

# Pd 触媒を用いた鈴木-宮浦カップリング による非等モル下環化重合

神奈川大学大学院工学研究科応用化学専攻

杉田 一

Pd catalyzed unstoichiometric cyclic polycondensation by means of Suzuki-Miyaura coupling

Hajime SUGITA (Course of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, KANAGAWA University)

## 第 1 章 緒言

一般的に、 $A_2 + B_2$  縮合重合において理論的に二官能性求核性モノマーと二官能性求電子性モノマーを当量用いなければ高分子量体のポリマーを得ることはできない。当量用いて重合を行っても、副反応やコンフォメーションといった制約が無ければ最終的に得られるポリマー環状ポリマーになることが認知されてきている。もしどちらか一方の成分を過剰に用いると、過剰に用いた成分がポリマーの両末端を封止し、得られるポリマーは低分子量体になる。しかしながら近年、このような非等モル下であっても高分子量体が得られる異常な重合系が報告されている。我々も *t*-Bu<sub>3</sub>PPd 触媒を用いた鈴木-宮浦カップリングによる  $A_2 + B_2$  縮合重合において、ジブromoアリレンを過剰下に用いても高分子量体が得られることを報告している。筆者はこの重合系でポリメタフェニレンパラフェニレン交互共重合体 (PMPPP) の合成を行ったところ、目的とした鎖状ポリマーではなく環状ポリマーが生成されることを見つけた。そこで本研究ではこの非等モル下環化重合の機構の解明と一般性の拡大を第一目的とした。また、対応する鎖状高分子を合成し、環状高分子との物性の差異の検討を行うことを第二目的とした。

## 第 2 章 フェニレンモノマーの非等モル下環化重合

第 2 章では、フェニレン骨格による非等モル下環化重合の一般性の拡大を行った。パラジブromoフェニレンとメタフェニレンジボロン酸エステルの重合において、ジボロン酸エステルの転化率とそれに伴うポリマー末端を追跡した結果、ジボロン酸エステルが 100% 転化した後に非等モル下環化重合が進行することが明らかになった。濃度を検討した結果、高濃度でも非等モル下環化重合が進行した。ジブromoモノマーの当量を検討した結果、1 当量以上であれば 10 当量過剰下までは環化重合が進行する事が明らかになった。触媒の配位子を検討した結果、分子内移動能が低いとブromo末端が生成されることが明らかになった。メタジブromoフェニレンとメタフェニレンジボロン酸エステルの重合では環状ポリマーのみを与えた一方、オルトフェニレンモノマーを用いるとどのような組み合わせでも非等モル下環化重合は進行しなかった。官能基を検討した結果、シアノ基、アルコキシカルボニル基を有するメタジブromoフェニレンを用いても非等モル下環化重合が進行した。

## 第 3 章 鎖状ポリメタパラ交互フェニレンの合成と環状高分子との光学的特性の差異

第 3 章では、触媒移動型連鎖縮合重合 (CTCP) で鎖状 PMPPP の合成を検討した。まず、I/Br 二芳香環モノマーを合成して熊田-玉尾カップリングによる CTCP を検討した。Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>、Ni(dppe)Cl<sub>2</sub>、PEPPSI-IPr のどの触媒も重合を制御することができずポリマー末端も明らかにすることができなかったが、環状ポリマーは生成されなかった。次に MIDAB/I モノマーを合成して鈴木-宮浦カップリングによる CTCP を検討した。*t*-Bu<sub>3</sub>PPd、Ad<sub>3</sub>PPd の 2 の開始剤を検討したが Pd 触媒の分子間移動が起こり、環状ポリマーが生成された。鎖状ポリマーと環状ポリマーの光学的特性の差異を検討した結果、固体状態における蛍光スペクトルにおいて環状ポリマーが特異的に高波長側まで肩が現れた。

## 第 4 章 側鎖にポリアミドを有する環状ポリマーの合成

第 4 章では、側鎖にポリアミドを有する環状ポリマーの合成を検討した。方末端にジブロモフェニル基を有するポリアミドを連鎖縮合重合 (CGCP) で合成し、パラフェニレンジボロン酸エステルと重合検討した結果、重合はほとんど進行しなかった。一方、フェニルエステル開始部位を有する環状ポリマーを合成し CGCP を行った結果、目的とするグラフトポリマーを合成することができた。

## 第 5 章 炭化水素芳香族共役モノマーの非等モル下環化重合

第 5 章では、共役系が拡張された芳香族炭化水素ジブロモアリレンの非等モル下環化重合を検討した。180° かそれに近い結合角を有するジブロモアリレンとメタフェニレンジボロン酸エステルを重合した結果、トラン、スチルベン、ビフェニレン、ナフタレン、フルオレンは環状ポリマーを主生成物として与えた。120° の結合角を有するジブロモアリレンとパラフェニレンジボロン酸エステルを重合した結果、トラン、ビフェニレン、ナフタレンは環状ポリマーを主生成物として与えた一方、スチルベンはブロモ末端ポリマーのみを主生成物として与えた。

## 第 6 章 ヘテロアリレンの非等モル下環化重合とヘテロ原子が Pd 触媒の分子内移動に与える影響

第 6 章では、ヘテロアリレンを用いて非等モル下環化重合を検討した。チオフェンを検討した結果、2,5-置換チオフェン及び 5,5'-置換ビチオフェンは環状ポリマーを与えた一方、3,4-置換チオフェンはブロモ末端ポリマーを与えた。ジブロモピリジンとパラフェニレンジボロン酸エステルを重合した結果、2,6-ジブロモピリジンは鎖状ポリマーのみを与えた一方、3,5-ジブロモピリジンは環状ポリマーを与えた。ベンゾヘテロジアゾールモノマーを重合した結果、ベンゾチアジアゾールは特異的に分子間移動を引き起こしブロモ末端ポリマーを与えた一方、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサジアゾール、キノキサリンは Pd 触媒の分子内移動能が比較的高く、それぞれのモノマーとメタフェニレンジボロン酸エステルの重合は環状ポリマーを与えた。

## 第 7 章 アクセプタージブロモヘテロアリレンを用いた非等モル下縮合重合による全共役系鎖状高分子の合成

第 7 章では、アクセプタージブロモアリレンを用いて全共役系高分子を合成した。ジブロモベンゾトリアゾールとパラフェニレンジボロン酸もしくはカルバゾールジボロン酸エステルとの重合は高分子量体のポリマーを与えた。ベンゾオキサジアゾールとパラフェニレンジボロン酸の重合ではポリマーが不溶であり、詳細な検討はできなかった。ジブロモキノキサリンとパラフェニレンジボロン酸エステル、フルオレンジボロン酸エステル、カルバゾールジボロン酸エステルの種々の重合では高分子量体のポリマーが得られた。

## 第 8 章 非等モル下縮合重合による全共役系環状高分子の合成

第 8 章では、全共役系環状高分子の合成を検討した。パラジブロモフェニレンと 1,4-ジケト部位を有するビスフェニレンジボロン酸エステルの重合は環状ポリマーを与えなかった。一方、1,4-ジケト部位をアセタール保護したビスジボロン酸エステルの重合は環状ポリマーを与えた。しかし、環状ポリマーの芳香族化は一部しか進行しなかった一方、鎖状ポリマーは芳香族化が可能だった。

## 第 9 章 総括

第 9 章では本研究において得られた知見をまとめ、今後の展望について述べている。