

平成 22 年 6 月 1 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20750173

研究課題名（和文）ジナフトフラン骨格を有する高分子発光材料の開発

研究課題名（英文）Synthesis of Light Emitting Polymers Bearing Dinaphthofuran Backbones

研究代表者

前山 勝也（MAEYAMA KATSUYA）

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：20311657

研究成果の概要（和文）：3,3'-位および 6,6'-位に重合反応性基であるプロモ基を有するジナフトフランの合成経路を確立した。6,6'-ジプロモジナフトフランの Friedel-Crafts アシル化反応により 3,3'-位に電子求引基である長鎖アシル基を導入した。これらジナフトフランモノマーのニッケル錯体媒介芳香族ホモカップリング重合、ジアセチレンとの Sonogashira カップリング重合をそれぞれ試みたが、溶解性が低く、また一部フラン環の分解が進行したため所望の高分子を得ることができなかった。アリールホウ酸との鈴木カップリング反応は進行することが確認できたので、今後、条件最適化を行った後、重合への展開を試みる。

研究成果の概要（英文）：3,3'-Dibromodinaphthofuran and 6,6'-dibromodinaphthofuran were prepared from binaphthol through acid-catalyzed cyclization and regioselective dibromination. Although nickel halide/zinc-mediated aromatic homocoupling polymerization of the dibromodinaphthofurans was attempted, no poly(dinaphthofuran) was obtained. Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/CuI-catalyzed Sonogashira coupling polymerization of the dibromodinaphthofurans with aromatic diynes also yielded no desired polymers.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 / 高分子・繊維材料

キーワード：高分子材料合成 / 発光材料

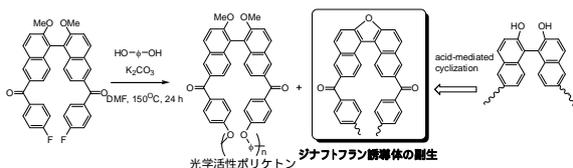
## 1. 研究開始当初の背景

縮環構造を有するポリ（ヘテロシクロペンタジエン）の中には、ポリカルバゾールやポリフルオレンなどのように導電性や発光特

性を有する高分子として注目されているものが数多く存在する。その一方で、その酸素類縁体であるフラン環を含む縮環構造を有する分子の合成、高分子化およびその物性評

価に関する研究はほとんど行われていない。フラン化合物は、環エーテル結合の結合解離エネルギーがピロールやチオフェンに比べ小さく、熱や酸に不安定であるためと考えられる。しかし、ナフトレン部位をフラン環に縮環させジナフトフラン誘導体とし、共役系の拡張が図られれば、その熱的、化学的安定性は増し、機能材料への展開が十分期待できる。ジナフトフラン自体は合成法が既知であるものの、その高分子材料を含む機能材料への展開が試みられておらず、わずかに Zhang らが不斉配位子の原料に用いられているに過ぎない(*J. Org. Chem.*, 2006)。

一方、申請者はこれまで光学活性な 1,1'-ピナフトル化合物を原料とする光学活性芳香族ポリエーテルケトンの合成研究を展開してきた(*Polym. J.*, 2005 他)。その中で、6,6'-ビス(4-フルオロベンゾイル)-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ピナフトル及び芳香族ジオールをモノマーとする求核芳香族置換重合反応を高温条件下長時間行うと、蛍光特性を示す化合物が徐々に生成すること、その構造解析から、ピナフトールの環化反応によりジナフトフラン骨格が構築されていることを見出した。



無置換のジナフトフラン分子は、UV-Vis スペクトル測定により 340, 356 nm に吸収波長が観測された。また、蛍光スペクトル測定(励起光: 340 nm)において、342, 359 nm に極大波長が観測され、スペクトル測定の点からも蛍光特性を示すことが明らかとなった。

## 2. 研究の目的

高分子材料の構造単位としてこれまで注目されることのなかったジナフトフラン骨格を共役系高分子の主鎖に導入することにより、新たな高分子発光材料の創製を目指した。具体的には、ジナフトフラン構造とアルキニリデン(三重結合)およびアリーレン(芳香環)単位を炭素-炭素結合形成反応に

より繋ぎ分子鎖伸長させることとした。共役ユニットの分子構造、側鎖置換基の種類を種々変えることで、さまざまな波長領域をカバーできる高分子発光材料の創製が期待された。

## 3. 研究の方法

研究は大きく三段階からなる。

(1)ジナフトフランに重合反応性基としてプロモ基を位置選択的に導入する方法の探索を行った(成果 4.1)。

(2)ジナフトフラン化合物の基礎的物性(溶解性および蛍光特性)を把握する目的で、電子求引基である長鎖アシル基、および電子供与基である長鎖アルキル基の導入を試みることとした(成果 4.2)。

(3)(1),(2)での知見を基に、ジプロモジナフトフラン化合物をモノマーに用いる遷移金属錯体媒介カップリング重合により高分子化を試みた(成果 4.3~5)。

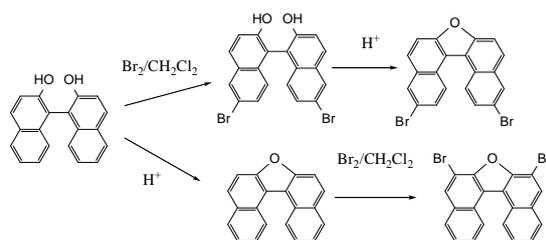
以下、その結果について述べる。

## 4. 研究成果

### (1) ジナフトフラン分子のジプロモ化

ジナフトフラン分子を高分子主鎖に組み込むためのジプロモ化について検討を行った。

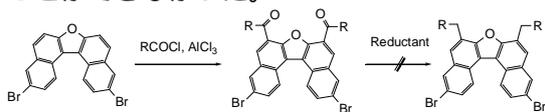
その結果、ピナフトールの固体酸による環化反応によりジナフトフランとした後、臭素を用いるプロモ化を行ったときに、ジナフトフランの3,3'-位にプロモ基を位置選択的に導入できること、および、環化反応とジプロモ化の順番を入れ替えることにより、ジナフトフランの6,6'-位にプロモ基を位置選択的に導入できることをそれぞれ見出した。



### (2) ジプロモジナフトフラン骨格へのアルキル基の導入

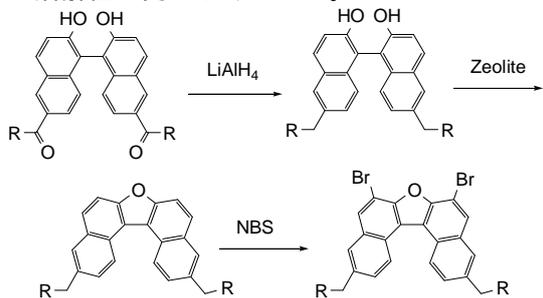
モノマーおよび生成ポリマーの溶解性の向上を目指し、(1)で合成した二種類のジプロモジナフトフランの位置選択的アシル化およびアシルカルボニル基の還元によるアルキル基の導入を試みた。

塩化アルミニウム存在下、6,6'-ジプロモジナフトフランと長鎖カルボン酸クロリドを反応させることにより、3,3'-位で位置選択的にアシル基を導入できることが分かった。引き続き、種々の還元条件でアシルカルボニル基の還元を試みたが、いずれも脱プロモ化反応との競争反応となり、3,3'-位にアルキル基を有する6,6'-ジプロモジナフトフランは得ることができなかった。



その一方、ピナフトールの6,6'-位に予め導入したアシル基を水素化アルミニウムリチウムで還元しアルキル基とした後に環化、プロモ化を順次行うことで6,6'-位にアルキル基を有する3,3'-ジプロモジナフトフランが合成できた。

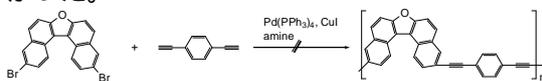
長鎖アシル基および長鎖アルキル基を有するジプロモジナフトフランは、予想した通り、置換基を持たないジナフトフラン分子に比べ溶解性の向上がみられた。



### (3) Sonogashiraカップリング重合によるポリ(アルキニリデンアリーレン)の合成

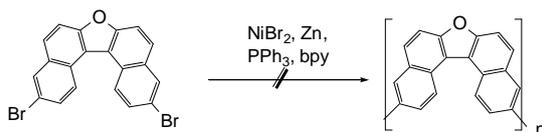
(1)で得られたジプロモジナフトフランの芳香族ジアセチレン化合物、すなわち、1,3-エチニルベンゼンおよび1,4-ジエチニルベンゼンとのSonogashiraカップリング重合を試みた。

しかし、生成オリゴマーの析出が起きるとともに、反応系内に添加したアミンによるフラン環の開環反応が一部進行したため、目的とする高重合度の高分子発光材料を得ることができなかった。塩基によるフラン環の開環反応を抑制し所望の高分子を得るには、より弱い塩基性条件下行えるカップリング反応による分子鎖伸長を行う必要があることが分かった。



### (4) ニッケル錯体媒介カップリング重合によるポリアリーレンの合成

(1)により合成した3,3'-ジプロモジナフトフランおよび6,6'-ジプロモジナフトフランのニッケル錯体媒介カップリング重合によるポリアリーレンの合成を試みた。反応条件を種々変え検討を行ったものの、重合初期段階においてオリゴマーの析出がみられ、十分な重合度を有するポリアリーレンを得ることができなかった。平面構造に近いジナフトフランモノマーの反応溶媒への不溶性が大きな要因と考えられる。

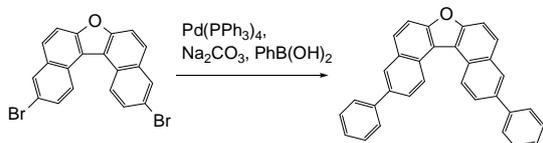


そこで、溶解性の改善を目的とし、長鎖アシル基であるヘキサノイル基を3,3'-位に有するジプロモジナフトフランモノマーを用いて重合を試みた。しかし、二量体程度のオリゴマーが得られるのみで、対応する高分子量ポリアリーレンを得ることができなかった。アシル基を導入することにより溶解性は確保されたものの、その電子求引効果により重合活性が低下したものと考えられる。

### (5) 鈴木カップリング反応によるジアリール化(重合のモデル反応)

そこで、重合方法を鈴木カップリング重合に切り替えることとし、そのモデル実験としてフェニル化反応を試みた。すなわち、

Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>触媒存在下、3,3'-ジプロモジナフトフランおよび6,6'-ジプロモジナフトフランと2倍モル量のフェニルホウ酸との鈴木カップリング反応を試みた。その結果、溶媒に*N*-ジメチルホルムアミド(DMF)を用いることにより、目的とするフェニル二置換体を中程度の収率で得られることが分かった。



得られたフェニル二置換体のUV-vis測定により吸収波長のレッドシフトが見られた。しかし、現段階では重合反応に展開できるほどの収率で得られているわけでない。鈴木カップリング反応における反応条件の改善、特に、塩基の種類、量に関する検討を今後徹底的に行いフェニル二置換体の収率を改善した後、ポリアリーレン合成へ展開する予定である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Katsuya Maeyama, Kenji Yamashita, Shugo Maeda, Noriyuki Yonezawa, Shunichi Aikawa, Yasuhiko Yoshida, "Synthesis of Optically Active Aromatic Ether Ketone Macrocycles Containing 2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl-6,6'-diyl Moieties", *Synthetic Communications*, **39**, 4158-4170 (2009). 査読あり

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：ジナフトフラン単位を有する 共役電子系ポリアリーレンエチニレン等

発明者：前山勝也

権利者：前山勝也

種類：特願

番号：2008-060325

出願年月日：2008.3.10

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ

<http://polyweb.yz.yamagata-u.ac.jp/mae>

yama/

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

前山 勝也 (MAEYAMA KATSUYA)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：20311657

### (2) 研究分担者 なし

### (3) 連携研究者 なし