4)。重合は 位でのみ選択的に進行し、位で反応したユニットは観測されなかった。



式 4 で示したように、重合は 位で選択的に進行したので、次にチオフェンと Br-Ar-Br との重合を検討した。通常の均一系 Pd 触媒を用いる直接的アリール化重縮合でチオフ

エンを用いると 位での反応も生じ、溶媒不溶の生成物を与えることが多い。当初、Pd/C あるいは $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$ を用いても溶媒不溶の生成物が生成することを予想したが、興味深いことに目的とする高分子のみが得られた (式 5)。不溶化までは到らなくとも 位での反応によるペント構造等をもつことも予想されたが、少なくとも NMR においてそのような構造は確認されなかった。

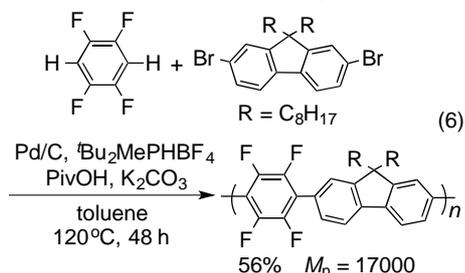


式 4 の重合では $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$ が適した触媒であったが、式 5 の重合では、Pd/C の方が良い結果を与えた。式 5 の重合の結果は重要である。安価で取り扱いやすい Pd/C を使用するだけで 位での副反応が抑制され、構造が明確な高分子を得ることが可能となった。Pd/C の代わりに $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ と活性炭を共存させた重合の結果は $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ のみを用いた結果と同じであり、溶媒不溶の高分子を与えた。Pd/C を用いることが重合の成否に大きく依存することが明らかとなった。

申請者らは式 5 のチオフェンの他にフランとセレンフェンの重合についても検討した。フランは 位で副反応が極めて起こりやすく、均一系 Pd 触媒では目的の高分子を収率良く得ることはできなかった。一方、このフランとの重合においても Pd/C は有効であり、 M_n が 1 万近い高分子を得ることに成功した。セレンフェンは直接的アリール化反応に対して最も反応性が低かった。同様の条件下で重合は進行したものの M_n が 2200 であった。

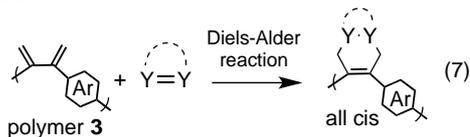
式 4 および 5 に示した重合は配位子を必要としない特徴も有している。

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にも成功した (式 6)。この重合では配位子を必要とすが、トルエン中で重合が効率良く進行するなどの特徴が見られた。直接的アリール化重縮合は、DMAc を中心とした極性溶媒を用いられることが多い。しかし、生成高分子の溶解性を考えると、トルエンが使えるメリットは重要である。

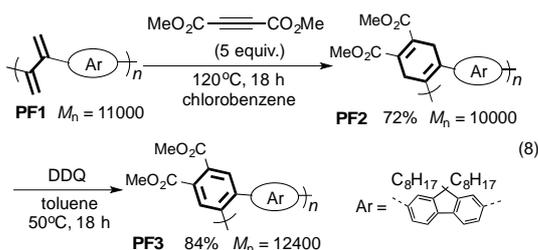


(2) Diels-Alder 反応を利用した特殊構造高分子の合成

申請者は、既に式 1 で示した高分子 3 に対して Diels-Alder 反応が極めて円滑に進行することを見出している (式 7)。高分子 3 は交差共役系であるが、Diels-Alder 反応後の高分子は通常の共役系を有している。つまり、交差共役系高分子の共役系高分子への自在な変換が可能であることを示している。

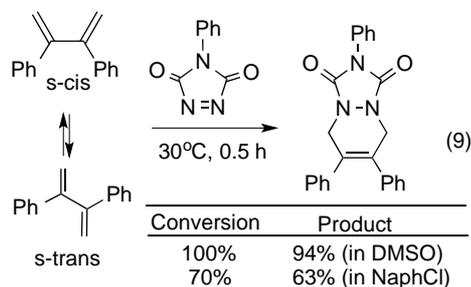


そこで、この変換反応を利用して常法では合成が困難な共役系高分子への変換を検討した。ジエノフィルとしてアセチレンジカルボン酸ジメチルを用いて Diels-Alder 反応を検討した (式 8)。その結果、ジエンユニットに対して 5 当量のアセチレンジカルボン酸メチルを用いて 120°C で反応させることで収率良く目的物が得られることがわかった。反応前後の PF1 と PF2 の高分子の分子量は大きく変化しなかったことから、ジエン同士の反応などの副反応は生起していないと推察される。さらに ¹H NMR スペクトルでは、PF1 のジエンプロトンが完全に消失し、代わりに PF2 のメチレンプロトンが現れた。PF2 を酸化剤である DDQ で処理すると PF2 のメチレンプロトンは完全に消え、芳香族領域に新たに 2H 分のシグナルが現れた。o-フェニレン骨格を有する PF3 の生成を確認した。



o-フェニレン骨格を有する共役系高分子の合成は極めて困難である。式 8 に示した合成法の重要な点は、PF1 の主鎖骨格およびジエノフィルの選択によって広範囲な構造の o-フェニレン骨格含有共役系高分子の合成が可能となることである。申請者の知る限り、汎用性のある o-フェニレン骨格の導入法は他にはない。式 8 に関する研究は継続中である。

高分子 3 は式 1 で示したジエン化合物に比べて極めて Diels-Alder 反応が円滑に進行することを既に見出している。この要因は、高分子 3 の主鎖中のアリール部位が π - π 相互作用によりスタッキングしやすく、そのためジエン部位が Diels-Alder 反応に好ましい s-cis 配座に近い構造を取りやすいためではないかと推察した。そこで、この点を検証するために、極性溶媒である DMSO 並びにジエンの芳香環と相互作用しやすいクロロナフタレンを用いて、式 9 に示す反応を調べた。



その結果、DMSO 中では式 9 に示す Diels-Alder 反応は速やかに進行し、生成物をほぼ定量的に与えた。しかし、クロロナフタレン中では転化率は 70% に留まり収率も 63% であった。アリール基の異なるジエンや他のジエノフィルの組み合わせでも同様の傾向が観察された。DMSO 中では、高分子 3 と同じように π - π 相互作用によりジエン部位が s-cis 配座に近い構造を比較的取り易いことが要因ではないかと考えられる。一方、クロロナフタレン中では溶媒とジエン双方の芳香環同士の π - π 相互作用 (溶媒和) のため s-trans 配座が優先し易く、DMSO 中と比べて反応の進行が遅くなったものと推察される。

5. 主な発表論文等

(下線は研究代表者および連携研究者)

[雑誌論文] (計 10 件)

- (1) “From Propargylic Biscarbonate to Diaryl[n]dendralenes” Shotaro Hayashi, Masakatsu Kasuya, Junsuke Machida, and Toshio Koizumi, *Tetrahedron Letters*, **58**, 2429-2432 (2017). 査読有
doi:10.1016/j.tetlet.2017.05.016
- (2) “Palladium on Carbon (Pd/C)-Catalyzed Direct C-H Arylation Polycondensation of 3,4-Ethylenedioxythiophene with Various Dibromoarenes” Yoshihisa Kojima, Shotaro Hayashi, Toshio Koizumi, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **55**, 1183-1188 (2017). 査読有
DOI: 10.1002/pola.28475
- (3) “A Cyclic Compound based on Xanthene-linked π -Stacked Dimer via Direct Arylation” Shotaro Hayashi, Shin-ichi Yamamoto, and Toshio Koizumi, *Chemistry Letters*, **46**, 200-203 (2017). 査読有
doi:10.1246/cl.160930
- (4) “Direct arylation polycondensation of β -unprotected chalcogen heteroles under phosphine-free conditions” Shotaro Hayashi, Yoshihisa Kojima, Toshio Koizumi, *Polymer*, **113**, 214-220 (2017) 査読有
DOI: 10.1016/j.polymer.2017.02.067
- (5) “Direct arylation of fluoroarenes toward

- linear, bent-shaped and branched π -conjugated polymers: polycondensation post-polymerization approaches” Shotaro Hayashi, Yuki Togawa, Yoshihisa Kojima and Toshio Koizumi, *Polymer Chemistry*, **7**, 5671-5686 (2016). 査読有
DOI: 10.1039/c6py01237j
- (6) “Palladium-immobilized on thiol-modified silica gel: an effective catalyst for direct arylation approach” Shotaro Hayashi, Atsushi Takigami, and Toshio Koizumi, *ChemPlusChem*, **7**, 930-934 (2016). 査読有
DOI: 10.1002/cplu.201600188
- (7) “Synthesis of π -conjugated porous polymers via direct arylation of fluoroarenes with three-arm triazine” Shotaro Hayashi, Yuki Togawa, Jun Ashida, Koji Nishi, Atsushi Asano, Toshio Koizumi, *Polymer*, **90**, 187-192 (2016). 査読有
doi:10.1016/j.polymer.2015.11.056
- (8) “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” 小島 督央, 外川 雪, 林 正太郎, 小泉 俊雄, 高分子論文集, **72**, 524-527 (2015) 査読有
- (9) “Highly regioselective Pd/C-catalyzed direct arylation toward thiophene-based π -conjugated polymers” Shotaro Hayashi, Yoshihisa Kojima, and Toshio Koizumi *Polymer Chemistry*, **6**, 881-885 (2015). 査読有 DOI: 10.1039/c4py01426j
- (10) “Chloride-promoted Pd-catalyzed direct C-H arylation for highly efficient phosphine-free synthesis of π -conjugated polymers” Shotaro Hayashi and Toshio Koizumi, *Polymer Chemistry*, **6**, 5036-5039 (2015). 査読有 DOI: 10.1039/c5py00871a
- 〔学会発表〕(計 24 件)
- (1) “パラジウム触媒によるプロパルギルカーボナートとフェノール類及びアリールポロン酸の三成分反応” 谷本 亘章, 林 正太郎, 小泉 俊雄, 日本化学会第 97 春季年会, 慶応義塾大学, 横浜, 2017 年 3 月 16 日.
- (2) “新奇固相担持パラジウムを触媒とした直接的アリール化を駆使した含 EDOT π 共役系高分子合成と物性” 林 正太郎, 小泉 俊雄, 第 65 回高分子討論会, 神奈川大学, 横浜, 2016 年 9 月 15 日.
- (3) “Synthesis of π -conjugated polymers from cross-conjugated poly(2,3-diaryl[2]dendralene)s and their optical properties” Toshio Koizumi, Tsuyoshi Kameda, and Shotaro Hayashi, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, USA, 2015. 12. 16.
- (4) “フルオロアレーンの直接的アリール化反応を利用した様々な分岐状 共役系高分子の合成” 外川 雪, 林 正太郎, 小泉 俊雄, 第 64 回高分子討論会, 東北大学, 仙台市 2015 年 9 月 15 日.
- (5) “直接的アリール化重縮合による様々な新規含フッ素 π 共役系高分子の合成” 外川 雪, 林 正太郎, 小泉 俊雄, 第 61 回高分子研究発表会, 兵庫県民会館, 神戸, 2015 年 7 月 17 日.
- (6) “位無置換ヘテロールの直接的アリール化重縮合の検討” 小島 督央, 林 正太郎, 小泉 俊雄, 第 64 回高分子学会年次大会, 札幌コンベンションセンター, 札幌, 2015 年 5 月 27 日.
- (7) “無極性溶媒下における直接的アリール化重縮合による含フッ素 π 共役系高分子の合成” 外川 雪, 小島 督央, 林 正太郎, 小泉 俊雄, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学, 船橋, 2015 年 3 月 28 日.
- (8) “交差共役系 2,3-ビス(アリール)[2]デンドラレンの合成とその性質” 亀田 烈, 林 正太郎, 小泉 俊雄, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学, 船橋, 2015 年 3 月 26 日.
- (9) “メルカプト基で固定化されたパラジウム担持シリカを触媒としたクロスカップリング重合” 瀧上 敦士, 林 正太郎, 小泉 俊雄, 第 4 回 C S J 化学フェスタ 2014, タワーホール船堀, 江戸川, 2014 年 10 月 15 日.
- (10) “Pd/C を触媒としたプロパルギルビスカーボナートとポロン酸による [2]デンドラレンの合成” 粕谷 昌克, 町田 淳輔, 林 正太郎, 小泉 俊雄, 第 4 回 C S J 化学フェスタ 2014, タワーホール船堀, 江戸川, 2014 年 10 月 15 日.
- (11) “Pd/C を用いた直接的アリール化による様々なヘテロ芳香環を有する共役系交互共重合体の合成” 小島 督央, 林 正太郎, 小泉 俊雄, 第 63 回高分子討論会, 長崎大学, 長崎, 2014 年 9 月 26 日.
- (12) “直接的アリール化によるトリアジン骨格を有する共役ポラスポリマーの合成” 外川 雪, 林 正太郎, 浅野 敦志, 小泉 俊雄, 第 63 回高分子討論会, 長崎大学, 長崎, 2014 年 9 月 25 日.

- (13) “パラジウム不均一触媒を用いた位置選択的直接的アリール化重縮合による含チオフェンポリマーの合成” 小島督央, 林正太郎, **小泉俊雄**, 第 60 回高分子研究発表会、兵庫県民会館, 神戸, 2014 年 7 月 25 日.
- (14) “ポリアリーレン[2]デンドラレンの主鎖変換を利用した o-フェニレン骨格含有共役ポリマーの合成” 亀田 烈、林 正太郎, **小泉 俊雄**, 第 60 回高分子研究発表会、兵庫県民会館, 神戸, 2014 年 7 月 25 日.
- (15) “パラジウム不均一触媒を用いた直接的アリール化重縮合による含フッ素ポリマーの合成” 小島 督央, 林 正太郎, **小泉俊雄**, 第 60 回高分子研究発表会、兵庫県民会館, 神戸, 2014 年 7 月 25 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小泉 俊雄 (KOIZUMI, Toshio)
防衛大学校・応用科学群・教授
研究者番号：6 0 2 2 5 3 4 9

(2) 連携研究者

林 正太郎 (HAYASHI, Shotaro)
防衛大学校・応用科学群・助教
研究者番号：0 0 5 3 2 9 5 4

(3) 研究協力者

小島督央 (KOJIMA, Yoshihisa)
外川 雪 (TOGAWA, Yuki)