

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14669

研究課題名(和文) 水素移動型付加共重合法による 共役系高分子の合成

研究課題名(英文) Developments of Hydrogen-transfer Type Addition Copolymerization giving pi-Conjugated Polymers

研究代表者

清田 小織 (Kiyota, Sayori)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・技術職員

研究者番号：20376883

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)：DAポリマーとは電子豊富な芳香族(Doner)と電子不足な芳香族(Acceptor)が交互に結合された高分子であり、導電性高分子や太陽電池材料として期待されている。現在のDAポリマーの合成法はハロゲン化合物を用いた重縮合であるため、ハロゲンの混入が問題となっていた。そこで、本研究の目的は付加重合によるDAポリマーの合成をはじめて実現することとした。申請者らは含酸素ビスクロジエン配位子をもつルテニウム錯体が良好な触媒であることを明らかとし、この錯体を用いて付加重合を行ったところ、交互共重合した共役ポリマーが生成した。蛍光スペクトル測定の結果、DAポリマーの性質と考えられる顕著な消光が観察された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在知られているすべてのDAポリマーの合成法は、芳香族ハロゲン化合物をモノマーとする重縮合であり、副生成物として大量のハロゲン塩が発生し、その完全除去は困難であること、さらにポリマー主鎖にも末端のハロゲンから分解が進行することが知られていた。このため、これらの重合体を導電性高分子として用いる際には、ハロゲンを用いない新手法が望まれていた。そこで、ジアルキニルアレーンとビス(ブタジエニル)アレーンとの交互付加重合を実現し、共役ヘキサトリエニル基によりドナーとアクセプターが架橋されたDAポリマー構築法を確立した。

研究成果の概要(英文)：DA polymers are polymers in which electron-rich aromatics (donors) and electron-deficient aromatics (acceptors) are alternately bonded, and are expected to be used as conductive polymers and solar cell materials. The current synthesis method for DA polymers is polycondensation using organohalides, so the contamination of halogens has been a problem. Therefore, the aim of this study is the synthesis of DA polymers by addition polymerization. This applicant found out that a ruthenium complex with an oxygen-containing bicyclic diene ligand became a good catalyst for alternating addition polymerization between dialkynylarenes with bis(butadienyl) arenes to give conjugated DA polymers. The fluorescence spectra of the DA polymers showed significant quenching, which were thought to be a property of DA polymers.

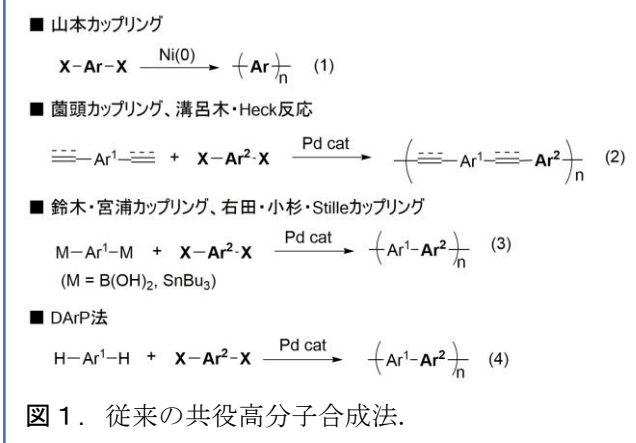
研究分野：有機金属化学

キーワード：D(ドナー) A(アクセプター)型高分子 共役高分子 ルテニウム錯体 付加重合 交互共重合 ハロゲンフリー

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

山本らによる芳香族ハロゲン化物の重合法の開発により、従来困難であった芳香族  $\pi$  共役系高分子の合成と導電性材料、発光材料や太陽電池用材料などへの応用が開拓された(図1(1))。特に電子豊富な芳香族(Donor)と電子不足な芳香族(Acceptor)を交互に結合した DA ポリマーは、自発的な電子移動が分子全体に広がり、ドーピングにより p 型と n 型のいずれの半導体特性も発現することから注目されている。最もよく研究されているチオフェンとキノキサリンの交互共重合体の合成には、パラジウム錯体触媒を用いたクロスカップリング反応や(図1(2)、(3))、最近ではパラジウムを用いた直接アリール化重合法(DArP)が用いられている(図1(4))。しかし、現在知られているすべての DA ポリマーの合成法は、芳香族ハロゲン化物をモノマーとする重縮合であり、副生成物として大量のハロゲン塩が発生し、その完全除去は困難である。また、主鎖の末端にハロゲン官能基が残ることにより、ここを起点とした分解が進行することも知られている。このため、ハロゲンを用いない DA ポリマーの新たな合成法が求められていた。



### 2. 研究の目的

本研究では、従来なし得なかった完全にハロゲンフリーな条件において構造が精密制御された DA ポリマーを交互付加重合により合成することを目的とした。

この研究の学術的独自性としては、形式的には共役ジエンの末端炭素—水素結合が内部アルキンに **syn** 付加する独自反応をもとに新規な水素移動型付加重合法を確立する点が挙げられる。このため重合反応自体が独自の方法である。

この研究の創造性としては、従来、すべての DA ポリマーの合成に用いられていた重縮合を付加重合に置き換えた点にあり、これにより従来合成し得なかった次のような特徴のある新規な DA ポリマーを創造することが可能になる。

(1) 従来の重縮合によらない付加重合であること。ハロゲン化合物を一切使用しないためハロゲン化物の混入がない。また、付加重合であるため置換基の脱離を伴うことなく重合が進行する

(2) 末端ジエンの炭素—水素結合が内部アルキンに位置選択的に **syn** 付加する反応であるため、必ず交互共重合となる

(3)  $\pi$  共役系を損なわない新規な付加重合であり、 $\pi$  共役鎖と芳香環をポリマー主鎖に持つ前例のない構造を有する芳香族— $\pi$  共役ポリマーが得られる

(4) 炭素—水素結合の内部アルキンへの付加は **syn** 選択的であるため、立体選択的に  $\pi$  共役鎖が生成する

(5)  $\pi$  共役鎖を持つことにより平面性が確保され、電荷移動度の向上が期待できる

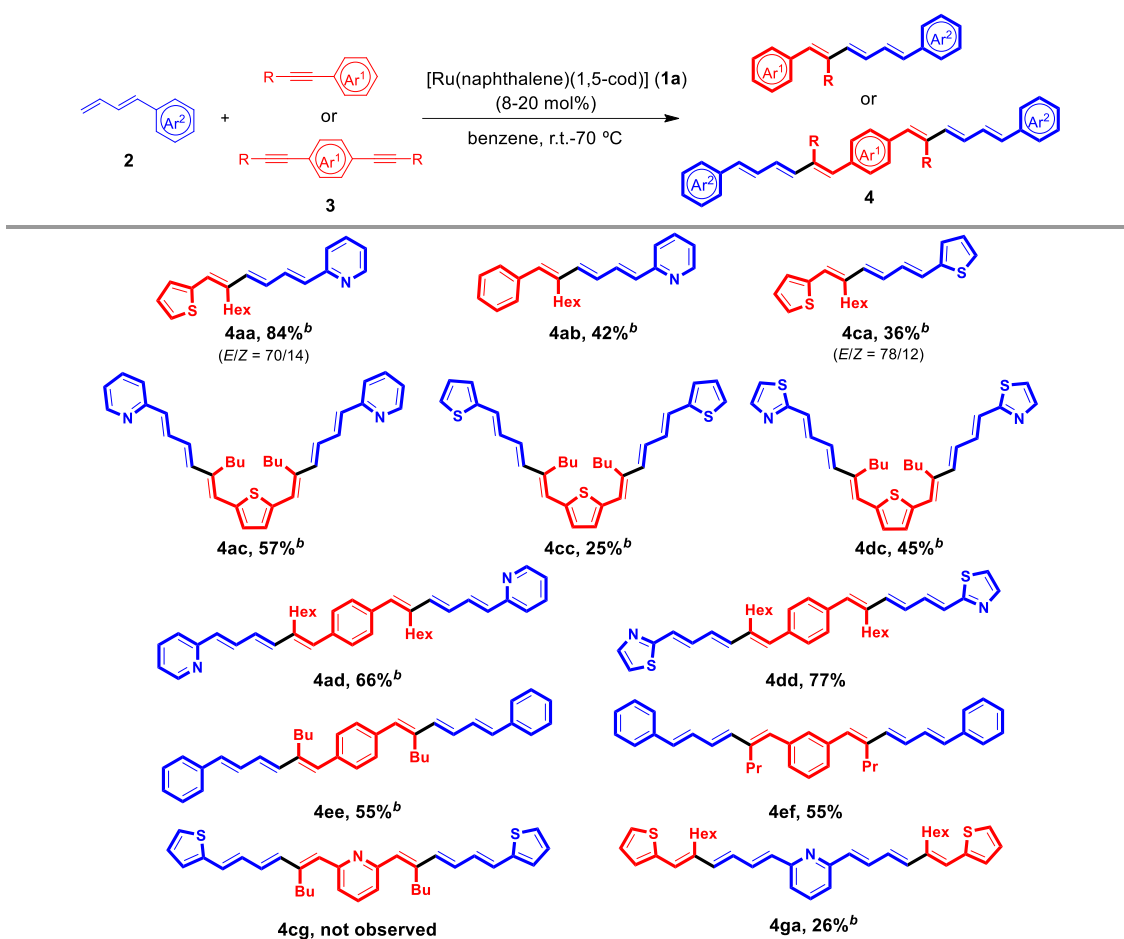
### 3. 研究の方法

我々は形式的に共役ジエンの末端炭素—水素結合にアルキンが **syn** 選択的に挿入する 0 価ルテニウム錯体を用いた新しい触媒反応を見出しており、この発見に基づいて水素移動型付加重合への展開を行った。まず、ドナーとしてチオフェンの 2 位と 5 位にアルキニル基を導入した基質と、アクセプターとしてピリジン骨格などにジエニル基を導入した基質を合成し、0 価のルテニウム錯体を用いて二量体や三量体を合成し、電子的挙動を UV 等で確認した。さらに、高い平均重合度を実現するためには高い触媒活性が求められるため、所属研究グループがこれまでに開発した 17 種類の新規環状ジエンルテニウム錯体を用いて、不飽和置換基を導入したチオフェン骨格とピリジン骨格を持つモノマーの反応を行い、高分子合成のために最適な触媒のスクリーニングを行った。また、DA ポリマーを効率的に構築するためには、アルキニル基およびジエニル基の不飽和置換基をドナーまたはアクセプターのどちらかに導入することが最適であるかを、チオフェン骨格およびピリジン骨格にいずれかの不飽和置換基を導入したモノマーを合成し反応を行い、解明した。一般に DA ポリマーは溶解性が悪いために長鎖アルキル基などの導入が必要となる。本研究では  $\pi$  共役鎖の導入による平面性の向上、内部アルキン上のアルキル置換基とポリマーの溶解性の関係を解明した。

### 4. 研究成果

アルキニル基およびジエニル基を有する芳香族複素環の反応により、共役トリエン鎖で架橋された二量体と三量体の合成を検討した (表 1)。

表 1. アルキニル基およびジエニル基を有する芳香族複素環の反応により、共役トリエン鎖で架橋された二量体と三量体の合成<sup>a</sup>。



<sup>a</sup>Typical conditions: **1a** (8–21 mol%), **2** = 0.06–0.80 mmol, **3** = 0.04–0.41 mmol (dimer: **2/3** = 1/1, trimer: **2/3** = 2/1, **4ga**: **2/3** = 1/2), benzene-*d*<sub>6</sub> = 600 μL or benzene = 0.6–5 mL. Yields were estimated by <sup>1</sup>H NMR using triphenylmethane or dibenzyl as an internal standard. <sup>b</sup>Isolated yield.

[Ru(naphthalene)(1,5-cod)] (**1a**)を触媒 (8 mol%) として、2-オクチン-1-イルチオフェンと 2-ブタジエニルピリジンとの反応をベンゼン中、70 °C で 1 日行ったところ、他の方法では合成が難しい DA 型共役トリエン化合物 **4aa** が収率 84% で生成した。この反応を交差三量化に適用し、2 当量の 2-(ブタジエン-1-イル)ピリジンと 2,5-ジ(ヘキシニ-1-イル)チオフェンとの反応を行ったところ、中程度の収率であったがチエニル骨格を中心とした *C*<sub>s</sub> 対称性の Acceptor-Donor-Acceptor 型 (ADA 型) 三量体 **4ac** の合成に成功した。次に、Donor-Acceptor-Donor 型 (DAD 型) 分子 **4cg** の構築を目的として 2-ブタジエニルチオフェンと 2,6-ジ(ヘキシニ-1-イル)ピリジンとの反応を行ったが反応は進行しなかった。ドナーとして 2,6 位にアルキニル基を導入したピリジンとアクセプターとして 2 位にジエニル基を導入したチオフェンを合成し、ルテニウム錯体を用いて反応を行ったところ、DAD 型三量体 **4ga** が生成した。

これらの事実から、本触媒反応ではジエン側に π 電子欠乏性芳香族複素環、アルキン側に π 電子過剰芳香族複

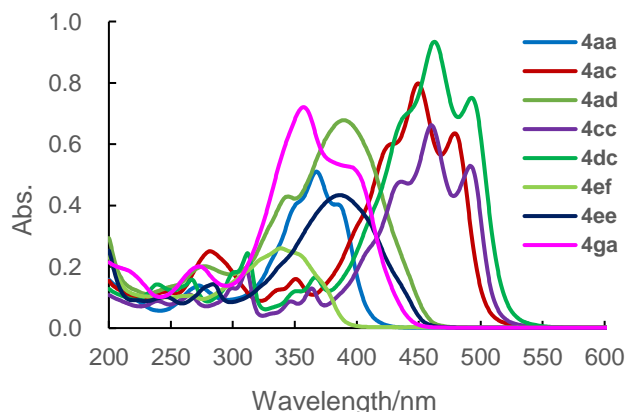


図 2. 芳香族分子の紫外可視吸収スペクトル. 溶媒: アセトニトリル. 芳香族分子の濃度: 0.01 mM. 温度: 室温.

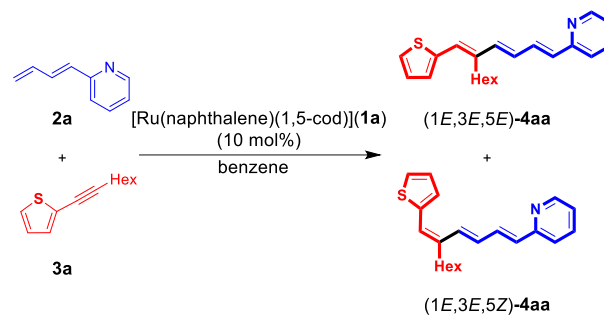
素環が必要であることが分かった。しかし、より電子不足なフタルイミド骨格やキノキサリン骨格を持つジエンを合成し反応を試みたが低収率もしくは反応せず、これはジエニル基近傍のヘテロ原子が反応を阻害していると考えられる。今後、収率や基質検討に改善の余地があるものの、本反応により共役トリエン鎖架橋型の DA 型分子の構築が可能となった。共役トリエン鎖架橋型芳香族分子の物性評価を紫外可視吸収スペクトル、蛍光発光スペクトルおよびサイクリックボルタンメトリー測定により行ったところ、2-ピリジル基と 2,5-チエニル基が共役トリエン鎖により架橋された ADA 型分子 **4ac** は共役トリエン構造を介した分子内電荷移動状態に基づく自発分極した分子であることが示唆された。また、ADA 型三量体 **4ac** と DAD 型三量体 **4ga** の物性評価を比較検討したところ、自発分極よりも平面性の向上により ADA 型三量体 **4ac** は長波長シフトしていることが確認された (図 2)。また、図 2 より、三量化体については中心の芳香族の特性が強く反映され、両端の芳香族による特性はほとんど反映されないことが明らかとなった。

機構解明により、反応中に触媒が不活化していることが確認されたため、触媒検討を行ったところ、含酸素ビシクロ環構造をもつ oxa-bnd を配位子としたルテニウム錯体 **1b** が良好な触媒であることが明らかとなった (表 2, entry 5)。

この錯体を用いて 2,5 位にジエニル基を有するピリジンとジアルキニルチオフェンの反応を予備的に行ったところ、付加重合反応の進行が確認された。

そこで、ルテニウム錯体 **1b** (10 mol%) を触媒として、2,5-ブタジエニルピリジン (**2h**) とジアルキニルチオフェン (**3h**)

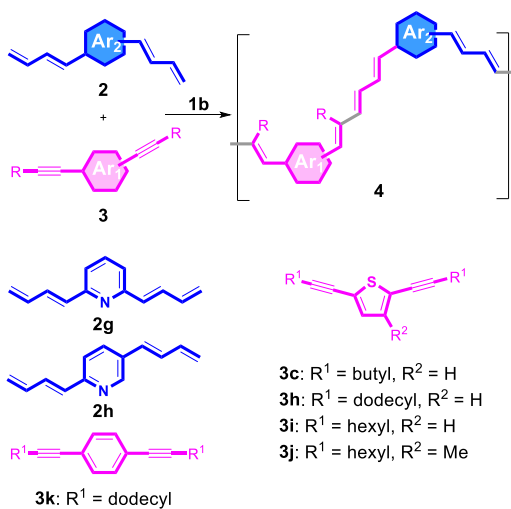
表 2. ルテニウム錯体の配位子の検討<sup>a</sup>.



Entry	Ligand	Temp./ °C	Time/ d	Yield/%	
				(1E,3E,5E)- <b>4aa</b>	(1E,3E,5Z)- <b>4aa</b>
1	1,5-cod 	70	1	70	14
2	1,5-cod	r.t.	7	n.r. <sup>b</sup>	
3	dbcot 	70	3	trace	0
4	bnd 	70	7	64	0
5	oxa-bnd 	30	1	82	0
6	Ph <sub>2</sub> -bhd* 	70	5	n.r. <sup>b</sup>	

<sup>a</sup>Typical conditions: **1a** (10–20 mol%), **2a** = 0.011–0.15 mmol, **3a** = 0.011–0.15 mmol (**2a/3a** = 1/1), benzene-*d*<sub>6</sub> = 600 μL. Yields were estimated by <sup>1</sup>H NMR using triphenylmethane or dibenzyl as an internal standard. <sup>b</sup>No reaction.

表 3. 共役付加重合<sup>a</sup>.



Entry	Arenes		Product	Yield/%	Colour	MALDI /kDa	DP <sup>b</sup> /n
	<b>2h</b>	<b>3h</b>					
1	<b>2h</b>	<b>3h</b>	<b>4hh</b>	74	purple	8.01 <sup>c</sup>	12
2	<b>2h</b>	<b>3i</b>	<b>4hi</b>	51	red	2.23	4
3	<b>2h</b>	<b>3c</b>	<b>4hc</b>	47	reddish brown	2.38	5
4	<b>2h</b>	<b>3j</b>	<b>4hj</b>	13	red	5.79	11
5	<b>2h</b>	<b>3k</b>	<b>4hk</b>	64	yellow brown	2.58	n.a. <sup>d</sup>
6	<b>2g</b>	<b>3h</b>	<b>4gh</b>	88	red	5.89 <sup>e</sup>	9
7	<b>2g</b>	<b>3i</b>	<b>4gi</b>	33	red	2.42	n.a. <sup>d</sup>
8	<b>2g</b>	<b>3j</b>	<b>4gj</b>	93	orange	5.97	12
9	<b>2g</b>	<b>3k</b>	<b>4gk</b>	91	yellow brown	5.81	9

<sup>a</sup>Typical conditions: **1b** (10 mol%), **2** = 0.06–0.15 mmol, **3** = 0.06–0.15 mmol (**2/3** = 1/1), temp. = 30 °C, time = 3 d, thf = 1.0–2.4 ml. <sup>b</sup>Degree of polymerisation of the constitutional repeating unit,  $M_n = 8.11 \times 10^3$  by GPC. <sup>c</sup>MALDI-TOF MS data were not available for estimation of DP. <sup>e</sup> $M_n = 4.27 \times 10^3$  by GPC.



を thf 中、30 °C で 3 日間反応させたところ、共役ポリマー **4hh** が単離収率 74% で得られた (表 3, entry 1)。この化合物を、<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR、2 次元 NMR および分光学的手法により同定した。同様に、ジブタジエニルピリジンとジアルキニルチオフェンまたはジアルキニルベンゼンを基質とした付加重合を行い、各種共役ポリマー、オリゴマーを 13~93% の収率で合成した (表 3)。**4hh** の MALDI-TOF MS 分析により、少なくとも 8.01 kDa の質量で **2h** と **3h** の交互共重合が確認された。また、**4hh** は、GPC 測定により、 $M_w=14811$ 、 $M_n=8111$ 、PDI=1.826 の共役ポリマーであることが明らかとなった。

我々が以前に示したアルキンとジエンの交差二量化反応の機構より、この反応は図 3 に示した機構で進行していると考えられる。まず、6 配位のナフタレン配位子が Ru(0) 中心から解離し、ジエンとアルキンが配位して **A** が生成する。4π ジエン配位子と 2π アルキン配位子は 18 電子則を満たすように配位する。その結果、アルキンとジエンが選択的に反応し、交差二量体が生成する。これが交互共重合の鍵である。その後、酸化カップリングによってルテナサイクル **B** が形成される。その後、β-ヒドリド脱離が起こり、**C** が得られる。還元的脱離により共役トリエン錯体が得られ、その後の配位様式の再配置により **E** が得られる。**E** の配位子交換により、最終的に共役トリエン生成物が放出される。この反応は逐次重合であり、このサイクルを繰り返すことで重合度が増加する。

得られたポリマーの光化学特性について紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光発光スペクトルにより検討した。

共役ポリエン **4hh**、**4gh** と関連するトリアリール類似体 **4ac** の紫外可視吸収スペクトルを室温、thf 中、化合物の濃度 0.01 mM で測定した (図 4)。トリアリール **4ac** と比較して、共役ポリエン **4hh** の最大吸収は、共役鎖の伸長に基づいて長波長側にシフトした。**4gh** がトリアリール **4ac** の測定値とほぼ同様であったことは、**4hh** ではポリマー全体が共役しているのに対し、結合交代がピリジン環で中断されているためと考えられる。また、thf 中、化合物の濃度 0.1 mM、室温で、蛍光発光スペクトル測定を行ったところ (図 5)、**4ac** と比較して **4gh** の蛍光発光の長波長シフトが観察された。しかし、**4hh** では顕著な消光が観測された。この消光の考えられる原因の一つは、DA ポリマーの共役によるフェルスター共鳴エネルギー移動 (FRET) であると考えられるが、それを結論付けるにはさらなる研究が必要である。

本研究によりハロゲン化合物の影響を一切受けない新規 DA ポリマーがはじめて交互付加重合により得られた。本手法により、有機 EL 素子、センサー、有機薄膜太陽電池や有機電界効果トランジスタなど実用的な有機電子デバイスへの道が拓かれると期待される。

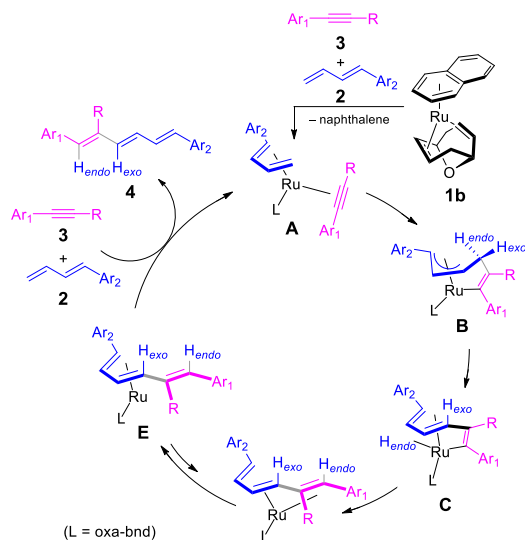


図 3. 推定機構。

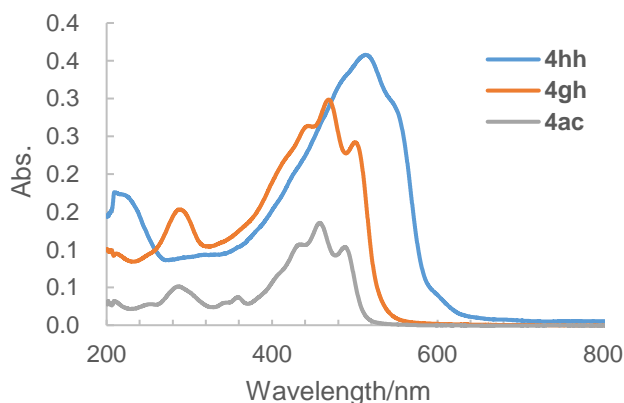


図 4. **4hh**、**4gh** と **4ac** の紫外可視吸収スペクトル。溶媒：テトラヒドロフラン。濃度：0.01 mM。温度：室温。

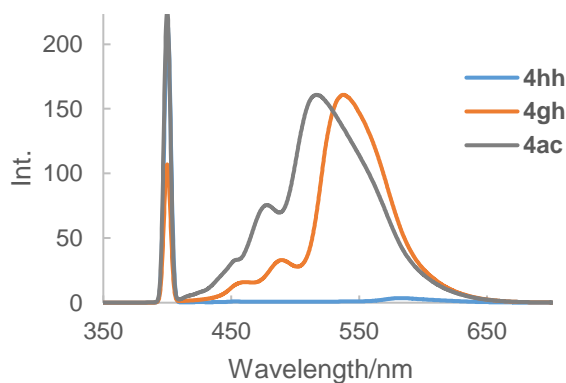


図 5. **4hh**、**4gh** と **4ac** の蛍光発光スペクトル。溶媒：テトラヒドロフラン。濃度：0.1 mM。温度：室温。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Kanako Maekawa, Nobuyuki Komine, Sayori Kiyota, Masafumi Hirano	4. 巻 22
2. 論文標題 Direct synthesis of conjugated tetraenes from 1,3-enynes with 1,3-dienes	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Org. Biomol. Chem.	6. 最初と最後の頁 2098-2114
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d4ob00077c	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 Sayori Kiyota, Masafumi Hirano	4. 巻 59
2. 論文標題 Halogen-, oxidant- and directing group-free synthesis of donor-acceptor type conjugated polymers	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 13066-13069
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d3cc04501c	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 Sayori Kiyota, Kohei Kamakura, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano	4. 巻 21
2. 論文標題 Ru(0)-catalysed cross-dimerisation and -trimerisation of alkynyl with butadienylheteroarenes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Org. Biomol. Chem.	6. 最初と最後の頁 3588-3603
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D30B00207A	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16件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 坂元 風舞・清田 小織・平野 雅文
2. 発表標題 ジシリル共役トリエンの合成及び位置選択的檜山クロスカップリング/プロト脱シリル化への展開
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Sayori Kiyota, Masafumi Hirano
2. 発表標題 Ru(0)-catalyzed alternating addition polymerization giving conjugated polyenes
3. 学会等名 International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2023 (C&FC2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yusuke Tomita, Naoto Haraguchi, Sayori Kiyota, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano
2. 発表標題 Cobalt-Catalyzed Divergent Cycloadditions of Alkynes with Conjugated Dienes
3. 学会等名 International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2023 (C&FC2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 清田小織・小峰伸之・平野 雅文
2. 発表標題 交互付加重合による共役ポリエンオリゴマーの合成
3. 学会等名 第132回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 平野 雅文・前川 可南子・小峰 伸之・清田 小織
2. 発表標題 1,3-エンインと共役ジエンの鎖状交差二量化による共役テトラエンの触媒的合成と応用
3. 学会等名 第132回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Sayori Kiyota, Kohei Kamakura, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano
2. 発表標題 Di- and triaryl compounds cross-linked by conjugated trienyl groups: their synthesis, photo- and electrochemical properties
3. 学会等名 Canadian Chemistry Conference and Exhibition (CSC 2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 清田 小織・鎌倉 光平・小峰 伸之・平野 雅文
2. 発表標題 共役トリエンル基で架橋された 共役芳香族分子の光化学的特性
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 前川 可南子・清田 小織・小峰 伸之・平野 雅文
2. 発表標題 ルテニウム触媒を用いた1,3-エンインと1,3-ジエンによる共役テトラエンの直截的合成：ヒドロキシデカテトラエン酸メチル合成への展開
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 富田 雄介・清田 小織・小峰 伸之・平野 雅文
2. 発表標題 コバルト触媒を用いた共役トリエンとアルキンとの環化付加反応によるピシクロ[3.2.1]オクタ-2,6-ジエンの生成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年



1. 発表者名 Sayori Kiyota, Kohei Kamakura, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano
2. 発表標題 Synthesis of Donor-Acceptor Molecules Cross-Linked by Conjugated Trienyl Unit: The Mechanistic Insights and the Photochemical-Electronic Properties
3. 学会等名 第72回錯体化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平野 雅文・栗田 真之介・小峰 伸之・清田 小織
2. 発表標題 イミノアルキンと共役ジエンの形式的[4+1]アニユレーションによる多置換ピロール合成
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 栗田 真之介・清田 小織・小峰 伸之・平野 雅文
2. 発表標題 鎖状交差二量化反応による共役イミノトリエンの生成とそれらを中間体とする多置換ピロールの新規合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 清田小織・鎌倉光平・小峰伸之・平野雅文
2. 発表標題 共役トリエンでクロスリンクされた芳香族分子の合成と物性評価
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鎌倉光平・清田小織・小峰伸之・平野雅文
2. 発表標題 鎖状交差三量化による芳香族複素環を含む共役ポリエン分子の合成
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前川可南子・清田小織・小峰伸之・平野雅文
2. 発表標題 1,3-エンインと1,3-ジエンを用いた共役テトラエンの直截的合成
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 荒田恵里・小峰伸之・清田小織・平野雅文
2. 発表標題 シリルジエンとアルキンの交差二量化反応によるケイ素置換共役トリエンビルディングブロックの合成とカップリング反応への応用
3. 学会等名 第67回有機金属討論会
4. 発表年 2021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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------