

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350042

研究課題名(和文) 共役系高分子の精密合成を志向した高効率 C - H 結合アリール化触媒の開発研究

研究課題名(英文) Development of Highly Efficient Direct Arylation Catalysts for Precisely Controlled Synthesis of pi-Conjugated Polymers

研究代表者

小澤 文幸(OZAWA, FUMIYUKI)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：40134837

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,700,000 円、(間接経費) 4,410,000 円

研究成果の概要(和文)：ハロゲン化アリールとヘテロ芳香族化合物の直接的アリール化重合に高活性なパラジウム触媒を開発した。反応により合成される共役系高分子は、太陽電池や電界効果トランジスターなどの材料として有用である。まず、触媒中間体モデルを用いて、反応速度論とDFT計算により反応機構を詳しく解析した。その結果、この錯体は会合して不活性化しやすいが、P(o-MeOC6H4)3 (L1) を配位子に用いることによってこの会合を制御することができ、高い触媒活性を発現できることが分かった。すなわち、パラジウムとL1配位子(1 mol%)を用いて、種々のドナーアクセプター型共役系高分子を高収率で合成することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We have developed highly efficient palladium catalysts for direct arylation polymerization (DARp) of aryl halides and heteroarenes to afford pi-conjugated polymers, which have found wide application in optoelectronic devices such as photovoltaic cells and field-effect transistors. The catalytic mechanism has been explored by kinetic experiments and DFT calculations using a presumed intermediate of the formula [PdAr(OAc)L]. This complex has a large propensity to be aggregated into a dimer or tetramer, which is inert to direct arylation. It has been found that the use of P(o-MeOC6H4)3 (L1) as L effectively control the aggregation, thereby leading to highly active catalysis. Thus, in the presence of catalytic amounts of palladium precursor and L1 (1 mol%), several kinds of dibromoarenes are successfully coupled with 2,3,5,6-tetrafluorobenzene or thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione to form donor-acceptor type pi-conjugated polymers with high molecular weights in almost quantitative yields.

研究分野：有機金属化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：直接的アリール化 パラジウム触媒 触媒機構 共役系高分子

## 1. 研究開始当初の背景

ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)に代表される $\pi$ 共役系高分子は、導電性をもつだけでなく可視領域に光吸収と発光特性を示し、また高分子特有の優れた成膜性と加工性を有する。そのため、有機薄膜太陽電池などの次世代有機デバイスへの応用が期待されている。 $\pi$ 共役系高分子の物性は、主鎖繰返し単位の規則性に強く依存する。たとえば、頭尾規則性 P3HT (HT-P3HT) の導電率は、規則性をもたない P3HT の約 150 倍にも達する。

従来、高い位置規則性を有する HT-P3HT はニッケル触媒によるハロゲン化アリールとアリール金属反応剤とのクロスカップリング反応を用いて合成されてきた。一方、最近我々は、パラジウム触媒によるハロゲン化アリールとヘテロ芳香族化合物との脱ハロゲン化水素型クロスカップリング(直接的アリール化反応)を利用して 98% の頭尾規則性をもつ HT-P3HT の合成に成功した。

直接的アリール化反応は、有機金属反応剤を必要としないクロスカップリング法として現在精力的に研究されているが、重合反応への応用については、我々の研究以前に、P3HT 合成に関する研究が一例報告されていたのみであり、生成する P3HT の位置規則性、分子量ともに低いものであった。

## 2. 研究の目的

高分子合成では、副反応により高分子主鎖中に生じた構造欠陥を精製操作により除去することが困難である。そのため、重合に用いる反応には 100% 近い選択性が要求される。また、100 量体以上の重縮合生成物を得るためには、理論上、生長反応の収率が 99% 以上である必要がある。これまでに報告されている直接的アリール化触媒の多くはこの水準には達しておらず、本研究の遂行には、高性能触媒の開発が必須の要件であった。

そこで本研究では、直接的アリール化反応を基軸する $\pi$ 共役系高分子の簡便合成法の開発を目的として、以下の課題に取り組んだ。  
① 直接的アリール化機構の解明、② 高効率触媒の開発、③ 力量ある $\pi$ 共役系高分子合成法の確立。

その結果、反応機構について重要な知見が得られ、高効率触媒の開発へと研究を展開できた。さらに、開発した触媒を用いて有機薄膜太陽電池の構成材料として現在活発に開発が進められているドナーアクセプター型 $\pi$ 共役系高分子(DA ポリマー)を高収率で合成することに成功した。現在、DA ポリマーの多くは毒性が強くその合成と精製が難しい有機スズ化合物を原料に用いて合成されている。本研究の成果は、この重要な問題点の解決に資するものである。

## 3. 研究の方法

本研究では、我々が得意とする錯体化学的な手法を最大限に活用して研究を進めた。すなわち、触媒反応中間体モデルを合成単離し、反応速度論に基づく実験化学的手法と、DFT 計算を用いた理論化学的手法とを組み合わせる直接的アリール化機構を精査した。続いて、得られた知見をもとに、我々独自の直接的アリール化触媒を開発し、重合反応に応用した。

## 4. 研究成果

(1) 直接的アリール化機構の解明：直接的アリール化反応に関する研究は多数報告されているが、反応機構については DFT 計算を用いた理論的研究がほとんどであり、触媒反応の鍵中間体として想定されているアリールパラジウム錯体を合成単離し、実験化学的に反応機構を検討した例はほとんど報告されていない。特に、反応性と選択性の両面において反応機構の研究に適したアリール錯体は知られていなかった。我々は、図 1 に示すカルボキシレート架橋のアリールパラジウム錯体  $[\text{PdAr}(\mu\text{-O}_2\text{CR})(\text{L})]_n$  (**1a-d**,  $\text{L} = \text{PPh}_3$ ) が、2-メチルチオフェン (**2**) と反応し、2-メチル-5-アリールチオフェン (**3**) を高収率で生成することを見出した。

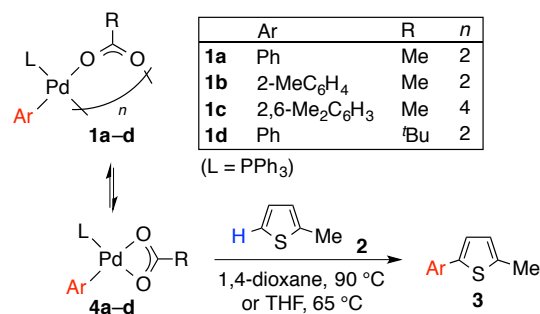


図 1. アリールパラジウム錯体 (**1**) と 2-メチルチオフェン (**2**) との反応。

反応速度は **1** と **2** の濃度にそれぞれ一次であり、錯体の反応性は **1d** < **1a** < **1b** < **1c** の順に向上した。すなわち、Ar 基が嵩高くなるほど反応性が高く、Ph 錯体の比較では MeCO<sub>2</sub> 基をもつ **1a** が <sup>t</sup>BuCO<sub>2</sub> 基をもつ **1d** に比べて 3 倍ほど速く反応した。溶液 IR 分析による検討結果から、これらの反応性の違いは多核錯体 **1** と単核錯体 **4** との解離平衡に起因するもので、単核錯体 **4** に解離しやすい錯体ほど反応性が高いことが分かった。換言すれば、反応活性種である  $[\text{PdAr}(\text{O}_2\text{CR}-\kappa^2\text{O})(\text{L})]$  (**4**) はその配位不飽和性に起因して会合しやすく、不活性化しやすいことが分かる。すなわち、この不活性化過程を効果的に抑制できる錯体設計が高活性触媒の開発に向けた重要な鍵であると読み解くことができる。

(2) 直接的アリール化速度に及ぼす芳香族化合物の影響：錯体 **1a** に対して一連の芳香族

化合物(C-H 反応基質)の競争反応を行い、図2に示す相対反応性比を求めた。ここで得られた反応性の序列に芳香族化合物の酸性度との相関はなく、複合的な要素によって反応性が変化していることが示された。たとえば、ピチオフェンはモノチオフェン(2)に比べて8.2 倍も高い反応性を示した。また、ベンゾチアゾール(5)は酸性度の高い化合物( $pK_a = 27$ )であるが、その反応性は最も低かった。

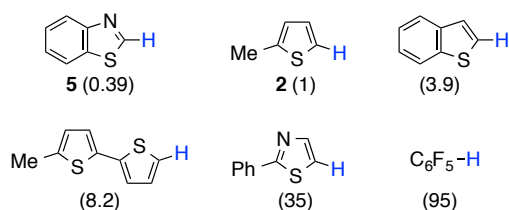


図2. アリール錯体1aに対する種々の芳香族化合物の相対反応性比(括弧内の数字: 1,4-ジオキササン中, 90 °C).

化合物2と5の反応機構について動力学とDFT計算を用いて詳しく検討し、以下の知見が得られた。①反応はいずれの基質についても、(a)単核錯体4aへの芳香族化合物(Ar'-H)の配位、(b)C-H結合切断によるジアリール錯体[Pd(Ar)(Ar')(MeCO<sub>2</sub>H)(L)]の生成、(c)ジアリール錯体からのAr-Ar'の還元的脱離の三つの素反応を経由して進行する。②2-メチルチオフェン(2)の反応の律速段階は還元的脱離にある( $k_H/k_D = 1.0$ )。一方、③ベンゾチアゾール(5)の反応の律速段階はC-H結合切断にあるが( $k_H/k_D = 3.3$ )、5の強い配位力によってその前駆体である配位錯体が顕著に安定化されるため、活性化エネルギーが増大し反応が遅くなる。実際、1cと5から配位錯体(6)を安定に単離し、構造解析することができた(図3)。

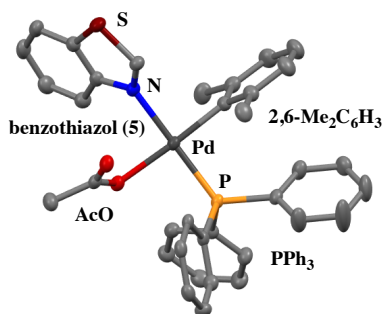


図3. アリール錯体1cとベンゾチアゾール(5)の配位錯体(6)の単結晶X線構造( $R_1 = 0.036$ ).

以上のように、直接的アリール反応に対する芳香族化合物の反応性が、C-H切断以外の過程によって顕著に変化することが明らかとなった。

(3)2,7-ジブロモ-9,9-ジオクチルフルオレンと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合: 直接的アリール化重合により、標題の二つの化合物から分子量が10万

を超える交互共重合体(PDOF-TP)が高収率で合成された(図4)。触媒は、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>やPd(OAc)<sub>2</sub>、PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>などのパラジウム化合物に、配位子P(*o*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(L1)および酢酸(AcOH)あるいはピバル酸(PivOH)を組み合わせて調製される。反応に用いる塩基としてはCs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が、また反応溶媒としてはTHFが最も良好な結果を与えた。

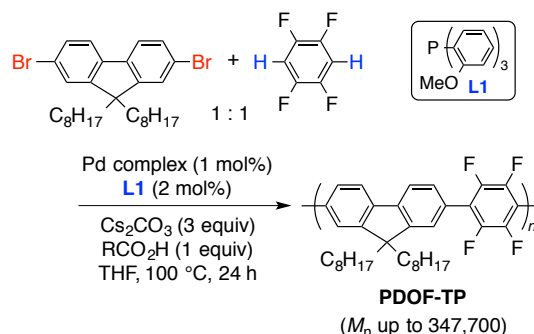


図4. 2,7-ジブロモ-9,9-ジオクチルフルオレンと1,2,4,5-テトラフルオロベンゼンの直接的アリール化重合。

上記の重合ではPPh<sub>3</sub>のオルト位に配位性基であるMeO基を有するL1の使用が必須の要件であった。すなわち、図5に示す様々な配位子を用いて反応を試みたが、L1に匹敵する重合活性は他に得られなかった。

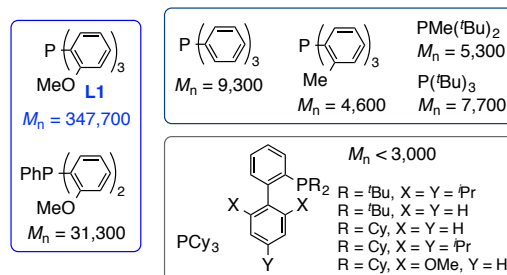


図5. 図4の重合における種々の配位子の効果。

L1の特異な配位子効果について調べるため、L1配位子をもつPh錯体(7a)と2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>錯体(7c)を合成した。図6に7cの結晶構造を示す。図1のPPh<sub>3</sub>錯体(1)が多核錯体として単離されたのに対して、7cはPOキレート配位のL1をもつ単核錯体として単離された。Pd-O(L1)結合距離は2.230(3) Åと長く、L1の酸素原子の配位はそれほど強くない。

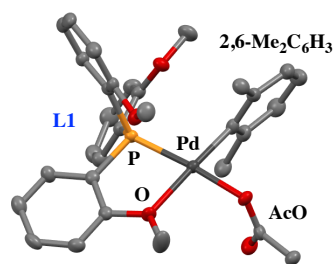


図6. [Pd(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(OAc)(L1)](7c)の単結晶X線構造( $R_1 = 0.047$ ).

実際、図7に示すように **7a** と **7c** は溶液中でキレート型アセート配位子 ( $\text{MeCO}_2\text{-}\kappa^2\text{O}$ ) を有する **8a** および **8c** との平衡にあることが分かった (IR)。この平衡混合物に 2-メチルチオフェン (**2**) と添加すると、2-メチル-5-アリールチオフェン (**3**) が高収率で生成した。

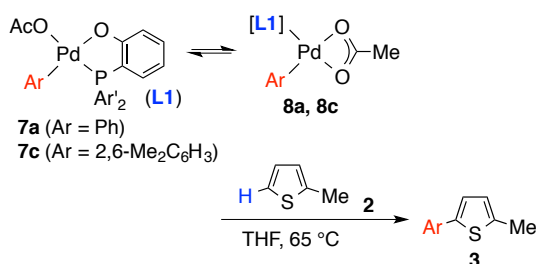


図7. **L1** 配位錯体 [PdAr(OAc)(**L1**)] (**7**) と 2-メチルチオフェン (**2**) との反応。

図7の **8** は図1の **4** に対応し、直接的アリール化の反応活性種と考えられる錯体である。興味深いことに、 $\text{PPh}_3$  錯体系では Ar 基の高さが増すほど多核錯体 **1** から単核錯体 **4** への解離が大きくなり、これに伴って 2-メチルチオフェン (**2**) との反応速度が増加した。一方、**L1** 錯体系では、Ar 基の種類によらず **7** と **8** の比が一定 (75 : 25) であった。また、**2** との反応速度も互いに近かった。

(4) 直接的アリール化重合によるチエノピロールジオンユニットを基盤とする DA ポリマーの合成：図8に示すように、 $\text{P}(o\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$  (**L1**) を用いる直接的アリール化触媒は、チエノ[3,4-*c*]ピロール-4,6-ジオン (**TPD**) をアクセ

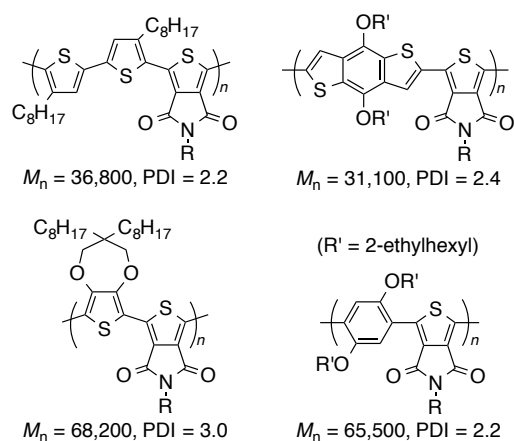
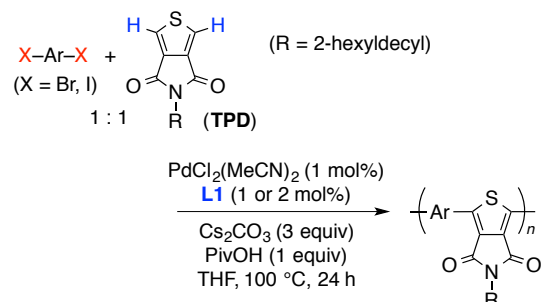


図8. 直接的アリール化重合による TPD 含有 DA ポリマーの合成 (分子量は高温 GPC による値)。

プターユニットとする DA ポリマーの合成にも高い活性を示した。TPD ユニットを含む DA ポリマーは HOMO-LUMO ギャップが小さく、有機薄膜太陽電池の構成材料として優れた特性を示すことが知られている。パラフェニレンをドナーユニットとするポリマーについては二ヨウ化物から、他のポリマーについては二臭化物からほぼ定量的に合成された。

(5) 2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェンの特異な重合挙動：我々は、パラジウム触媒直接的アリール化重合を用いて 2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェン (**9**) から 99% の頭尾規則性を有するポリ(3-ヘキシルチオフェン) (HT-P3HT) を合成できることを報告している。この反応においても配位子の選択が極めて重要であり、 $\text{P}(o\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$  (**L1**) あるいは  $\text{P}(o\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_3$  (**L2**) を用いた場合にのみ GPC 分子量が 20,000 を超える HT-P3HT が得られ、また **L2** を用いた場合にのみ 99% の頭尾規則性が発現した。本研究では、触媒反応中間体と想定されるチエニルパラジウム錯体 (**10**, 1 mol%) に **L2** (2 mol%) を組み合わせて重合を行い (図9)、モノマー転化量と生成ポリマー分子量との関係を調べた (図10)。その結果、(a) モ

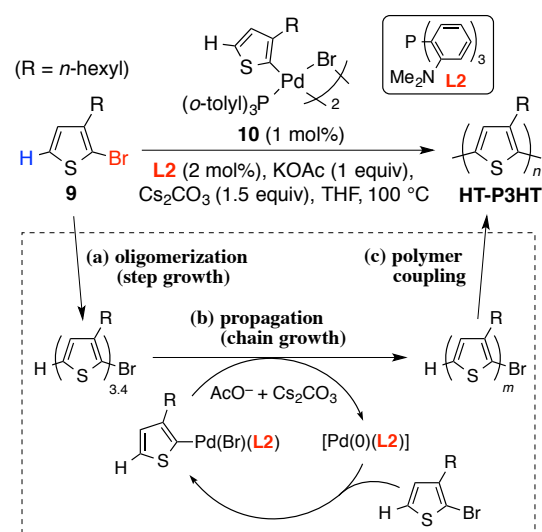


図9. **L2** 配位子を用いた 2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェン (**9**) の直接的アリール化重合機構。

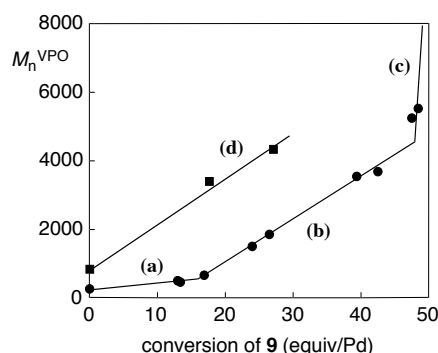


図10. モノマー **9** の転化量とポリマー分子量との関係 (分子量は VPO 補正による絶対値)。

ノマー(9)のオリゴマー化(逐次重合)、(b)オリゴマーへのモノマーの連続的付加(連鎖重合)、(c)生成ポリマーのカップリングによる高分子量化、の三段階の過程を経て重合が進行していることが分かった。直接的アリール化重合では、生成ポリマーの両末端にあるHとBrが依然として反応性基であるため、モノマーが完全に消失したあとも分子量が増加する(過程(c))。図9の条件ではHT-P3HTの分子量が最終的に $M_n^{VPO} = 19,000$  ( $M_n^{VPO} = 13,500$ )まで増加した。

過程(b)では、重縮合にも関わらず、モノマー転化量に比例して分子量が増加している。また、(a)の過程で生成するオリゴマー( $PD = 3.4$ )のモデルとしてテトラチオフェンを合成し、反応系に添加して重合を行ったところ、プロットdに示すように、(a)のオリゴマー化の過程が消失した。この特異な現象は、オリゴマーのC-H結合がモノマーのC-H結合に比べてかなり高い反応性をもつためと考えられる。実際、図2に示したように、ピチオフェンはモノチオフェンの8.2倍の反応性を示した。

#### 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 7件)

- (1) 脇岡正幸, 市原暢子, 北野裕太郎, 小澤文幸, A Highly Efficient Catalyst for the Synthesis of Alternating Copolymers with Thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione Units via Direct Arylation Polymerization, *Macromolecules*, **47**, 626-631 (2014). (査読有, DOI: 10.1021/ma4023668)
- (2) 脇岡正幸, 中村友紀, 日原由博, 小澤文幸, 榊 茂好, Factors Controlling the Reactivity of Heteroarenes in Direct Arylation with Arylpalladium Acetate Complexes, *Organometallics*, **32**, 4423-4430 (2013). (査読有, DOI: 10.1021/om400636r)
- (3) 脇岡正幸, 北野裕太郎, 小澤文幸, A Highly Efficient Catalytic System for Polycondensation of 2,7-Dibromo-9,9-dioctylfluorene and 1,2,4,5-Tetrafluorobenzene via Direct Arylation, *Macromolecules*, **46**, 370-374 (2013). (査読有, DOI: 10.1021/ma302558z)
- (4) 脇岡正幸, 小澤文幸, パラジウム触媒直接的アリール化重合:  $\pi$ 共役系高分子の新合成法, *OM News*, 66-71 (2013). (査読無, [http://www.kinka.or.jp/om/omnews\\_archive/2013\\_02.html](http://www.kinka.or.jp/om/omnews_archive/2013_02.html))
- (5) 脇岡正幸, 中村友紀, 王 奇峰, 小澤文幸, Direct Arylation of 2-Methylthiophene with Isolated  $[PdAr(\mu-O_2CR)(PPh_3)]_n$  Complexes: Kinetics and Mechanism, *Organometallics*, **31**, 4810-4816 (2012). (査読有, DOI: 10.1021/om300367k)
- (6) 王 奇峰, 脇岡正幸, 小澤文幸, Synthesis of End-capped Regioregular Poly(3-hexylthiophene)s via Direct Arylation, *Macromol Rapid Commun.*, **33**, 1203-1207 (2012). (査読有, DOI: 10.1002/marc.201200076)
- (7) 滝田 良, 藤田大地, 小澤文幸, Direct Arylation of Heteroarenes Catalyzed by a Pd/1,10-Phenanthroline Complex, *Synlett*, 959-963 (2011). (査読有, DOI: 10.1055/s-0030-1259727)

[学会発表] (計 4 3件)

- (1) 脇岡正幸, 北野裕太郎, 小澤文幸, A Highly Efficient Catalyst for the Synthesis of Alternating Copolymers with Thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione Units via Direct Arylation Polymerization, The 3rd International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis, 2014年1月10日, 九州大学, 福岡
- (2) 中村友紀, 日原由博, 脇岡正幸, 小澤文幸, 榊 茂好, Ligand Effects on Direct Arylation of 2-Methylthiophene with Isolated Arylpalladium Complexes, The 3rd International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis, 2014年1月10日, 九州大学, 福岡
- (3) 脇岡正幸, 小澤文幸, アリールパラジウム錯体によるヘテロアレーン類の直接的アリール化, 第9回有機元素セミナー, 2013年11月30日, 京都大学, 宇治 (依頼講演)
- (4) 小澤文幸, パラジウム触媒直接的アリール化重合:  $\pi$ 共役系高分子の新合成法, 第1回触媒化学融合研究センター講演会, 2013年10月10日, 産業技術総合研究所, 筑波 (招待講演)
- (5) 小澤文幸, 直接的アリール化重合, その現状と可能性, 有機合成夏期セミナー 明日の有機合成化学, 2013年9月2日, 大阪科学技術センター, 大阪 (招待講演)
- (6) 小澤文幸, Catalytic Direct Arylation Polymerization: Scope and Mechanism, 44th World Chemistry Congress (IUPAC2013), 2013年8月15日, Istanbul, Turkey (基調講演)
- (7) 中村友紀, 日原由博, 脇岡正幸, 小澤文幸, 榊 茂好, Factors controlling the reactivity in direct arylation of heteroarenes with isolated arylpalladium complexes, The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), 2013年8月7日, 北海道大学, 札幌
- (8) 脇岡正幸, 北野裕太郎, 小澤文幸, A highly efficient catalytic system for polycondensation of 2,7-dibromo-9,9-



- diocetylfluorene and 1,2,4,5-tetrafluorobenzene via direct arylation, The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), 2013年8月7日, 北海道大学, 札幌
- (9) 小澤文幸, Highly Efficient Catalysts for Dehydrohalogenative Polycondensation of Aryl Bromides to give  $\pi$ -Conjugated Polymers, The 2nd International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis, 2012年12月10日, 名古屋大学, 名古屋(招待講演)
- (10) 脇岡正幸, 中村友紀, 小澤文幸, Direct Arylation of Heteroarenes with Isolated Arylpalladium Complexes, The 2nd International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis, 2012年12月10日, 名古屋大学, 名古屋
- (11) 小澤文幸, Highly Efficient Catalysts for Dehydrohalogenative Polycondensation of Aryl Bromides to give  $\pi$ -Conjugated Polymers, International Symposium on Organometallic Chemistry (ISOMC) 2012, 2012年12月1日, Seoul, Korea(招待講演)
- (12) 小澤文幸, パラジウム触媒直接的アリール化反応を用いた  $\pi$  共役系高分子の新合成法, 近畿化学協会有機金属部会・第3回例会, 2012年10月26日, 広島大学, 広島(招待講演)
- (13) 小澤文幸, C-H結合アリール化触媒反応を基軸とする  $\pi$  共役系高分子の新合成法, 第110回触媒討論会, 2012年9月24日, 九州大学, 福岡(特別講演)
- (14) 小澤文幸, 中村友紀, 脇岡正幸, Direct Arylation of Heteroarenes with Isolated Arylpalladium Complexes: Kinetics and Mechanism, The 25th International Conference on Organometallic Chemistry, 2012年9月4日, Lisbon, Portugal
- (15) 脇岡正幸, 王 奇峰, 小澤文幸, Highly Regioregular Synthesis of End-Capped Poly(3-hexylthiophene)s via Palladium-Catalyzed Direct Arylation, The 25th International Conference on Organometallic Chemistry, 2012年9月5日, Lisbon, Portugal
- (16) 脇岡正幸, 王 奇峰, 小澤文幸, Direct Arylation of Heteroarenes with Isolated Arylpalladium Complexes: Kinetics and Mechanism, International Conference on Functional Organic Materials and Related Devices, 2012年6月17日, Hsinchu, Taiwan(招待講演)
- (17) 脇岡正幸, 小澤文幸, パラジウム触媒によるアレーン類の直接的アリール化: 反応機構および重合反応への応用, 文部科学省 特別経費「統合物質創製化学推進事業」第3回統合物質シンポジウム, 2012年6月2日, 九州大学, 福岡
- (18) 脇岡正幸, 中村友紀, 王 奇峰, 小澤文幸, Direct Arylation of Heteroarenes by Aryl Palladium Complexes: Kinetics and Mechanism, The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-10), 2012年5月21日, 京都大学, 宇治
- (19) 脇岡正幸, 中村友紀, 王 奇峰, 小澤文幸, Direct Arylation of Thiophenes by Isolated  $[\text{PdAr}(\mu\text{-O}_2\text{CR})(\text{PPh}_3)]_n$  Complexes: Kinetics and Mechanism, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011 (C&FC2011), 2011年12月8日, 奈良県新公会堂, 奈良
- (20) 小澤文幸, Synthesis of Highly Regioregular Poly(3-alkylthiophene)s via Palladium-catalyzed Direct Arylation, The 15th Korea-Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry for Renewable Energy Research, 2011年10月6日, Jeju, Korea(招待講演)

[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

小澤 文幸 (OZAWA, Fumiyuki)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号: 40134837

### (3) 連携研究者

脇岡 正幸 (WAKIOKA, Masayuki)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号: 50598844