

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17855

研究課題名(和文)ドーマント・アクティブ可逆平衡に基づく高効率直接アリール化重合触媒の開発

研究課題名(英文)Development of highly efficient catalysts for direct arylation polymerization based on a reversible equilibrium between active and dormant species

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、共役系高分子の簡便合成法であるパラジウム触媒直接的アリール化重合(DArP)において深刻な問題となっているホモカップリングや分岐・架橋の抑制法として、混合配位子触媒を開発した。役割の異なる二種類の配位子を組合せ、その配位子交換の可逆性を利用し、不安定な触媒活性種(アクティブ種)をより安定なドーマント種に可逆的に変換することで、副反応の抑制を試みた。その結果、配位子としてP(2-MeOC6H4)₃とTMEDAを組合せることにより、上述の副反応を効果的に抑制することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Palladium catalyzed direct arylation polymerization (DArP) has attracted much attention as a simple and easy method for preparing pi-conjugated polymers. However, DArP suffers from side reactions affording homocoupling and branching/cross-linking defects in polymer chains. In this study, we developed mixed ligand catalysts to prevent these side reactions. Two kinds of supporting ligands, whose roles are different from each other and exchange reaction are reversible, were employed to reversibly convert active but unstable catalytic intermediates into unreactive but stable dormant species. As a result, we found that the combined use of P(2-MeOC6H4)₃ and TMEDA as ligands effectively prevents the side reactions affording structural defects.

研究分野：有機金属化学

キーワード：直接的アリール化 パラジウム触媒 C-H結合切断 ホモカップリング

1. 研究開始当初の背景

共役系高分子、特に、ドナー・アクセプター型交互共重合体 (DA ポリマー) は、有機薄膜太陽電池 (OPV) や有機電界効果トランジスタ (OFET) などの次世代有機電子デバイスの構成材料として優れた性能を示す。現在、DA ポリマーは主に、右田-Stille 反応を利用した重縮合により合成されている。しかし、反応に用いる有機スズモノマーの合成や精製に労力を要し、また、有害なスズ化合物が副生するなどの問題がある。

一方、最近、有機金属反応剤を必要としないパラジウム触媒直接的アリール化反応を利用した共役系高分子の簡便合成法 (直接的アリール化重合: DArP) が開発された。2010年、申請者のグループが最初の成功例を示し、それを契機として世界中で DArP の開発研究が行われている。申請者のグループは、パラジウム触媒前駆体に P(2-MeOC₆H₄)₃ (L1) や P(2-Me₂NC₆H₄)₃ (L2) を組合せることにより、ポリマー良溶媒であるトルエンや THF 中において高い反応性を示す DArP 触媒が調製できることを見出した。

しかし、DArP には、物性の低下を招く構造欠陥を生じる 2 種類の副反応が知られている。その一つは、右田-Stille カップリング重合においても問題となっているホモカップリングである。もう一方は、DArP 特有の副反応である分岐や架橋である。すなわち、反応基質に複数の C-H 結合が存在する場合、標的としない C-H 結合の切断を経て分岐や架橋が進行し、最終的には不溶化物が生じる。これらの副反応は、材料として用いるにあたって致命的な問題であるにも関わらず、その抑制法は確立されていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、DA ポリマーの簡便合成法として注目される DArP において深刻な問題となっているホモカップリングと不溶化の抑制を目指した。不安定な触媒活性種 (アクティブ種) をより安定なドーマント種に可逆的に変換し、アクティブ種の濃度を低下させて副反応 (ホモカップリング、分岐・架橋) を抑制することを試みた。具体的には、役割の異なる二種類の配位子を組合せ、その配位子交換の可逆性を利用し、ドーマント・アクティブ可逆平衡を誘起するという可能性について検証した。その結果、配位子 L1 に安価なジアミンである TMEDA を共配位子として組み合わせた混合配位子触媒の開発に成功し、ホモカップリングと不溶化の問題を劇的に改善できることを見出した。

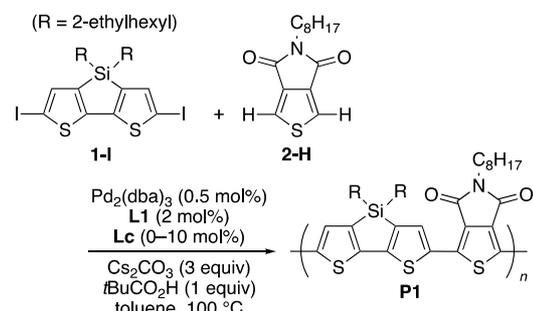
3. 研究の方法

重合において得られたポリマーについては、高温 GPC を用いて分子量を算出し、NMR を用いて構造を解析した。また、触媒反応中間体錯体の構造と反応性については、NMR などの分光学的手法により調べた。

4. 研究成果

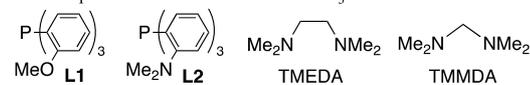
(1) 副反応の経路: Table 1 に、ジヨードジチエノシロール (1-I; DTS-I₂) とチエノピロールジオン (2-H; TPD-H₂) との重合結果を示す。まず、等モル量の 1-I と 2-H とを、Pd₂(dba)₃ (0.5 mol%), 配位子 L1 (2 mol%), Cs₂CO₃ (3 eq) およびピバル酸 (1 eq) の存在下、トルエン中 100 °C で 24 時間反応させたところ、生成物の 74% が不溶化し、可溶性ポリマー P1^[1] が低収率で得られた (entry 1)。そこで、不溶化する前の重合初期における生成物を単離し (entry 2)、これと P1^[1] の構造を ¹H NMR (C₂D₂Cl₄, 130 °C) により詳しく解析した。その結果、重合初期には、DTS-I 基から DTS-H 基への還元反応を駆動力として、TPD-H 基同士の酸化的カップリング (ホモカップリング: TPD-TPD 結合の形成) が進行することがわかった (Scheme 1a)。一方、重合後期には、これに加えて、DTS-I 基と DTS-H 基のカップリング (DTS-DTS 結合の形成) が進行し、また DTS-DTS ユニットの成長点とする分岐構造の形成が認められた (Scheme 1b, c)。ホモカップリングの割合を算出すると、P1^[1] には、TPD-TPD 結合と DTS-DTS 結合がそれぞれ 3.7% と 1.2% 含まれていることがわかった。

Table 1. DArP of 1-I and 2-H

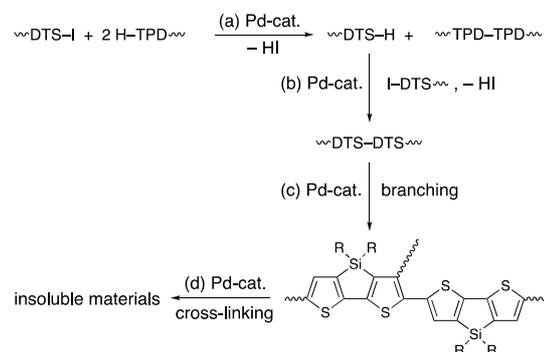


entry	Lc (mol%)	time	yield (%)	M _n	M _w /M _n	homo (%) TPD ₂ /DTS ₂
1	—	24 h	18 ^a	14,900	2.2	3.7/1.2
2	—	20 min	68	3,000	1.7	2.6/0.0
3	L2 (2)	48 h	84	15,000	2.6	1.9/0.0
4	TMEDA (10)	12 h	88	20,000	2.3	1.0/0.0
5	TMMDA (10)	3 h	90	21,300	3.7	1.8/0.0

^a 74% of product was insoluble in hot CHCl₃.



Scheme 1. Plausible processes for homocoupling, branching, and cross-linking defect formation.



$P1^{[1]}$ のスペクトルに観測された分岐構造から架橋が発生し、最終的に不溶化物の生成へと副反応が連続的に進行するものと推定された (Scheme 1d)。

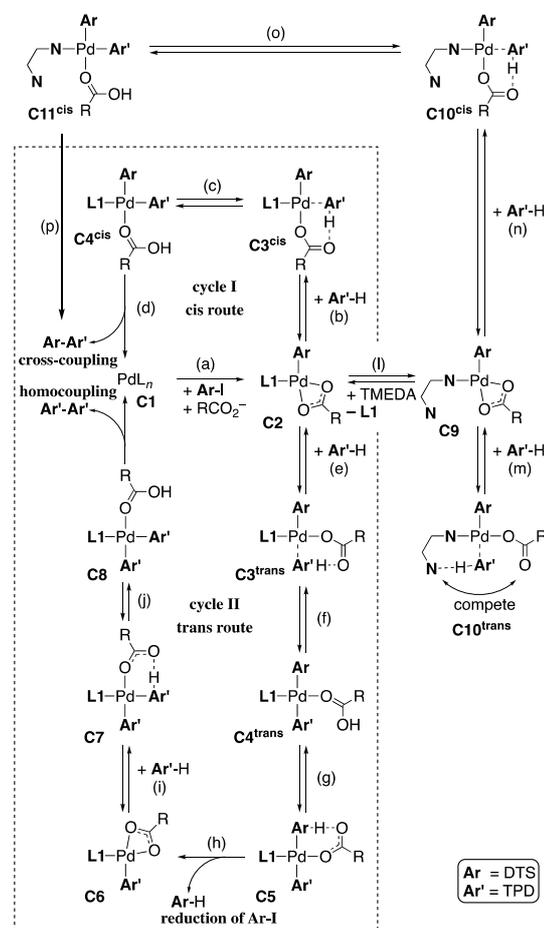
(2) 共配位子の効果: 申請者のグループは、2-プロモ-3-ヘキシルチオフェンからポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) を与えるパラジウム触媒 DArP において L2 を用いると P3HT の頭尾規則性がほぼ完全になる、すなわちホモカップリングがほぼ完全に抑制されることを見出している。そこで、L1 に L2 (それぞれ 2 mol%) を組合せて反応を行った。その結果、反応はかなり遅くなるものの、不溶化物の副生を伴わずに高分子量の $P1^{[3]}$ が得られた (entry 3)。また、L2 の代わりに TMEDA を用いると短時間で、より高分子量のポリマー $P1^{[4]}$ が得られた (entry 4)。同様の効果は、TMMDA についても認められた (entry 5)。なお、その他のジアミンに TMEDA や TMMDA を超える不溶化の抑制効果は認められず、また、 Et_3N などのモノアミンは共配位子として機能しなかった。

$P1^{[3]}$ と $P1^{[4]}$ の 1H NMR スペクトルには、DTS-DTS 結合や分岐構造に由来するシグナルは観測されなかった。また、 $P1^{[1]}$ のスペクトルと比較して、DTS-H 基および TPD-TPD 結合に由来するシグナルの強度は大幅に低下し、L2 や TMEDA などの共配位子 (Lc) により Scheme 1a の副反応が効果的に抑制されることがわかった。つまり、Lc は DTS-I 基の還元を効果的に抑制し、その結果、ホモカップリング欠陥の少ない高分子量ポリマーが生成することが強く示唆された。なお、Lc のみでは重合は起こらず、重合の進行に L1 は必須であった。すなわち、本混合配位子触媒では、配位子 L1 が重合を促進し、Lc が副反応を抑制することで、高度に構造制御されたポリマーが生成したと結論された。

(3) 推定触媒反応機構: 以上の知見をもとに、DTS-TPD クロスカップリングサイクル I (シス経路) と、DTS-I の還元を伴う TPD-TPD ホモカップリングサイクル II (トランス経路) を含む触媒反応機構を提案した (Scheme 2)。直接的アリール化反応では、ハロゲン化アリールの酸化的付加と、続くアニオン交換により生成するアリール(カルボキシラト)パラジウム錯体 (C2) が反応活性種であるとされている。また、C2 と $Ar^{\prime}-H$ との反応では、カルボキシラト配位子を分子内塩基として $Ar^{\prime}-H$ から脱プロトン化が起こり、Pd- Ar^{\prime} 結合が形成されることが DFT 計算の結果に基づいて提唱されている (CMD 機構)。この際、幾何構造の異なる二種類の間体 $C3^{cis}$ および $C3^{trans}$ を経由して C-H 結合切断が起こる可能性がある (過程 b \rightarrow c, 過程 e \rightarrow f)。中間体 $C3^{cis}$ では Ar 基のシス位で、中間体 $C3^{trans}$ では Ar 基のトランス位でそれぞれ C-H 結合切断が起こる。 $C3^{cis}$ から生成するジアリール

錯体 $C4^{cis}$ はシス構造を有するため、クロスカップリング生成物 ($Ar-Ar^{\prime}$) の還元的脱離が可能である (過程 d)。これに対し、 $C3^{trans}$ から生じるジアリール錯体 $C4^{trans}$ はトランス構造を有するため、還元的脱離に対して不活性である。したがって、逆反応により C2 が生じるか (過程 f \rightarrow e)、あるいは中間体 C5 を経由して $Ar-H$ を脱離する可能性が生じる (過程 g \rightarrow h)。後者の過程は、 $Ar-I$ から $Ar-H$ への還元と相当する。さらに、これにより生成する Ar^{\prime} 基を有する錯体 C6 と $Ar^{\prime}-H$ との反応によりホモカップリング生成物 ($Ar^{\prime}-Ar^{\prime}$) が生じる (過程 i \rightarrow j \rightarrow k)。すなわち、サイクル II により、TDS-I の還元と TPD-H の酸化的カップリングが同時に起こる現象が説明される。

Scheme 2. Plausible catalytic processes for DTS-TPD cross-coupling (cycle I) and for DTS-I reduction leading to TPD-TPD homocoupling (cycle II).



ジアミンによる副反応抑制効果、すなわちサイクル II の阻害効果は、以下のように説明される。オルト位に MeO 基を有する L1 は高い配位子であり、C2 に見られる単座配位の状態においてジアミンと容易に配位子交換を起こして C9 が生じるものと推測される。C9 は、C2 の場合と同様、Ar 基のシス位とトランス位で $Ar^{\prime}-H$ と反応する可能性がある。CMD 機構ではカルボキシラト配位子が分子内

塩基として Ar'-H からプロトンを引き抜く必要があるが、C10^{trans} に示すように、トランス位の反応ではカルボキシラト配位子よりも塩基性の高いアミノ基が競合するため、C-H 結合切断が阻害される (過程 m)。一方、シス位の反応ではアミノ基が反応点から遠いため、C-H 結合切断は阻害されず、過程 n → o → p を経てクロスカップリング生成物 (Ar'-Ar') が生成するものと推定される。なお、中間体 C9 はジアミンがキレート配位した [PdAr(O₂CR)(TMEDA)] との平衡にあり、後者が C-H 結合切断に反応不活性であるため、重合速度はジアミンの添加により低下する。

(4) 混合配位子触媒の基質適応範囲: 混合配位子触媒の開発により、これまで DArP への適用の難しかったモノマーの重合が可能となった。例えば、3,6-ビス(5-プロモ-2-チエニル)ジケトピロロピロールを用いた右田-Stille カップリング重合により得られる DA ポリマーは、OPV や OFET の構成材料として優れた特性を示すものの、その DArP 合成においては、不溶化物の副生が問題となっていた。一方、L1 と TMEDA とを組み合わせた混合配位子触媒は、3,6-ビス(5-プロモ-2-チエニル)ジケトピロロピロールと C-H モノマーとの DArP に対しても高い有効性を示し、不溶化物の副生を伴うことなく、ジケトピロロピロール含有 DA ポリマーを高精度に合成することができた (Figure 1)。

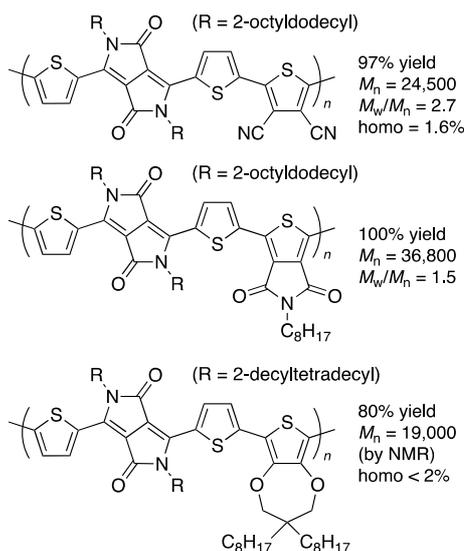


Figure 1. DPP based DA polymers prepared by DArP using a mixed ligand catalyst.

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 5 件)

- (1) 脇岡正幸, 高橋里奈, 市原暢子, 小澤文幸, Mixed-Ligand Approach to Palladium-

Catalyzed Direct Arylation Polymerization: Highly Selective Synthesis of π -Conjugated Polymers with Diketopyrrolopyrrole Units, *Macromolecules*, **50**, 927-934 (2017). (査読有)

DOI: 10.1021/acs.macromol.6b02679

- (2) プーリオ ジャンレミー, 脇岡正幸, 小澤文幸, 李玉寧, レクラック マリオ, Structural Analysis of Poly(3-hexylthiophene) Prepared via Direct Heteroarylation Polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, **217**, 1493-1500 (2016). (査読有)

DOI: 10.1002/macp.201600050

- (3) 飯塚英祐, 脇岡正幸, 小澤文幸, Mixed-Ligand Approach to Palladium-Catalyzed Direct Arylation Polymerization: Effective Prevention of Structural Defects Using Diamines, *Macromolecules*, **49**, 3310-3317 (2016). (査読有)

DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00441

- (4) 脇岡正幸, 石木聡, 小澤文幸, Synthesis of Donor-Acceptor Polymers Containing Thiazolo[5,4-d]thiazole Units via Palladium-Catalyzed Direct Arylation Polymerization, *Macromolecules*, **48**, 8382-8388 (2015). (査読有)

DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01822

- (5) 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

[学会発表] (計 18 件)

- (1) 脇岡正幸, 石木聡, 小澤文幸, パラジウム触媒直接的アリール化重合によるチアゾロチアゾール含有 DA ポリマーの合成, 2015 年 9 月 9 日, 第 62 回有機金属化学討論会, 関西大学千里山キャンパス, 大阪.
- (2) 飯塚英祐, 高橋里奈, 脇岡正幸, 小澤文幸, 混合配位子触媒系による直接的アリール化重合 - D-A 型 共役系高分子の選択的合成, 第 116 回触媒討論会, 2015 年 9 月 18 日, 三重大学, 三重.
- (3) 脇岡正幸, 中村友紀, モンゴメリー ミシエル, 小澤文幸, Remarkable ligand effect of P(2-MeOC₆H₄)₃ on palladium-catalyzed direct arylation, Pacificchem2015, 2015 年 12 月 17 日, ホノルル, アメリカ.
- (4) 高橋里奈, 飯塚英祐, 脇岡正幸, 小澤文幸, Mixed ligand approach to palladium-catalyzed direct arylation polymerization (DArP): Synthesis of DA polymers with diketopyrrolopyrrole units, Pacificchem2015, 2015 年 12 月 18 日, ホノルル, アメリカ.
- (5) 飯塚英祐, 高橋里奈, 脇岡正幸, 小澤文幸,

- Mixed ligand approach to palladium-catalyzed direct arylation polymerization (DARp): Synthesis of DA polymers with dithienosilole units, Pacificchem2015, 2015年12月18日, ホノルル, アメリカ.
- (6) 飯塚英祐, 脇岡正幸, 小澤文幸, 混合配位子触媒系による高選択的直接的アリール化重合: ホモカップリング機構の解明と制御, 日本化学会第96春季年会, 2016年3月25日, 同志社大学京田辺キャンパス, 京都.
- (7) 脇岡正幸, 石木聡, 小澤文幸, 直接的アリール化重合によるチアゾロチアゾール含有 DA ポリマーの合成, 日本化学会第96春季年会, 2016年3月26日, 同志社大学京田辺キャンパス, 京都.
- (8) 高橋里奈, 脇岡正幸, 小澤文幸, 混合配位子触媒系による直接的アリール化重合: ジケトピロロピロール含有 DA ポリマーの合成, 日本化学会第96春季年会, 2016年3月26日, 同志社大学京田辺キャンパス, 京都.
- (9) 小澤文幸, 脇岡正幸, Palladium-Catalyzed Direct Arylation Polymerization (DARp) To Give π -Conjugated Polymers: Scope and Mechanism, The 70th FUJIHARA Seminar, 2016年4月19日, ザ・ルイガンズ, 福岡.
- (10) 脇岡正幸, 飯塚英祐, 高橋里奈, 小澤文幸, 混合配位子系触媒による高選択的直接的アリール化重合, 第65回高分子学会年次大会, 2016年5月25日, 神戸国際会議場, 神戸.
- (11) 高橋里奈, 飯塚英祐, 脇岡正幸, 小澤文幸, 混合配位子系触媒による高選択的直接的アリール化重合, 2016年6月3日, 第5回 JACI/GSC シンポジウム, ANA クラウンプラザホテル神戸, 神戸.
- (12) 脇岡正幸, 飯塚英祐, 高橋里奈, 小澤文幸, Mixed-Ligand Approach to Palladium-Catalyzed Direct Arylation Polymerization: Effective Prevention of Structural Defects, 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC20), 2016年7月14日, 京都テルサ, 京都.
- (13) 脇岡正幸, パラジウム触媒直接的アリール化重合: 共役系高分子の簡便合成法, 第86回高分子若手研究会[関西], 2016年8月6日, あうる京北, 京都.(招待講演)
- (14) 高橋里奈, 脇岡正幸, 小澤文幸, 混合配位子系触媒による高選択的直接的アリール化重合: ジケトピロロピロール含有ポリマーの合成, 第63回有機金属化学討論会, 2016年9月16日, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 東京.
- (15) 脇岡正幸, 飯塚英祐, 高橋里奈, 小澤文幸, Mixed-Ligand Approach to Palladium-Catalyzed Direct Arylation Polymerization, The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016), 2016年12月15日, 福岡国際会議場, 福岡.
- (16) 山下菜摘, 脇岡正幸, 小澤文幸, 混合配位子触媒による高選択的直接的アリール化重合: 1,2-ジチエニルエテン含有 DA ポリマーの合成, 日本化学会第97春季年会, 2017年3月17日, 慶應義塾大学日吉キャンパス, 神奈川.
- (17) 鈴木直弥, 脇岡正幸, 小澤文幸, 山口茂弘, ES IPT 蛍光団を主鎖骨格にもつ近赤外発光 共役高分子の合成, 日本化学会第97春季年会, 2017年3月18日, 慶應義塾大学日吉キャンパス, 神奈川.
- (18) 森田葉月, 脇岡正幸, 小澤文幸, 混合配位子触媒による高選択的直接的アリール化重合: 2,2'-ピチオフエン含有 DA ポリマーの合成, 日本化学会第97春季年会, 2017年3月18日, 慶應義塾大学日吉キャンパス, 神奈川.

〔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