

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 17 日現在

機関番号：82723

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05891

研究課題名(和文) エキソメチレン型交差共役高分子を前駆体とする多彩な系高分子の合成と物性評価

研究課題名(英文) Synthesis of Exomethylene-containing Cross-conjugated Polymers as Versatile Precursors of Multi-purpose Polymers and Their physical properties

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学群)・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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：プロパルギル位にメチル基を導入した二官能性のビス(プロパルギルカーボナート)誘導体と芳香族ジボロン酸との重合を検討し、エキソメチレン型のアレン骨格含有交差共役系高分子の合成に成功した。さらに、高分子反応によってアレン骨格をジエン骨格へ変換することに成功した。本研究の過程で交差共役系2,3-ジアリール-1,3-ブタジエン(ジアリール[2]デンドラレン)やジアリール[4]デンドラレンが凝集誘起発光を示すことを発見した。また、反応条件を変えるだけで、プロパルギル炭酸エステルとボロン酸からアレン化合物とプロパルギル化合物を選択的に合成することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子を含む共役系化合物の研究例は膨大であり、既に発光材料などの分野で実用化されている化合物も多い。一方、エキソメチレン構造をもつ交差共役系高分子の合成例は2例しかなく、物理的性質や反応性の多くが未解明のままであった。本研究によってアレン骨格をもつ交差共役高分子の合成法を確立すると共に、合成した交差共役系高分子を様々な系高分子へ変換する前駆体として捉える新領域を開拓した。また、研究の過程で交差共役系の低分子(デンドラレン類)が凝集誘起発光を示すことを発見した。さらに研究を進めれば、材料科学の分野に新しい概念の基づいた素材を提供できる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：Pd(0)-catalyzed polymerization of bifunctional bis(propargyl carbonate) derivatives with aromatic diboronic acids was investigated under various conditions. We succeeded in obtaining exomethylene-type allene-containing cross-conjugated polymers. Furthermore, the allene moieties in the obtained polymers were converted into the corresponding diene moieties.

During the course of our studies on dendralenes, we discovered aggregation-induced emission (AIE) of 2,3-diaryl-1,3-butadienes (diaryl[2]dendralenes). Surprisingly, diaryl[4]dendralenes as well as diaryl[2]dendralenes showed emission properties. Selective synthesis of allenes and propargylic compounds was also achieved by reaction of propargyl carbonates with boronic acids under different conditions.

研究分野：高分子合成化学、有機合成化学

キーワード：交差共役化合物 デンドラレン アレン クロスカップリング重合 凝集誘起発光 プロパルギル Twisted-共役

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

膨大な研究例がある共役系化合物に対して、同じように不飽和炭素から構築されているにもかかわらず分子全体に共役が拡張しない分子群がある。交差共役系化合物である。その中にエキソメチレンを連続してもつ[n]デンドラレンがある(図1左)。これまでにnが10程度までのオリゴマーが合成されている。しかし、その合成には通常多段階を要する。デンドラレン骨格を形式的に高分子主鎖中に組み込んだ交差共役型のπ系高分子の合成例は我々が研究を開始した時点で1例のみであった。最近我々は、図1に示すようにプロパルギルビスカーボネートと芳香族ジボロン酸からPd(0)触媒重合によって交差共役系高分子に分類される2,3-ブタジエニレン([2]デンドラレン)骨格を主鎖にもつ分子量1万以上の高分子の合成に成功した。この合成法によって様々な芳香環を主鎖中の導入した交差共役系高分子の合成が可能となった。さらに、2,3-ブタジエニレン([2]デンドラレン)骨格に対してDiels-Alder反応を適用することによって交差共役系高分子から共役系高分子への変換にも成功した。

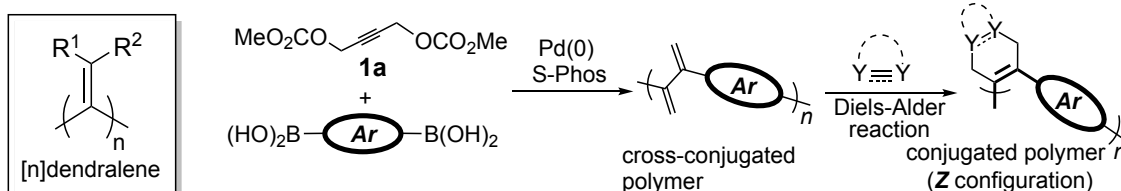


図1 交差共役化合物

2. 研究の目的

(1) 2つのエキソメチレンが連続する[2]デンドラレン(1,3-ジエン)骨格に対する高分子反応が円滑に進行することを我々の研究で明らかにした。ジエンと同様に多様な反応に供することができる化合物にアレンがある。有機合成において重要なビルディングブロックの一つである。このアレン骨格を反応性基として有する高分子の合成は達成されていない。このアレン骨格を含む交差共役系高分子の合成は、[2]デンドラレン含有高分子の合成手法を基本にして達成できると考えられる。ここで、懸念材料が1点ある。それは、ジエン骨格以上にアレン骨格はパラジウム触媒に対して活性である点である。主鎖骨格や重合条件を工夫することによってジエン骨格への副反応を抑制し、目的とする高分子を合成することが主たる目的である。

(2) 上述の目的に加えて、既報でのジアリール[2]デンドラレンの物性評価で取り上げられていない視点がある。それはデンドラレン類の発光挙動である。この点についても検討を加える。

3. 研究の方法

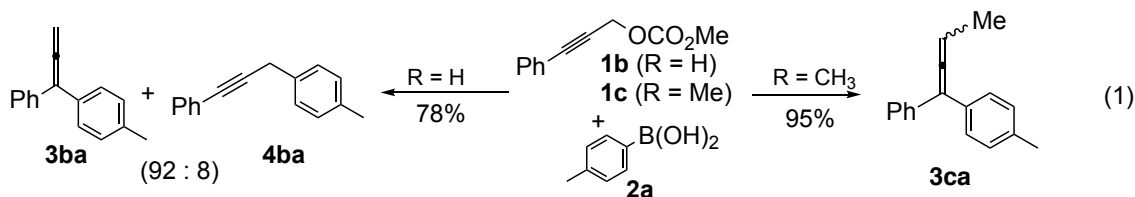
(1) 重合に先立ち、モデル反応を実施する。プロパルギルカーボネートとボロン酸とのパラジウム触媒反応でアレン化合物が生成することは知られているが、置換基効果を含めて詳細な情報が不足していた。そこで、最適な条件の探索と重合に適したプロパルギルカーボネートの検討を行う。モデル反応の結果を踏まえて重合の検討、続いて高分子反応を試みる。

(2) モデル反応の検討中、ある条件下でアレン合成の副生成物であるプロパルギル体の生成比が向上する現象を見出した。そこで、プロパルギル体の選択的生成を検討する。

(3) Pd/Cを触媒に用いるとジアリール[2]デンドラレンが収率良く得られることを既に報告した。本研究の過程で合成したデンドラレンが紫外線によって発光することを発見した。デンドラレン類が発光を示す報告例はない。(1)と並行して、この発光現象について詳細に検討し原因を探る。

4. 研究成果

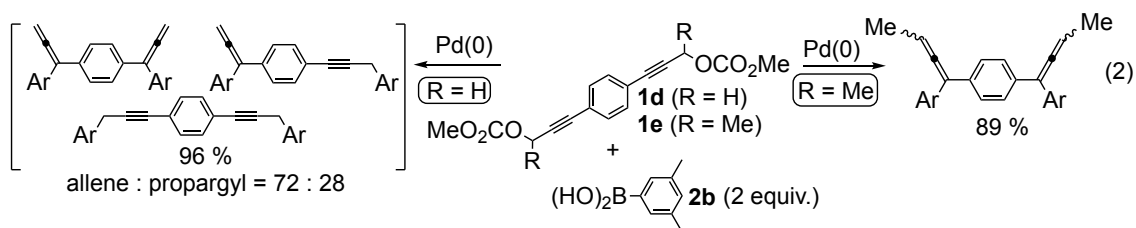
(1) プロパルギルカーボネートとボロン酸とのパラジウム触媒反応でアレン化合物が生成することは知られているが、プロパルギル位に置換基をもたないプロパルギルカーボネートを用いた反応の報告例はない。そこで、フェニルプロパルギルカーボネート**1b**を用いて4-メチルフェニルボロン酸**2a**とのPd(0)触媒クロスカップリング反応を検討したところ、アレン:プロパルギル=92:8、合計単離収率は78%であった(式1左)。反応条件を変えてもプロパルギルの生成を完全に抑えることはできなかった。次に二官能性のビス(プロパルギルカーボネート)**1d**を用い、



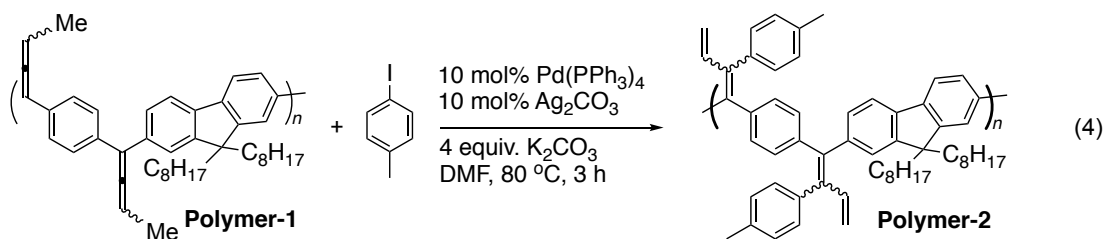
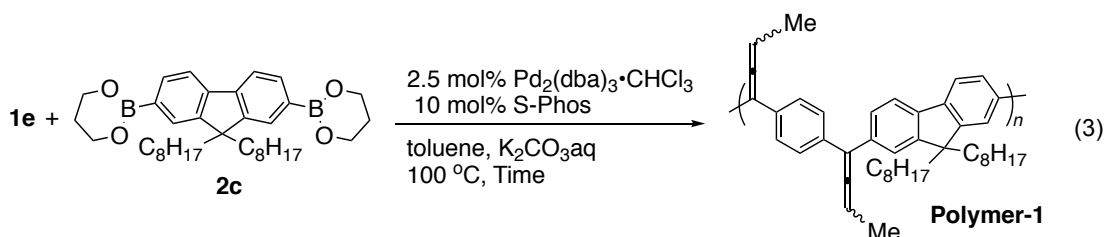
Conditions: 2.0 mol% Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub>, 4.0 mol% S-Phos, 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / toluene, 100 °C, 10 min.

**2b**とのモデル反応を行った。原因は明らかでないが、アレン:プロパルギル=72:28となり、アレンの生成比が大きく低下した(式2左)。この**1d**を用いて、いくつかの芳香族ジボロン酸とのクロスカップリング重合を試みた。1時間の重合でアレン骨格を含む目的の高分子を得ること

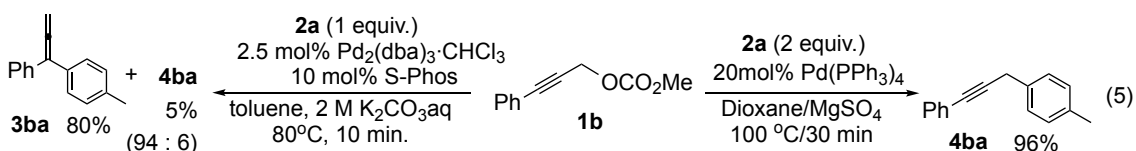
ができたが、モデル反応の結果から予想されたように、アレンとプロパルギルのユニット比は概ね 70 : 30 であった。また、分子量( $M_n$ )は 7000 程度であった。



そこで次に、プロパルギル位にメチル基を導入したフェニルプロパルギルカーボナート **1c** を用いて **2a** とのモデル反応を行った (式 1 右)。メチル基による立体障害によって Pd(0) の酸化的付加をプロパルギル位ではなく、三重結合末端で起こさせることを狙ったのである。期待通りプロパルギル体の生成を完全に抑えることができ、アレン体 **3ca** のみを収率良く得ることに成功した。二官能性の **1d** とボロン酸 **2b** との反応ではプロパルギル体の生成が増加したが、二官能性の **1e** を用いて反応したところ、この場合もアレン体のみを収率良く得ることができた (式 2 右)。そこで、この **1e** を用いてジボロン酸エステル **2c** との重合を検討した (式 3)。パラジウム触媒を用いて式 3 に示す条件で重合を行ったところ、30 分を経過すると系中でゲル化が起きた。モノマーの減少に伴い、生成した高分子鎖中のアレン骨格が相対的に増加しパラジウム触媒と反応した可能性を考え、10 分で重合を止め、**1d** との重合と同様に生成した高分子の単離を試みた。しかしながら、貧溶媒に注ぎ濾取した高分子は、いかなる有機溶媒に不溶となってしまった。反応混合物中に目的の高分子を <sup>1</sup>H NMR で確認できたことから、様々な手段を講じて単離を試みたが成功しなかった。重合条件の検討で重合時間は 10 分が適当であることがわかった。そこで、重溶媒中で重合を行い、高分子の生成を確認したのち分子量( $M_n$ )を測定したところ、8600 であった。続けて高分子反応の検討を行った。重合溶媒を留去し one-pot でヨードトルエンとのカップリング反応によってアレン骨格を 1,3-ジエン骨格への変換を試みた (式 4)。反応条件を種々検討した結果、30% 程度の 1,3-ジエン骨格への変換に成功した。まだ、アレン骨格を 70% 程度含んでいるにもかかわらず、単離可能な高分子を得ることができた。**1d** を用いた重合で得られた単離可能な高分子のアレン含有率は約 70% であった。したがって、エキソメチレン型のアレン含有高分子を安定に単離するには、適切なスペーサーを導入し、主鎖中のアレンを疎にする工夫が必要であると推察される。なお、フルオレン骨格以外のジボロン酸も適用可能である。

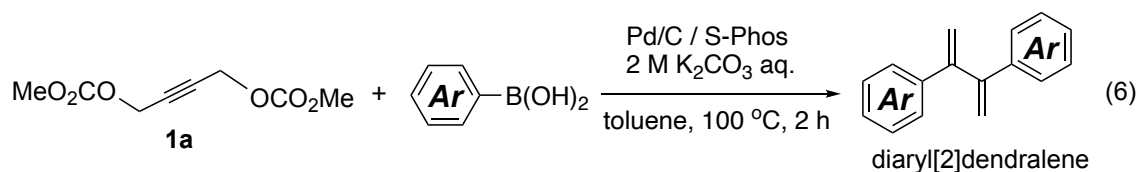


(2) フェニルプロパルギルカーボナート **1b** を用いて 4-メチルフェニルボロン酸 **2a** との Pd(0) 触媒クロスカップリング反応でプロパルギル体の生成を抑える目的で広範囲な条件検討を行った。この条件検討の過程で興味深い結果を得た (式 5)。これまでのアレン合成では、溶媒にトルエン、塩基に炭酸カリウム水溶液を使って反応を行っていた。ところが、ジオキサン中、添加物に無水硫酸マグネシウム、触媒に Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、**2a** を 2 当量用いて反応を行ったところ、プロパルギル生成物 **4ba** のみがほぼ定量的に得られることを見出した (式 5 右)。アレン生成物 **3ba** の収率と生成比は、式 1 と比べ反応温度を 100 °C から 80 °C に下げることで向上した (式 5 左) 反応条件を変えるだけで同じ出発原料からアレン生成物とプロパルギル生成物を選択的に合成することに成功した。



(3) 我々は、Pd/C を触媒に用いるとプロパルギルビスカーボナートと 2 当量の芳香族ボロン酸

からジアリール[2]デンドラレが収率良く得られることを既に報告した。Pd/C を触媒に用いるので生成物の単離も容易である (式6)。



ジアリール[2]デンドラレは交差共役系化合物であり、共役が分子全体に拡張していない。そのため、蛍光を示さないと予想され、実際に有機溶媒中で発光しないことが報告されている。我々は、固体のジフェニル[2]デンドラレに紫外線(365 nm)を照射したところ、青色の発光が観察された (図2左)。既報通り、溶液中での発光は見られなかった。ジフェニル[2]デンドラレは、凝集誘起発光を示す化合物であることが明らかとなった。さらに興味深いことに、ジフェニル[4]デンドラレを合成して光物性を検討したところ、この場合も固体状態で緑色の発光が観測された (図2中央)。ジフェニル[2]デンドラレは、構造上フェニル基間で接近している部位があり、Through-Space 共役が可能である。しかし、ジフェニル[4]デンドラレはフェニル基同士が遠隔にあり、Through-Space 共役は不可能である。発光の原因を探るため、分子軌道計算を実施したところ、エキソメチレンの LUMO の  $\pi$  軌道が  $69.28^\circ$  もねじれながら重なっている Twisted- $\pi$  共役であることが示された。この点を確認する目的で芳香環をもたない[4]デンドラレを合成した。生成物は固体ではなく油状であったが、それにもかかわらず紫色の発光を示した (図2右)。ねじれた LUMO による  $\pi$  軌道間の重なりが発光に寄与しているという推論が支持された。しかしながら、この現象についてはさらに検討する必要がある。

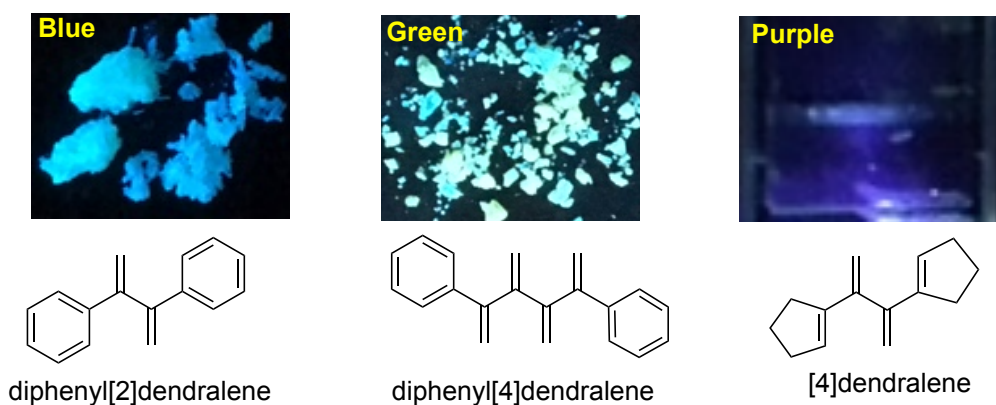


図2 デンドラレンの発光

以上のように、本研究において新たな交差共役系高分子の合成に成功し、続く高分子反応も達成できた。また、アレン化合物とプロパルギル化合物の選択的合成を可能にした。さらに、デンドラレ類が凝集誘起発光を示す化合物群の一つであることを発見した。交差共役系化合物は、研究例が少ないが故に多くの不明な点が残されている。本研究によって新たな研究領域を開拓することができた。今後さらに研究を進める必要がある。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 上垣 薫、林 正太郎、清水 弘樹、山本 進一、小泉 俊雄	4. 巻 2
2. 論文標題 3,4-エチレンジオキシチオフェンとジプロモフルオレンのパラジウム触媒直接的アリール化重縮合による共役系高分子合成: マイクロ波合成装置の重縮合に対する影響	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本電磁波エネルギー応用学会論文誌	6. 最初と最後の頁 10-17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shotaro Hayashi, Shin-ichi Yamamoto, Toshio Koizumi	4. 巻 18
2. 論文標題 Polymer, Oligomeric and Cyclic Byproducts and Easy Separation of the Polymer	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Today Communications	6. 最初と最後の頁 259-265
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtcomm.2018.09.008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Toshio Koizumi, Tsuyoshi Kameda, Hironori, Saito, Ayumu Sato, Shotaro Hayashi	4. 巻 57
2. 論文標題 Facile Synthesis of ortho-Phenylene-Based Conjugated Polymers through Transformation of Cross-Conjugated Poly(2,3-diaryl[2]dendralene)s and their Optical Properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 827-832
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pola.29333	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshihisa Kojima, Shotaro Hayashi, Toshio Koizumi	4. 巻 55
2. 論文標題 Palladium on Carbon (Pd/C)-Catalyzed Direct C-H Arylation Polycondensation of 3,4-Ethylenedioxythiophene with Various Dibromoarenes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 1183-1188
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pola.28475	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shotaro Hayashi, Masakatsu Kasuya, Junsuke Machida, and Toshio Koizumi	4. 巻 58
2. 論文標題 From Propargylic Biscarbonate to Diaryl[n]dendralenes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 2429-2432
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2017.05.016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shotaro Hayashi, Yuki Togawa, Shin-Ichi Yamamoto, Toshio Koizumi, Koji Nishi, Atsushi Asano	4. 巻 55
2. 論文標題 Synthesis of $\pi$ -Conjugated Network Polymers Based on Fluoroarene and Fluorescent Units via Direct Arylation Polycondensation and Their Porosity and Fluorescent Properties	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 3862-3867
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pola.28770	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 小泉 俊雄、林 正太郎	4. 巻 77
2. 論文標題 炭酸プロパルギルエステルと各種求核剤とのPd触媒クロスカップリング重合による含エキソメチレン高分子の合成	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 有機合成化学協会誌	6. 最初と最後の頁 351-364
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計24件（うち招待講演 0件／うち国際学会 4件）

1. 発表者名 上 垣 薫、山本 進一、小泉 俊雄、林 正太郎
2. 発表標題 直接的アリール化重縮合による非対称チエノイソインジゴを含む規則性ランダム P3HT の合成とその性質
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toshio Koizumi, Tsuyoshi Kameda, Shotaro Hayashi
2. 発表標題 Synthesis of Allene-containing Cross-conjugated Polymers and Their Post-functionalization
3. 学会等名 World Polymer Congress Macro 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kaoru Uegaki, Kazuhiro Nakabayashi, Kousei Miyakawa, Shin-ichi Yamamoto, Toshio Koizumi, Shotaro Hayashi
2. 発表標題 Direct Arylation Synthesis of Regioregular P3HT having Asymmetric Thienoisindigo
3. 学会等名 World Polymer Congress Macro 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮原 啓、齊藤裕徳、林 正太郎、山本進一、小泉俊雄
2. 発表標題 パラジウム触媒を用いたプロパルギルカーボナートと芳香族ボロン酸のクロスカップリング反応
3. 学会等名 第8回C S J化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齊藤裕徳、宮原 哲、林 正太郎、小泉俊雄、山本進一
2. 発表標題 パラジウム触媒を用いたビスプロパルギルカーボナートと芳香族ボロン酸類とのクロスカップリング反応
3. 学会等名 第8回C S J化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齊藤 裕徳、宮原 啓、林 正太郎、小泉 俊雄、山本 進一
2. 発表標題 パラジウム触媒クロスカップリング重縮合による含アレンポリマーの合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 粕谷昌克、谷本 亘章、林 正太郎、小泉 俊雄
2. 発表標題 2,3-ジアリール[2]デンドラレンの凝集誘起発光挙動
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 谷本 亘章、林 正太郎、小泉 俊雄
2. 発表標題 交差共役系高分子に対するチオール-エンクリック反応による 共役系高分子への変換
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 谷本亘章、林正太郎、小泉俊雄
2. 発表標題 2,3-ブタジエニレン骨格を含む交差共役型高分子:チオール-エン反応による修飾とピニレン骨格への変換
3. 学会等名 第63回高分子研究発表会
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 谷本 亘章、林 正太郎、小泉 俊雄
2. 発表標題 アリール[n]デンドラレン: sp <sup>2</sup> 炭素から構成される有機分子の凝集誘起発
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小泉 俊雄、谷本 亘章、亀田 烈、林 正太郎
2. 発表標題 エキソメチレン型交差共役高分子: アレン骨格含有高分子の合成と反応
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 額賀 寛、中野準也、木下優介、林正太郎、小泉俊雄
2. 発表標題 Pdナノ粒子触媒膜を用いたプロパルギル誘導体と芳香族ボロン酸とのクロスカップリング反応
3. 学会等名 第7回C S J化学フェスタ2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 林 正太郎、小島督央、山本進一、清水弘樹、小泉俊雄
2. 発表標題 チオフェン誘導体とジプロモカルバゾールの直接的アリール化重縮合: 通常加熱とマイクロ波加熱における高分子合成研究
3. 学会等名 第11回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Toshio Koizumi, Noriyuki Nishioka, Hironori Saito, Shotaro Hayashi
2. 発表標題 From cross-conjugated polymers to conjugated polymers: Diels-Alder reaction of exomethylene-containing polymers with dienophiles
3. 学会等名 6th International Symposium Frontiers in Polymer Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hironori Saito, Satoshi Miyahara, Shotaro Hayashi, Toshio Koizumi, Shin-ichi Yamamoto
2. 発表標題 Synthesis of allene-containing cross-conjugated polymers and their post-polymerization
3. 学会等名 6th International Symposium Frontiers in Polymer Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hironori Saito, Shotaro Hayashi, Toshio Koizumi, and Shin-ichi Yamamoto
2. 発表標題 Post-polymerization of allene-containing cross-conjugated polymers
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本 進一、青山 蛭、林 正太郎、小泉 俊雄
2. 発表標題 凝集誘起発光部位をコアに持つ両親媒性マイクロゲルの合成
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齊藤裕徳、林正太郎、小泉俊雄、山本進一
2. 発表標題 アレンを起点とした高分子反応
3. 学会等名 第65回高分子研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中山雅晴、齊藤裕徳、林正太郎、山本進一、小泉俊雄
2. 発表標題 プロパルギルカーボナートと芳香族ボロン酸の反応を利用したアレンとプロパルギルの選択的合成
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齊藤裕徳、中山雅晴、林正太郎、小泉俊雄、山本進一
2. 発表標題 パラジウム触媒クロスカップリング重縮合による反応性アレン部位を持つ交差共役系高分子の合成
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	林 正太郎  (Hayashi Shotaro)  (00532954)	高知工科大学・環境理工学群・講師    (26402)	