

論文目録

1. Yu Tokita, Masaru Katoh, Yoshihiro Ohta, Tsutomu Yokozawa: Mechanistic Investigation of Catalyst-Transfer Suzuki-Miyaura Condensation Polymerization of Thiophene-Pyridine Biaryl Monomer With the Aid of Model Reactions; *Chem. Eur. J.*, **22** (48) 17436-17444 (2016).
2. Yu Tokita, Kotaro Sugawara, Riho Awayama, Yoshihiro Ohta, Tsutomu Yokozawa: Synthesis of Molecular-Weight-Controlled Polyfluorene with Boronate at One End; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **57** (24) 2498-2504 (2019).
3. Yu Tokita, Masaru Katoh, Kentaro Kosaka, Yoshihiro Ohta, Tsutomu Yokozawa: Precision synthesis of a fluorene-thiophene alternating copolymer by means of the Suzuki-Miyaura catalyst-transfer condensation polymerization: the importance of the position of an alkyl substituent on thiophene of the biaryl monomer to suppress disproportionation; *Polym. Chem.*, **12** (48) 7065-7072 (2021).
4. Yu Tokita, Tatsuya Uchida, Takeru Kamigawara, Kenta Hoka, Reo Nitto, Yoshihiro Ohta, and Tsutomu Yokozawa: Tandem Kumada-Tamao catalyst-transfer condensation polymerization and Suzuki-Miyaura coupling for the synthesis of end-functionalized poly(3-hexylthiophene); *Chem. Commun.*, **59** (88) 13139-13142 (2023).

要旨

触媒の分子内移動を利用した π 共役系芳香族高分子の 末端官能基化および交互共重合体の精密合成

時田 遊

共役系高分子は電氣的、光学的特性を示すことから有機発光ダイオードや太陽電池、有機薄膜トランジスタなどの有機デバイスへの応用、実用化に向けた研究が盛んに行われている。有機デバイスの性能において、用いる高分子の分子量や分子量分布、末端構造および位置規則性は大きな影響を与える。位置規則性など高分子中の隣り合う芳香族の構造まで考慮に入るなど、一次構造が精密に制御された共重合体が必要とされる。

一方、当研究室の宮越は Grignard 型ヘキシルチオフェンモノマーに触媒として Ni(dppp)Cl_2 を用いた熊田-玉尾カップリング重合が連鎖重合様式で進行し、分子量および分子量分布の制御された P3HT が得られることを見出した。その重合機構は 0 価の Ni 触媒が芳香環の π 平面に配位しながら成長末端の C-Br 結合へと分子内移動して進行する事を明らかにした (触媒移動型連鎖縮合重合 (CTCP))。さらに Pd 触媒を用いた鈴木-宮浦カップリング重合においても Pd 触媒 ($t\text{Bu}_3\text{PPd}$) を用いて CTCP を達成し、 π 共役系高分子の新たな合成法として注目されている。

CTCP に関連した研究は精力的に行われているものの、CTCP に適用可能な複数芳香環モノマーや末端官能基化に使用できる試薬は限定的である。熊田-玉尾 CTCP 中の末端官能基化は、電子密度の高い試薬 (Grignard 試薬) に限らるため、汎用性、大気安定性のある末端封止剤および官能基化手法を見出すことは、制御された π 共役系高分子アーキテクチャーに関する研究に大きな利益をもたらすと考え、本研究の第一の目的とした。また、末端封止剤として他重合開始部位や、ポリマーが適用できれば、高度に制御されたブロック共重合体を得ることができる。また、 π 共役系交互共重合体の精密合成に関しては、位置規則性など高分子中の隣り合う芳香環の構造まで考慮に入れた一次構造の制御も必要とされる。異種芳香族が繋がった二芳香環 AB モノマーの CTCP に関する報告はあるが、異種芳香環上の分子内移動に関する詳細な検討について報告は未だない。 π 共役系交互共重合体の精密合成のために、触媒と基質、さらには触媒の分子内移動挙動の特徴を明らかにし、制御された体系的な重合条件を見いだせた場合、有機デバイスに使用する π 共役系交互共重合体における芳香環の選択幅が増え、さらなる性能向上に寄与できると考え、これを本研究の第二の目的とした。

第二章では、片末端ボロン酸エステル基を有する π 共役系高分子を高選択的に得るため、鈴木-宮浦カップリングに有効なパラジウムプレ触媒と末端封止剤としてボロン酸エステルを用いてフルオレン AB モノマーの鈴木-宮浦カップリング重合を検討した。その結果、触媒移動能の高い Pd プレ触媒を採用することで、PinB/封止剤末端のポリマーを得た。重合

初期段階において、末端が PinB/Pd(L)-X で分子量が直線的に増加しており、触媒の分子内移動を伴った連鎖重合が進行していることが示唆された。

第三章では、熊田-玉尾触媒移動重合系中に直接ボロン酸および塩基溶液を添加することによる鈴木-宮浦カップリングを用いた末端官能基化について検討した。チオフェンモノマーの Pd-PEPPSI-IPr を用いた熊田-玉尾 CTCP 後、塩基として K_3PO_4 をアリールボロン酸エステルと一緒に添加すると 3 時間で P3HT のほとんどの末端がボロン酸由来の $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ 基となることを見出した。その他様々なアリールボロン酸エステルによる P3HT 両末端への官能基導入に成功し、さらには、片末端ボロン酸エステルを有するポリメタクリル酸メチルとの反応によって、 $\text{PMMA-}b\text{-P3HT-}b\text{-PMMA}$ のトリブロック共重合体を高選択的に得ることができた。

第四章では、 π 共役系交互共重合体の精密合成を目的とした、ピリジン-チオフェン二芳香環の触媒移動に関する研究を行なった。モデル反応から触媒はピリジンからチオフェンに選択的に移動することを明らかにし、二芳香族 AB モノマーの設計指針を得た。それに基づいた AB モノマーの鈴木-宮浦カップリング重合は予想に反し逐次重合であった。重合触媒は還元的脱離後にチオフェン環上に配位することでピリジン環へ分子内移動できず系中へ拡散してしまうことをモデル反応によって明らかにした。

第五章では、触媒移動可能なフルオレン-チオフェン二芳香環モノマーの鈴木-宮浦カップリング重合に関して検討した。モデル反応に結果に基づき、AB モノマーを合成して、Pd 開始剤を用いた鈴木-宮浦カップリング重合を実施したところ、高分子鎖同士の不均化が起こり、重合の制御が困難であった。しかしながら、反応活性種付近に側鎖を入れて立体障害を付与することで連鎖重合性が発現した。さらにチオフェンおよびフルオレンとのジ/トリブロック共重合体も合成した。

第六章では、総括として本研究のまとめと今後の展望を述べた。

Abstract

End-functionalization of π -conjugated polymers and precision synthesis of alternating copolymers through intramolecular catalyst transfer

Yu Tokita

Aromatic π -conjugated polymers are an attractive class of materials due to their potential applications in electronic devices such as organic light emitting diodes, photovoltaic cells, and field effect transistors. These polymers have generally been synthesized by conventional polycondensation with a metal catalyst, and this approach can not afford well-defined polymers. However, we have developed catalyst-transfer condensation polymerization (CTCP) and obtained π -conjugated polymers with controlled molecular weight, low polydispersity, and defined end groups. In the present doctor thesis, end-functionalization of π -conjugated polymers and synthesis of well-defined alternating copolymers by means of Suzuki-Miyaura CTCP were investigated.

In chapter 2, the synthesis of polyfluorene with a boronic acid ester moiety (PinB) at one end was investigated. Suzuki-Miyaura coupling polymerization of AB-type fluorine monomer with a Pd(0) precatalyst in the presence of pinacol 4-trifluoromethylphenyl (PhCF₃) boronate as a chain terminator was conducted. Among the Pd(0) precatalysts examined, AmPhosPd G2 and cataCXiumAPd G3 afforded the desired polyfluorene with PinB/PhCF₃ ends. The polymerization proceeded in a chain-growth polymerization manner from the Br site of the monomer until the middle stage, although the molecular weight distribution of the obtained polymers was broad.

In chapter 3, tandem Kumada-Tamao CTCP and Suzuki-Miyaura end-functionalization with pinacol arylboronate was investigated as a versatile synthetic method for P3HT with a base-sensitive functional group at both ends. It turned out that PEPPSI-IPr catalyst was effective for both Kumada-Tamao CTCP and Suzuki-Miyaura end-functionalization. Accordingly, the polymerization for the synthesis of P3HT under anhydrous conditions and end-functionalization with arylboronic acid ester in the presence of water was able to be successively carried out in one pot. When PMMA with a boronic acid ester moiety at one end was used as a boronic acid ester for end-functionalization, PMMA-*b*-P3HT-*b*-PMMA triblock copolymer was selectively obtained.

In chapter 4, Suzuki-Miyaura CTCP of thiophene (Th)-pyridine(Py) biaryl monomer with a *t*-Bu₃P-ligated Pd initiator was investigated. BPin and Br were introduced into Py and Th in the monomer, respectively on the basis of the results of model reactions of X-Py-Th-X' with phenylboronic acid ester, indicating that the Pd catalyst was prone to undergo intramolecular transfer from acceptor Py to donor Th. However, the polymerization showed step-growth polymerization behavior. This unexpected result arose from the tendency of the Pd catalyst, which was prone to move to the Th ring after reductive elimination of the polymer-Th-Pd-Py-monomer unit, followed by intermolecular catalyst transfer.

In chapter 5, Suzuki-Miyaura coupling polymerization of PinB-fluorene-thiophene-Br biaryl monomer was investigated instead of the biaryl monomer in chapter 4. In contrast to the case of the polymerization in chapter 4, this monomer underwent CTCP with an AmPhos Pd initiator to yield well-defined poly(fluorene-*alt*-thiophene). This polymerization enabled us to synthesize a variety of di/triblock copolymers by successive CTCP using PinB-fluorene-thiophene-Br, fluorene monomer, and thiophene monomer.

2023 年度 博士論文

触媒の分子内移動を利用した π 共役系芳香族高分子の末端
官能基化および交互共重合体の精密合成

End-functionalization of π -conjugated polymers and
precision synthesis of alternating copolymers through
intramolecular catalyst transfer

2023 年 12 月 4 日

ときた ゆう
時田 遊

第一章 緒言	1
第二章 片末端をボロン酸エステルに制御した π 共役系高分子の精密合成	
第一節 はじめに	14
第二節 触媒検討	16
第三節 連鎖重合性	25
第四節 まとめ	35
第五節 実験項	36
第六節 引用文献	43
第三章 熊田-玉尾カップリング重合後のボロン酸エステル末端官能基化によるアクセプター末端ブロック共重合体の合成	
第一節 はじめに	44
第二節 触媒および塩基検討	45
第三節 水および 18-crown-6 に関する検討	54
第四節 種々のボロン酸エステルを用いた末端封止	61
第五節 片末端にボロン酸エステル末端を有する高分子を用いた B-A-B 型トリブロック共重合体の合成	66
第六節 まとめ	69
第七節 実験項	70
第八節 引用文献	82
第四章 チオフェン-ピリジン二芳香環モノマーの合成と重合	
第一節 はじめに	86
第二節 チオフェン-ピリジン二芳香環 AB モノマーの構造決定	87
第三節 チオフェン-ピリジン二芳香環モノマーの重合	93
第四節 チオフェン-ピリジン二芳香環モノマーの重合挙動の解明	98
第五節 まとめ	99
第六節 実験項	100
第七節 引用文献	107

第五章 チオフェン-フルオレン二芳香環モノマーの合成と重合

第一節	はじめに	109
第二節	チオフェン-フルオレン二芳香環 AB モノマーの構造決定	110
第三節	チオフェン-フルオレン二芳香環モノマーの重合	116
第四節	まとめ	138
第五節	実験項	139
第六節	引用文献	151

第六章 総括

謝辞

本書の出版にあたっては、多くの先生方からご指導をいただきました。特に、本書の企画、編集、校正、印刷まで、すべてをこまめに担当してくださいました。また、本書の出版にあたっては、多くの先生方からご指導をいただきました。特に、本書の企画、編集、校正、印刷まで、すべてをこまめに担当してくださいました。

14	はじめに	第一章
24	チオフェン-フルオレン二芳香環モノマーの構造決定	第二章
34	チオフェン-フルオレン二芳香環モノマーの重合	第三章
44	チオフェン-フルオレン二芳香環モノマーの重合	第四章
54	チオフェン-フルオレン二芳香環モノマーの重合	第五章
64	チオフェン-フルオレン二芳香環モノマーの重合	第六章
74	チオフェン-フルオレン二芳香環モノマーの重合	第七章
84	チオフェン-フルオレン二芳香環モノマーの重合	第八章

第七章 総括

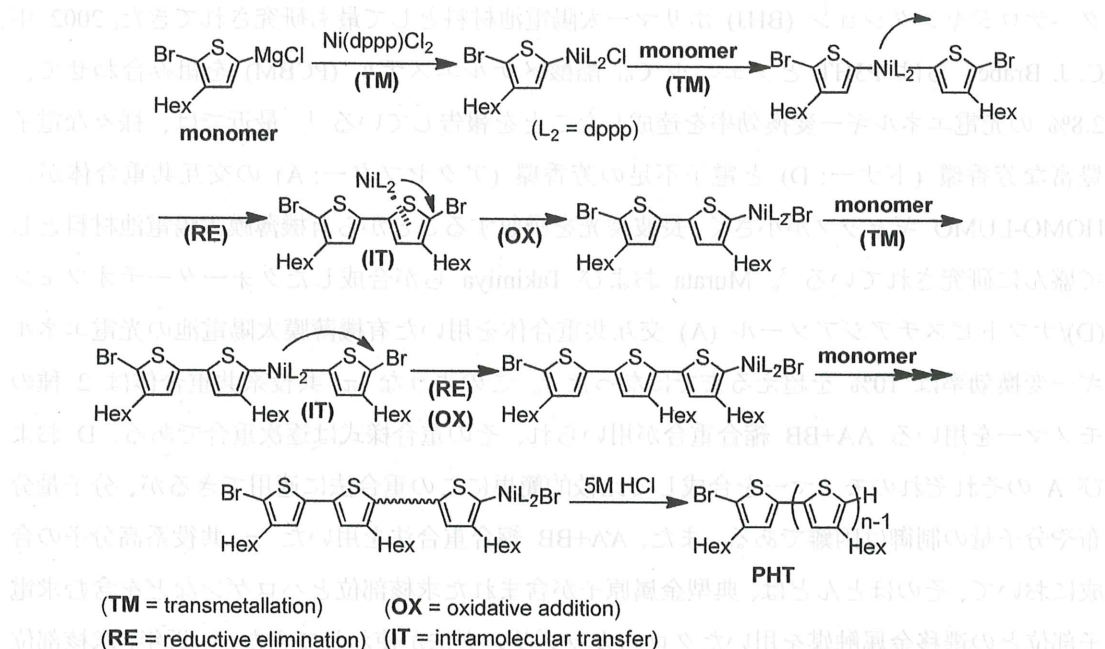
88	はじめに	第一章
98	チオフェン-フルオレン二芳香環モノマーの構造決定	第二章
108	チオフェン-フルオレン二芳香環モノマーの重合	第三章
118	チオフェン-フルオレン二芳香環モノマーの重合	第四章
128	チオフェン-フルオレン二芳香環モノマーの重合	第五章
138	チオフェン-フルオレン二芳香環モノマーの重合	第六章
148	チオフェン-フルオレン二芳香環モノマーの重合	第七章

第一章 緒言

共役系高分子は電氣的、光学的特性を示すことから有機発光ダイオード (OLEDs)¹や太陽電池²、有機薄膜トランジスタ³などの有機デバイスへの応用、実用化に向けた研究が盛んに行われている。特にポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) は、位置規則性の高いポリマーが得られるようになってから、可溶性でありながら高いキャリア移動度を持つことから、バルクヘテロジャンクション (BHJ) ポリマー太陽電池材料として最も研究されてきた。2002 年、C. J. Brabec らは P3HT とフェニル C₆₁ 酪酸メチルエステル (PCBM) を組み合わせて、2.8% の光電エネルギー変換効率を達成したことを報告している⁴。最近では、様々な電子豊富な芳香環 (ドナー: D) と電子不足の芳香環 (アクセプター: A) の交互共重合体が、HOMO-LUMO ギャップが小さく、長波長光を吸収することから有機薄膜太陽電池材料として盛んに研究されている³。Murata および Takimiya らが合成したクォーターチオフェン (D)/ナフトビスチアジアゾール (A) 交互共重合体を用いた有機薄膜太陽電池の光電エネルギー変換効率は 10% を超えるまでになった⁵。このような π 共役系共重合体は 2 種のモノマーを用いる AA+BB 縮合重合が用いられ、その重合様式は逐次重合である。D および A のそれぞれのモノマーを合成して比較的簡単にこの重合法に適用できるが、分子量分布や分子量の制御は困難である。また、AA+BB 縮合重合法を用いた π 共役系高分子の合成において、そのほとんどは、典型金属原子が含まれた求核部位とハロゲンなどを含む求電子部位との遷移金属触媒を用いたクロスカップリング法が使われてきたが、近年、求核部位を導入しなくても芳香環の水素が求電子部位と置換される、遷移金属触媒を用いた直接的なカップリング法 (direct arylation 法) が見出され、スズなどの有毒元素を求核部位に導入する必要がなくなり、より安全で、モノマー合成にも手間をかけることなく様々な D/A ポリマーを合成することが可能になってきた⁶。しかし、このカップリング法を用いた重合において、1 つの芳香環の複数の水素が活性化されてカップリング反応する副反応によって、線状ではなく樹状の高分子が得られたり、高分子同士が架橋して有機溶媒に不溶になるなど、その高分子を用いたデバイスとしての評価に影響を及ぼす場合がある。

有機デバイスの性能において、用いる高分子の分子量や分子量分布、末端構造および位置規則性は大きな影響を与える。例えば、Kramer らは位置規則的および位置不規則的シクロペンタジチオフェン (D)/ピリジルチアジアゾール (A) の交互共重合体をそれぞれ合成し、ホール輸送度 (μ_e) を測定すると、前者の D/A 高分子は後者の D/A 高分子よりもおよそ 100 倍 μ_e が大きいと報告している⁷。このように、有機デバイス性能を向上させるため、より HOMO-LUMO を小さくできるような D 性および A 性芳香族を選択するだけではなく、位置規則性など高分子中の隣り合う D/A 芳香族の構造まで考慮に入るなど、一次構造が精密に制御された共重合体が必要とされる^{8,9}。

一方、当研究室の宮越は Grignard 型ヘキシルチオフェンモノマーに触媒として Ni(dppp)Cl_2 を用いた熊田-玉尾カップリング重合が連鎖重合様式で進行し、分子量および分子量分布の制御された P3HT が得られることを見出した¹⁰。以下に重合機構について説明する (Scheme 1-1)。

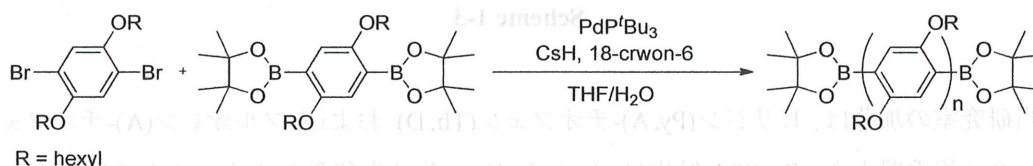


Scheme 1-1

まずモノマー 2 分子と Ni(II) 触媒のトランスメタル化後、還元的脱離によって生成した Ni(0) 触媒は、隣接するチオフェン環の π 平面に配位しながら C-Br 結合へと選択的に分子内移動し、開始種である Ni 錯体を生成する。その後、またモノマーと反応し、順次反応を繰り返すことで重合が進行していく。触媒が移動していくことから触媒移動型連鎖縮合重合 (CTCP) と命名した。この触媒移動型連鎖縮合重合法を用いてポリフェニレン¹¹、ポリピロール¹² も同様に分子量や分子量分布を制御して合成できることが明らかになった。また、当研究室では鈴木-宮浦カップリング重合において、触媒にトリ(*tert*-ブチル)ホスフィン ($t\text{Bu}_3\text{P}$) を配位子として有する Pd 錯体を用いると触媒が選択的に分子内移動して重合が進行し、ポリフルオレン¹³、ポリフェニレン¹⁴、ポリチオフェン¹⁵ の分子量と分子量分布が制御できることを明らかにしている。上記に示した通り、CTCP を用いると様々な π 共役系高分子の分子量、分子量分布、高分子末端の制御ができるようになった。

CTCP を応用した共役高分子の末端修飾について、熊田-玉尾 CTCP で得られた P3HT の末端変換は 3 つのアプローチが報告されている。(1) Grignard 試薬を反応性の高い P3HT-Ni-X 錯体に添加し、熊田-玉尾カップリング反応を行う¹⁶。McCullough らは P3HT-Ni(dppp)-Br 錯体に対して Grignard 試薬を添加したところ、Allyl、ethynyl および vinyl Grignard 試薬は片末端のみ導入され、aryl Grignard 試薬は両末端に導入されたことを報告した¹⁷。さらに、Luscombe らは P3HT-Ni(dppp)-Br に対してメルカプト基を導入することに成功している¹⁸。(2) 官能性を持たせた Ni¹⁹⁻²⁵/Pd^{13, 26-29} 開始剤を調製し、そこからチオフェンモノマーの CTCP を行う。Kiry²² らおよび Luscombe²⁰ らが Ar-Ni(dppp/dppe)-X を調製し、チオフェンモノマーの Kumada-CTCP を達成し、片末端に Ar 基を有する H-T 100% の P3HT を得た。また、シリカに担持させたフェニル開始剤²¹や、Poly(4-bromostyrene) におけるマクロ開始剤³⁰、Indium Tin Oxide (ITO) に担持させたホスホン酸ベンジル開始剤³¹をそれぞれ調製し、チオフェンモノマーの Kumada-CTCP を達成した報告例もある。(3) P3HT 後重合修飾によって C-H または C-Br 結合を変換させる³²⁻³⁴。McCullough らは、後処理後の H/Br 末端を有する P3HT の片末端へヒドロキシ基およびアミノ基を導入することに成功し、さらに H/H 末端 P3HT の両末端をヒドロキシ基化することも達成している⁴。その他、様々な官能基化が後重合修飾によって P3HT に導入された。しかしながら、(1) - (2) の末端官能基化において、Grignard 試薬は大気安定性が低く、さらに調製できる基質が、電子密度の比較的高い基質に限られてしまう。さらに大気不安定な官能性遷移金属開始剤を調製することは難しい。(3) に関しては、一度単離してから官能基化を行う必要があり手間がかかる。

一方、当研究室の野嶋は、共役高分子のポリマー末端基を AB 型モノマーの CTCP だけでなく、鈴木-宮浦カップリング反応を用いた A₂+B₂ 型重縮合において、触媒の分子内移動と分子間移動を利用して π 共役系高分子の末端構造制御を達成している (Scheme 1-2)。

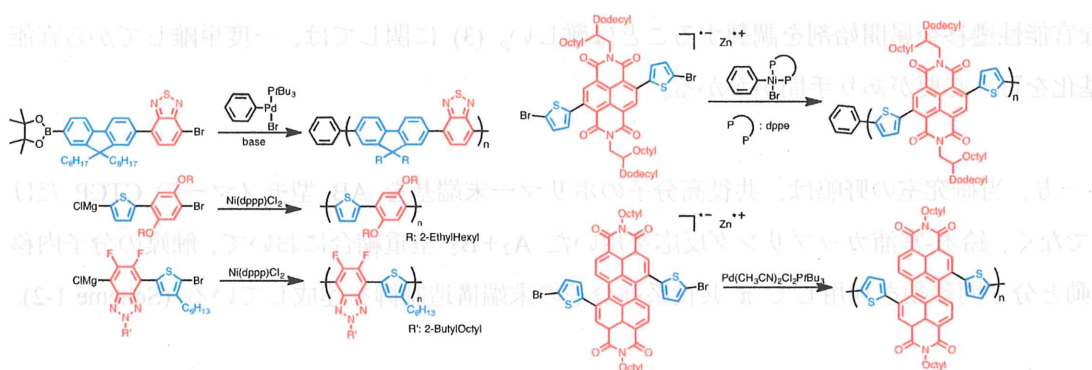


Scheme 1-2

この重合では PdP'Bu₃ が主鎖の π 平面上を分子内移動するため、常にジブromoモノマーの両方の臭素が反応して重合が進行し、非等モル下においても高分子量体が生成した。さらに

同条件の AB 型モノマーの重合と比較して重合が遅いことから、本重合における反応の律速段階は PdP^tBu_3 の分子間移動である事が示唆された。また、生成ポリマーの末端構造は過少量用いたモノマーに由来するホウ素末端構造に制御できた³⁵⁻³⁸。

これまでは単一芳香環の AB 型モノマーの CTCP が検討されてきたが、近年、複数芳香環モノマーを重合用モノマーとして用いる例も報告されるようになった (Scheme1-3)。これにより、分子量および分子量分布の制御された π 共役系交互共重合体の合成が可能となった。熊田-玉尾カップリング法の重合において、Kiriy らはチオフエンの二芳香環モノマー (D-D) を合成し、Ni 触媒を用いた触媒が二芳香環上を分子内移動することを報告し³⁹、Bielawski らは、チオフエン-フェニレン⁴⁰(D-A) 及び、チオフエン-ベンゾトリアゾール⁴¹(D-A) の二芳香環モノマーを用いて合成したポリマーの分子量および分子量分布の制御を達成している。また、鈴木-宮浦カップリング法を用いた重合において、Huck らは $t\text{Bu}_3\text{PPd}$ 開始剤を用いたフルオレン-ベンゾチアジアゾールの二芳香環モノマー (D-A) の CTCP を達成した⁴²。その上、Kiriy らはチオフエン-ナフタレンジイミド-チオフエン⁴³⁻⁴⁵ (D-A-D) およびチオフエン-ペリレンジイミド-チオフエン⁴⁶ (D-A-D) のアニオンラジカルモノマーを用いた CTCP を報告した。しかしながら触媒の移動方向の傾向など、D/A 芳香環上の分子内移動に関する詳細な検討について報告は未だない。



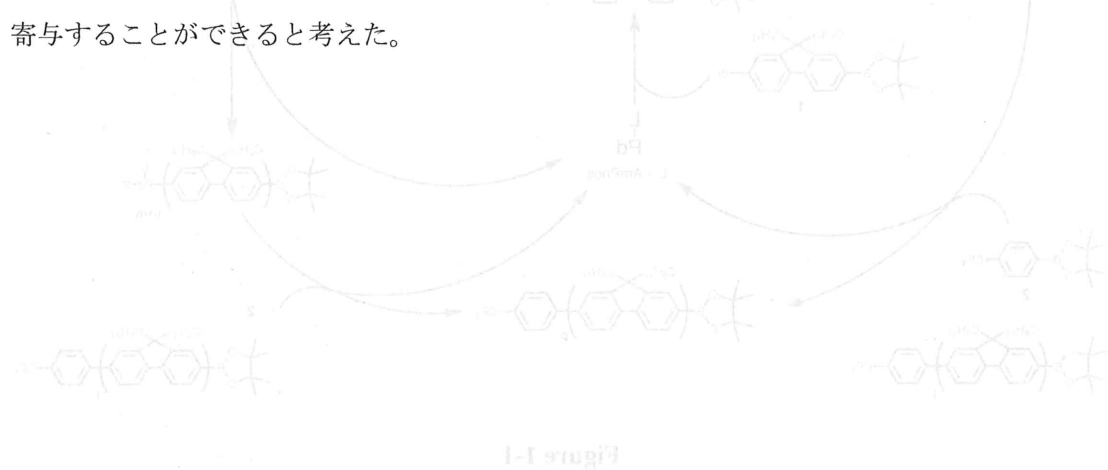
Scheme 1-3

当研究室の加藤は、ピリジン(Py, A)-チオフエン(Th, D) および フルオレン(A)-チオフエン(D) の二芳香環上を $t\text{Bu}_3\text{PPd}$ 触媒は A から D へ分子内移動しやすいことを明らかにした。この知見に基づき Py から Th に触媒移動するように Py にボロン酸ピナコールエステル (BPin) を、Th に臭素を導入した AB 型モノマーを合成し、 $t\text{Bu}_3\text{PPd}(o\text{-tolyl})\text{Br}$ 開始剤を用いて重合を検討した。しかしながら、分子量および高分子末端構造を制御することができなかった⁴⁷。このように、CTCP に適応できない芳香族モノマーも数多く報告されるよう

になり⁴⁸⁻⁴⁹、さらなる CTCP に有用な触媒やの選択性の向上も課題の 1 つに挙げられる。

先に述べたように、CTCP に関連した研究は精力的に行われているものの、CTCP に適用可能な複数芳香環モノマーや末端官能基化に使用できる基質は多くなく、すなわちそれらで得られる π 共役系共重合体も限定的である。そこで、本研究では π 共役系共重合体の精密合成を目的として、CTCP 中の末端官能基化を活用したブロック共重合体の合成および複数芳香環 AB モノマーの CTCP による交互共重合体の合成を検討した。前者については、熊田-玉尾 CTCP 中の末端官能基化において、電子密度の比較的高い基質に限られてしまうため、汎用性、大気安定性のある末端封止剤および官能基化手法を見出すことは、制御された π 共役系高分子アーキテクチャーに関する研究に大きな利益をもたらすと考え、本研究の第一の目的とした。また、末端封止剤として他重合開始部位や、ポリマーが適用できれば、高度に制御されたブロック共重合体を得ることができる。

交互共重合体の精密合成に関しては、位置規則性など高分子中の隣り合う芳香族の構造まで考慮に入るなど、一次構造の制御が必要とされる。異種芳香族 AB モノマーの CTCP に関しての報告はあるが、異種芳香環上の分子内移動に関する詳細な検討について報告は未だない。 π 共役系交互共重合体の精密合成のために、触媒と基質、さらには触媒の分子内移動挙動の特徴を明らかにし制御された体系的な達成条件を見いだせた場合、有機デバイスに使用する π 共役系交互共重合体における芳香族の選択幅が増え、さらなる性能向上に寄与することができると考えた。



以下、各章の概要を述べる。

第二章では、片末端ボロン酸エステル基を有する π 共役系高分子を高選択的に得るため、鈴木-宮浦カップリングに有効なパラジウムプレ触媒と末端封止剤としてボロン酸エステルを用いてフルオレン AB モノマーの鈴木-宮浦カップリング重合を検討した結果を述べる。触媒移動能の高い Pd プレ触媒を採用することで、目的の PinB/封止剤末端であるポリマーを収率良く得た。さらに、重合初期段階において、モノマーの転化率に対して分子量が直線的に増加していることから、触媒の分子内移動を伴った連鎖重合が両末端 PinB/Pd(L)-X の状態で進行していることが示唆された (Figure 1-1)。

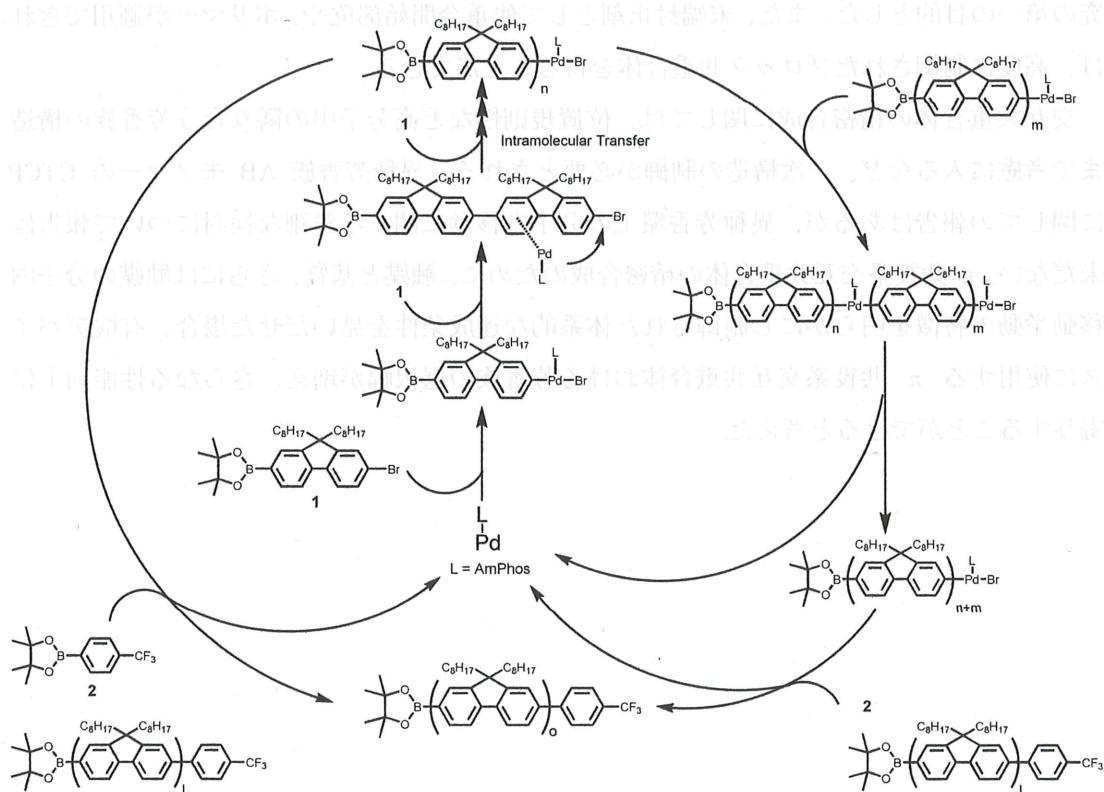
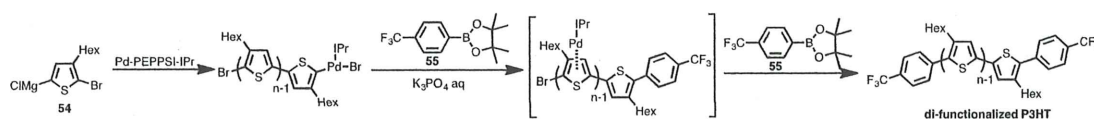


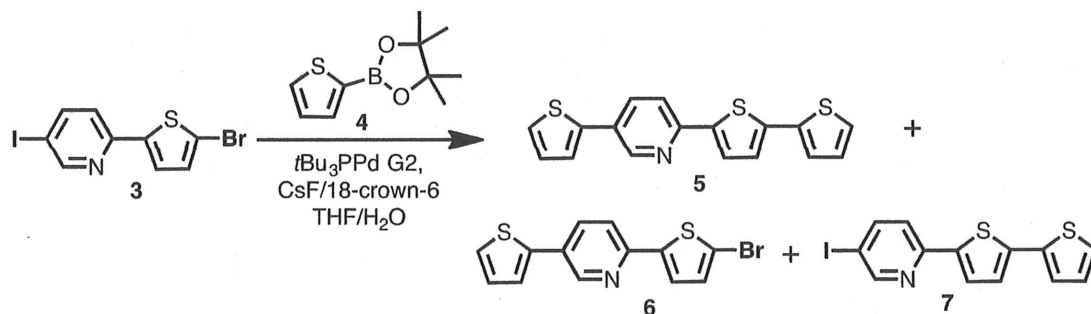
Figure 1-1

第三章では、熊田-玉尾触媒移動重合系中に直接ボロン酸および塩基溶液を添加することによる鈴木-宮浦カップリングを用いた末端官能基化についての結果を述べる。チオフェンモノマーに対して Pd-PEPPSI-IPr、塩基として K_3PO_4 、18-crown-6 不添加の条件でアリールボロン酸エステル添加後 3 時間で P3HT のほとんどの末端がボロン酸由来の $CF_3-C_6H_4$ 基となることを見出した (Scheme 1-3)。その他様々なアリールボロン酸エステルの P3HT の両末端への導入に成功した。さらに、片末端ボロン酸エステルを有するポリメタクリル酸メチル末端導入の検討を行い、PMMA-*b*-P3HT-*b*-PMMA のトリブロック共重合体を高選択的に得ることができた。



Scheme 1-3

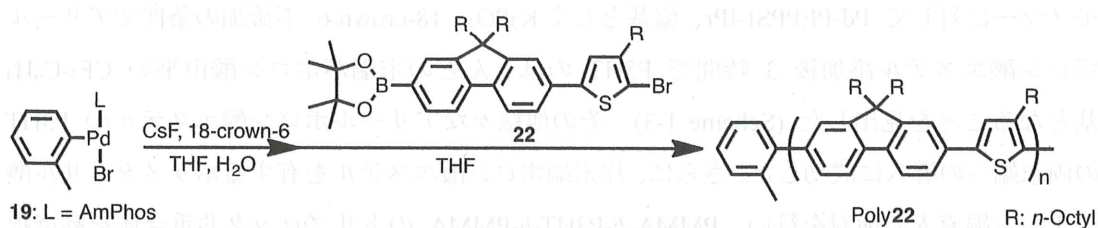
第四章では、 π 共役系交互共重合体の精密合成を目的とした、D/A 複数芳香環上の触媒移動に関する検討を行なった。分子量および末端構造を制御することができなかったピリジン-チオフェンの詳細な重合挙動を新規モデル反応より明らかにした (Scheme 1-4)。



Scheme 1-4

第五章では、D/A 二芳香環上の触媒移動可能なフルオレン-チオフェン二芳香環モノマー鈴木-宮浦カップリング重合に関する検討した結果を述べる。モデル反応に結果に基づき AB モノマーを合成して Pd 開始剤を用いた鈴木-宮浦カップリング重合を実施したところ、開始剤からの重合が進行しているものの高分子鎖同士の不均化が起こり、重合の制御が困難であった。しかしながら、反応活性種付近に立体障害を付与したモノマーを用いた重合では、AmPhosPd 開始剤を用いた場合、モノマーの添加率およびモノマー/開始剤比に対して

分子量は直線的に増加し、連鎖重合性があることを証明した (Scheme 1-5)。さらにチオフェンおよびフルオレンとのジ/トリブロック共重合体も合成した。

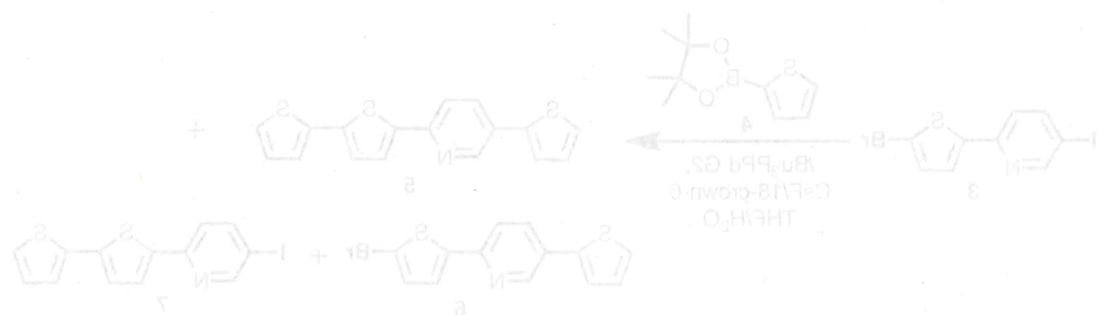


Scheme 1-5



Scheme 1-3

第四項では、π共役系分子の重合体の構造を制御することにより、DNA 複合体の形成に有利な構造を設計することを目指した。この目的を達成するために、π共役系分子の重合体の構造を制御することを目指した (Scheme 1-4)。



Scheme 1-4

第五項では、DNA 二重螺旋の形成に有利な構造を設計することを目指した。この目的を達成するために、π共役系分子の重合体の構造を制御することを目指した (Scheme 1-4)。

引用文献

1. Grimsdale, A. C.; Chan, K. L.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B., Synthesis of Light-Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (3), 897-1091.
2. Zhou, H.; Yang, L.; You, W., Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. *Macromolecules* **2012**, *45* (2), 607-632.
3. Arias, A. C.; MacKenzie, J. D.; McCulloch, I.; Rivnay, J.; Salleo, A., Materials and Applications for Large Area Electronics: Solution-Based Approaches. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (1), 3-24.
4. Liu, J.; McCullough, R. D., End Group Modification of Regioregular Polythiophene through Postpolymerization Functionalization. *Macromolecules* **2002**, *35* (27), 9882-9889.
5. Vohra, V.; Kawashima, K.; Kakara, T.; Koganezawa, T.; Osaka, I.; Takimiya, K.; Murata, H., Efficient inverted polymer solar cells employing favourable molecular orientation. *Nature Photonics* **2015**, *9* (6), 403-+.
6. Pouliot, J.-R.; Grenier, F.; Blaskovits, J. T.; Beaupré, S.; Leclerc, M., Direct (Hetero)arylation Polymerization: Simplicity for Conjugated Polymer Synthesis. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (22), 14225-14274.
7. Perez, L. A.; Zalar, P.; Ying, L.; Schmidt, K.; Toney, M. F.; Thuc-Quyen, N.; Bazan, G. C.; Kramer, E. J., Effect of Backbone Regioregularity on the Structure and Orientation of a Donor-Acceptor Semiconducting Copolymer. *Macromolecules* **2014**, *47* (4), 1403-1410.
8. Coakley, K. M.; McGehee, M. D., Conjugated Polymer Photovoltaic Cells. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (23), 4533-4542.
9. Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J., Polymer-Fullerene Composite Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (1), 58-77.
10. Miyakoshi, R.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T., Catalyst-transfer polycondensation. Mechanism of Ni-catalyzed chain-growth polymerization leading to well-defined poly(3-hexylthiophene). *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (49), 17542-17547.
11. Miyakoshi, R.; Shimono, K.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T., Catalyst-Transfer Polycondensation for the Synthesis of Poly(p-phenylene) with Controlled Molecular Weight and Low Polydispersity. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (50), 16012-16013.
12. Yokoyama, A.; Kato, A.; Miyakoshi, R.; Yokozawa, T., Precision Synthesis of Poly(N-hexylpyrrole) and Its Diblock Copolymer with Poly(p-phenylene) via Catalyst-Transfer Polycondensation.

Macromolecules **2008**, *41* (20), 7271-7273.

13. Yokoyama, A.; Suzuki, H.; Kubota, Y.; Ohuchi, K.; Higashimura, H.; Yokozawa, T., Chain-Growth Polymerization for the Synthesis of Polyfluorene via Suzuki-Miyaura Coupling Reaction from an Externally Added Initiator Unit. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (23), 7236-7237.
14. Yokozawa, T.; Kohno, H.; Ohta, Y.; Yokoyama, A., Catalyst-Transfer Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization for Precision Synthesis of Poly(p-phenylene). *Macromolecules* **2010**, *43* (17), 7095-7100.
15. Yokozawa, T.; Suzuki, R.; Nojima, M.; Ohta, Y.; Yokoyama, A., Precision Synthesis of Poly(3-hexylthiophene) from Catalyst-Transfer Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32* (11), 801-806.
16. Lanni, E. L.; Locke, J. R.; Gleave, C. M.; McNeil, A. J., Ligand-Based Steric Effects in Ni-Catalyzed Chain-Growth Polymerizations Using Bis(dialkylphosphino)ethanes. *Macromolecules* **2011**, *44* (13), 5136-5145.
17. Jeffries-El, M.; Sauve, G.; McCullough, R. D., Facile synthesis of end-functionalized regioregular poly(3-alkylthiophene)s via modified Grignard metathesis reaction. *Macromolecules* **2005**, *38* (25), 10346-10352.
18. Okamoto, K.; Luscombe, C. K., Simple procedure for mono- and bis-end-functionalization of regioregular poly(3-hexylthiophene)s using chalcogens. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (40), 5310-5312.
19. Zeigler, D. F.; Mazzio, K. A.; Luscombe, C. K., Fully Conjugated Graft Copolymers Comprising a P-Type Donor-Acceptor Backbone and Poly(3-hexylthiophene) Side Chains Synthesized Via a "Graft Through" Approach. *Macromolecules* **2014**, *47* (15), 5019-5028.
20. Bronstein, H. A.; Luscombe, C. K., Externally Initiated Regioregular P3HT with Controlled Molecular Weight and Narrow Polydispersity. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (36), 12894-12895.
21. Smeets, A.; Van den Bergh, K.; De Winter, J.; Gerbaux, P.; Verbiest, T.; Koeckelberghs, G., Incorporation of Different End Groups in Conjugated Polymers Using Functional Nickel Initiators. *Macromolecules* **2009**, *42* (20), 7638-7641.
22. Senkovskyy, V.; Sommer, M.; Tkachov, R.; Komber, H.; Huck, W. T. S.; Kiriya, A., Convenient Route To Initiate Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation Using Ni(dppe)Cl₂ or Ni(dppp)Cl₂ and Sterically Hindered Grignard Compounds. *Macromolecules* **2010**, *43* (23), 10157-10161.
23. Senkovskyy, V.; Tkachov, R.; Beryozkina, T.; Komber, H.; Oertel, U.; Horecha, M.; Bocharova, V.; Stamm, M.; Gevorgyan, S. A.; Krebs, F. C.; Kiriya, A., "Hairy" Poly(3-hexylthiophene) Particles Prepared via Surface-Initiated Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (45), 16445-16453.

24. Kaul, E.; Senkovskyy, V.; Tkachov, R.; Bocharova, V.; Komber, H.; Stamm, M.; Kiriya, A., Synthesis of a Bifunctional Initiator for Controlled Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation/Nitroxide-Mediated Polymerization and Preparation of Poly(3-hexylthiophene)-Polystyrene Block Copolymer Therefrom. *Macromolecules* **2010**, *43* (1), 77-81.
25. Doubina, N.; Paniagua, S. A.; Soldatova, A. V.; Jen, A. K. Y.; Marder, S. R.; Luscombe, C. K., Steric Effects of the Initiator Substituent Position on the Externally Initiated Polymerization of 2-Bromo-5-iodo-3-hexylthiophene. *Macromolecules* **2011**, *44* (3), 512-520.
26. Nanashima, Y.; Shibata, R.; Miyakoshi, R.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T., Investigation of catalyst-transfer condensation polymerization for the synthesis of n-type pi-conjugated polymer, poly(2-dioxaalkylpyridine-3,6-diyl). *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2012**, *50* (17), 3628-3640.
27. Lee, J. K.; Ko, S.; Bao, Z., In Situ Hetero End-Functionalized Polythiophene and Subsequent "Click" Chemistry With DNA. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33* (10), 938-942.
28. Fischer, C. S.; Baier, M. C.; Mecking, S., Enhanced Brightness Emission-Tuned Nanoparticles from Heterodifunctional Polyfluorene Building Blocks. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (3), 1148-1154.
29. Zhang, Z.; Hu, P.; Li, X.; Zhan, H.; Cheng, Y., Investigation of Suzuki-Miyaura catalyst-transfer polycondensation of AB-type fluorene monomer using coordination-saturated aryl Pd(II) halide complexes as initiators. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53* (12), 1457-1463.
30. Khanduyeva, N.; Senkovskyy, V.; Beryozkina, T.; Bocharova, V.; Simon, F.; Nitschke, M.; Stamm, M.; Grötzschel, R.; Kiriya, A., Grafting of Poly(3-hexylthiophene) from Poly(4-bromostyrene) Films by Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation: Revealing of the Composite Films Structure. *Macromolecules* **2008**, *41* (20), 7383-7389.
31. Doubina, N.; Jenkins, J. L.; Paniagua, S. A.; Mazzio, K. A.; MacDonald, G. A.; Jen, A. K. Y.; Armstrong, N. R.; Marder, S. R.; Luscombe, C. K., Surface-Initiated Synthesis of Poly(3-methylthiophene) from Indium Tin Oxide and its Electrochemical Properties. *Langmuir* **2012**, *28* (3), 1900-1908.
32. Boudouris, B. W.; Molins, F.; Blank, D. A.; Frisbie, C. D.; Hillmyer, M. A., Synthesis, Optical Properties, and Microstructure of a Fullerene-Terminated Poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules* **2009**, *42* (12), 4118-4126.
33. Chen, C.-M.; Jen, T.-H.; Chen, S.-A., Effective End Group Modification of Poly(3-hexylthiophene) with Functional Electron-Deficient Moieties for Performance Improvement in Polymer Solar Cell. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7* (37), 20548-20555.
34. Dai, C.-A.; Yen, W.-C.; Lee, Y.-H.; Ho, C.-C.; Su, W.-F., Facile Synthesis of Well-Defined Block Copolymers Containing Regioregular Poly(3-hexyl thiophene) via Anionic Macroinitiation Method

- and Their Self-Assembly Behavior. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (36), 11036-11038.
35. Nojima, M.; Kosaka, K.; Kato, M.; Ohta, Y.; Yokozawa, T., Alternating Intramolecular and Intermolecular Catalyst-Transfer Suzuki-Miyaura Condensation Polymerization: Synthesis of Boronate-Terminated pi-Conjugated Polymers Using Excess Dibromo Monomers. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37* (1), 79-85.
36. Nojima, M.; Ohta, Y.; Yokozawa, T., Additive-controlled Switching from Abnormal to Normal Unstoichiometric Suzuki-Miyaura Polycondensation for Poly(biphenylenevinylene). *Chem. Lett.* **2017**, *46* (1), 35-37.
37. Kamigawara, T.; Sugita, H.; Mikami, K.; Ohta, Y.; Yokozawa, T., Intramolecular Transfer of Pd Catalyst on Carbon-Carbon Triple Bond and Nitrogen-Nitrogen Double Bond in Suzuki-Miyaura Coupling Reaction. *Catalysts* **2017**, *7* (7), 195.
38. Kosaka, K.; Nanjo, K.; Ohta, Y.; Yokozawa, T., Importance of the Balance of Interaction between Palladium Catalyst and Aromatic π -Face for Unstoichiometric Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization: Effective Pd catalyst A Catalyst for Fluorene and Cyclopentadithiophene Monomers. *Chem. Lett.* **2018**, *47* (8), 1040-1043.
39. Beryozkina, T.; Senkovskyy, V.; Kaul, E.; Kiriy, A., Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation of Thiophene-Based Oligomers: Robustness of a Chain-Growth Mechanism. *Macromolecules* **2008**, *41* (21), 7817-7823.
40. Ono, R. J.; Kang, S.; Bielawski, C. W., Controlled Chain-Growth Kumada Catalyst Transfer Polycondensation of a Conjugated Alternating Copolymer. *Macromolecules* **2012**, *45* (5), 2321-2326.
41. Todd, A. D.; Bielawski, C. W., Controlled Synthesis of an Alternating Donor-Acceptor Conjugated Polymer via Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation. *ACS Macro Letters* **2015**, *4* (11), 1254-1258.
42. Elmalem, E.; Kiriy, A.; Huck, W. T. S., Chain-Growth Suzuki Polymerization of n-Type Fluorene Copolymers. *Macromolecules* **2011**, *44* (22), 9057-9061.
43. Senkovskyy, V.; Tkachov, R.; Komber, H.; Sommer, M.; Heuken, M.; Voit, B.; Huck, W. T. S.; Kataev, V.; Petr, A.; Kiriy, A., Chain-Growth Polymerization of Unusual Anion-Radical Monomers Based on Naphthalene Diimide: A New Route to Well-Defined n-Type Conjugated Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (49), 19966-19970.
44. Senkovskyy, V.; Tkachov, R.; Komber, H.; John, A.; Sommer, J.-U.; Kiriy, A., Mechanistic Insight into Catalyst-Transfer Polymerization of Unusual Anion-Radical Naphthalene Diimide Monomers: An Observation of Ni(0) Intermediates. *Macromolecules* **2012**, *45* (19), 7770-7777.
45. Tkachov, R.; Karpov, Y.; Senkovskyy, V.; Raguzin, I.; Zessin, J.; Lederer, A.; Stamm, M.; Voit,

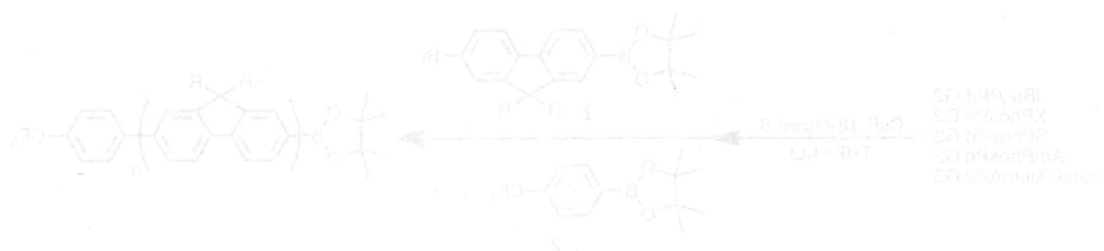
B.; Beryozkina, T.; Bakulev, V.; Zhao, W.; Facchetti, A.; Kiriya, A., Efficient Tin-Free Route to a Donor–Acceptor Semiconducting Copolymer with Variable Molecular Weights. *Macromolecules* **2014**, *47* (12), 3845–3851.

46. Liu, W.; Tkachov, R.; Komber, H.; Senkovskyy, V.; Schubert, M.; Wei, Z.; Facchetti, A.; Neher, D.; Kiriya, A., Chain-growth polycondensation of perylene diimide-based copolymers: a new route to regio-regular perylene diimide-based acceptors for all-polymer solar cells and n-type transistors. *Polymer Chemistry* **2014**, *5* (10), 3404–3411.

47. Tokita, Y.; Katoh, M.; Ohta, Y.; Yokozawa, T., Mechanistic Investigation of Catalyst-Transfer Suzuki–Miyaura Condensation Polymerization of Thiophene–Pyridine Biaryl Monomers with the Aid of Model Reactions. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22* (48), 17436–17444.

48. Nojima, M.; Ohta, Y.; Yokozawa, T., Investigation of catalyst-transfer condensation polymerization for synthesis of poly(p-phenylenevinylene). *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52* (18), 2643–2653.

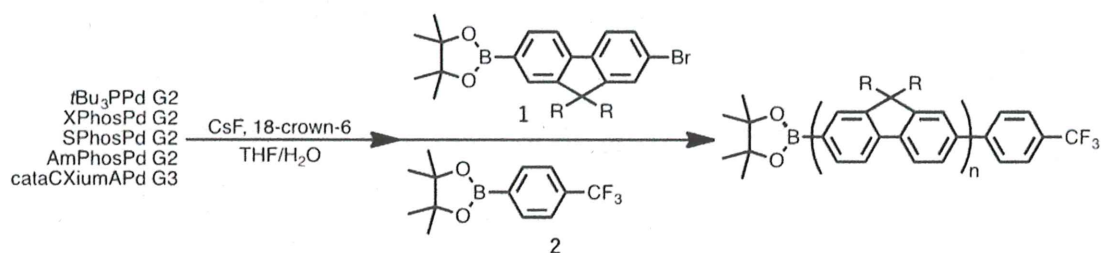
49. Verswyvel, M.; Hoebers, C.; De Winter, J.; Gerbaux, P.; Koeckelberghs, G., Study of the controlled chain-growth polymerization of poly(3,6-phenanthrene). *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51* (23), 5067–5074.



第二章 片末端をボロン酸エステルに制御した π 共役系高分子の精密合成

第一節 はじめに

前節でも説明したように、研究室の野嶋は、鈴木-宮浦カップリング反応を用いた $A_2 + B_2$ 型重縮合において、触媒の分子内移動と分子間移動を利用して π 共役系高分子の両末端ボロン酸エステル基制御を達成している¹⁴。片末端ボロン酸エステル基を有する π 共役系高分子の合成に関しては、Chujo や Morisaki らが、鈴木-宮浦型触媒移動重合によってすでに達成している⁵。しかしながら、鈴木-宮浦型の AB 型モノマーと Pd(0) の組み合わせであり、最終的には逐次重合となり分子量制御が困難である。Kohsaka や Kitayama らは、リビング重合系中に末端官能基化剤を添加しておくことで、重合モノマーの完全消費を達成しつつ分子量および、末端構造を制御する重合手法 (Atropos polymerization) を見出している⁶⁻⁷。本節では、片末端ボロン酸エステルに制御された π 共役系高分子を選択的に得ることを目的として、前述した Atropos polymerization を参考とし、AB 型モノマーと Pd(0) の組み合わせで行う鈴木-宮浦カップリング重合に末端封止剤を予め反応系中に添加することを考えた。触媒移動する Pd(0) を選択し、連鎖重合性を維持している間に成長末端の封止が可能であれば、末端がボロン酸エステル、かつ分子量および分子量分布が制御された π 共役系高分子が得られるはずである。もちろん迅速開始、触媒移動能が良好な遷移金属触媒を選択する必要がある。モノマーの基質としては鈴木-宮浦触媒移動重合で実績のあるフルオレンを選択した。末端封止剤は *p*-トリフルオロメチルフェニルボロン酸ピナコールエステルを用いることにし、AB 型フルオレンモノマー **1** の鈴木-宮浦カップリング重合を末端封止剤存在下、種々の Pd を用いて検討した (Scheme 2-1-1)。末端封止剤は *p*-トリフルオロメチルフェニルボロン酸ピナコールエステル **2** を用いることにした。用いた Pd プレ触媒は以下に示すものであり、鈴木-宮浦カップリング重合に使う塩基によって Pd(0) が発生する (Chart 2-1-1)。開始剤を使わない重合ではあるが、分子内移動する特性のある触媒を用いた場合にモノマー末端から重合が連鎖重合的に進行して、目的とするボロン酸エステル末端のポリフルオレンが生成すると期待される。



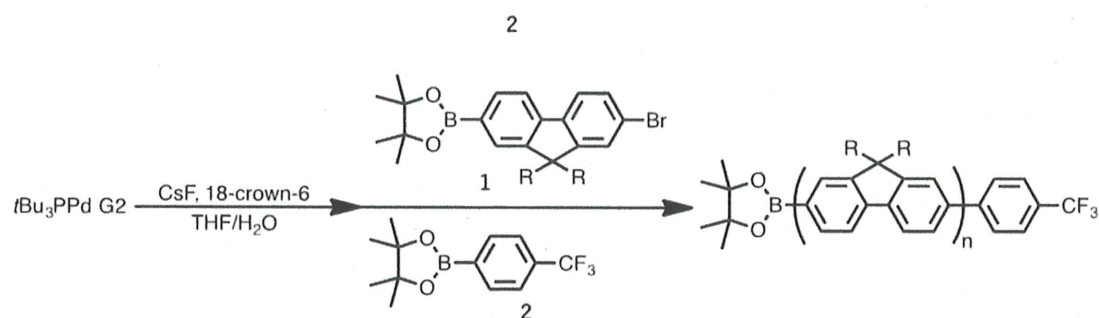
Pd precatalyst
 G2: X = Cl
 G3: X = OSO₂CH₃

L: fBu₃PPd G2 AmPhosPd G2 cataCXiumAPd G3 SPhosPd G2 XPhosPd G2

第二節 触媒検討

2-2-1 *t*Bu₃PPd G2 を用いた重合

フルオレンモノマー **1** を各触媒に対して 8 当量用いて重合を行った。また、触媒と CsF、18-クラウン-6-エーテルを、モノマーを加える前に別途用意したフラスコ内で 1 時間反応させ、Pd(0) を発生させた後に重合を行う。以前、プレ触媒とモノマーを一気に塩基中に加えて重合した後に末端停止剤のボロン酸試薬を加えると、プレ触媒とモノマーが直接反応したビフェニルアミノ末端ポリフルオレンが得られた。そのため、プレ触媒と塩基をまず反応させて系中で Pd(0) を発生させてから末端停止剤の **2** とモノマーを同時に Pd(0) 触媒溶液に加えた。また、末端停止剤は触媒と等量用いた。初めに *t*Bu₃PPd G2 を用いて重合を行った (Scheme 2-2-1)。



Scheme 2-2-1. Polymerization of **1** with *t*Bu₃PPd G2 in the presence of **2**, CsF/18-crown-6 at room temperature in THF/water.

反応は全て窒素気流下およびアルゴン雰囲気下で行った。*t*Bu₃PPd G2、18-クラウン-6-エーテル、フッ化セシウムを THF と蒸留水に溶解させ、1 時間攪拌した。そこへ、**1** および **2** の THF 溶液を加え 1 時間室温で攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、後処理を行った後、クロロホルム/メタノールを用いて沈殿精製を行い、メタノール不溶部黄色固体を収率 58% で得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定し、分子量および分子量分布、末端構造の解析を行なった。GPC から $M_n=6110$, $M_w/M_n=1.91$ の高分子量体を得られたことを確認した (Figure 2-2-1A)。

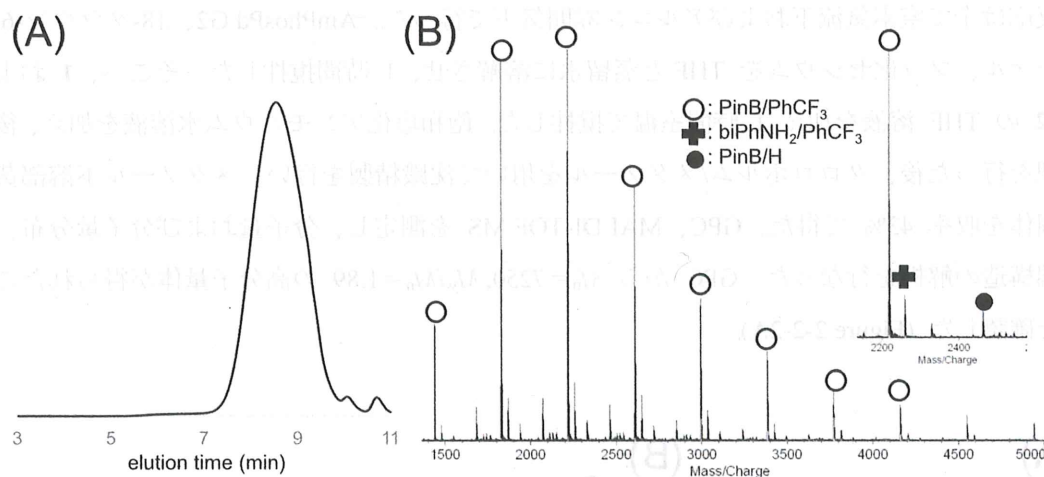
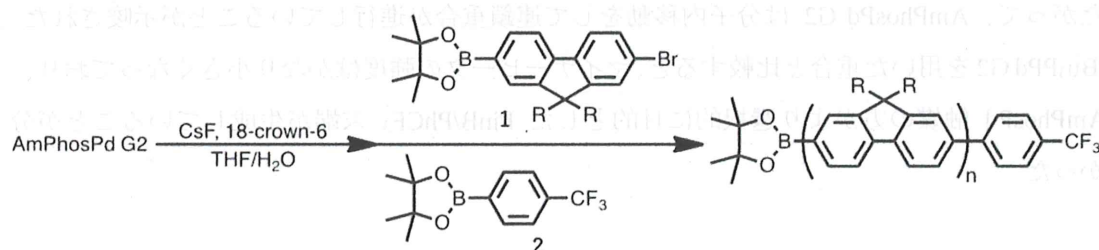


Figure 2-2-1. (A) GPC profile and (B) MALDI-TOF-MS spectrum of product obtained by the polymerization of **1** with 12.5 mol% of *t*Bu₃PPd G2 in the presence of 12.5 mol% of **2**, CsF (4.0 equiv), and 18-crown-6 (8.0 equiv) at room temperature in THF ([**2**]₀ = 0.0044 M) and water (THF/water = 25/1, v/v) for 1 h, followed by quenching with NH₄Cl (*M*_n = 6110, *M*_w/*M*_n = 1.91).

MALDI-TOF MS では、PinB/ PhCF₃ 末端が主ピークとして観測された (Figure 2-2-1B)。したがって、*t*Bu₃PPd は分子内移動をして連鎖重合が進行していることが示唆された。しかしながら、マイナーピークとして PinB/H、biPhNH₂/PhCF₃ が観測された。

2-2-2 AmPhosPd G2 を用いた重合

次に AmPhos Pd G2 を用いて同様の重合を行った (Scheme 2-2-2)。



Scheme 2-2-2. Polymerization of **1** with AmPhosPd G2 in the presence of **2**, CsF/18-crown-6 at room temperature in THF/water.

反応は全て窒素気流下およびアルゴン雰囲気下で行った。AmPhosPd G2、18-クラウン-6-エーテル、フッ化セシウムを THF と蒸留水に溶解させ、1 時間攪拌した。そこへ、**1** および **2** の THF 溶液を加え 1 時間室温で攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、後処理を行った後、クロロホルム/メタノールを用いて沈殿精製を行い、メタノール不溶部黄色固体を収率 43% で得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定し、分子量および分子量分布、末端構造の解析を行なった。GPC から $M_n = 7250$, $M_w/M_n = 1.89$ の高分子量体が得られたことを確認した (Figure 2-2-2A)。

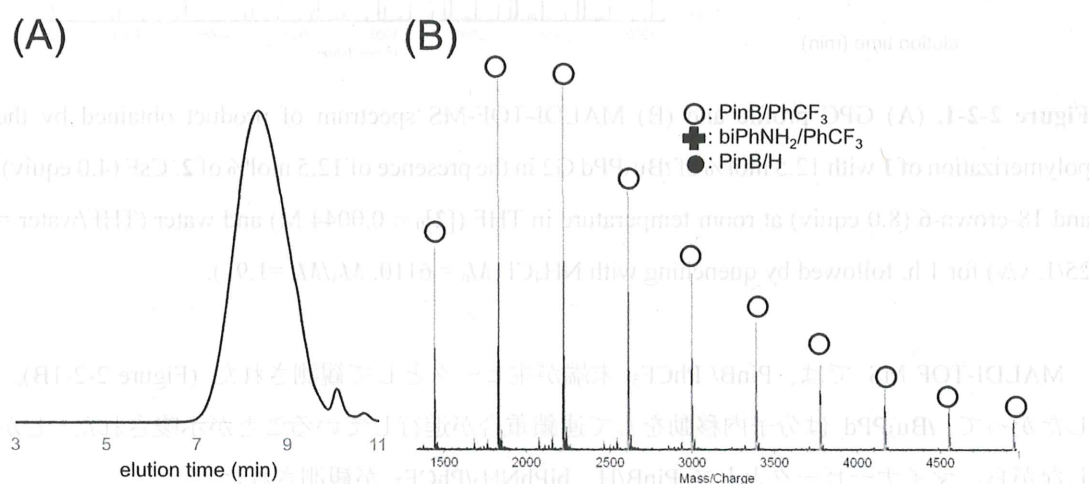


Figure 2-2-2. (A) GPC profile and (B) MALDI-TOF-MS spectrum of product obtained by the polymerization of **1** with 12.5 mol% of AmPhosPd G2 in the presence of 12.5 mol% of **2**, CsF (4.0 equiv), and 18-crown-6 (8.0 equiv) at room temperature in THF ($[1]_0 = 0.0044$ M) and water (THF/water = 25/1, v/v) for 1 h, followed by quenching with NH_4Cl ($M_n = 7250$, $M_w/M_n = 1.89$).

MALDI-TOF MS では、PinB/ PhCF_3 末端が主ピークとして観測された (Figure 2-2-2B)。したがって、AmPhosPd G2 は分子内移動をして連鎖重合が進行していることが示唆された。*t*Bu₃PPd G2 を用いた重合と比較すると、マイナーピークの強度はかなり小さくなっており、AmPhosPd 触媒の方がより選択的に目的とした PinB/ PhCF_3 末端が生成していることが分かった。

また、モノマー濃度を変えて重合も行った。触媒は全て **1** に対して 12.5 mol% で行い ($[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 8/1/1$)、濃度は上記の実験が 4.4 mM だったので、2.2 mM、3.3 mM、6.6 mM、8.8 mM で重合を行った。また、溶媒である THF の量のみを変更して濃度を調整した。なお、全てメタノールでの沈殿精製を行った後の収量や収率、分子量や分散である (Table 2-2-1)。

Table 2-2-1. Effect of monomer concentration.^a

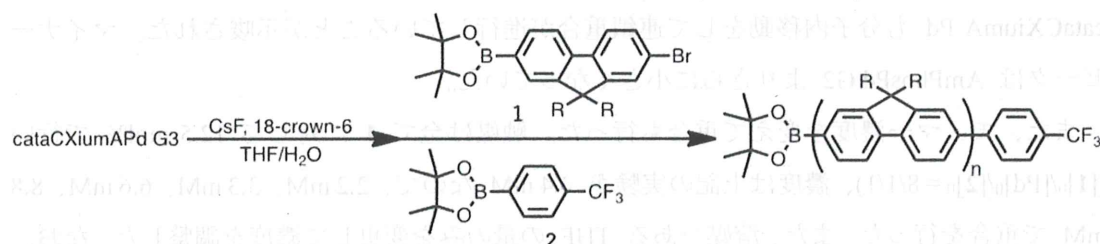
entry	$[1]_0$ (mM)	yield (%) ^b	M_n ^c	M_w/M_n ^c
1	4.4	43	7250	1.89
2	2.2	34	6310	2.02
3	3.3	23	7240	2.05
4	6.6	37	7580	2.08
5	8.8	39	8250	2.07

a) Polymerization of **1** was carried out with 12.5 mol% of AmPhosPd G2 in the presence of 12.5 mol% of **2** at room temperature in THF/H₂O for 1 h. b) Isolated yield. c) Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: CHCl₃)

Table 2-2-1 より、収率が大きいのが $[1]_0 = 4.4$ mM であることがわかり、分散においても一番狭いことがわかった。濃度を薄くすることでポリマー同士の反応を防ぎ、ポリマーを全て末端封止剤と反応させ分散が狭くなると考えたが、薄くしても濃くしても $[1]_0 = 4.4$ mM と比較して分散は広がることがわかった。このことから、 $[1]_0 = 4.4$ mM が最も良い重合条件であることが示唆された。

2-2-3 cataCXiumAPd G3 を用いた重合

次に cataCXiumAPd G3 を用いて同様の重合を行った (Scheme 2-2-3)。



Scheme 2-2-3. Polymerization of **1** with cataCXiumAPd G2 in the presence of **2**, CsF/18-crown-6 at room temperature in THF/water.

反応は全て窒素気流下およびアルゴン雰囲気下で行った。cataCXiumAPd G3、18-クラウン-6-エーテル、フッ化セシウムを THF と蒸留水に溶解させ、1 時間撹拌した。そこへ **1** および **2** の THF 溶液を加え、1 時間室温で撹拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、後処理を行った後、クロロホルム/メタノールを用いて沈殿精製を行い、メタノール不溶部黄色固体を収率 32% で得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定し、分子量および分子量分布、末端構造の解析を行なった。GPC から $M_n=6970$, $M_w/M_n=1.84$ の高分子量体 が得られたことを確認した (Figure 2-2-3A)。

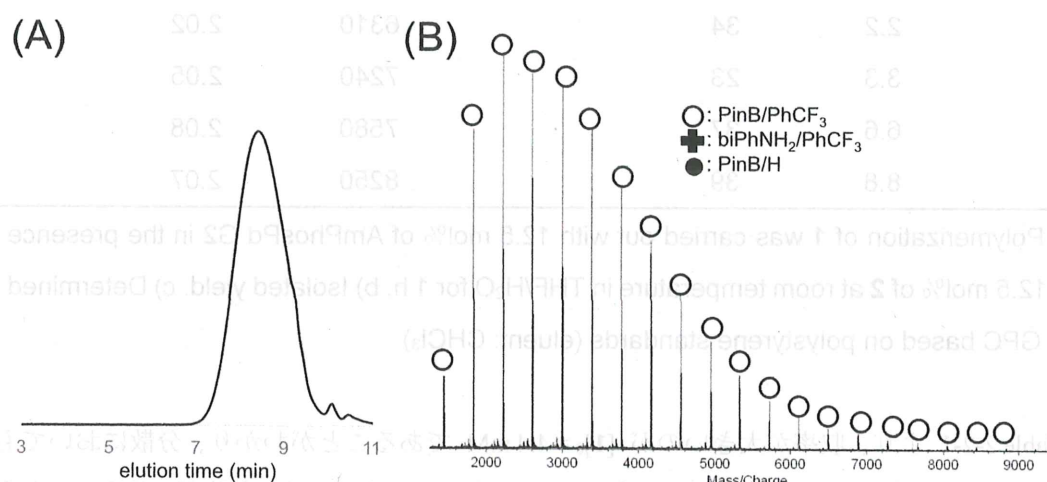


Figure 2-2-3. (A) GPC profile and (B) MALDI-TOF-MS spectrum of product obtained by the polymerization of **1** with 12.5 mol% of cataCXiumAPd G3 in the presence of 12.5 mol% of **2**, CsF (4.0 equiv), and 18-crown-6 (8.0 equiv) at room temperature in THF ($[2]_0 = 0.0044$ M) and water (THF/water = 25/1, v/v) for 1 h, followed by quenching with NH_4Cl ($M_n = 6970$, $M_w/M_n = 1.84$).

MALDI-TOF MS では、ほぼ PinB/ PhCF_3 ピークだけが観測された (Figure 2-2-3B)。従って、cataCXiumA Pd も分子内移動をして連鎖重合が進行していることが示唆された。マイナーピークは AmPhosPd G2 よりさらに小さくなっていた。

また、モノマー濃度を変えて重合も行なった。触媒は全て **1** に対して 12.5 mol% で行い ($[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 8/1/1$)、濃度は上記の実験が 4.4 mM なので、2.2 mM、3.3 mM、6.6 mM、8.8 mM で重合を行った。また、溶媒である THF の量のみを変更して濃度を調整した。なお、全てメタノールでの沈殿精製を行った後の収量や収率、分子量や分散である (Table 2-2-2)。

Table 2-2-2. Effect of monomer concentration.^a

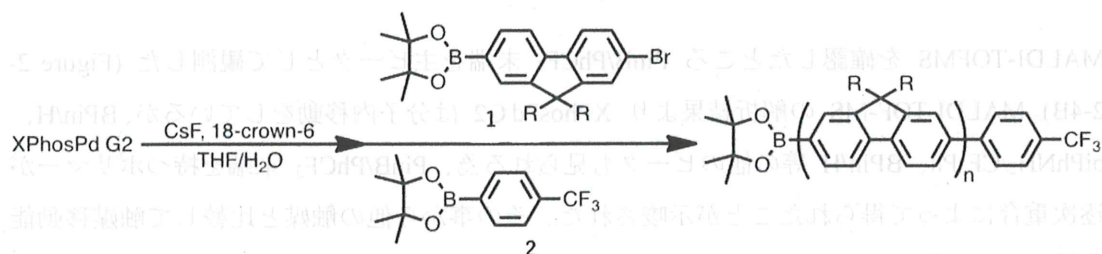
entry	[1] ₀ (mM)	yield (%) ^b	<i>M_n</i> ^c	<i>M_w</i> / <i>M_n</i> ^c
1	4.4	32	6980	1.84
2	2.2	89	5350	1.87
3	3.3	28	7710	2.08
4	6.6	24	8580	2.02
5	8.8	23	7090	1.96

a) Polymerization of **1** was carried out with 12.5 mol% of cataCXiumPd G3 in the presence of 12.5 mol% of **2** at room temperature in THF/H₂O for 1 h. b) Isolated yield. c) Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: CHCl₃)

Table 4-5-2 を見てみると、[1]₀ = 2.2 mM の収率が非常に大きい。しかし、溶媒である CHCl₃ に溶けないことから洗浄操作で用いた KCl が混入したためと思われる、そのことを考慮すると、最も収率が大きいのが [1]₀ = 4.4 mM であることがわかり、分散においても一番狭いことがわかった。濃度を薄くすることでポリマー同士の反応を防ぎ、ポリマーを全て末端封止剤と反応させ分散が狭くなると考えたが、薄くしても濃くしても [1]₀ = 4.4 mM と比較して分散は広がることがわかった。このことから、[1]₀ = 4.4 mM が最も良い重合条件であることが示唆された。

2-2-4 XPhosPd G2 を用いた重合

次に XPhosPd G2 を用いて同様の重合を行った (Scheme 2-2-4)。



Scheme 2-2-4. Polymerization of **1** with XPhosPd G2 in the presence of **2**, CsF/18-crown-6 at room temperature in THF/water.

反応は全て窒素気流下およびアルゴン雰囲気下で行った。XPhosPd G2、18-クラウン-6-エーテル、フッ化セシウムを THF と蒸留水に溶解させ、1 時間撹拌した。そこへ **1** および **2** の THF 溶液を加え 1 時間室温で撹拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、後処理を行った後、クロロホルム/メタノールを用いて沈殿精製を行い、メタノール不溶部黄色固体を収率 8.5% で得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定し、分子量および分子量分布、末端構造の解析を行なった。GPC から $M_n = 3670$, $M_w/M_n = 1.44$ の高分子量体を得られたことを確認した (Figure 2-2-4A)。

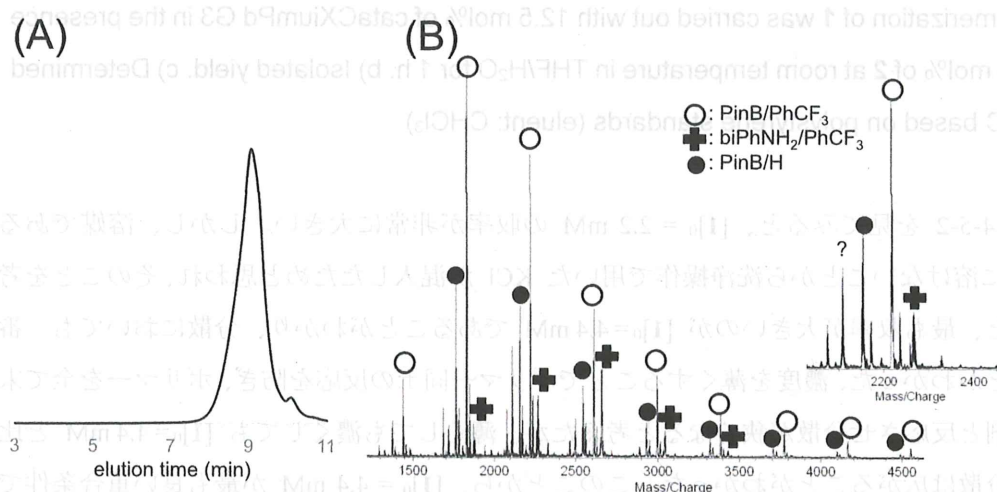
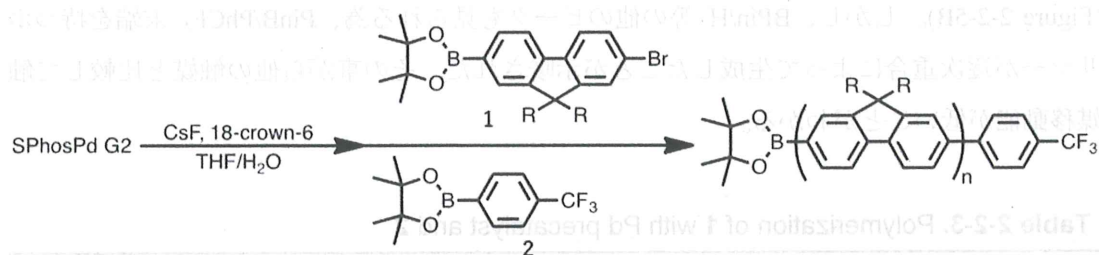


Figure 2-2-4. (A) GPC profile and (B) MALDI-TOF-MS spectrum of product obtained by the polymerization of **1** with 12.5 mol% of XPhosPd G2 in the presence of 12.5 mol% of **2**, CsF (4.0 equiv), and 18-crown-6 (8.0 equiv) at room temperature in THF ($[2]_0 = 0.0044$ M) and water (THF/water = 25/1, v/v) for 1 h, followed by quenching with NH_4Cl ($M_n = 3670$, $M_w/M_n = 1.44$).

MALDI-TOFMS を確認したところ PinB/ PhCF_3 末端を主ピークとして観測した (Figure 2-2-4B)。MALDI-TOF-MS の解析結果より XPhosPd G2 は分子内移動をしているが、BPin/H、biPhNH₂/ CF_3Ph 、BPin/H 等の他のピークも見られる為、PinB/ PhCF_3 末端を持つポリマーが逐次重合によって得られたことが示唆された。その事から他の触媒と比較して触媒移動能が低いことがわかる。

2-2-5 SPhosPd G2 を用いた重合

次に SPhosPd G2 を用いて同様の重合を行った (Scheme 2-2-5)。



Scheme 2-2-5. Polymerization of **1** with SPhosPd G2 in the presence of **2**, CsF/18-crown-6 at room temperature in THF/water.

反応は全て窒素気流下およびアルゴン雰囲気下で行った。SPhosPd G2、18-クラウン-6-エーテル、フッ化セシウムを THF と蒸留水に溶解させ、1 時間攪拌した。そこへ **1** および **2** の THF 溶液を加え 1 時間室温で攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、後処理を行った後、クロロホルム/メタノールを用いて沈殿精製を行い、メタノール不溶部黄色固体を収率 12% で得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定し、分子量および分子量分布、末端構造の解析を行なった。GPC から $M_n = 3590$, $M_w/M_n = 1.44$ の高分子量体が得られたことを確認した (Figure 2-2-5A)。

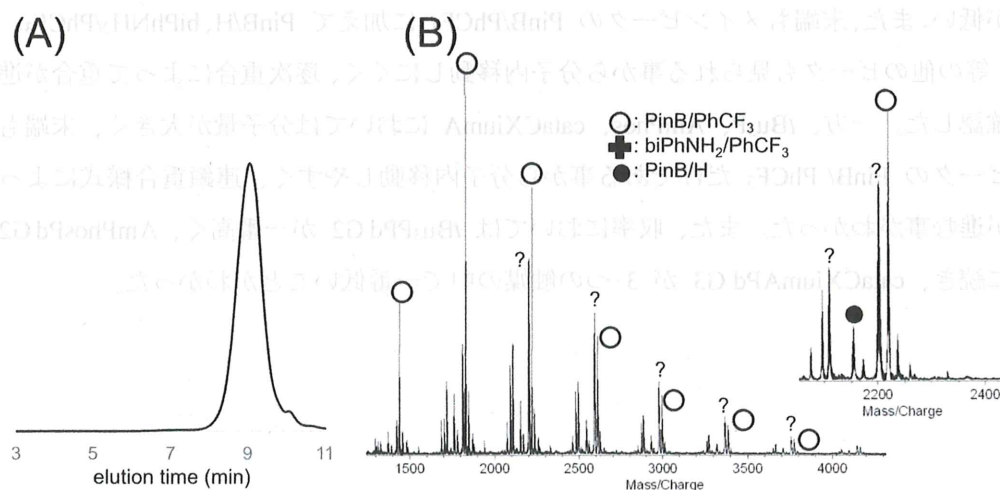


Figure 2-2-5. (A) GPC profile and (B) MALDI-TOF-MS spectrum of product obtained by the polymerization of **1** with 12.5 mol% of SPhosPd G2 in the presence of 12.5 mol% of **2**, CsF (4.0 equiv), and 18-crown-6 (8.0 equiv) at room temperature in THF ($[2]_0 = 0.0044$ M) and water (THF/water = 25/1, v/v) for 1 h, followed by quenching with NH_4Cl ($M_n = 3590$, $M_w/M_n = 1.44$).

MALDI-TOF MS を確認したところ PinB/PhCF₃ 末端をメインピークとして観測した (Figure 2-2-5B)。しかし、BPin/H 等の他のピークも見られる為、PinB/PhCF₃ 末端を持つポリマーが逐次重合によって生成したことが示唆された。その事から他の触媒と比較して触媒移動能が低いことがわかる。

Table 2-2-3. Polymerization of 1 with Pd precatalyst and 2

entry	catalyst	yield (%) ^{b)}	$M_n^c)$	$M_w/M_n^c)$
1	<i>t</i> Bu ₃ PPd G2	58	6110	1.91
2	XPhosPd G2	9	3670	1.44
3	SPhosPd G2	12	3590	1.44
4	AmPhosPd G2	43	7250	1.89
5	cataCXiumAPd G3	32	6970	1.84

a) Polymerization of 1 was carried out with 12.5 mol% of Pd precatalyst in the presence of 12.5 mol% of 2 at room temperature in THF/H₂O for 1 h. b) Isolated yield. c) Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: CHCl₃)

触媒ごとの分子量と分散の結果を比較した (Table 2-2-3)。XPhos および SPhos は分子量と収率が低い。また、末端もメインピークの PinB/PhCF₃ に加えて PinB/H、biPhNH₂/PhCF₃、BPin/Br 等の他のピークも見られる事から分子内移動しにくく、逐次重合によって重合が進む事を確認した。一方、*t*Bu₃P、AmPhos、cataCXiumA においては分子量が大きく、末端もメインピークの PinB/PhCF₃ だけである事から分子内移動しやすく、連鎖重合様式によって重合が進む事がわかった。また、収率においては *t*Bu₃PPd G2 が一番高く、AmPhosPd G2 がそれに続き、cataCXiumAPd G3 が 3 つの触媒の中で一番低いことがわかった。

第三節 連鎖重合性

2-3-1 AmPhosPd G2 に対するモノマー比の分子量への影響

触媒に対するモノマー比を変更した時の分子量や分散の変化を調べるため、第2世代のプレ触媒で一番触媒移動しやすい AmPhosPd G2 をモノマーに対して 20, 12.5, 10, 6.7 mol% 用いて重合を行い、その挙動を調べることにした。また、末端停止剤のボロン酸試薬は触媒と等量用いた (Scheme 2-2-2)。反応は全て窒素気流下およびアルゴン雰囲気下で行った。AmPhosPd G2、18-クラウン-6-エーテル、フッ化セシウムを THF と蒸留水に溶解させ、1 時間撹拌した。そこへ、**1** および **2** の THF 溶液を加え 1 時間室温で撹拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、後処理を行った後、黄色固体を得た。GPC を測定し、分子量および分子量分布を算出した。各触媒/**1** の比に対する GPC 溶出曲線および分子量、分子量分布を以下にまとめた (Figure 2-3-1)。当量が増えるにつれ分子量も右肩あがりに増えていることから、AmPhosPd G2 の触媒移動が上手く働いており、連鎖重合が進んでいると考えられる。しかし、分子量の増加に伴い分散も広がっていることから、ポリマー同士のカップリングも起きていると思われる。

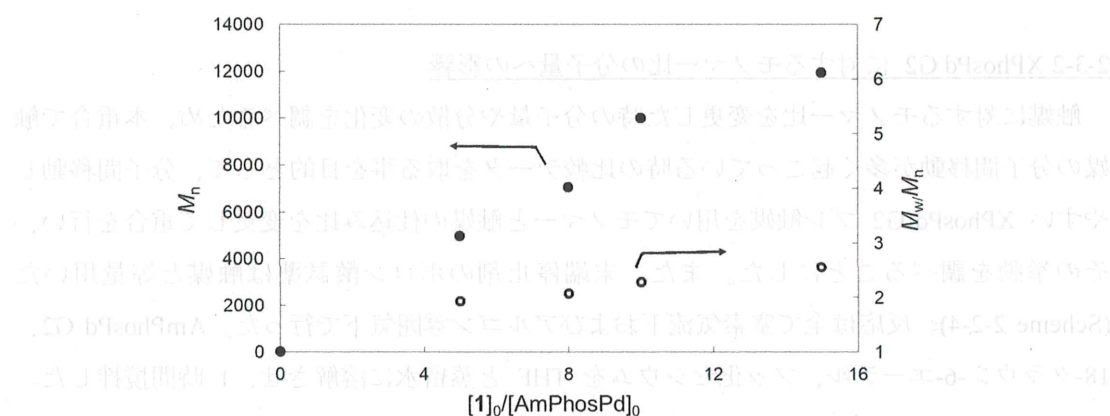


Figure 2-3-1. M_n and M_w/M_n values of PF8 as the feed ratio of **1** to AmPhosPd G2.

しかし、触媒に対するモノマー比を 15 当量で重合して得た高分子量体をメタノール沈殿により精製し、MALDI-TOF MS を確認したところ PinB/PhCF₃ 末端をメインピークとして観測した (Figure 2-3-2)。これは成長している PinB/PFI-Pd-Br 末端ポリマーに PinB/PhCF₃ 末端ポリマーがカップリングして PinB/PhCF₃ 末端ポリマーが生成するためと思われる。

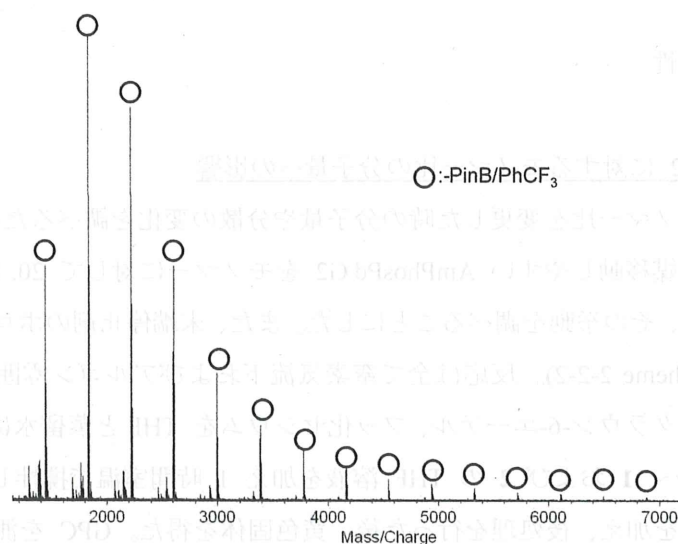


Figure 2-3-2. MALDI-TOF-MS spectrum of product obtained by the polymerization of **1** with 6.7 mol% of AmPhosPd G2 in the presence of 6.7 mol% of **2**, CsF (4.0 equiv), and 18-crown-6 (8.0 equiv) at room temperature in THF ($[2]_0 = 0.0044$ M) and water (THF/water = 25/1, v/v) for 1 h, followed by quenching with NH_4Cl ($M_n = 11900$, $M_w/M_n = 2.55$).

2-3-2 XPhosPd G2 に対するモノマー比の分子量への影響

触媒に対するモノマー比を変更した時の分子量や分散の変化を調べるため、本重合で触媒の分子間移動が多く起こっている時の比較データを取る事を目的として、分子間移動しやすい XPhosPd G2 プレ触媒を用いてモノマーと触媒の仕込み比を変更して重合を行い、その挙動を調べることにした。また、末端停止剤のボロン酸試薬は触媒と等量用いた (Scheme 2-2-4)。反応は全て窒素気流下およびアルゴン雰囲気下で行った。AmPhosPd G2、18-クラウン-6-エーテル、フッ化セシウムを THF と蒸留水に溶解させ、1 時間搅拌した。そこへ **1** および **2** の THF 溶液を加え 1 時間室温で搅拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、後処理黄色固体を得た。GPC を測定し、分子量および分子量分布を算出した。各触媒/**2** の比に対する GPC 溶出曲線および分子量、分子量分布を以下にまとめた (Figure 2-3-3)。

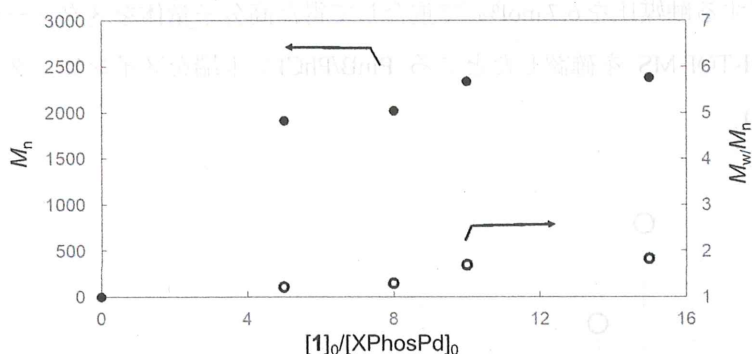


Figure 2-3-3. M_n and M_w/M_n values of PF8 as the feed ratio of **1** to XPhosPd G2.

その結果、当量を増やしても分子量があまり増加しないことから、XPhosPd G2 は触媒移動が上手く起きず、主に逐次重合が進んでいることがわかった。

2-3-3 cataCXiumPd G3 に対するモノマー比の分子量への影響

さらに、MALDI-TOF-MS での測定において、最も目的の PinB/PhCF₃ が選択的に得られた cataCXiumAPd G3 を用いて同様に **1**/Pd 比に対する分子量の変化について調べた。また、末端停止剤のボロン酸試薬は触媒と等量用いた。反応は全て窒素気流下およびアルゴン雰囲気下で行った。cataCXiumPd G3、18-クラウン-6-エーテル、フッ化セシウムを THF と蒸留水に溶解させ、1 時間撹拌した (Scheme 2-2-3)。そこへ **1** および **2** の THF 溶液を加え 1 時間室温で撹拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、後処理を行った後、黄色固体を得た。GPC を測定し、分子量および分子量分布を算出した。各触媒/**1** の比に対する GPC 溶出曲線および分子量、分子量分布を以下にまとめた (Figure 2-3-4)。

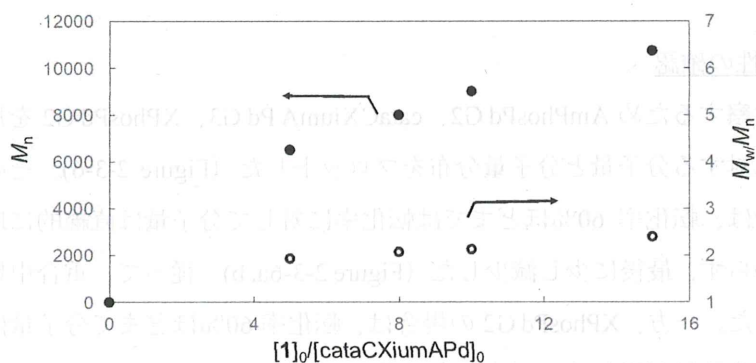


Figure 2-3-4. M_n and M_w/M_n values of PF8 as the feed ratio of **1** to cataCXiumAPd G3.

モノマーに対する触媒比を 6.7 mol% で重合して得た高分子量をメタノール沈殿により精製し、MALDI-TOF MS を確認したところ PinB/PhCF₃ 末端をメインピークとして観測した (Figure 2-3-5)。

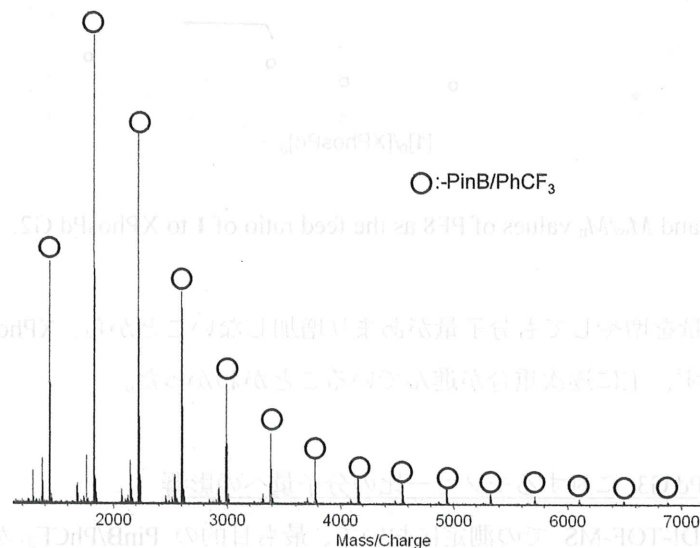


Figure 2-3-5. MALDI-TOF-MS spectrum of product obtained by the polymerization of **1** with 6.7 mol% of cataCXiumAPd G3 in the presence of 6.7 mol% of **2**, CsF (4.0 equiv), and 18-crown-6 (8.0 equiv) at room temperature in THF ($[2]_0 = 0.0044$ M) and water (THF/water = 25/1, v/v) for 1 h, followed by quenching with NH₄Cl ($M_n = 10700$, $M_w/M_n = 2.40$).

しかし、Figure 2-3-4 では、モノマー比に対しての分子量の増加が AmPhosPd G2 の場合と比較して小さかった。これは、触媒に対するモノマー比が小さい段階でもポリマー同士の反応が起きて、分子量が大きくなるためと思われる。

2-3-4 連鎖重合性の確認

重合機構を考察するため AmPhosPd G2、cataCXiumA Pd G3、XPhosPd G2 を用いる重合について転化率に対する分子量と分子量分布をプロットした (Figure 2-3-6)。その結果、前二者の触媒の場合は、転化率 60%ほどまでは転化率に対して分子量は直線的に増加し、その後分子量は変わらず、最後に少し減少した (Figure 2-3-6a, b)。従って、重合中期までは連鎖重合挙動を示した。一方、XPhosPd G2 の場合は、転化率 60%ほどまで分子量はほとんど増加せず、その後分子量が増加する逐次重合挙動を示した (Figure 2-3-6c)。

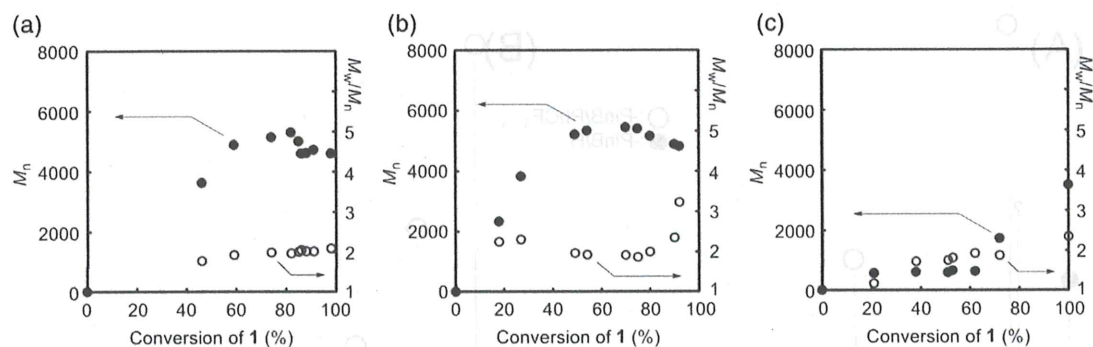


Figure 2-3-6. M_n and M_w/M_n values of polyfluorene, obtained by polymerization of **1** with 20 mol % of Pd catalyst and **2**, as a function of conversion of **1**: (A) AmPhos Pd G2, (B) cataCXium A Pd G3, and (C) XPhos Pd G2.

2-3-5 重合中の高分子末端構造解析

以上の結果より、触媒の分子内移動を起こすプレ触媒 ($t\text{-Bu}_3\text{PPd}$, AmPhosPd, cataCXiumAPd) を用いた **1** の **2** 存在下の重合において、末端を目的である PinB/PhCF₃ に制御し、AmPhosPd および cataCXiumAPd は触媒とモノマー比を変える事で分子量の制御ができる事を明らかにした。しかし、本重合において、分子量および末端の制御ができる重合機構を明らかにできておらず、これを理解するためには、重合中のモノマー **1** および末端封止剤 **2** の挙動を詳細に追う必要がある。そこで、重合途中の末端構造を MALDI-TOF-MS で分析した。重合条件は $[\mathbf{1}]_0/[\text{AmPhosPd G2}]_0/[\mathbf{2}]_0 = 5/1/1$ とした。重合開始 5、30 分時点でも主ピークはすでに PinB/PhCF₃ であった。主ピークと比較して若干強度小さく PinB/H 末端が観測された。60 分から 33 時間 (1980 分) まで、主ピークは PinB/PhCF₃ が強度強く観測された (Figure 2-3-7)。重合初期段階においては、本重合の成長反応中であることを示す PinB/H 末端が確認できたが、それ以降ごくわずかに 2、3 量体の PinB/H が確認できる程度であり、反応活性種が **2** によって封止された、いわゆる死んだ末端 (PinB/PhCF₃) が本重合系中に多数存在していることがわかった。

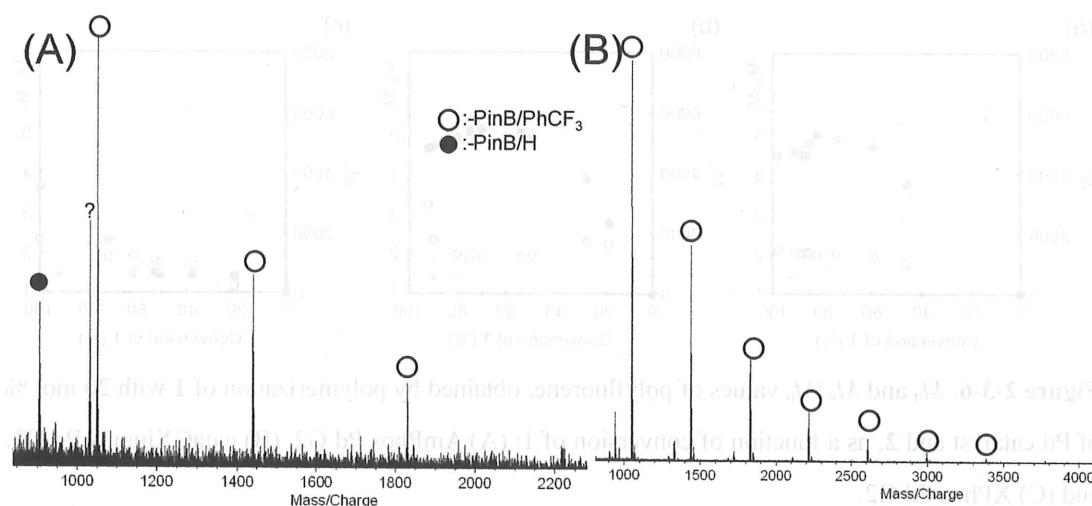


Figure 2-3-7. MALDI-TOF MS of product obtained by the polymerization of **1** with 20 mol% of AmPhosPd G2 in the presence of 20 mol% of **2**, CsF (4.0 equiv), and 18-crown-6 (8.0 equiv) at room temperature in THF ($[2]_0 = 0.0044$ M) and water (THF/water = 25/1, v/v) for (A) 5 min ($M_n = 3630$, $M_w/M_n = 1.78$), and (B) 33 h ($M_n = 4610$, $M_w/M_n = 2.09$).

一方、cataCXiumA Pd G3 の場合は、重合初期に PinB/PhCF₃ 末端が主ピークであったが、Br/Br 末端ピークも観測され (Figure 2-3-8)、9 時間後にはこれらのピークは同じ強度になると共にプレ触媒由来のビフェニルアミノ末端も観測された (Figure 2-3-8b)。従って、転化率に対する分子量曲線では連鎖重合機構を示したが、cataCXiumA Pd G3 の場合は AmPhos Pd G2 より副反応が多いことが明らかになった。

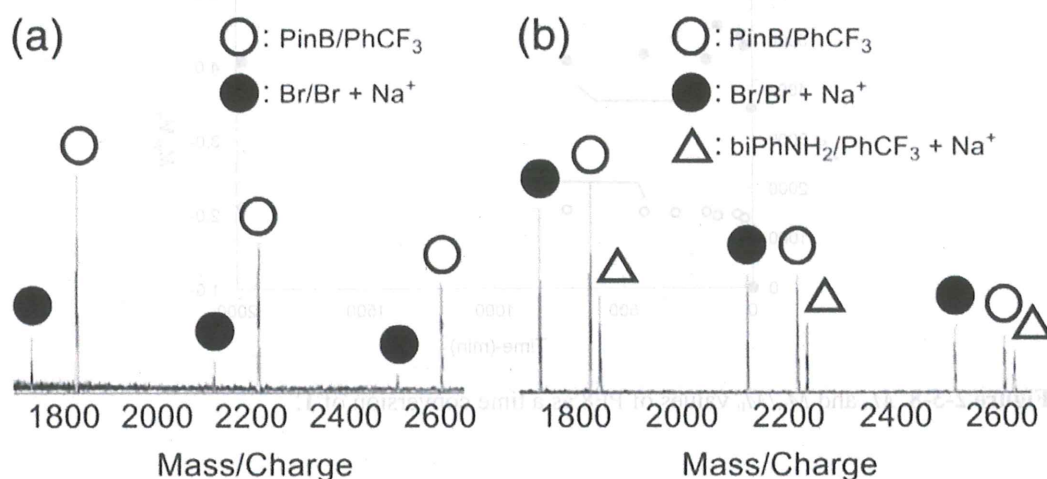


Figure 2-3-8. MALDI-TOF MS of products obtained by the polymerization of **1** with 21 mol % of cataCXium A Pd G3 in the presence of 21 mol % of **2**, CsF (4.0 equiv), and 18-crown-6 (8.0 equiv) at room temperature in THF ($[2]_0 = 0.0044$ M) and water (THF/water = 25/1, v/v) for (A) 5 min ($M_n = 3830$, $M_w/M_n = 2.31$) and (B) 9 h ($M_n = 4520$, $M_w/M_n = 2.07$).

2-3-6 AmPhos 触媒を使用した重合機構の解明

副反応の少ない AmPhosPd G2 を用いた **1** の **2** 存在下の重合を、内標として 1,4-ジヘキシルオキシベンゼンを添加して同様の操作を行い室温で 34 時間攪拌した (Scheme 2-2-2)。重合中の **1** および **2** の転化率を GC より算出し、GPC から、その時点ごとの分子量および分子量分布を測定した。重合時間に対する分子量および分子量分布の関係を Figure 2-3-8 に示す。重合中サンプリングして分子量を測定した中では 135 分で最大分子量 ($M_n = 5300$, $M_w/M_n = 1.97$) となり、その後若干ではあるが分子量は低下した (GPC 換算で 500-800 程度)。これまでの重合検討では重合開始 60 分で反応を停止させていたので、この結果から重合 60 分以降分子量は増加せず、横ばいまたは若干の減少傾向であることがわかった (Figure 2-3-8)。また、分子量分布は重合初期段階から 2 程度を維持し、重合後期においても分子量分布の明らかな増減は見られなかった。

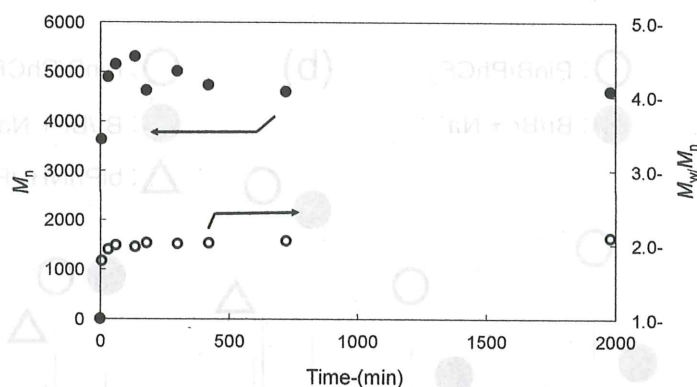


Figure 2-3-8. M_n and M_w/M_n values of PF8 as a time conversion of 1.

1 および 2 の時間に対する転化率をプロットした結果を Figure 2-3-9 に示す。分子量が直線的に増加するまで (1 の添加率; 80%)、末端停止剤 2 も 60% 程度の消費を確認した。1 の消費が鈍ると 2 の転化率の上昇も滞り、1 の転化率が 98% に達した時、2 は 77% 消費し、残存することがわかった。

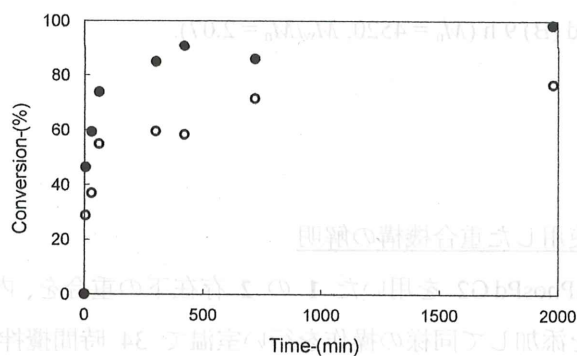


Figure 2-3-9. Time-conversion values of 1 (●) and 2 (○)

Figure 2-3-6a でも示したように、フルオレンモノマー 1 の添加率に対する分子量および分子量分布のプロットを 1 の転化率が 80% 程度に達するまで、分子量は一直線に増加していることがわかる。その後、分子量は横ばいまたは若干の減少の傾向が見られる。分子量の増減がほとんど見られないまま、最終的には 1 の転化率は 98% まで達した。

また、停止剤 2 の効果を考えるため上記重合と同じモノマーに対する仕込み比 (20mol%) で AmPhosPd G2 の重合を 2 を加えないで行った。その結果、モノマー転化率約 40% (30 分) まで分子量は転化率に比例して増加し、その後分子量の増加はいったん止まり、重合終期に増加することが分かった (Figure 2-3-10)。分子量は 2 を加えないときと比べて重合初期から 1 万以上と大きかった。また、分子量分布は重合初期から約 2 であり、重合終期にさらに分布が広がっていくことが分かった。

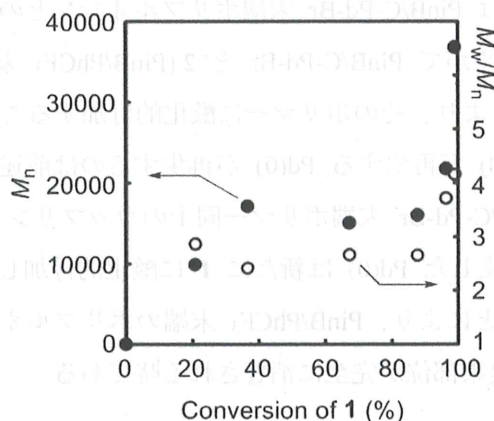
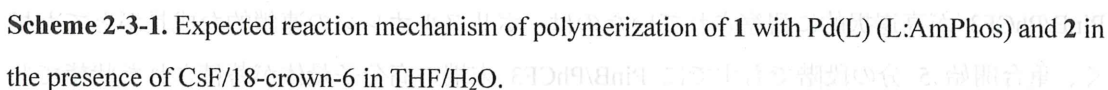


Figure 2-3-10. M_n and M_w/M_n values of polyfluorene, obtained by polymerization of **1** with 20 mol % of AmPhos Pd G2 in the absence of **2**, as a function of conversion of **1**.

これらの結果を踏まえると、この重合条件に限った考察ではあるが、末端は重合初期段階において、**1** に対して分子量が一直線上に増加していることから、PinB/Pd(L)-X の状態で成長しており、触媒の分子内移動を伴った連鎖重合が進行している。しかしながら、分子量分布はフルオレンの 鈴木-宮浦 CTCP よりも広いことから ($M_w/M_n=2$)、高分子 (オリゴマー) 同士のカップリングおよび開始反応が段階的に起きていることが示唆される。**1** の重合が進行している最中でも **2** の転化率の上昇を確認しているため、重合初期段階にも末端封止は進行していることがわかった。末端封止されたポリマーおよびポリマー同士のカップリングによって系中に再生した Pd(L) は新たに重合を開始しポリフルオレンを与える。しかし、成長を開始したオリゴ (ポリ) フルオレンも **2** または PinB/PhCF₃ 末端のポリフルオレンとのカップリングによって反応活性種が消費していくと思われる。末端封止が進行して、ある段階で平均分子量の増加が滞り、さらに重合が進行することによる $[1]_0$ の低下によって新たに開始した重合で得られる分子量は重合初期よりも小さく、そのまま **2** または PinB/PhCF₃ 末端のポリフルオレンとのカップリングによって末端が封止されてしまうため、重合後期で得られるポリフルオレンの分子量はより小さく、これが、重合後期段階の平均分子量に若干の減少が見られた原因であると考えた。MALDI-TOF-MS より、常に PinB/PhCF₃ が高選択的に観察されていたのは、ポリフルオレンの連鎖的な成長がとても早く、重合開始 5 分の段階でもすでに PinB/PhCF₃ 末端の高分子量体が蓄積された状態であったと考えられる。

以上まとめて Scheme 2-3-1 に本重合の反応機構を示した。プレ触媒に塩基を作用させ、Pd(0)は発生させたのち、**1** の C-Br 結合が酸化的付加、**1** とのトランスメタル化、還元的脱離後、触媒はフルオレンの π 平面に配位しながら速やかに分子内移動し C-Br が酸化的付



第四節 まとめ

重合の連鎖停止剤として、PhCF₃ ボロン酸エステル **2** の存在下、種々の Pd(0) プレ触媒を用いた AB 型フルオレンモノマー **1** の鈴木・宮浦カップリング重合を検討した。その結果、AmPhos Pd G2 および cataCXium A Pd G3 を用いることで、PinB/PhCF₃ 末端の目的ポリフルオレンを得た。分子量は、触媒に対するモノマー比率に比例して増加するものの、分子量分布は広がった。両触媒による重合では分子量が増加した重合中期まで **1** の転化率に比例して分子量が増加した。これは、触媒がポリマー主鎖上で分子内移動し連鎖成長重合が起こっていることを示唆する。しかし、cataCXium A Pd G3 によって生成した重合物の MALDI-TOF MS は、重合初期および重合後期段階で目的の PinB/PhCF₃ 以外のピークが確認された。そのため、片末端に PinB を持つポリフルオレンを得るには、AmPhos Pd G2 が cataCXium A Pd G3 よりも優れた触媒であることが明らかになった。**2** の非存在下での **1** と AmPhos Pd G2 の重合でも、分散度は広いものの途中までは連鎖重合挙動を示したため、**2** の存在下での AmPhos Pd G2 との重合で観察された幅広い分散度は、これは主に、ポリマー間のカップリングではなく、開始と終了が遅いことが原因であると推察した。今後、得られた片末端にボロン酸エステルを有するポリフルオレンを活用した種々のブロック共重合体の合成が期待される。

第五節 実験項

$t\text{Bu}_3\text{PPd G2}$ を用いたポリフルオレンの重合 ($[\mathbf{1}]_0 = 0.0044 \text{ M}$, $[\mathbf{1}]_0/[\text{Pd}]_0/[\mathbf{2}]_0 = 8/1/1$)

反応は全て窒素気流下およびアルゴン雰囲気下で行った。20 mL ナスフラスコを減圧下で加熱して乾燥し、アルゴン置換した。その後、 $t\text{Bu}_3\text{PPd G2}$ プレ触媒 4.13 mg (0.008 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 121.67 mg (0.48 mmol)、フッ化セシウム 36.1 mg (0.24 mmol) を加え、アルゴン置換をし、窒素気流下で乾燥 THF 9.0 mL、蒸留水 0.6 mL を加え、脱気してからアルゴン置換し、1 時間撹拌した。別途用意した 10 mL ナシフラスコへ $\mathbf{1}$ 35.1 mg (0.061 mmol)、 $\mathbf{2}$ 2.23 mg (0.008 mmol) を加え、窒素気流下で乾燥 THF 5.0 mL を加え、脱気してからアルゴン置換した。それを 20 mL ナスフラスコへカヌーラを用いて加え、1 時間室温で撹拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液 5 mL を加え、クロロホルムを用いて抽出し、有機層を飽和塩化カリウム水溶液で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。減圧下で溶媒を留去し、多量のメタノールに沈殿して精製し、黄色固体 0.0139 g (収率 58.3 %) を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 6110$, $M_w/M_n = 1.91$)。

AmPhos Pd G2 を用いたポリフルオレンの重合 ($[\mathbf{1}]_0 = 0.0044 \text{ M}$, $[\mathbf{1}]_0/[\text{Pd}]_0/[\mathbf{2}]_0 = 8/1/1$)

反応は全て窒素気流下およびアルゴン雰囲気下で行った。20 mL ナスフラスコを減圧下で加熱して乾燥し、アルゴン置換した。その後、AmPhos Pd G2 プレ触媒 4.58 mg (0.008 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 122.4 mg (0.48 mmol)、フッ化セシウム 35.2 mg (0.24 mmol) を加え、アルゴン置換をし、窒素気流下で乾燥 THF 9.0 mL、蒸留水 0.6 mL を加え、脱気してからアルゴン置換し、1 時間撹拌した。別途用意した 10 mL ナシフラスコへ $\mathbf{1}$ 34.6 mg (0.06 mmol)、 $\mathbf{2}$ 2.25 mg (0.008 mmol) を加え、窒素気流下で乾燥 THF 5.0 mL を加え、脱気してからアルゴン置換した。それを 20 mL ナスフラスコへカヌーラを用いて加え、1 時間室温で撹拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液 5 mL を加え、クロロホルムを用いて抽出し、有機層を飽和塩化カリウム水溶液で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。減圧下で溶媒を留去し、多量のメタノールに沈殿して精製し、黄色固体 0.0101 g、収率 43.2 % を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 7250$, $M_w/M_n = 1.89$)。

AmPhosPd G2 を用いたポリフルオレンの重合 ($[\mathbf{1}]_0 = 0.0022 \text{ M}$, $[\mathbf{1}]_0/[\text{Pd}]_0/[\mathbf{2}]_0 = 8/1/1$)

AmPhosPd G2 プレ触媒 4.6 mg (0.008 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 121.9 mg (0.48 mmol)、フッ化セシウム 37.2 mg (0.24 mmol)、 $\mathbf{1}$ 34.2 mg (0.06 mmol)、 $\mathbf{2}$ 2.2 mg (0.008 mmol)、THF 28.0 mL、蒸留水 0.6 mL を加え 1 時間室温で撹拌した。後処理を行い、黄色固体 0.008 g、収率 34% を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 6310$, $M_w/M_n = 2.02$)。

AmPhosPd G2 を用いたポリフルオレンの重合 ($[1]_0 = 0.0033 \text{ M}$, $[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 8/1/1$)

AmPhosPd G2 プレ触媒 4.7 mg (0.008 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 122.4 mg (0.48 mmol)、フッ化セシウム 35.9 mg (0.24 mmol)、**1** 34.6 mg (0.06 mmol)、**2** 2.2 mg (0.008 mmol)、THF 18.6 mL、蒸留水 0.6 mL を加え 1 時間室温で撹拌した。後処理を行い、黄色固体 0.005 g、収率 23% を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 7240$, $M_w/M_n = 2.05$)。

AmPhosPd G2 を用いたポリフルオレンの重合 ($[1]_0 = 0.0066 \text{ M}$, $[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 8/1/1$)

AmPhosPd G2 プレ触媒 4.6 mg (0.008 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 121.7 mg (0.48 mmol)、フッ化セシウム 38.2 mg (0.25 mmol)、**1** 35.2 mg (0.06 mmol)、**2** 2.4 mg (0.009 mmol)、THF 7.0 mL、蒸留水 0.6 mL を加え 1 時間室温で撹拌した。後処理を行い、黄色固体 0.009 g、収率 37% を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 7580$, $M_w/M_n = 2.08$)。

AmPhos Pd G2 を用いたポリフルオレンの重合 ($[1]_0 = 0.0088 \text{ M}$, $[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 8/1/1$)

AmPhos Pd G2 プレ触媒 4.6 mg (0.008 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 121.7 mg (0.48 mmol)、フッ化セシウム 36.6 mg (0.24 mmol)、**1** 34.7 mg (0.06 mmol)、**2** 2.2 mg (0.008 mmol)、THF 10.5 mL、蒸留水 0.6 mL を加え 1 時間室温で撹拌した。後処理を行い、黄色固体 0.009 g、収率 39% を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 8250$, $M_w/M_n = 2.07$)。

AmPhos Pd G2 を用いたポリフルオレンの重合 ($[1]_0 = 0.0044 \text{ M}$, $[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 5/1/1$)

AmPhos Pd G2 プレ触媒 6.9 mg (0.012 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 120.7 mg (0.48 mmol)、フッ化セシウム 36.2 mg (0.24 mmol)、**1** 34.9 mg (0.06 mmol)、**2** 3.3 mg (0.008 mmol)、THF 9.0 mL、蒸留水 0.6 mL を加え 1 時間室温で撹拌した。後処理を行い、黄色固体 0.046 g を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 4950$, $M_w/M_n = 1.92$)。

AmPhosPd G2 を用いたポリフルオレンの重合 ($[1]_0 = 0.0044 \text{ M}$, $[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 8/1/1$)

AmPhosPd G2 プレ触媒 4.6 mg (0.008 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 122.4 mg (0.48 mmol)、フッ化セシウム 35.2 mg (0.24 mmol)、**1** 34.6 mg (0.06 mmol)、**2** 2.25 mg (0.008 mmol)、THF 9.0 mL、蒸留水 0.6 mL を加え 1 時間室温で撹拌した。後処理を行い、黄色固体 0.047 g を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 7030$, $M_w/M_n = 2.06$)。

AmPhosPd G2 を用いたポリフルオレンの重合 ($[1]_0 = 0.0044 \text{ M}$, $[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 10/1/1$)

AmPhosPd G2 プレ触媒 7.0 mg (0.012 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 243.0 mg (0.96 mmol)、

フッ化セシウム 74.2 mg (0.49 mmol)、1 69.5 mg (0.12 mmol)、2 3.3 mg (0.012 mmol)、THF 28.0 mL、蒸留水 1.2 mL を加え 1 時間室温で撹拌した。後処理を行い、黄色固体 0.086 g を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 9980$, $M_w/M_n = 2.27$)。

AmPhosPd G2 を用いたポリフルオレンの重合 ($[1]_0 = 0.0044$ M, $[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 15/1/1$)

AmPhosPd G2 プレ触媒 4.64 mg (0.008 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 243.9 mg (0.96 mmol)、フッ化セシウム 72.3 mg (0.48 mmol)、1 69.5 mg (0.12 mmol)、2 2.3 mg (0.009 mmol)、THF 28.0 mL、蒸留水 1.2 mL を加え 1 時間室温で撹拌した。後処理を行い、黄色固体 0.012 g、収率 50% を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 11910$, $M_w/M_n = 2.55$)。

cataCXiumAPd G3 を用いたポリフルオレンの重合 ($[1]_0 = 0.0044$ M, $[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 8/1/1$)

反応は全て窒素気流下およびアルゴン雰囲気下で行った。20 mL ナスフラスコを減圧下で加熱して乾燥し、アルゴン置換した。その後、cataCXiumAPd G3 プレ触媒 5.94 mg (0.008 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 121.9 mg (0.48 mmol)、フッ化セシウム 36.2 mg (0.24 mmol) を加え、アルゴン置換をし、窒素気流下で乾燥 THF 9.0 mL、蒸留水 0.6 mL を加え、脱気してからアルゴン置換し、1 時間撹拌した。別途用意した 10 mL ナスフラスコへ 1 34.9 mg (0.06 mmol)、2 2.67 mg (0.008 mmol) を加え、窒素気流下で乾燥 THF 5.0 mL を加え、脱気してからアルゴン置換した。それを 20 mL ナスフラスコへカヌーラを用いて加え、1 時間室温で撹拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液 5 mL を加え、クロロホルムを用いて抽出し、有機層を飽和塩化カリウム水溶液で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。減圧下で溶媒を留去し、多量のメタノールに沈殿して精製し、黄色固体 0.0074 g、収率 31.6% を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 6970$, $M_w/M_n = 1.84$)。

cataCXiumPd G3 を用いたポリフルオレンの重合 ($[1]_0 = 0.0022$ M, $[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 8/1/1$)

cataCXiumPd G3 プレ触媒 5.92 mg (0.008 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 121.3 mg (0.48 mmol)、フッ化セシウム 36.2 mg (0.24 mmol)、1 34.6 mg (0.06 mmol)、2 2.2 mg (0.008 mmol)、THF 28.0 mL、蒸留水 0.6 mL を加え 1 時間室温で撹拌した。後処理を行い、黄色固体 0.021 g、収率 89% を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 5340$, $M_w/M_n = 1.87$)。

cataCXiumPd G3 を用いたポリフルオレンの重合 ($[1]_0 = 0.0033$ M, $[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 8/1/1$)

cataCXiumPd G3 プレ触媒 5.8 mg (0.008 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 121.4 mg (0.48 mmol)、フッ化セシウム 35.9 mg (0.24 mmol)、1 34.6 mg (0.06 mmol)、2 2.25 mg (0.008 mmol)、THF 18.6 mL、蒸留水 0.6 mL を加え 1 時間室温で撹拌した。後処理を行い、黄色固体 0.007

g、収率 28% を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 7710$, $M_w/M_n = 2.08$)。

cataCXiumPd G3 を用いたポリフルオレンの重合 ($[1]_0 = 0.0066$ M, $[1]_0/[Pd]_0/[55]_0 = 8/1/1$)

cataCXiumPd G3 プレ触媒 5.8 mg (0.008 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 120.7 mg (0.48 mmol)、フッ化セシウム 36.1 mg (0.24 mmol)、1 34.0 mg (0.06 mmol)、2 2.1 mg (0.008 mmol)、THF 10.5 mL、蒸留水 0.6 mL を加え 1 時間室温で撹拌した。後処理を行い、黄色固体 0.006 g、収率 23% を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 8580$, $M_w/M_n = 2.02$)。

cataCXiumPd G3 を用いたポリフルオレンの重合 ($[1]_0 = 0.0088$ M, $[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 8/1/1$)

cataCXiumPd G3 プレ触媒 5.8 mg (0.008 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 122.2 mg (0.48 mmol)、フッ化セシウム 37.1 mg (0.24 mmol)、1 34.8 mg (0.06 mmol)、2 2.2 mg (0.008 mmol)、THF 7.0 mL、蒸留水 0.6 mL を加え 1 時間室温で撹拌した。後処理を行い、黄色固体 0.006 g、収率 26% を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 7090$, $M_w/M_n = 1.96$)。

cataCXiumPd G3 を用いたポリフルオレンの重合 ($[1]_0 = 0.0044$ M, $[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 5/1/1$)

cataCXiumPd G3 プレ触媒 8.7 mg (0.012 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 121.2 mg (0.48 mmol)、フッ化セシウム 37.2 mg (0.25 mmol)、1 34.6 mg (0.06 mmol)、2 3.2 mg (0.008 mmol)、THF 9.0 mL、蒸留水 0.6 mL を加え 1 時間室温で撹拌した。後処理を行い、黄色固体 0.054 g を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 6500$, $M_w/M_n = 1.93$)。

cataCXiumPd G3 を用いたポリフルオレンの重合 ($[1]_0 = 0.0044$ M, $[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 8/1/1$)

cataCXiumPd G3 プレ触媒 5.7 mg (0.008 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 121.7 mg (0.48 mmol)、フッ化セシウム 35.9 mg (0.24 mmol)、1 36.7 mg (0.06 mmol)、2 2.2 mg (0.008 mmol)、THF 14.0 mL、蒸留水 0.6 mL を加え 1 時間室温で撹拌した。後処理を行い、黄色固体 0.056 g を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 7980$, $M_w/M_n = 2.07$)。

cataCXiumPd G3 を用いたポリフルオレンの重合 ($[1]_0 = 0.0044$ M, $[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 10/1/1$)

cataCXiumPd G3 プレ触媒 8.8 mg (0.012 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 244.2 mg (0.96 mmol)、フッ化セシウム 72.1 mg (0.48 mmol)、1 69.2 mg (0.12 mmol)、2 3.2 mg (0.012 mmol)、THF 28.0 mL、蒸留水 12 mL を加え 1 時間室温で撹拌した。後処理を行い、黄色固体 0.101 g を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 8990$, $M_w/M_n = 2.13$)。

cataCXiumPd G3 を用いたポリフルオレンの重合 ($[1]_0 = 0.0044$ M, $[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 15/1/1$)

cataCXiumPd G3 プレ触媒 5.8 mg (0.008 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 244.3 mg (0.96 mmol)、フッ化セシウム 72.6 mg (0.48 mmol)、1 69.1 mg (0.12 mmol)、2 2.2 mg (0.008 mmol)、THF 28.0 mL、蒸留水 1.2 mL を加え 1 時間室温で撹拌した。後処理を行い、黄色固体 0.012 g、収率 50% を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 10740$, $M_w/M_n = 2.40$)。

X-Phos Pd G2 を用いたポリフルオレンの重合 ($[1]_0 = 0.0044$ M, $[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 8/1/1$)

反応は全て窒素気流下およびアルゴン雰囲気下で行った。20 mL ナスフラスコを減圧下で加熱して乾燥し、アルゴン置換した。その後、X-Phos Pd G2 プレ触媒 6.11 mg (0.008 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 122.2 mg (0.48 mmol)、フッ化セシウム 36.1 mg (0.24 mmol) を加え、アルゴン置換をし、窒素気流下で乾燥 THF 9.0 mL、蒸留水 0.6 mL を加え、脱気してからアルゴン置換し、1 時間撹拌した。別途用意した 10 mL ナシフラスコへ 1 34.9 mg (0.06 mmol)、2 2.17 mg (0.008 mmol) を加え、窒素気流下で乾燥 THF 5.0 mL を加え、脱気してからアルゴン置換した。それを 20 mL ナスフラスコへカヌーラを用いて加え、1 時間室温で撹拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液 5 mL を加え、クロロホルムを用いて抽出し、有機層を飽和塩化カリウム水溶液で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。減圧下で溶媒を留去し、多量のメタノールに沈殿して精製し、黄色固体 0.002 g、収率 8.5% を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 3670$, $M_w/M_n = 1.44$)。

XPhosPd G2 を用いたポリフルオレンの重合 ($[1]_0 = 0.0044$ M, $[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 5/1/1$)

XPhosPd G2 プレ触媒 9.5 mg (0.012 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 122.3 mg (0.48 mmol)、フッ化セシウム 37.2 mg (0.25 mmol)、1 35.1 mg (0.06 mmol)、2 2.2 mg (0.013 mmol)、THF 14.0 mL、蒸留水 0.6 mL を加え 1 時間室温で撹拌した。後処理を行い、黄色固体 0.042 g を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 1910$, $M_w/M_n = 1.21$)。

XPhosPd G2 を用いたポリフルオレンの重合 ($[1]_0 = 0.0044$ M, $[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 8/1/1$)

XPhosPd G2 プレ触媒 6.60 mg (0.008 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 122.2 mg (0.48 mmol)、フッ化セシウム 36.1 mg (0.24 mmol)、1 34.9 mg (0.06 mmol)、2 2.2 mg (0.008 mmol)、THF 14.0 mL、蒸留水 0.6 mL を加え 1 時間室温で撹拌した。後処理を行い、黄色固体 0.042 g を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 2020$, $M_w/M_n = 1.29$)。

XPhosPd G2 を用いたポリフルオレンの重合 ($[1]_0 = 0.0044$ M, $[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 10/1/1$)

XPhosPd G2 プレ触媒 9.63 mg (0.012 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 244.4 mg (0.96 mmol)、フッ化セシウム 72.3 mg (0.48 mmol)、1 69.2 mg (0.12 mmol)、2 3.3 mg (0.012 mmol)、THF 28.0

mL、蒸留水 1.2 mL を加え 1 時間室温で撹拌した。後処理を行い、黄色固体 0.082 g を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 2340$, $M_w/M_n = 1.69$)。

XPhosPd G2 を用いたポリフルオレンの重合 ($[1]_0 = 0.0044M$, $[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 15/1/1$)

XPhosPd G2 プレ触媒 6.3 mg (0.008 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 244.2 mg (0.48 mmol)、フッ化セシウム 71.3 mg (0.49 mmol)、**1** 69.7 mg (0.12 mmol)、**2** 2.4 mg (0.009 mmol)、THF 28.0 mL、蒸留水 1.2 mL を加え 1 時間室温で撹拌した。後処理を行い、黄色固体 0.080 g を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 2380$, $M_w/M_n = 1.82$)。

SPhosPd G2 を用いたポリフルオレンの重合 ($[1]_0 = 0.0044 M$, $[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 8/1/1$)

反応は全て窒素気流下およびアルゴン雰囲気下で行った。20 mL ナスフラスコを減圧下で加熱して乾燥し、アルゴン置換した。その後、SPhosPd G2 プレ触媒 5.91 mg (0.008 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 121.67 mg (0.48 mmol)、フッ化セシウム 36.1 mg (0.24 mmol) を加え、アルゴン置換をし、窒素気流下で乾燥 THF 9.0 mL、蒸留水 0.6 mL を加え、脱気してからアルゴン置換し、1 時間撹拌した。別途用意した 10 mL ナスフラスコへ **1** 35.1 mg (0.061 mmol)、**2** 2.23 mg (0.008 mmol) を加え、窒素気流下で乾燥 THF 5.0 mL を加え、脱気してからアルゴン置換した。それを 20 mL ナスフラスコへカヌーラを用いて加え、1 時間室温で撹拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液 5 mL を加え、クロロホルムを用いて抽出し、有機層を飽和塩化カリウム水溶液で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。減圧下で溶媒を留去し、多量のメタノールに沈殿して精製し、黄色固体 0.0027 g、収率 11.5% を得た。GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 3590$, $M_w/M_n = 1.44$)。

AmPhos Pd G2 を用いたポリフルオレンの重合中の **1** および **2** の転化率算出 ($[1]_0 = 0.0044 M$, $[1]_0/[Pd]_0/[2]_0 = 5/1/1$)

AmPhos Pd G2 プレ触媒 13.7 mg (0.024 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 242.5 mg (0.96 mmol)、フッ化セシウム 72.3 mg (0.48 mmol)、**1** 69.4 mg (0.12 mmol)、**2** 6.6 mg (0.024 mmol)、内標として 1,4-ジヘキシルオキシベンゼン 29.0 mg (0.10 mmol)、THF 28.0 mL、蒸留水 1.2 mL を加え 34 時間室温で撹拌した。後処理を行い、黄色固体 0.064 g を得た。GC、GPC、MALDI-TOF MS を測定した ($M_n = 3630$, $M_w/M_n = 1.78$, conv. of **1** = 46%, conv. of **2** = 29% at 5 min, $M_n = 4890$, $M_w/M_n = 1.93$, conv. of **1** = 59%, conv. of **2** = 37% at 30 min, $M_n = 5150$, $M_w/M_n = 1.99$, conv. of **1** = 74%, conv. of **2** = 55% at 60 min, $M_n = 5300$, $M_w/M_n = 1.97$, conv. of **1** = 82%, conv. of **2** = 37% at 135 min, $M_n = 4620$, $M_w/M_n = 2.02$, conv. of **1** = 88%, conv. of **2** = 34% at 180 min, $M_n = 5010$, $M_w/M_n = 2.01$, conv. of **1** = 85%, conv. of **2** = 59% at 300 min, $M_n = 4730$, $M_w/M_n = 2.02$, conv. of **1**

= 91%, conv. of **2** = 58% at 420 min, $M_n = 4600$, $M_w/M_n = 2.05$, conv. of **1** = 86%, conv. of **2** = 71% at 720 min, $M_n = 4610$, $M_w/M_n = 2.09$, conv. of **1** = 98%, conv. of **2** = 77% at 1980 min)。

AmPhosPd G2 を用いた **1** の重合 ($[1]_0 = 0.0044$ M, $[1]_0/[Pd]_0 = 5/1$)。

反応は全て窒素気流下およびアルゴン雰囲気下で行った。50 mL ナスフラスコに AmPhosPd G2 プレ触媒 13.89 mg (0.0241 mmol)、18-クラウン-6 254.60 mg (0.963 mmol)、フッ化セシウム 73.20 mg (0.482 mmol) を加え、アルゴンで置換し、窒素気流下で乾燥 THF 18.0 mL と蒸留水 1.2 mL を加え、さらに乾燥 THF 5.0 mL を加え、脱気してからアルゴン置換し、室温で 1 時間攪拌した。別途用意した 10 mL ナシフラスコへ **1** 69.29 mg (0.116 mmol)、内標としてジヘキシルオキシベンゼン 28.93 mg (0.117 mmol) を加え、窒素気流下で乾燥 THF 5.0 mL を加え、脱気してからアルゴン置換した。それを 20 mL ナスフラスコへヘカヌーラを用いて加え、5、30 分、1、2、3、5、7、9、22、100 時間後に窒素気流下でサンプリングを行い、GC より **1** の転化率を算出し、GPC より分子量と分子量分布を求め、MALDI-TOF MS で末端構造を測定した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、クロロホルムを用いて抽出し、有機層を飽和塩化カリウム水溶液で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。減圧下で溶媒を留去した結果、黄色固体 0.135 g を得た。各時間における **1** の転化率および生成物の分子量と分子量分布を以下に示す。

5 min: Conv. of **1** = 21%, $M_n = 9870$, $M_w/M_n = 2.87$. 30 min: Conv. of **1** = 37%, $M_n = 17150$, $M_w/M_n = 2.42$. 1 h: Conv. of **1** = 67%, $M_n = 15080$, $M_w/M_n = 2.67$. 2 h: Conv. of **1** = 88%, $M_n = 16050$, $M_w/M_n = 2.66$. 3 h: Conv. of **1** = 83%, $M_n = 18140$, $M_w/M_n = 4.13$. 5 h: Conv. of **1** = 91%, $M_n = 13950$, $M_w/M_n = 4.22$. 7 h: Conv. of **1** = 96%, $M_n = 21770$, $M_w/M_n = 3.72$. 9 h: Conv. of **1** = 95%, $M_n = 14790$, $M_w/M_n = 7.90$. 22 h: Conv. of **1** = 99%, $M_n = 21290$, $M_w/M_n = 4.90$. 100 h: Conv. of **1** = 99%, $M_n = 36780$, $M_w/M_n = 4.16$.

第六節 引用文献

1. Nojima, M.; Kosaka, K.; Kato, M.; Ohta, Y.; Yokozawa, T., Alternating Intramolecular and Intermolecular Catalyst-Transfer Suzuki-Miyaura Condensation Polymerization: Synthesis of Boronate-Terminated π -Conjugated Polymers Using Excess Dibromo Monomers. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37* (1), 79-85.
2. Nojima, M.; Ohta, Y.; Yokozawa, T., Additive-controlled Switching from Abnormal to Normal Unstoichiometric Suzuki-Miyaura Polycondensation for Poly(biphenylenevinylene). *Chem. Lett.* **2017**, *46* (1), 35-37.
3. Kamigawara, T.; Sugita, H.; Mikami, K.; Ohta, Y.; Yokozawa, T., Intramolecular Transfer of Pd Catalyst on Carbon-Carbon Triple Bond and Nitrogen-Nitrogen Double Bond in Suzuki-Miyaura Coupling Reaction. *Catalysts* **2017**, *7* (7), 195.
4. Kosaka, K.; Nanjyo, K.; Ohta, Y.; Yokozawa, T., Importance of the Balance of Interaction between Palladium Catalyst and Aromatic π -Face for Unstoichiometric Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization: Effective Pd cataCXium A Catalyst for Fluorene and Cyclopentadithiophene Monomers. *Chem. Lett.* **2018**, *47* (8), 1040-1043.
5. Tsuji, Y.; Morisaki, Y.; Chujo, Y., π -Conjugated polymer-layered structures: synthesis and self-assembly. *Polym. J.* **2017**, *49*, 203-208.
6. Y. Kohsaka, T. K., *Nippon Gomu Kyokaishi* **2015**, *88*, 80.
7. S. Ishihara, Y. K., T. Kitayama, *Polym. Prepr. Jpn* **2015**, *64*(2), 3B13.

第三章 熊田-玉尾カップリング重合後のボロン酸エステル末端官能基化によるアクセプター末端ブロック共重合体の合成

第一節 はじめに

P3HT は、電気的特性および安定性が優れており、導電性高分子材料として広く利用されている¹。特に P3HT の末端官能基化は、ブロックポリマーの合成^{2,3} や電気的特性の変化^{4,6}、自己組織化材料⁷、無機分子への表面修飾によって調製されるハイブリッド材料⁸をもたらしするために重要である。末端修飾へのアプローチは大きく分けて 3 つある⁹：

(1) Grignard 試薬を反応性の高い P3HT-Ni-X 成長末端に添加し、熊田-玉尾カップリング反応を行う^{2,4,10-11}。

(2) 官能基を持つ Ni/Pd 開始剤を調製し、そこから チオフェンモノマーの CTCP を行う^{3,12-25}。

(3) 後重合修飾法によって P3HT の C-H または C-Br 結合を変換する^{5-6,26}。

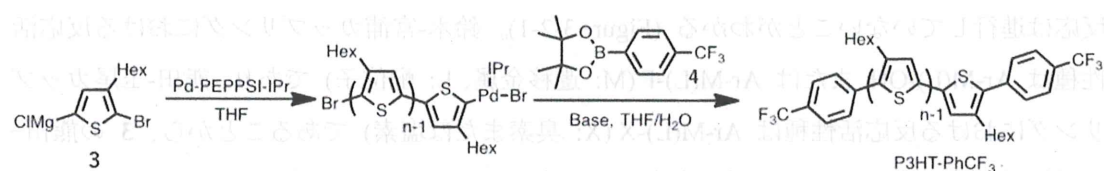
しかしながら、(1)-(2) の末端官能基化において、Grignard 試薬は大気安定性が低く、さらに調製できる基質が、電子密度の比較的高い基質に限られてしまうこと、さらに大気不安定な官能性遷移金属開始剤を調製することは難しいなどの問題が挙げられる。(3) に関しては、一度単離してから官能基化を行う必要があり手間がかかる。そこで、様々な官能基を導入すべくボロン酸（エステル）を選択した。Grignard 試薬よりも扱いやすく、かつドナーからアクセプター基質まで、多くのボロン酸試薬が調製、販売されているからである。熊田-玉尾触媒移動重合中に鈴木-宮浦カップリングが進行する状況が作れるとしたら、これまで Grignard 試薬の調製が難しかった官能基を one-pot で P3HT に導入できると考えた。ボロン酸末端のアクセプター π 共役系高分子を合成し、それを P3HT の両末端に導入することで A-D-A 型の全共役トリブロックコポリマーの合成を目指した。

第二節 触媒および塩基検討

鈴木-宮浦カップリング反応には Ni および Pd 触媒どちらも用いられており、触媒移動重合による π 共役系高分子の精密合成においても両方の遷移金属触媒は適用できる。そこで、触媒として Ni(dppp)Cl₂ および Pd-PEPPSI-IPr を選択し、チオフェンモノマー **3** を触媒に対して 10 当量添加し、熊田-玉尾触媒移動重合を行った。その後クエンチをせずにアクセプター芳香環のボロン酸ピナコールエステルおよび塩基 (フッ化セシウム、水酸化カリウム、リン酸三カリウム) 水溶液を添加した。

3-2-1 Pd-PEPPSI-IPr を用いた塩基検討

クロロマグネシオブロモヘキシルチオフェン **3** に対して、10 mol% の Pd-PEPPSI-IPr、30 mol% の 4,4,5,5-テトラメチル-2-(4-(トリフルオロメチル)フェニル)-1,3,2-ジオキサボロラン (**4**)、塩基 (フッ化セシウム、水酸化カリウム、リン酸三カリウム) を **4** に対して 4.0 当量、18-crown-6 を塩基のカチオンをトラップできる十分量を加え、室温で 1 日攪拌し、MALDI-TOF-MS によって **4** 添加前後の末端を解析した (Scheme 3-2-1)。



Scheme 3-2-1. Kumada-Tamao CTCP of **3** and end-functionalization of P3HT with **4** in the presence of Pd-PEPPSI-IPr.

まず初めに、塩基としてフッ化セシウムを用いて末端封止検討を行い、**4** 添加前後の MALDI-TOF-MS を測定した (Figure 3-2-1)。

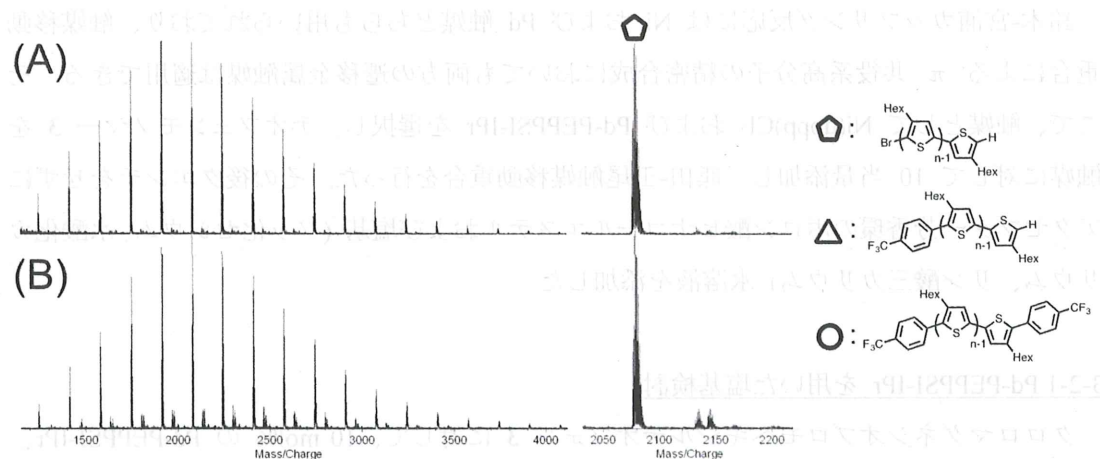


Figure 3-2-1. MALDI-TOF-mass spectra of P3HT obtained by (A) Suzuki-Miyaura coupling reaction of Br-P3HT-Pd-Br complex and **4** in the presence of CsF/18-crown-6 in THF/H₂O at rt for 3 h and (B) for 24 h.

ボロン酸添加後 3 および 24 時間段階でも末端は H/Br であり、鈴木-宮浦カップリング反応は進行していないことがわかる (Figure 3-2-1)。鈴木-宮浦カップリングにおける反応活性種は Ar-M(L)-OH または Ar-M(L)-F (M: 遷移金属、L: 配位子) であり、熊田-玉尾カップリングにおける反応活性種は Ar-M(L)-X (X: 臭素または塩素) であることから、**3** の熊田-玉尾触媒移動重合の反応活性種の臭素をフッ素またはヒドロキシ基に変換することができず、鈴木-宮浦カップリングが進行しなかったと考えられる。次に、フッ化セシウムよりも塩基性の強い水酸化カリウムを用いて同様の検討を行った (Scheme 3-2-1, Figure 3-2-2)。

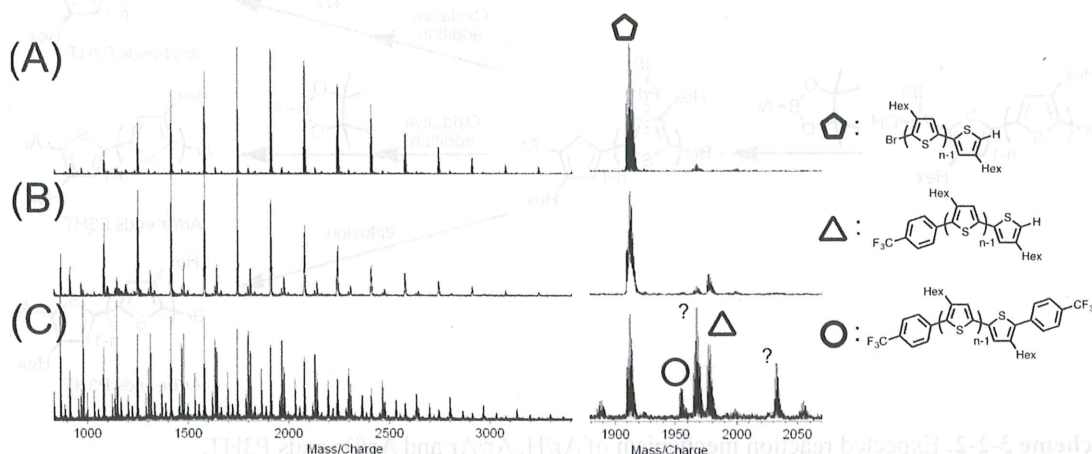
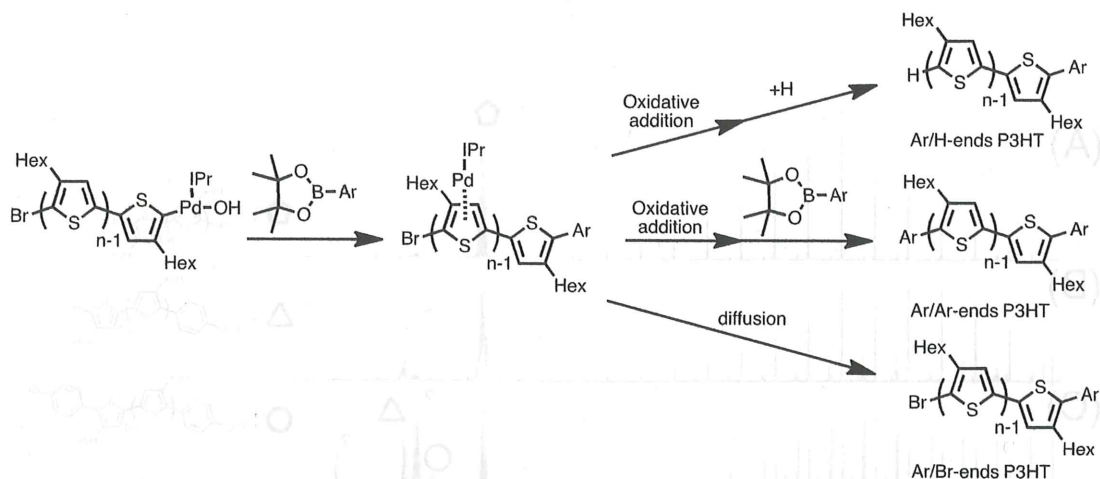


Figure 3-2-2. MALDI-TOF-mass spectra of P3HT obtained by (A) the polymerization of **3** with Pd-PEPPSI-IPr at rt and (B) Suzuki-Miyaura coupling reaction of prepolymer (A) and **4** in the presence of KOH/18-crown-6 in THF/H₂O at rt for 3 h, (C) for 24 h.

MALDI-TOF-MS より、H/Br 末端の P3HT から (Figure 3-2-2A) **4** の KOH aq/THF 溶液を添加することによって 24 時間後には CF₃Ph の導入された末端を確認できた (Figure 3-2-2C)。確認できたのは CF₃Ph/H および CF₃Ph/CF₃Ph であった。しかしながら、末端封止されていない H/Br 末端の P3HT が存在すること、及び帰属できない末端が強度強く検出され、望まない副反応が起きていることが示唆される。塩基性が強い塩基を用いると鈴木-宮浦カップリングが進行するようになった。または、フッ化セシウムを用いた時に反応活性種の臭素が変換されて生成する Ar-M(L)-F よりも Ar-M(L)-OH の方が反応活性においては高いことが考えられる。さらに今回検出した末端封止された末端の中で CF₃Ph/Br 末端が確認できず、CF₃Ph/H および CF₃Ph/CF₃Ph のみ生成していることから、一置換反応した Pd(IPr) 触媒は P3HT 上を分子内移動し、もう片末端の C-Br 結合と酸化的付加を起こし二置換反応を起こしていることが示唆される (Scheme 3-2-2)。



Scheme 3-2-2. Expected reaction mechanism of Ar/H, Ar/Ar and Ar/Br ends P3HT.

次に、塩基としてリン酸三カリウムを用いて同様の検討を行った。リン酸三カリウムは Hu²⁷ らや Geng²⁸ らが鈴木-宮浦触媒移動重合に関する研究に用いている塩基である。**4** の K₃PO₄ aq/THF 溶液の添加前後の MALDI-TOF-MS を測定し、得られた P3HT の末端構造を解析した (Figure 3-2-3)。

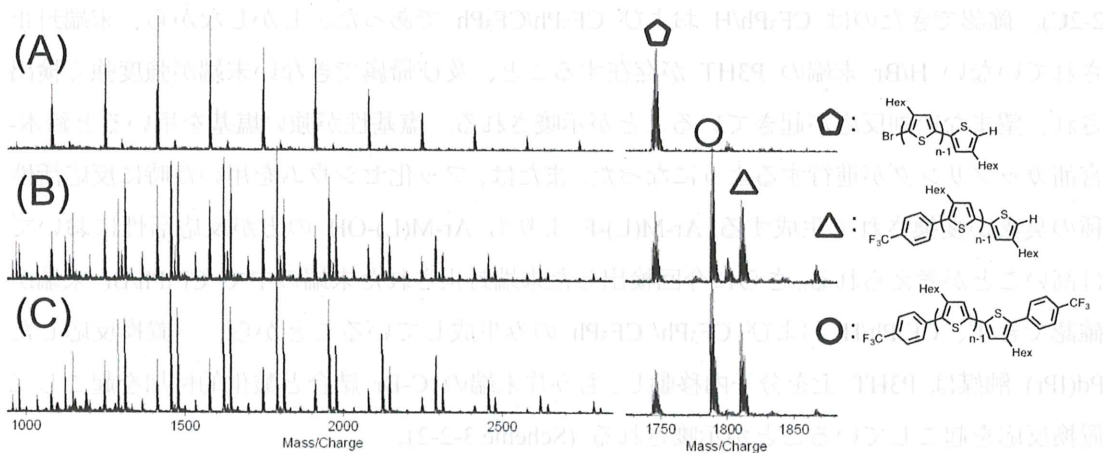


Figure 3-2-3. MALDI-TOF-mass spectra of P3HT obtained by (A) the polymerization of **3** with Pd-PEPPSI-IPr at rt and (B) Suzuki-Miyaura coupling reaction of prepolymer (A) and **4** in the presence of K₃PO₄/18-crown-6 in THF/H₂O at rt for 3 h, and (C) 24 h.

その結果、H/Br 末端の P3HT から (Figure 3-2-3A) 4
 の K₃PO₄ aq/THF 溶液を添加することによって 3 時間後には CF₃Ph の導入された末端を確認し (Figure 3-2-3B)、24 時間後には、CF₃Ph/ CF₃Ph、CF₃Ph/H および H/Br のみ検出さ

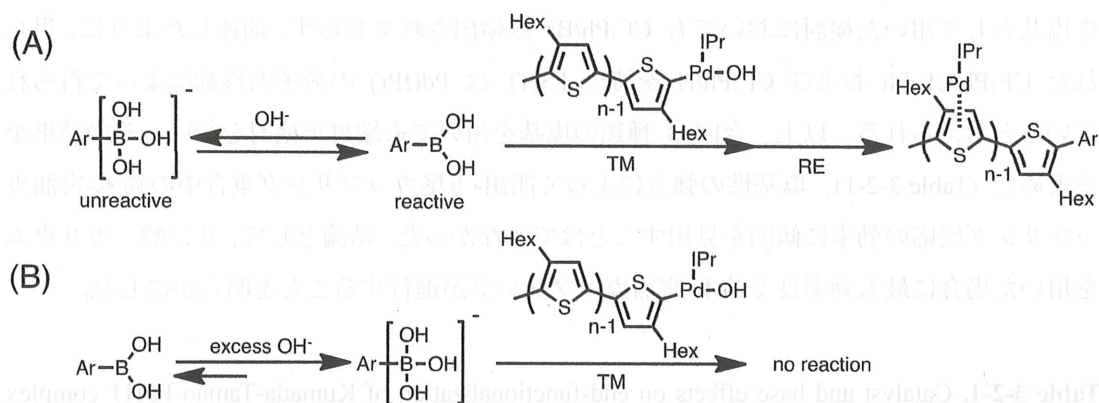
れた。水酸化カリウムを用いた際にみられた帰属不明な末端はなかった。リン酸三カリウムを塩基として用いた検討においても $\text{CF}_3\text{Ph}/\text{Br}$ は検出されておらず、前述したように、得られた $\text{CF}_3\text{Ph}/\text{CF}_3\text{Ph}$ および $\text{CF}_3\text{Ph}/\text{H}$ を持つ P3HT は $\text{Pd}(\text{IPr})$ の分子内移動によって得られていると考えられる。以上、今回 3 種類の塩基を用いて末端封止検討を行い、その結果をまとめた (Table 3-2-1)。塩基性の強さによって熊田-玉尾カップリング重合中の鈴木-宮浦カップリング反応の効率に傾向を見出すことはできなかった。結論として、リン酸三カリウムを用いた場合に最も効率良く鈴木-宮浦カップリングが進行することを明らかにした。

Table 3-2-1. Catalyst and base effects on end-functionalization of Kumada-Tamao P3HT complex with **4**.

entry	catalyst	base (equiv. to 4)	end-groups ¹⁾
1	Pd-PEPPSI-IPr	$\text{CsF}/18\text{-crown-6}$ (4.0/8.0)	$\text{H}/\text{Br} > \text{CF}_3\text{Ph}/\text{H}$
2	Pd-PEPPSI-IPr	$\text{KOH}/18\text{-crown-6}$ (4.0/4.0)	$\text{H}/\text{Br} > \text{CF}_3\text{Ph}/\text{CF}_3\text{Ph} > \text{CF}_3\text{Ph}/\text{H}$
3	Pd-PEPPSI-IPr	$\text{K}_3\text{PO}_4/18\text{-crown-6}$ (4.0/12.0)	$\text{CF}_3\text{Ph}/\text{CF}_3\text{Ph} > \text{CF}_3\text{Ph}/\text{H} > \text{H}/\text{Br}$

End-functionalization of Kumada-Tamao P3HT complex ($[\mathbf{3}]_0/[\text{Pd}]_0 = 10$) with 30 mol% of **4** to **3** was carried out in THF ($[\mathbf{4}]_0 = 0.014 \text{ mol L}^{-1}$) and water (water/THF = 0.07 (v/v)). 1) End-functionalization incorporation strengths were estimated from MALDI-TOF-mass spectrum.

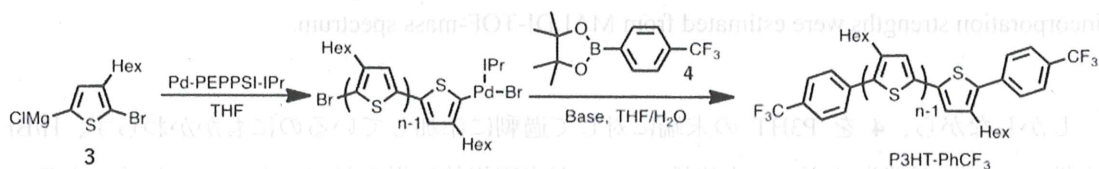
しかしながら、**4** を P3HT の末端に対して過剰に添加しているにもかかわらず、 H/Br 末端の P3HT が消失せず、二官能性 P3HT が高選択的に得られていない。これは、トランスメタル化時の熊田-玉尾カップリングの反応活性種が $\text{Ar-M}(\text{L})\text{-X}$ (X: halogen) に対して、鈴木-宮浦カップリングの反応活性種が $\text{Ar-M}(\text{L})\text{-OH}$ であることに由来しているかもしれない^{29 30 31 32 33 34 35}。そのため塩基水溶液添加後のハロゲン-ヒドロキシ交換反応がスムーズに起こらず、鈴木-宮浦カップリングにおけるトランスメタル化が滞り、化学量論的にカップリング反応が進行しなかったと考えられる。さらに、鈴木-宮浦カップリングは、 $\text{Ar}'\text{-B}(\text{OH})_2$ と $\text{Ar-M}(\text{L})\text{-OH}/\text{F}$ のトランスメタル化、還元的脱離を経るが (Scheme 3-2-3A)、 KOH のような解離して OH^- を生み出す塩基を用いた鈴木-宮浦カップリングにおいて、 OH^- が過剰に存在するとトランスメタル化において不活性なボレートと活性なボロン酸との平衡をボレートの方向へ偏るため、ボロン酸に対して当量以上の OH^- を添加するとカップリング反応が円滑に進行しなくなるという報告がある³² (F^- はその限りではない³⁵)。そのため、水存在下、 KOH および K_3PO_4 に 18-crown-6 を添加することは、反応活性なボロン酸の供給を阻害した可能性がある (Scheme 3-2-3B)。



Scheme 3-2-3. Possible reaction mechanisms of Ar-B(OH)_2 with P3HT-Pd(IPr)OH in the presence of (A) OH^- and (B) excess OH^- .

3-2-2 Ni(dppp)Cl_2 を用いた塩基検討

次に、熊田-玉尾触媒移動重合に用いられている Ni(dppp)Cl_2 を用いて塩基検討を行った (Scheme 3-2-4)。反応条件は Pd-PEPPSI-IPr と同様とした。MALDI-TOF-MS によって **4** 添加前後の末端を解析した。



Scheme 3-2-4. Kumada-Tamao CTCP of **3** and end-functionalization of P3HT with **4**

MALDI-TOF-MS より、H/Br および H/H 末端の P3HT から (Figure 3-2-4A) **4** の CsF aq/THF 溶液を添加したが、**3** および 24 時間後では CF_3Ph の導入された末端は検出されなかった (Figure 3-2-4B and C)。Pd-PEPPSI-IPr および フッ化セシウムを用いた時の結果と同様に、**3** の熊田-玉尾触媒移動重合の反応活性種の臭素をフッ素またはヒドロキシ基に変換することができず、鈴木-宮浦カップリングが進行しなかったと考えられる。次に、フッ化セシウムよりも塩基性の強い水酸化カリウムを用いて同様の検討を行った (Scheme 3-2-1, Figure 3-2-5)。

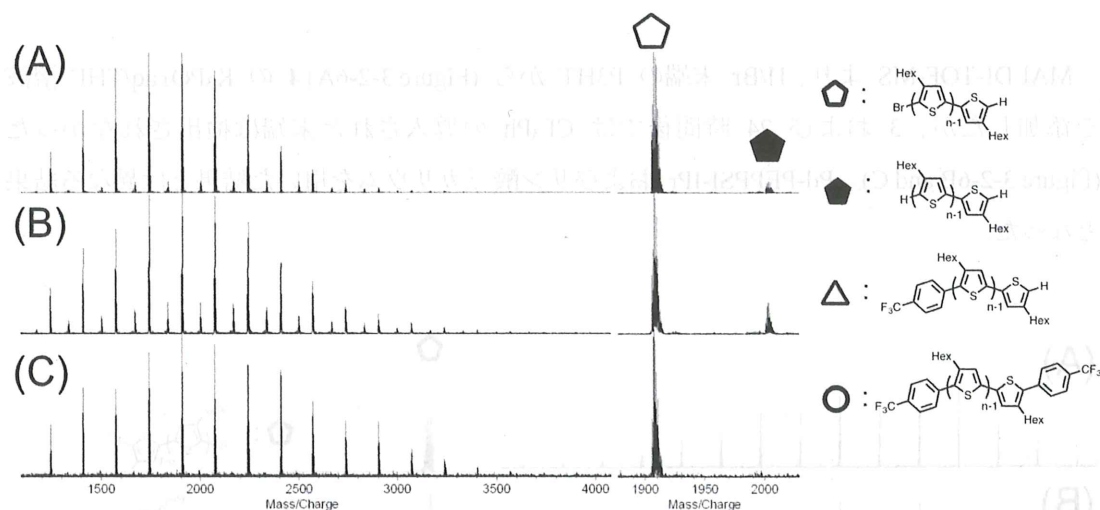


Figure 3-2-4. MALDI-TOF-mass spectra of P3HT obtained by (A) the polymerization of **3** with Ni(dppp)Cl₂ at rt and (B) Suzuki-Miyaura coupling reaction of prepolymer (A) and **4** in the presence of CsF/18-crown-6 in THF/H₂O at rt for 3 h, and (C) 24 h.

MALDI-TOF-MS より、H/Br および H/H 末端の P3HT から (Figure 3-2-5A) **4** の KOH aq/THF 溶液を添加したが、3 および 24 時間後では CF₃Ph の導入された末端は検出されなかった (Figure 3-2-5B and C)。Pd-PEPPSI-IPr および 水酸化カリウムとは異なる結果となった。次に、Pd-PEPPSI-IPr の検討において最も置換反応が進行したリン酸三カリウムを用いて同様の検討を行った (Scheme 3-2-1, Figure 3-2-6)。

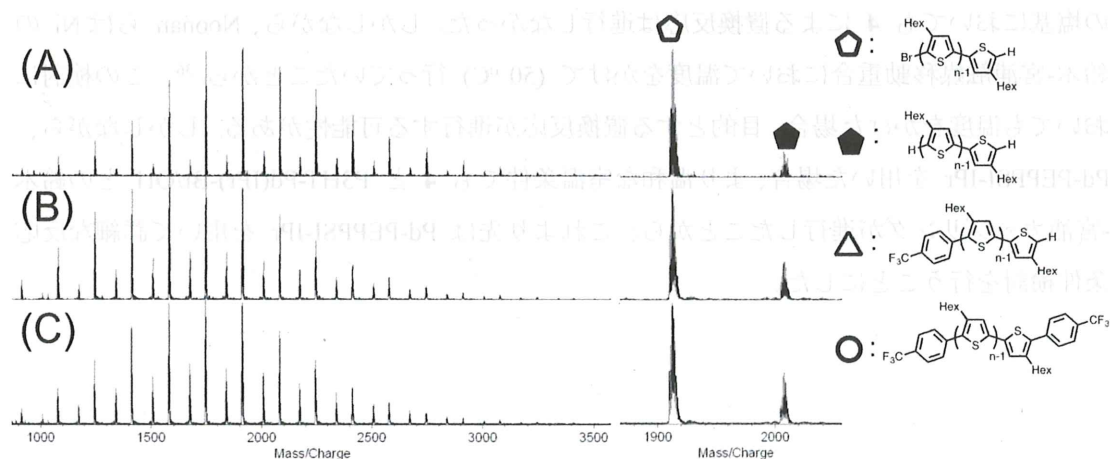


Figure 3-2-5. MALDI-TOF-mass spectra of P3HT obtained by (A) the polymerization of **3** with Ni(dppp)Cl₂ at rt and (B) Suzuki-Miyaura coupling reaction of prepolymer (A) and **4** in the presence of KOH/18-crown-6 in THF/H₂O at rt for 3 h, and (C) 24 h.

MALDI-TOF-MS より、H/Br 末端の P3HT から (Figure 3-2-6A) **4** の K_3PO_4 aq/THF 溶液を添加したが、3 および 24 時間後では CF_3Ph の導入された末端は検出されなかった (Figure 3-2-6B and C)。Pd-PEPPSI-IPr およびリン酸三カリウムを用いた結果とは異なる結果となった。

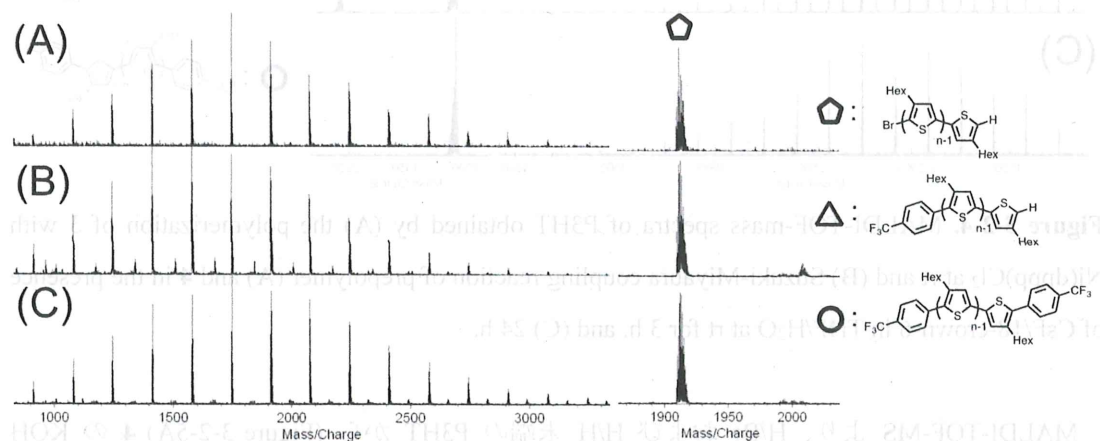


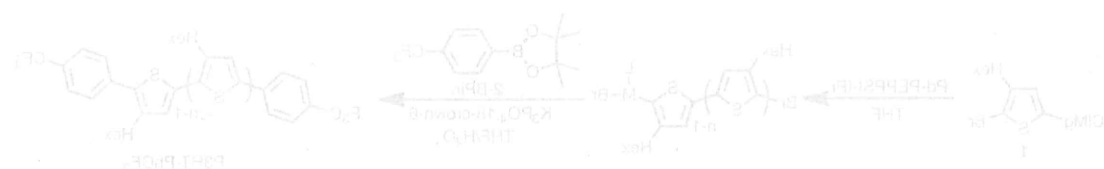
Figure 3-2-6. MALDI-TOF-mass spectra of P3HT obtained by (A) the polymerization of **3** with $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ at rt and (B) Suzuki-Miyaura coupling reaction of prepolymer (A) and **4** in the presence of $\text{K}_3\text{PO}_4/18\text{-crown-6}$ in THF/ H_2O at rt for 3 h, and (C) 24 h.

ここで $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ を用いた時の塩基検討の結果を以下にまとめた (Table 3-2-2)。いずれの塩基においても **4** による置換反応は進行しなかった。しかしながら、Noonan らは Ni の鈴木-宮浦触媒移動重合において温度をかけて ($50\text{ }^\circ\text{C}$) 行っていたことから³⁶、この検討においても温度をかけた場合、目的とする置換反応が進行する可能性がある。しかしながら、Pd-PEPPSI-IPr を用いた場合、より温和な室温条件でも **4** と P3HT-Pd(IPr)-Br/OH との鈴木-宮浦カップリングが進行したことから、これより先は Pd-PEPPSI-IPr を用いて詳細な反応条件検討を行うことにした。

Table 3-2-2. Catalysts and bases effects of end-functionalization with **4** of Kumada-Tamao P3HT complex

entry	catalyst	base (equiv. to 4)	end-groups ¹⁾
1	Ni(dppp)Cl ₂	CsF/18-crown-6 (4.0/8.0)	H/Br
2	Ni(dppp)Cl ₂	KOH/18-crown-6 (4.0/4.0)	H/Br
3	Ni(dppp)Cl ₂	K ₃ PO ₄ /18-crown-6 (4.0/12.0)	H/Br

End-functionalization of Kumada-Tamao P3HT complex ($[\mathbf{3}]_0/[\text{Ni}]_0 = 10$) with 30 mol% of **4** to **3** was carried out in THF ($[\mathbf{4}]_0 = 0.014 \text{ mol L}^{-1}$) and water (water/THF = 0.07 (v/v)). 1) End-functionalization incorporation strengths were estimated from MALDI-TOF-mass spectrum.



Scheme 3-3-1. Kumada-Tamao CTE of **3** with Pd-PBP2-IPr and end-functionalization of P3HT with **4** in the presence of K₃PO₄/18-crown-6.

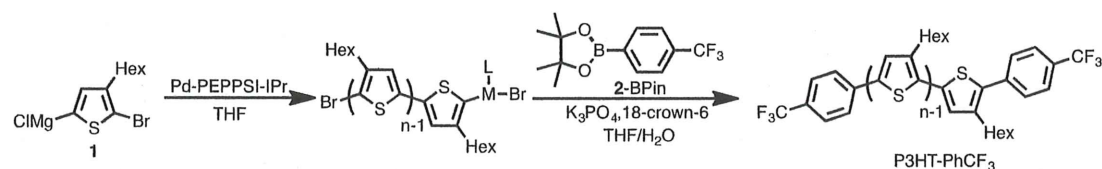
まず初めに、18-マクラウン-6-エーテルの量をリットルあたりに対して 2.0 当量に減らし、MALDI-TOF-MS によって末端官能基を確認した (Scheme 3-3-1) (Figure 3-3-1)。

第三節 水および 18-crown-6 に関する検討

前節では、Pd-PEPPSI-IPr を用いた検討において末端官能基化が確認できた。今までスムーズに OH^- を作用させ鈴木-宮浦カップリングが進行するように、用いた塩基のカチオンを全て包摂できる量の 18-クラウン-6-エーテル を添加してきた。しかし予想に反して化学量論的にすら鈴木-宮浦カップリングは進行していなかった。そこで、前の条件検討における最適触媒 (Pd-PEPPSI-IPr) および 最適塩基 (K_3PO_4) を用いて、水の量および 18-クラウン-6-エーテルの量を調節し、選択的に二官能基化された P3HT を得ようと考えた。

3-3-1 18-crown-6 および水の調節

クロロマグネシオブロモヘキシルチオフェン **3** に対して、10 mol% の Pd-PEPPSI-IPr、30 mol% の **4**、 K_3PO_4 を **4** に対して 4.0 当量、18-クラウン-6-エーテル を K_3PO_4 に対して 3.0、2.0、0 当量加え、水は $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ ($= \text{v/v}$) = 0.07、0.04、0.02 となる量を加え、室温で 1 日攪拌した (Scheme 4-3-1)。



Scheme 3-3-1. Kumada-Tamao CTCP of **3** with Pd-PEPPSI-IPr and end-functionalization of P3HT with **4** in the presence of $\text{K}_3\text{PO}_4/18\text{-crown-6}$.

まず初めに、18-クラウン-6-エーテルの量をリン酸三カリウムに対して 2.0 当量に減らし末端封止の検討を行い、MALDI-TOF-MS によって末端構造解析を行った (Scheme 3-3-1, Figure 3-3-1)。

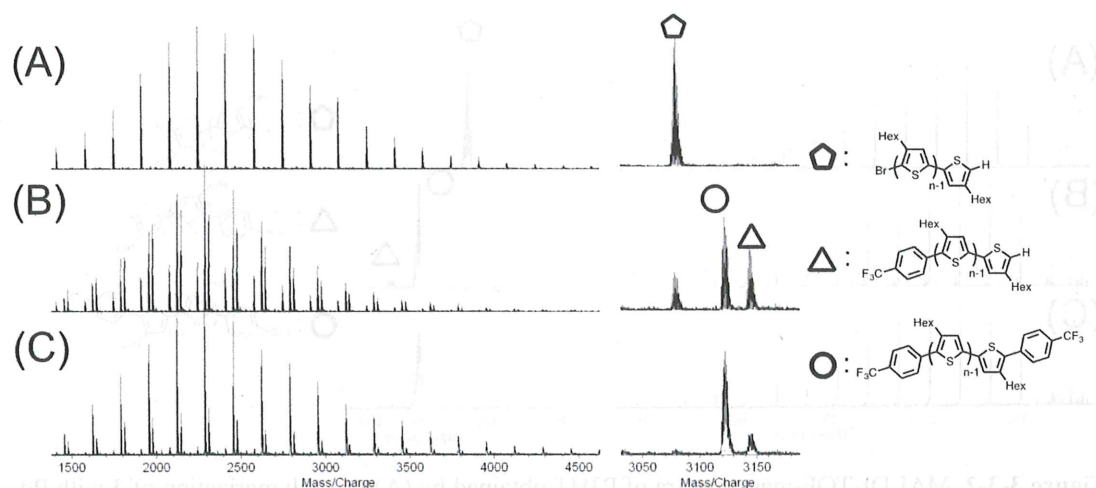


Figure 3-3-1. MALDI-TOF-mass spectra of P3HT obtained by (A) the polymerization of **3** with Pd-PEPPSI-IPr at rt and (B) Suzuki-Miyaura coupling reaction of prepolymer (A) and **4** in the presence of $K_3PO_4/18$ -crown-6 (4.0/8.0 equiv. to **4**, respectively) in THF/ H_2O at rt for 3 h, and (C) 24 h.

その結果、H/Br 末端の P3HT から (Figure 3-3-1A) **4** の K_3PO_4 aq/THF 溶液を添加することによって 3 時間後には CF_3Ph の導入された末端を確認し、さらに二置換体が主ピークとして検出され (Figure 3-2-3B)、24 時間後には、帰属できない末端もなく CF_3Ph/CF_3Ph および CF_3Ph/H のみ検出されており、H/Br 末端の P3HT の消費を確認した (Figure 3-3-1C)。18-クラウン-6-エーテルをリン酸三カリウムに対して 3 当量用いた際の結果である Figure 3-2-3C と今回の結果 (Figure 3-3-1C) を比較しても、**4** と P3HT の鈴木-宮浦カップリングは 18-クラウン-6-エーテルを減らした条件のほうがより進行することがわかった。しかしながらボロン酸添加後 24 時間においても一置換体が少量残存している (Figure 3-3-1C)。そのため、18-クラウン-6-エーテル不添加で同様の反応を行うことにした。

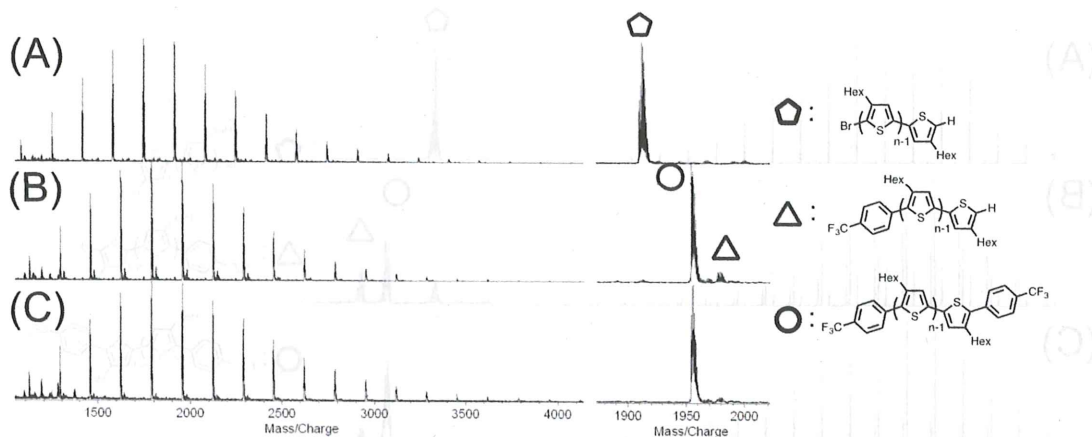


Figure 3-3-2. MALDI-TOF-mass spectra of P3HT obtained by (A) the polymerization of **3** with Pd-PEPPSI-IPr at rt and (B) Suzuki-Miyaura coupling reaction of prepolymer (A) and **4** in the presence of K_3PO_4 (4.0 equiv. to **4**) in H_2O/THF (= 0.07 (v/v)) at rt for 3 h, and (C) 24 h.

その結果、H/Br 末端の P3HT から (Figure 3-3-2A) **4** の K_3PO_4 aq/THF 溶液を添加することによって、3 時間後には CF_3Ph の導入された末端を確認し、さらに H/Br 末端の P3HT の消費を確認し (Figure 4-2-3B)、24 時間後には、 CF_3Ph/H の消費を確認し、高選択的に CF_3Ph/CF_3Ph 末端の P3HT を得ることができた (Figure 3-3-1C)。Figure 3-3-2A および C で得られたボロン酸添加前後のサンプルをメタノール/クロロホルムを用いて沈殿精製処理を行い、 1H NMR を測定した (Figure 3-3-3)。Sommer らの H/Br 末端の P3HT の詳細な 1H NMR スペクトルの帰属に関する報告³⁷を参考に、Br 末端の P3HT の末端付近のシグナル (H_2 , H_3 , and H_{10} in Figure 3-3-3A) および H 末端の P3HT の末端付近のシグナル (H_4 , H_7 , and H_{11} in Figure 3-3-3A) について末端官能基化前後の P3HT を比較した。末端官能基化前の P3HT は Sommer らが報告したケミカルシフトとほぼ同様の位置にシグナルが観測された (Figure 3-3-3A)。一方、ボロン酸添加後 24 時間では、末端シグナルが現れる 6.91-6.80 ppm のシグナルが主鎖骨格のチオフェン環プロトンに対して減少し、ほぼ消失していることが確認でき、7.05-7.04 ppm 付近に、末端が $PhCF_3$ が置換されたことにより低磁場シフトした末端チオフェンプロトンが確認できた (Figure 3-3-3B)。以上、 1H NMR スペクトルおよび MALDI-TOF-MS により、P3HT-Pd(IPr)-Br 錯体にボロン酸ピナコールエステルを添加することで両末端官能基化を達成した。

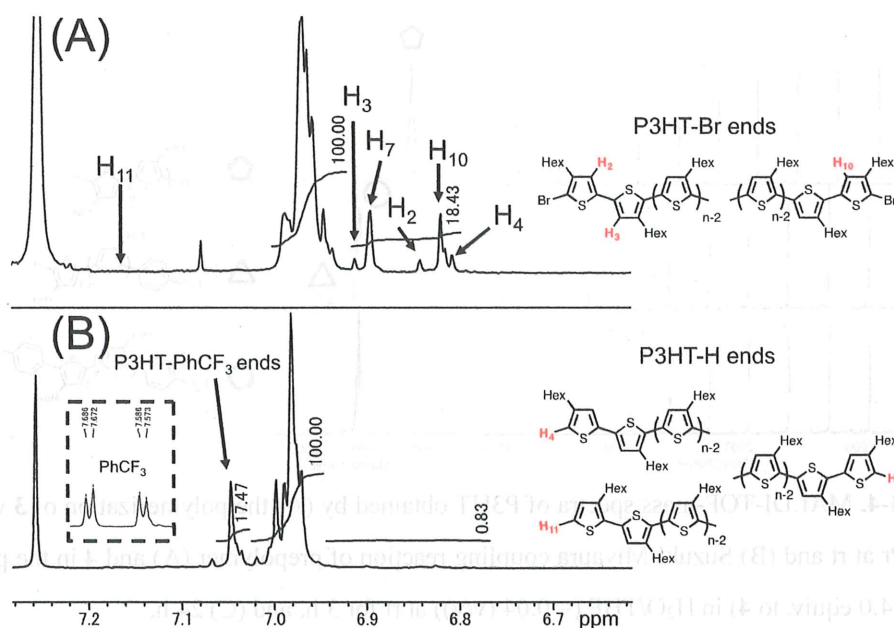


Figure 3-3-3. ^1H NMR spectra of P3HT obtained by (A) the polymerization of **3** with Pd-PEPPSI-IPr at rt and (B) Suzuki-Miyaura coupling reaction of prepolymer (A) and **4** in the presence of K_3PO_4 (4.0 equiv. to **4**) in THF/ H_2O at rt for 24 h.

ボロン酸添加後 3 時間の時点で H/Br 末端の P3HT の消費を確認できたことはこれまでの検討では無い。18-クラウン-6-エーテルだけの量を減らしていくことによって鈴木-宮浦カップリングの反応効率を上昇させることがわかった。これまでの検討における化学量論的な鈴木-宮浦カップリングが進行しなかった原因は、前述したように、18-クラウン-6-エーテルによるヒドロキシアニオンの過剰供給がボロン酸とボレートの平衡を鈴木-宮浦カップリングの反応不活性種であるボレートへ偏らせることによる現象であることが明らかになった。

今回検討を行った 18-クラウン-6-エーテルの量に対して用いる蒸留水の量を変更して同様の末端官能基化検討を行った。検討したのは、 $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ (v/v) = 0.04 および 0.02 (これまで検討した $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ は 0.07)。各 18-クラウン-6-エーテルの量において末端官能基化において、水の量を変えても大きな結果の変化は与えなかった。18-クラウン-6-エーテル不添加時の MALDI-TOF-MS の結果のみ以下に示す (Figures 3-3-4 and 3-3-5)。

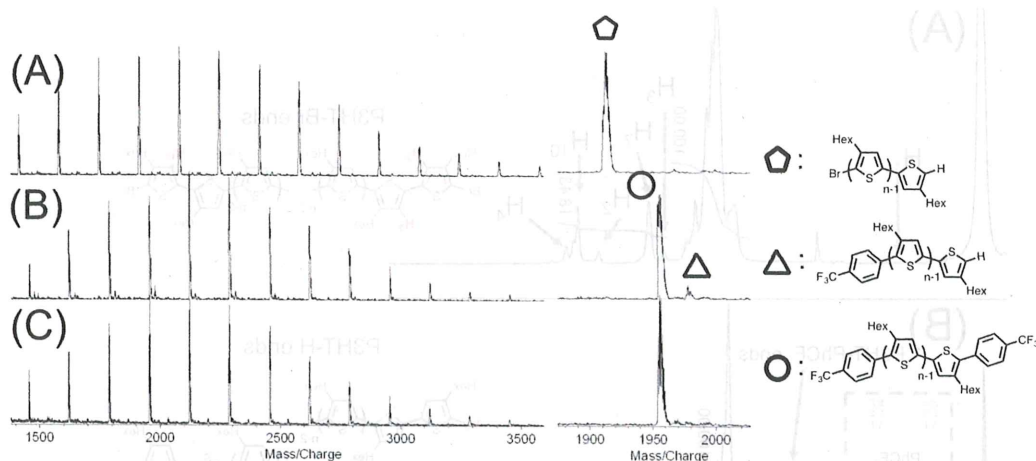


Figure 3-3-4. MALDI-TOF-mass spectra of P3HT obtained by (A) the polymerization of **3** with Pd-PEPPSI-IPr at rt and (B) Suzuki-Miyaura coupling reaction of prepolymer (A) and **4** in the presence of K₃PO₄ (4.0 equiv. to **4**) in H₂O/THF (= 0.04 (v/v)) at rt for 3 h, and (C) 24 h.

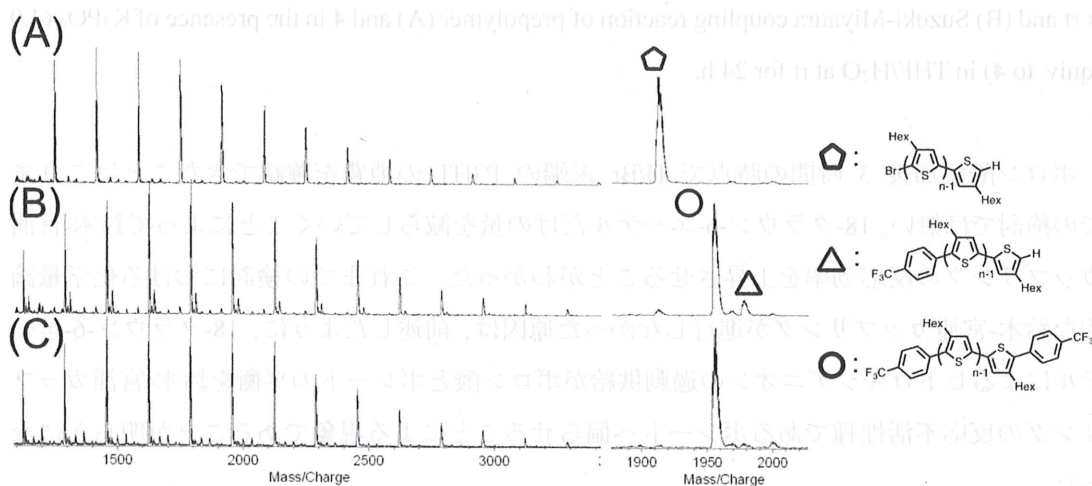


Figure 3-3-5. MALDI-TOF-mass spectra of P3HT obtained by (A) the polymerization of **3** with Pd-PEPPSI-IPr at rt and (B) Suzuki-Miyaura coupling reaction of prepolymer (A) and **4** in the presence of K₃PO₄ (4.0 equiv. to **4**) in H₂O/THF (= 0.02 (v/v)) at rt for 3 h, and (C) 24 h.

蒸留水の量を減らした場合でも問題なく末端官能基化が進行することが明らかになり、より高分子の P3HT でも末端官能基化が進行することが予想される。その他の蒸留水量を変更した結果を Table 3-3-1 に示した。

Table 3-3-1. H₂O and 18-crown-6 effects on end-functionalization of Kumada-Tamao P3HT complex with **4**.

entry	base (equiv. to 4)	H ₂ O/THF (= v/v)	end-groups ¹⁾
1	K ₃ PO ₄ /18-crown-6 (4.0/12.0)	0.07	CF ₃ Ph/CF ₃ Ph > CF ₃ Ph/H > H/Br
2	K ₃ PO ₄ /18-crown-6 (4.0/12.0)	0.04	CF ₃ Ph/CF ₃ Ph > CF ₃ Ph/H > H/Br
3	K ₃ PO ₄ /18-crown-6 (4.0/12.0)	0.02	CF ₃ Ph/CF ₃ Ph > CF ₃ Ph/H > H/Br
4	K ₃ PO ₄ /18-crown-6 (4.0/8.0)	0.07	CF ₃ Ph/CF ₃ Ph > CF ₃ Ph/H
5	K ₃ PO ₄ /18-crown-6 (4.0/8.0)	0.04	CF ₃ Ph/CF ₃ Ph > CF ₃ Ph/H
6	K ₃ PO ₄ /18-crown-6 (4.0/8.0)	0.02	CF ₃ Ph/CF ₃ Ph > CF ₃ Ph/H
7	K ₃ PO ₄ (4.0)	0.07	CF ₃ Ph/CF ₃ Ph
8	K ₃ PO ₄ (4.0)	0.04	CF ₃ Ph/CF ₃ Ph
9	K ₃ PO ₄ (4.0)	0.02	CF ₃ Ph/CF ₃ Ph

End-functionalization of Kumada-Tamao P3HT complex ([**3**]₀/[Pd-PEPPSI-IPr]₀ = 10) with 30 mol% of **4** to **3** was carried out in the presence of K₃PO₄ and 18-crown-6 ether in THF ([**4**]₀ = 0.014 mol L⁻¹) and water. 1) End-functionalization incorporation strengths were estimated from MALDI-TOF-mass spectrum.

本反応に用いる蒸留水の量は鈴木-宮浦カップリング反応に大きく影響を与えないことが明らかになったので、より高分子量の P3HT への末端官能基化検討を行った。クロロマグネシオブロモヘキシルチオフェン **3** に対して、2.5 mol% の Pd-PEPPSI-IPr、30 mol% の **4**、K₃PO₄ を **4** に対して 4.0 当量、H₂O/THF (= v/v) = 0.008 となる量を用い、室温で 1 日攪拌した (Scheme 3-3-1)。

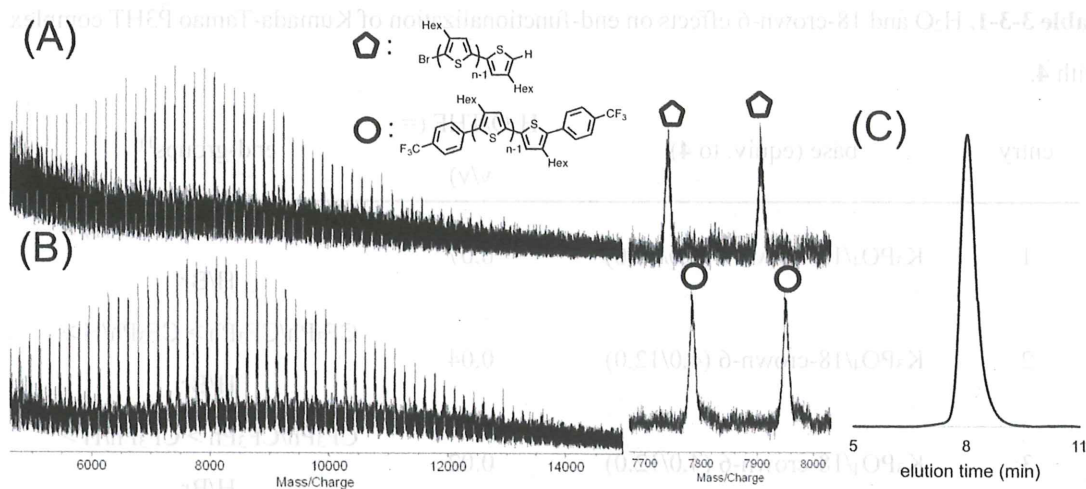


Figure 3-3-6. MALDI-TOF-mass spectra of P3HT obtained by (A) the polymerization of **3** with Pd-PEPPSI-IPr ($[3]_0/[Pd]_0 = 42$) at rt and (B) Suzuki-Miyaura coupling reaction of prepolymer (A) with **4** in the presence of K_3PO_4 (4.0 equiv. to **4**) in H_2O/THF ($= 0.008$ (v/v)) at rt for 24 h, (C); GPC profile of (B) ($M_n = 15600$, $M_w/M_n = 1.18$).

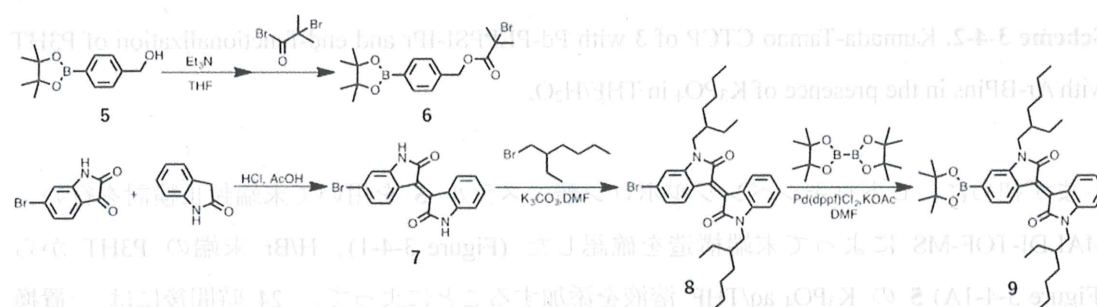
MALDI-TOF-MS より、H/Br 末端の P3HT から (Figure 3-3-6A, $M_n = 13400$, $M_w/M_n = 1.31$) **4** の K_3PO_4 aq/THF 溶液を添加することによって、24 時間後には H/Br 末端の P3HT の消費、および両末端に CF_3Ph が導入されたことを確認した (Figure 3-2-6B)。また、得られた P3HT を塩化メチレン/クロロホルムで沈殿精製し、GPC を測定したところ、その分子量は 15600 であった。よって、1 万以上の P3HT においても本反応を適用できることが明らかになった。

第四節 種々のボロン酸エステルを用いた末端封止

前節では、Pd-PEPPSI-IPr を用いて 18-クラウン-6-エーテルおよび蒸留水の量の詳細な検討を行った結果、18-クラウン-6-エーテル不添加で最も効率良く鈴木-宮浦カップリングが進行し、蒸留水の量は反応効率にあまり大きな影響を与えないことを明らかにした。以上、**4**を用いた際の両末端官能基化の最適条件を見出したため、本節ではその他のボロン酸エステルを用いて末端官能基化を検討する。

3-4-1 アリールボロン酸ピナコールエステル合成

この末端官能基化に向けて新たに合成を行うボロン酸エステル試薬は、ATRP 開始部位を有するフェニルボロン酸エステル **6**、およびイソインディゴボロン酸エステル **9** である (Scheme 3-4-1)。

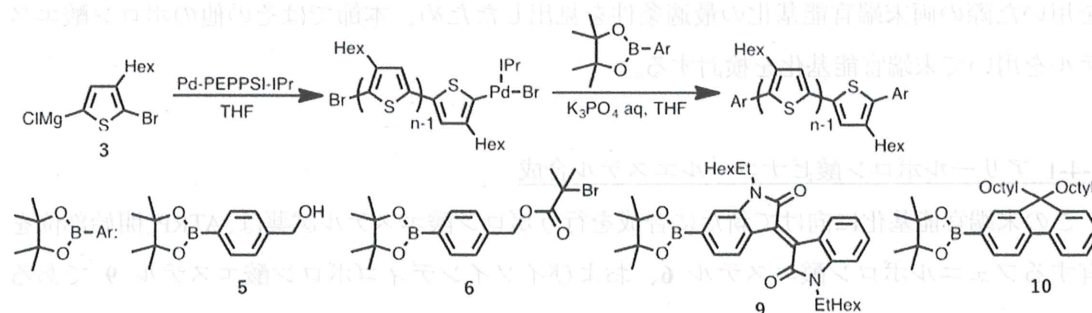


Scheme 3-4-1. Synthesis of aryl boronic acid pinacol esters **6** and **9**.

初めに、**6** の合成を行った。**5** の THF 溶液に **5** に対して 1.2 当量のトリエチルアミンを加え、0 °C で攪拌した。その後に 0.95 当量の 2-ブロモイソブチルブROMアミドを滴下し 0 °C で攪拌し、後処理および蒸留を行い静置することで白色固体の **6** を収率 91% で得た。次に文献³⁸を参考に **7** の合成を行った。**6**-ブロモイサチンおよびオキシインドールの酢酸および濃塩酸懸濁液を 100 °C で攪拌した。その後、後処理を行い、粗生成物の **7** 赤色固体を 75% 得た。さらに、文献³⁹を参考に、**7** および炭酸カリウムの乾燥 DMF 溶液に 2-エチルヘキシルブROMアミドを加え、100 °C で攪拌した。後処理の後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン:塩化メチレン = 2:1) を行い、赤色固体 **8** を収率 20% で得た。**8**、酢酸カリウム、Pd(dppf)Cl₂ および ビス(ピナコラー)ジボロンに凍結乾燥させた DMF を加え、95 °C で攪拌した。後処理後、分取 HPLC (クロロホルム) によって精製し、暗赤色粘性液体の **9** を 13% で得た。

3-4-2 種々のアリールボロン酸エステル導入検討

3-4-1 で合成した ATRP 開始部位を持つフェニルボロン酸エステル **6** およびイソインディゴボロン酸エステル **9** の他にも **6** の原料として用いた ヒドロキシベンジルボロン酸エステル **5**、ジオクチルフルオレンボロン酸エステル **10** の 4 種のボロン酸エステルを用いて末端封止検討を行った (Scheme 3-4-2)。



Scheme 3-4-2. Kumada-Tamao CTCP of **3** with Pd-PEPPSI-IPr and end-functionalization of P3HT with Ar-BPins in the presence of K₃PO₄ in THF/H₂O.

まず初めに、ヒドロキシベンジルボロン酸エステル **5** を用いて末端封止検討を行い、MALDI-TOF-MS によって末端構造を確認した (Figure 3-4-1)。H/Br 末端の P3HT から (Figure 3-4-1A) **5** の K₃PO₄ aq/THF 溶液を添加することによって、24 時間後には一置換体が若干残存しているが、高選択的に両末端にヒドロキシベンジル基が導入された (Figure 3-4-1B)。

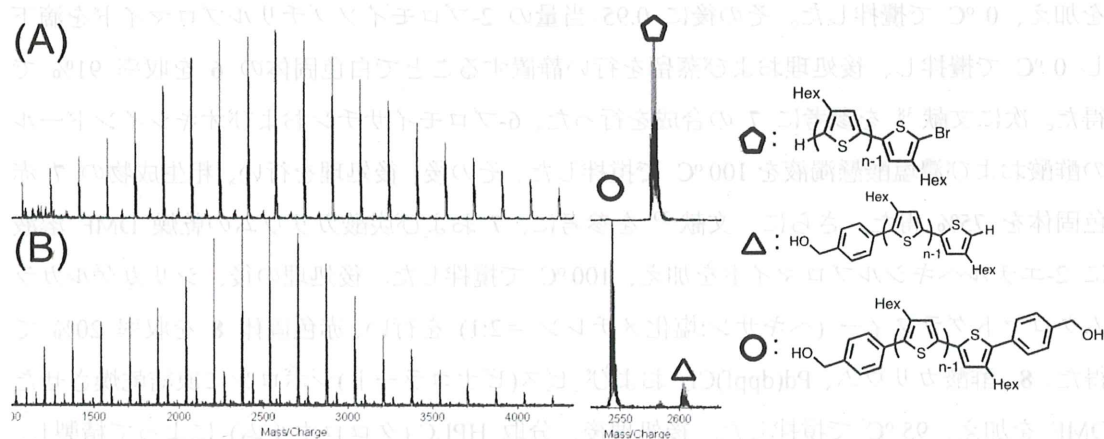


Figure 3-4-1. MALDI-TOF-mass spectra of P3HT obtained by (A) the polymerization of **3** with Pd-PEPPSI-IPr at rt and (B) Suzuki-Miyaura coupling reaction of prepolymer (A) and **5** in the presence of K₃PO₄ in H₂O/THF (= 0.02 (v/v)) at rt for 24 h.

次に、**6** を用いて末端封止検討を行い、MALDI-TOF-MS によって末端構造を確認した (Figure 3-4-2)。H/Br 末端の P3HT から (Figure 3-4-2A) **6** の K_3PO_4 aq/THF 溶液を添加することによって、7 時間後には高選択的に二置換体を得た (Figure 3-4-2B)。しかしながら帰属できない末端も確認され、より長く攪拌するとさらにそれらのピーク強度が強くなった (Figure 3-4-2C)。

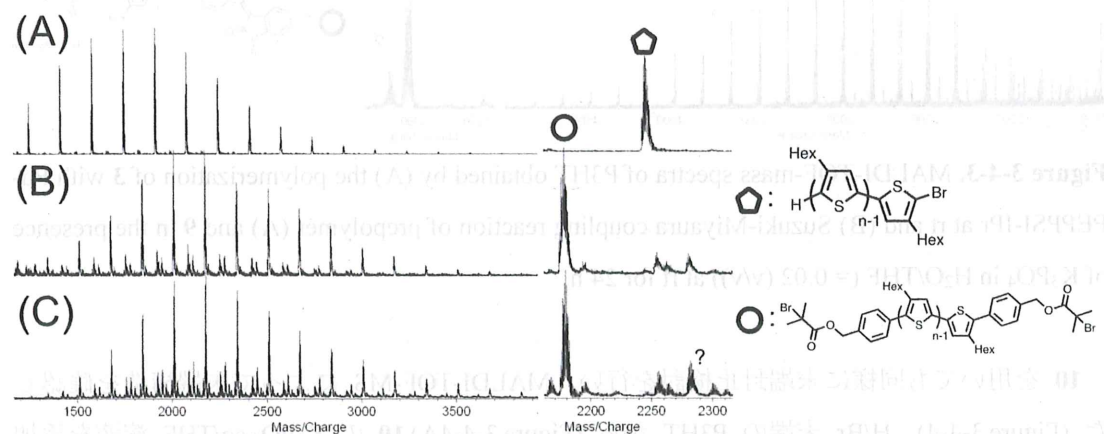


Figure 3-4-2. MALDI-TOF-mass spectra of P3HT obtained by (A) the polymerization of **3** with Pd-PEPPSI-IPr at rt and (B) Suzuki-Miyaura coupling reaction of prepolymer (A) and **6** in the presence of K_3PO_4 in H_2O/THF (= 0.02 (v/v)) at rt for 7 h and (C) for 3 days.

9 を用いても同様に末端封止検討を行い、MALDI-TOF-MS によって末端構造を確認した (Figure 3-4-3)。H/Br 末端の P3HT から (Figure 3-4-3A) **9** の K_3PO_4 aq/THF 溶液を添加することによって、24 時間後には帰属できない末端も確認されたが、高選択的に二置換体を得た (Figure 3-4-3B)。

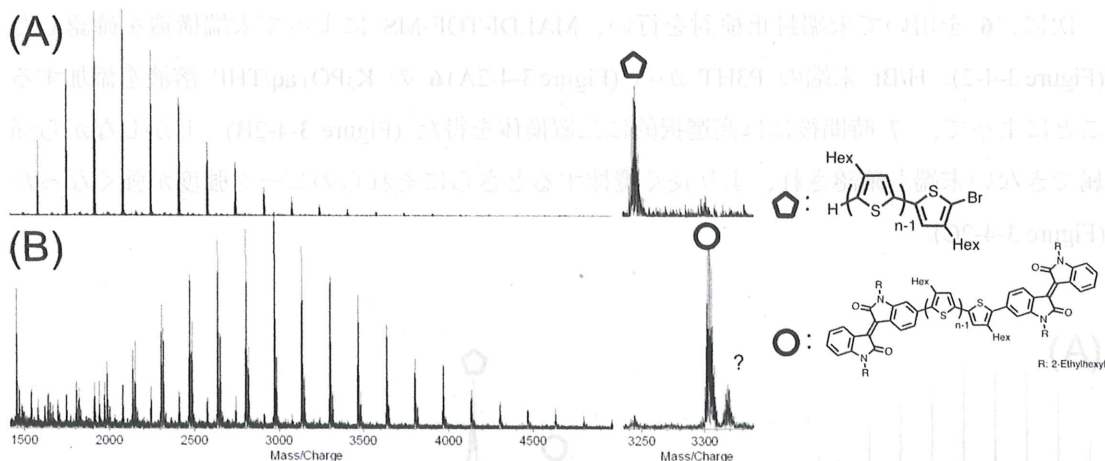


Figure 3-4-3. MALDI-TOF-mass spectra of P3HT obtained by (A) the polymerization of **3** with Pd-PEPPSI-IPr at rt and (B) Suzuki-Miyaura coupling reaction of prepolymer (A) and **9** in the presence of K_3PO_4 in H_2O/THF (= 0.02 (v/v)) at rt for 24 h.

10 を用いても同様に末端封止検討を行い、MALDI-TOF-MS によって末端構造を確認した (Figure 3-4-4)。H/Br 末端の P3HT から (Figure 3-4-4A) **10** の K_3PO_4 aq/THF 溶液を添加することによって、3 日後には一置換体も確認されたが、高選択的に二置換体を得た (Figure 3-4-4C)。

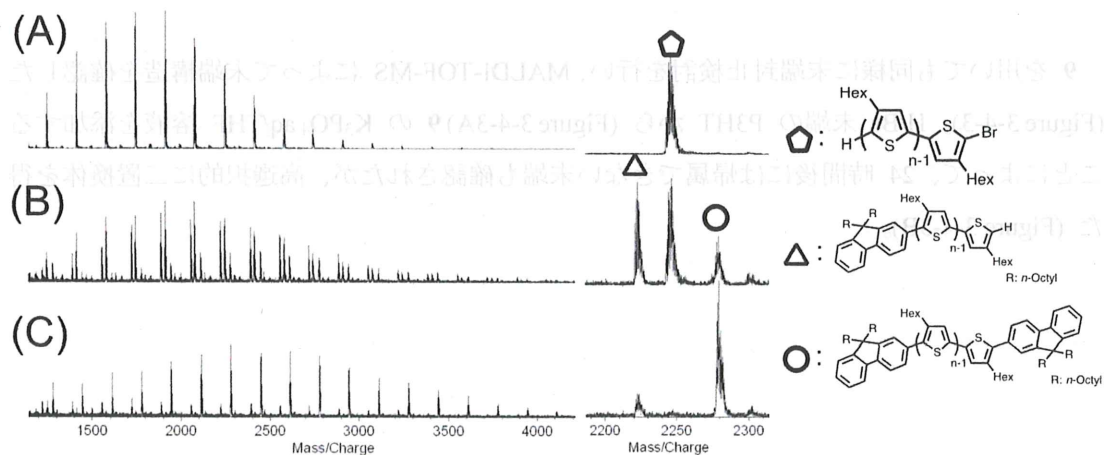


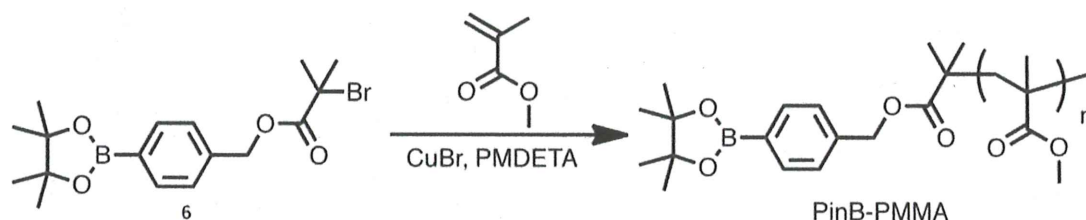
Figure 3-4-4. MALDI-TOF-mass spectra of P3HT obtained by (A) the polymerization of **3** with Pd-PEPPSI-IPr at rt and Suzuki-Miyaura coupling reaction of prepolymer (A) and **10** in the presence of K_3PO_4 in H_2O/THF (= 0.02 (v/v)) at rt for (B) 7 h and (C) 24 h.

第五節 片末端にボロン酸エステル末端を有する高分子を用いた B-A-B 型トリブロック共重合体の合成

第四節では、数種類の低分子ボロン酸エステルを用いた末端官能基化が問題なく進行したことを示した。本節ではボロン酸エステルを片末端に有するポリメタクリル酸メチルの合成を行い、片末端にボロン酸エステル基を有する高分子を用いた P3HT の末端修飾検討を行い、選択的に B-A-B 型のトリブロック共重合体の合成を目指す。第五節で示したポリフルオレンはさらなる合成条件検討を行った後に P3HT への導入検討を行う予定である。

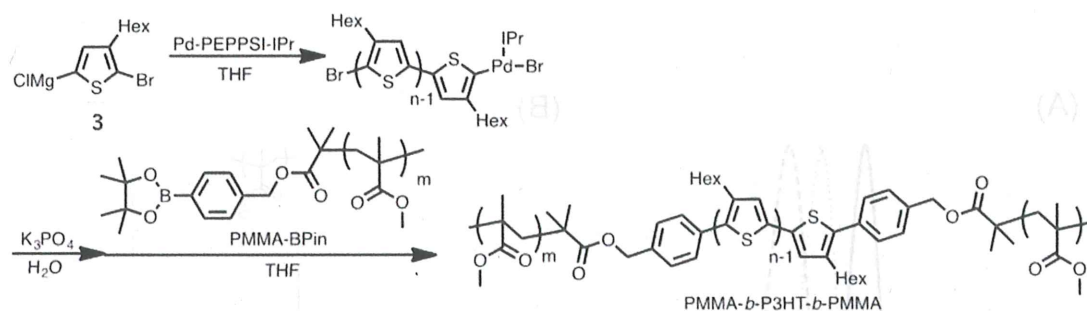
3-5-1 ボロン酸エステル基を有するポリメタクリル酸メチルの合成および P3HT とのトリブロック共重合体の合成検討

まず初めに、**6** を用いたメタクリル酸メチルの ATRP を行った (Scheme 3-5-1)。**6** に対して、等量の N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン (PMDETA)、100 当量のメタクリル酸メチル、等量の臭化銅 (I) を用いて 60 °C で 10 分間攪拌した (Scheme 3-5-1)。



Scheme 3-5-1. Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate with initiator **6** in the presence of PMDETA and CuBr (I).

その結果、GPC より $M_n = 7650$, $M_w/M_n = 1.21$ の高分子を得た。また $^1\text{H NMR}$ スペクトルより開始剤のベンゼン環のプロトンシグナルが **6** より高磁場シフトしたことを確認し、そのシフトしたシグナルと繰り返し部位のメチルエステルのプロトンシグナルを用いて、得られた PMMA の重合度は約 82 と算出された。この BPin-PMMA を用いて P3HT への導入検討を行うことにした。



Scheme 3-5-2. Kumada-Tamao CTCP of **3** with Pd-PEPPSI-IPr and end-functionalization of P3HT with PinB-PMMA in the presence of K_3PO_4 in THF/ H_2O .

クロロマグネシオブロモヘキシルチオフエン **3** に対して、10 mol% の Pd-PEPPSI-IPr、30 mol% の PinB-PMMA、 K_3PO_4 水溶液を PinB-PMMA に対して 8.0 当量、THF を用いて室温で 1 日間攪拌した (Scheme 3-5-2)。後処理後、GPC より分子量および分子量分布を測定し、 1H NMR スペクトルから PinB-PMMA 添加前後の P3HT の末端プロトンが消費されているか調べた (Figure 3-5-1)。PinB-PMMA 添加前の P3HT の分子量は 3560、分子量分布は 1.36 (Figure 3-5-1A shown as a broken line)、用いた PinB-PMMA の分子量は 7650、分子量分布は 1.21 (Figure 3-5-1A shown as a dotted line) である。PinB-PMMA 添加後 2 日後の全体の分子量は 6300、分子量分布は 1.57 であった。沈殿精製後の分子量は 19200、分子量分布は 1.28 であった (Figure 3-5-1A shown as a solid line)。

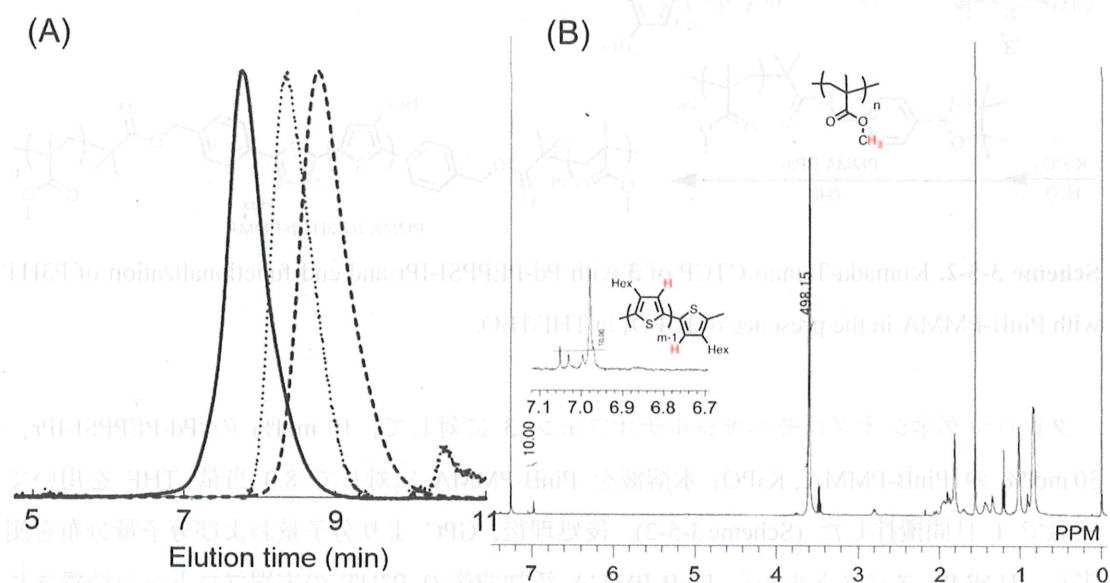


Figure 3-5-1. (A) GPC profile of product ($M_n = 19200$, $M_w/M_n = 1.28$, shown as a solid line) obtained by Kumada-Tamao CTCP of **1** with Pd-PEPPSI-IPr ($[1]_0/[Pd-PEPPSI-IPr]_0 = 10$, $M_n = 3560$, $M_w/M_n = 1.36$ shown as a broken line), followed by Suzuki-Miyaura end-functionalization with PMMA-BPin ($M_n = 7650$, $M_w/M_n = 1.21$, shown as a dotted line) in THF/aq. K_3PO_4 . (B) 1H NMR spectrum of P3HT-*b*-PMMA.

沈殿精製を行い、未反応の PMMA を取り除いたため、P3HT と PMMA の組成比を算出した。PMMA のメチルエステルのプロトンシグナルおよび P3HT のチオフェン環のプロトンシグナルの比は、P3HT:PMMA=10:166 となった。今回の P3HT の平均重合度を 1H NMR スペクトルから 10.1 と算出したため、用いた PinB-PMMA の平均重合度 (NMR) が 82 であることを考慮に入れると、トリブロック共重合体であるための理論的組成比は P3HT:PMMA = 10:164 となるため、沈殿生成物はトリブロック共重合体であることが示唆された。さらに、沈殿生成物の 1H NMR より 6.9-6.8 ppm 付近に存在する P3HT の H および Br 末端のシグナルが消失していることからトリブロック共重合体の生成が強く支持された。

第六節 まとめ

熊田-玉尾触媒移動重合後に直接アリールボロン酸（エステル）と塩基水溶液を添加することで one-pot でこれまで導入できなかった官能基が両末端に導入できるのではないかと考えた。チオフェンモノマー **3** に対して、Ni(dppp)Cl₂ および Pd-PEPPSI-IPr、30 mol% のボロン酸エステル **4**、塩基水溶液（フッ化セシウム、水酸化カリウム、リン酸三カリウム）、18-クラウン-6-エーテルを添加し、室温で攪拌した。触媒および塩基、18-crown-6 および水の量について検討した結果、本反応において最適な触媒は Pd-PEPPSI-IPr、塩基としてリン酸三カリウム、18-クラウン-6-エーテル不添加の条件で **4** 添加後 3 時間で P3HT のほとんどの末端が **4** 由来の CF₃-C₆H₄ 基となることを ¹H NMR スペクトルおよび MALDI-TOF-MS より確認した。また、水の量は反応効率に大きな影響を与えないことも明らかになった。さらに分子量が 15600 の H/Br 末端を有する P3HT に対して、この末端官能基化法が適用できることも明らかにした。また、ATRP 開始部位を有する **6**、イソインディゴボロン酸エステル **9**、ヒドロキシベンジルボロン酸エステル **5**、およびジオクチルフルオレンボロン酸エステル **10** を用いても高選択的に両末端を官能基化することに成功した。最後に、**6** を用いてボロン酸部位を末端に有する PMMA を合成し、P3HT の両末端への導入を検討した。その結果、GPC および ¹H NMR スペクトルより P3HT に PMMA が両末端に導入されたことが確認でき、目的としていたブロック共重合体の選択的合成を達成した。遷移金属触媒を用いた様々なクロスカップリング反応の中で官能基許容性の高いボロン酸（エステル）を用いることで、今まで合成できなかった π 共役系芳香族高分子を用いた導電性材料を生み出すことができると考える。

第七節 実験項

P3HT と 4 を用いた鈴木-宮浦カップリング反応 (Table 3-2-1 entry 1)

反応は三方コックを備えた 20 mL ナスフラスコを用いて純アルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。20 mL ナスフラスコ、シリンジ、針を、ヒートガンを用いて加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻した。そこに乾燥 THF 2.5 mL に溶かした 2-ブロモ-3-ヘキシル-5-ヨードチオフェン 156.5 mg (0.42 mmol) を加え、脱気して純アルゴン置換し、氷浴を用いて 0 °C に冷却した。そこに 2.1 M イソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液を 0.2 mL (0.42 mmol) 加え、2 時間攪拌した。そこに乾燥 THF 0.7 mL に溶かした Pd-PEPPSI-IPr 28.6 mg (0.042 mmol) を加え、室温で 3 時間攪拌した。別途用意した 10 mL ナスフラスコをヒートガンで減圧下、加熱後、アルゴン置換して室温に戻し、4 34.2 mg (0.13 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 272.2 mg (1.01 mmol)、フッ化セシウム 78.3 mg (0.52 mmol) を入れて純アルゴンで置換し、窒素気流下で乾燥 THF 6.0 mL と蒸留水 0.6 mL 加え、脱気して純アルゴン置換し、室温で攪拌した。これを先程の 20 mL ナスフラスコにカンヌーラを用いて加え室温で攪拌した。サンプリングし GPC 測定および MALDI-TOF-MS 測定を行った。24 時間攪拌し、6 M 塩酸水溶液でクエンチし、クロロホルムで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、減圧化で溶媒を留去し、粗生成物として 暗赤色半固体 (352 mg) を得た。

P3HT と 4 を用いた鈴木-宮浦カップリング反応 (Table 3-2-1 entry 2)

2-ブロモ-3-ヘキシル-5-ヨードチオフェン 156.7 mg (0.42 mmol)、2.1 M イソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液 を 0.2 mL (0.42 mmol)、Pd-PEPPSI-IPr 28.4 mg (0.042 mmol)、4 34.6 mg (0.13 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 140.4 mg (0.53 mmol)、水酸化カリウム 28.3 mg (0.50 mmol)、乾燥 THF 9.2 mL および蒸留水 0.6 mL を用いて室温で 24 時間攪拌し後処理を行い、粗生成物として 暗赤色半固体 (190 mg) を得た。

P3HT と 4 を用いた鈴木-宮浦カップリング反応 (Table 3-2-1 entry 3, Table 3-3-1 entry 1)

2-ブロモ-3-ヘキシル-5-ヨードチオフェン 156.4 mg (0.42 mmol)、2.1 M イソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液 を 0.2 mL (0.42 mmol)、Pd-PEPPSI-IPr 28.9 mg (0.042 mmol)、55 35.0 mg (0.13 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 402.4 mg (1.50 mmol)、リン酸三カリウム 107.5 mg (0.50 mmol)、乾燥 THF 9.2 mL および蒸留水 0.6 mL を用いて室温で 24 時間攪拌し後処理を行い、粗生成物として 暗赤色半固体 (277 mg) を得た。

P3HT と 4 を用いた鈴木-宮浦カップリング反応 (Table 3-2-2 entry 1)

2-ブロモ-3-ヘキシル-5-ヨードチオフェン 156.5 mg (0.42 mmol)、2.1 M イソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液 を 0.2 mL (0.42 mmol)、Ni(dppp)Cl₂ 22.8 mg (0.042 mmol)、4 35.2 mg (0.13 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 270.8 mg (1.00 mmol)、フッ化セシウム 79.2 mg (0.52 mmol)、乾燥 THF 9.2 mL および蒸留水 0.6 mL を用いて室温で 24 時間攪拌し後処理を行い、粗生成物として 暗赤色半固体 (371 mg) を得た。

P3HT と 4 を用いた鈴木-宮浦カップリング反応 (Table 3-2-2 entry 2)

2-ブロモ-3-ヘキシル-5-ヨードチオフェン 156.8 mg (0.42 mmol)、2.1 M イソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液 を 0.2 mL (0.42 mmol)、Ni(dppp)Cl₂ 22.9 mg (0.042 mmol)、4 34.9 mg (0.13 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 137.9 mg (0.52 mmol)、水酸化カリウム 28.4 mg (0.50 mmol)、乾燥 THF 9.2 mL および蒸留水 0.6 mL を用いて室温で 24 時間攪拌し後処理を行い、粗生成物として 暗赤色半固体 (201 mg) を得た。

P3HT と 4 を用いた鈴木-宮浦カップリング反応 (Table 3-2-2 entry 3)

2-ブロモ-3-ヘキシル-5-ヨードチオフェン 156.7 mg (0.42 mmol)、2.1 M イソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液 を 0.2 mL (0.42 mmol)、Ni(dppp)Cl₂ 22.7 mg (0.042 mmol)、4 34.3 mg (0.13 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 408.8 mg (1.50 mmol)、リン酸三カリウム 106.6 mg (0.50 mmol)、乾燥 THF 9.2 mL および蒸留水 0.6 mL を用いて室温で 24 時間攪拌し後処理を行い、粗生成物として 暗赤色半固体 (261 mg) を得た。

P3HT と 4 を用いた鈴木-宮浦カップリング反応 (Table 3-3-1 entry 2)

2-ブロモ-3-ヘキシル-5-ヨードチオフェン 156.7 mg (0.42 mmol)、2.1 M イソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液 を 0.2 mL (0.42 mmol)、Pd-PEPPSI-IPr 28.4 mg (0.042 mmol)、4 34.3 mg (0.13 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 410.3 mg (1.5 mmol)、リン酸三カリウム 105.8 mg (0.50 mmol)、乾燥 THF 9.2 mL および蒸留水 0.4 mL を用いて室温で 24 時間攪拌し後処理を行い、粗生成物として 暗赤色半固体 (205 mg) を得た。

P3HT と 4 を用いた鈴木-宮浦カップリング反応 (Table 3-3-1 entry 3)

2-ブロモ-3-ヘキシル-5-ヨードチオフェン 156.5 mg (0.42 mmol)、2.1 M イソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液 を 0.2 mL (0.42 mmol)、Pd-PEPPSI-IPr 28.6 mg (0.042 mmol)、4 34.5 mg (0.13 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 411.8 mg (1.56 mmol)、リン酸三カリウム 107.2 mg (0.50 mmol)、乾燥 THF 9.2 mL および蒸留水 0.2 mL を用いて室温で 40 時間攪拌

し後処理を行い、粗生成物として 暗赤色半固体 (205 mg) を得た。

P3HT と 4 を用いた鈴木-宮浦カップリング反応 (Table 3-3-1 entry 4)

2-ブロモ-3-ヘキシル-5-ヨードチオフェン 156.5 mg (0.42 mmol)、2.1 M イソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液 を 0.2 mL (0.42 mmol)、Pd-PEPPSI-IPr 28.6 mg (0.042 mmol)、4 34.2 mg (0.13 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 274.2 mg (1.02 mmol)、リン酸三カリウム 108.7 mg (0.50 mmol)、乾燥 THF 9.2 mL および蒸留水 0.6 mL を用いて室温で 24 時間攪拌し後処理を行い、粗生成物として 暗赤色半固体 (258 mg) を得た。

P3HT と 4 を用いた鈴木-宮浦カップリング反応 (Table 3-3-1 entry 5)

2-ブロモ-3-ヘキシル-5-ヨードチオフェン 156.5 mg (0.42 mmol)、2.1 M イソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液 を 0.2 mL (0.42 mmol)、Pd-PEPPSI-IPr 28.7 mg (0.042 mmol)、4 34.4 mg (0.13 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 271.0 mg (1.0 mmol)、リン酸三カリウム 108.0 mg (0.50 mmol)、乾燥 THF 9.2 mL および蒸留水 0.4 mL を用いて室温で 24 時間攪拌し後処理を行い、粗生成物として 暗赤色半固体 (251 mg) を得た。

P3HT と 4 を用いた鈴木-宮浦カップリング反応 (Table 3-3-1 entry 6)

2-ブロモ-3-ヘキシル-5-ヨードチオフェン 156.7 mg (0.42 mmol)、2.1 M イソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液 を 0.2 mL (0.42 mmol)、Pd-PEPPSI-IPr 28.6 mg (0.042 mmol)、4 34.3 mg (0.13 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 276.0 mg (1.0 mmol)、リン酸三カリウム 107.0 mg (0.50 mmol)、乾燥 THF 9.2 mL および蒸留水 0.2 mL を用いて室温で 24 時間攪拌し後処理を行い、粗生成物として 暗赤色半固体 (292 mg) を得た。

P3HT と 4 を用いた鈴木-宮浦カップリング反応 (Table 3-3-1 entry 7)

2-ブロモ-3-ヘキシル-5-ヨードチオフェン 156.9 mg (0.42 mmol)、2.1 M イソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液 を 0.2 mL (0.42 mmol)、Pd-PEPPSI-IPr 28.6 mg (0.042 mmol)、4 34.9 mg (0.13 mmol)、リン酸三カリウム 108.3 mg (0.50 mmol)、乾燥 THF 9.2 mL および蒸留水 0.6 mL を用いて室温で 24 時間攪拌し後処理を行い、粗生成物として 暗赤色半固体 (145 mg) を得た。

P3HT と 4 を用いた鈴木-宮浦カップリング反応 (Table 3-3-1 entry 8)

2-ブロモ-3-ヘキシル-5-ヨードチオフェン 93.5 mg (0.25 mmol)、2.5 M イソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液 を 0.1 mL (0.25 mmol)、Pd-PEPPSI-IPr 16.8 mg (0.025 mmol)、

4 20.4 mg (0.076 mmol)、リン酸三カリウム 63.7 mg (0.30 mmol)、乾燥 THF 5.5 mL および蒸留水 0.24 mL を用いて室温で 24 時間攪拌し後処理を行い、粗生成物として 暗赤色半固体 (61 mg) を得た。

P3HT と 4 を用いた鈴木-宮浦カップリング反応 (Table 3-3-1 entry 9)

2-ブロモ-3-ヘキシル-5-ヨードチオフェン 93.1 mg (0.25 mmol)、2.5 M イソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液 を 0.1 mL (0.25 mmol)、Pd-PEPPSI-IPr 17.0 mg (0.025 mmol)、4 20.6 mg (0.076 mmol)、リン酸三カリウム 63.6 mg (0.30 mmol)、乾燥 THF 5.5 mL および蒸留水 0.12 mL を用いて室温で 24 時間攪拌し後処理を行い、粗生成物として 暗赤色半固体 (50 mg) を得た。

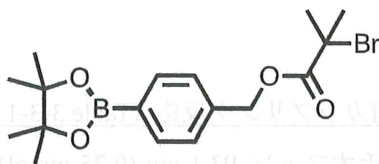
P3HT と 4 を用いた鈴木-宮浦カップリング反応 ($[3]_0/[Pd]_0 = 42$)

反応は三方コックを備えた 20 mL ナシフラスコを用いて純アルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。20 mL ナシフラスコ、シリンジ、針を、ヒートガンを用いて加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻した。そこに乾燥 THF 4.2 mL に溶かした 2-ブロモ-3-ヘキシル-5-ヨードチオフェン 235.2 mg (0.63 mmol) を加え、脱気して純アルゴン置換し、氷浴を用いて 0 °C に冷却した。そこに 2.1 M イソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液 を 0.3 mL (0.63 mmol) 加え、30 分間攪拌した。そこに乾燥 THF 1.5 mL に溶かした Pd-PEPPSI-IPr 10.3 mg (0.015 mmol) を加え、室温で 3 時間攪拌した。別途用意した 10 mL ナスフラスコをヒートガンで減圧下、加熱後、アルゴン置換して室温に戻し、4 8.70 mg (0.032 mmol) を入れて純アルゴンで置換し、窒素気流下で乾燥 THF 5.6 mL と 2.5 M リン酸三カリウム水溶液 0.05 mL (0.125 mmol)、調製した P3HT THF 溶液 1.0 mL (3 : 0.105 mmol 分) 加え、室温で 17 時間攪拌し、6 M 塩酸水溶液でクエンチし、クロロホルムで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、減圧化で溶媒を留去し、塩化メチレン/クロロホルムを用いて沈殿精製を行い、塩化メチレン不溶部を黒紫色固体として 10.6 mg 得た。

6 の合成

50 mL 褐色ナスフラスコに 5 0.93 g (3.99 mmol) 入れ、三方コックを備え付け、アルゴンで置換した。窒素気流下で THF 20 mL およびトリエチルアミン 0.66 mL (4.72 mmol)を加え、0 °C で攪拌した。その後窒素気流下で 2-ブロモイソブチリルブロマイド 0.48 mL (3.91 mmol) を滴下し 0 °C で 1 時間 45 分攪拌した。桐山ロートを用いてろ過、THF で洗浄、

ろ液を減圧下で溶媒留去した。クーゲルロール蒸留器 (220-230 °C, 0.03 mmHg) で精製、冷暗所で保存し、白色固体の **6** を収率 91% 得た。

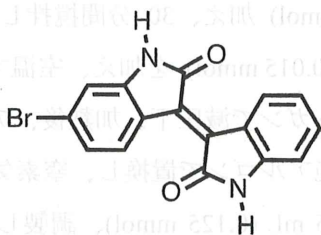


6

mp: 44.1-45.0 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ 7.82 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.38 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 5.22 (s, 2H), 1.95 (s, 6H), 1.34 (s, 12H); ¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz) δ 171.4, 138.4, 135.0, 127.1, 83.9, 67.4, 30.8, 24.8; IR (KBr) 1732, 1616, 1520, 1463, 1362, 1275, 1163, 1091, 964, 859, 820, 671, 657 cm⁻¹.

7 の合成

100 mL シュレンク管に、6-ブロモイサチン 2.71 g (12 mmol)、オキシンドール 1.60 g (12 mmol)、酢酸 70 mL、濃塩酸 0.5 mL を加え 100 °C で 1 日攪拌した。その後ろ過を行い、ろ取した固体を酢酸エチル、エタノール、水で洗浄した。減圧化で溶媒を留去し、粗生成物として 暗赤色固体を 3.07 g (75%) 得た。



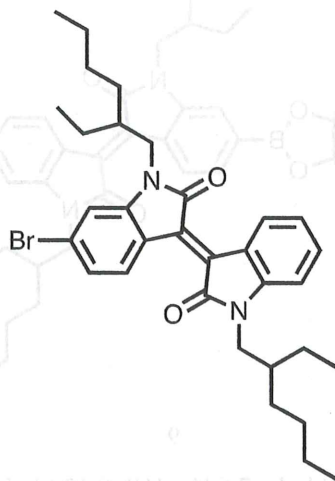
7

mp: > 300 °C; ¹H NMR (DMF-d₇, 600MHz) δ 11.00 (s, 1H), 10.90 (s, 1H), 9.17-9.12 (m, 2H), 7.40-7.37 (m, 1H), 7.21-7.19 (m, 1H), 7.13 (d, *J* = 12 Hz, 1H), 7.01-6.93 (m, 2H); IR (KBr) 1703, 1613, 1462, 1326, 1254, 1195, 1150, 1117, 1068, 875, 822, 799, 594 cm⁻¹.

8 の合成

100 mL シュレンク管に、**7** 2.73 g (8.0 mmol) と炭酸カリウム 6.63 g (48 mmol) を入れ、脱気してアルゴン置換を行い、窒素気流下で乾燥 DMF 36 mL を加えた。その後もう一度脱気してアルゴン置換を行い、窒素気流下で 2-エチルヘキシル ブロマイド 4.2 mL (24.4 mmol) を加え、100 °C で 1 日攪拌した。水でクエンチし、塩化メチレンで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過、減圧化で溶媒を留去し、粗生成物として 暗赤色粘性固体を 3.46 g

(76%) 得た。その後シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン:塩化メチレン = 2:1) を行い、赤色固体 **8** を 0.92 g (20%) 得た。



8

mp: >300 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 600MHz) δ 9.14 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 9.07 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.35 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.16 (dd, *J* = 8.2 and 2.1 Hz, 1H), 7.03 (t, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.90 (s, 1H), 6.77 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 3.71-3.59 (m, 4H), 1.86-1.83 (m, 2H), 1.42-1.30 (m, 14H), 0.95-0.87 (m, 12H); ¹³C NMR (CDCl₃, 151MHz) δ 168.3, 168.1, 146.1, 145.3, 134.0, 132.6, 130.9, 129.8, 126.3, 125.0, 122.3, 121.6, 120.5, 111.4, 108.3, 44.4, 44.3, 37.6, 37.4, 30.7, 30.6, 28.7, 28.6, 24.1, 24.0, 23.1, 14.0, 10.7, 10.6; IR (KBr) 1693, 1597, 1474, 1355, 1193, 1106, 1076, 870, 831, 816, 793, 743 cm⁻¹.

9 の合成

100 mL シュレンク管を、ヒートガンを用いて加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻した。**8** 0.565 g (1.0 mmol)、酢酸カリウム 0.237 g (2.4 mmol)、Pd(dppf)Cl₂ 35.1 mg (0.05 mmol) および ビス(ピナコラート)ジボロン 0.279 g (1.0 mmol) を加え、脱気してアルゴン置換を行った。窒素気流下で凍結乾燥させた DMF 20 mL を加え、95 °C で 1 日攪拌した。セライトろ過をし、塩化メチレンで洗浄を行い、減圧化で溶媒を留去し、分取 HPLC (クロロホルム) で精製し暗赤色粘性液体の **9** 0.082 g (13%) を得た。

P3HT と **5** を用いた鈴木-宮浦カップリング反応

76

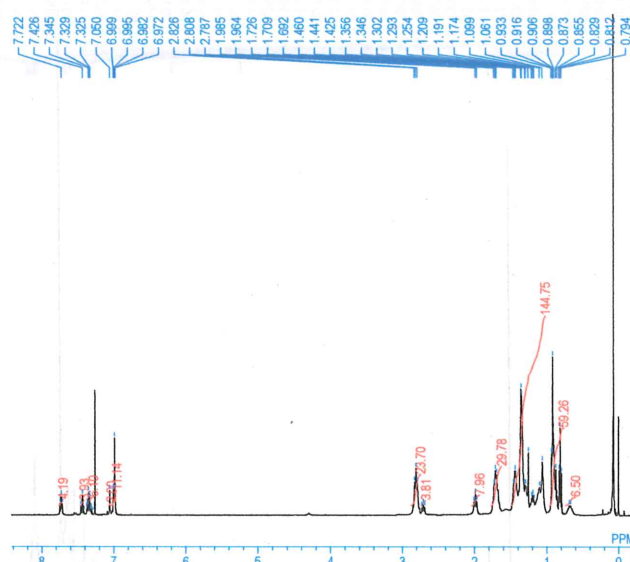


Figure 3-7-1. ^1H NMR spectra of P3HT obtained by Suzuki-Miyaura end-functionalization with **5** in CDCl_3 at $25\text{ }^\circ\text{C}$

P3HT と **6** を用いた鈴木-宮浦カップリング反応

反応は三方コックを備えた 20 mL ナシフラスコを用いて純アルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。20 mL ナシフラスコ、シリンジ、針を、ヒートガンを用いて加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻した。そこに乾燥 THF 4.2 mL に溶かした 2-ブロモ-3-ヘキシル-5-ヨードチオフェン 235.9 mg (0.63 mmol) を加え、脱気して純アルゴン置換し、氷浴を用いて $0\text{ }^\circ\text{C}$ に冷却した。そこに 2.1 M イソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液 を 0.3 mL (0.63 mmol) 加え、30 分間攪拌した。そこに乾燥 THF 1.5 mL に溶かした Pd-PEPPSI-IPr 42.8 mg (0.63 mmol) を加え、室温で 3 時間攪拌した。別途用意した 10 mL ナスフラスコをヒートガンで減圧下、加熱後、アルゴン置換して室温に戻し、**6** 12.2 mg (0.032 mmol) を入れて純アルゴンで置換し、窒素気流下で乾燥 THF 1.4 mL と 2.5 M リン酸三カリウム水溶液 0.12 mL (0.30 mmol)、調製した P3HT THF 溶液 1.0 mL (3 : 0.105 mmol 分) 加え、室温で 3 日間攪拌し、6 M 塩酸水溶液でクエンチし、クロロホルムで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下で溶媒を留去し、暗赤色固体 37 mg を得た。

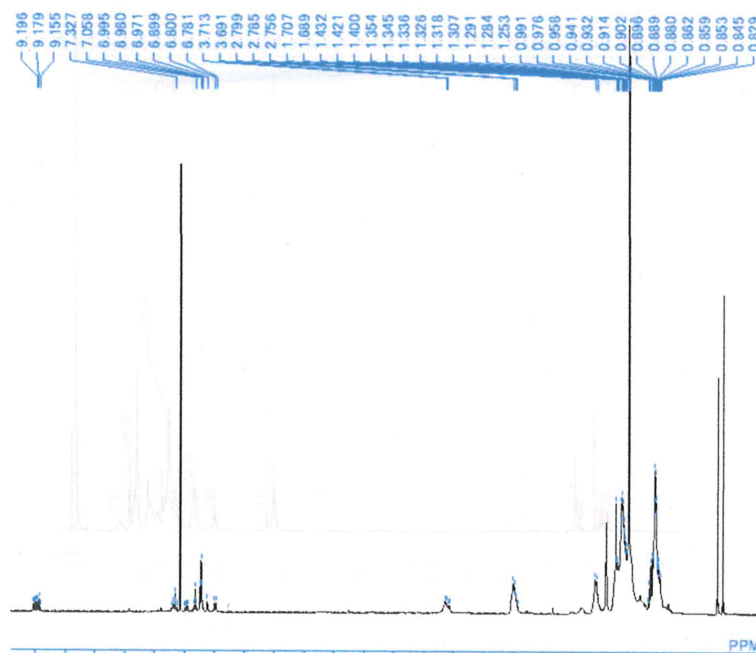


Figure 3-7-2. ^1H NMR spectra of P3HT obtained by Suzuki-Miyaura end-functionalization with **6** in CDCl_3 at 25°C .

P3HT と **9** を用いた鈴木-宮浦カップリング反応

反応は三方コックを備えた 20 mL ナシフラスコを用いて純アルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。20 mL ナシフラスコ、シリンジ、針を、ヒートガンを用いて加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻した。そこに乾燥 THF 5.6 mL に溶かした 2-ブロモ-3-ヘキシル-5-ヨードチオフェン 314.5 mg (0.84 mmol) を加え、脱気して純アルゴン置換し、氷浴を用いて 0°C に冷却した。そこに 2.1 M イソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液 を 0.4 mL (0.84 mmol) 加え、30 分間攪拌した。そこに乾燥 THF 2.0 mL に溶かした Pd-PEPPSI-IPr 56.8 mg (0.84 mmol) を加え、室温で 3 時間攪拌した。別途用意した 10 mL ナスフラスコをヒートガンで減圧下、加熱後、アルゴン置換して室温に戻し、**9** 19.8 mg (0.032 mmol) を入れて純アルゴンで置換し、窒素気流下で乾燥 THF 1.4 mL と 2.5 M リン酸三カリウム水溶液 0.05 mL (0.125 mmol)、調製した P3HT THF 溶液 1.0 mL (3 : 0.105 mmol 分) 加え、室温で 3 日間攪拌し、6M 塩酸水溶液でクエンチし、メタノール/クロロホルムで沈殿精製を行い、メタノール不溶部を回収し、黒色固体 24 mg を得た。

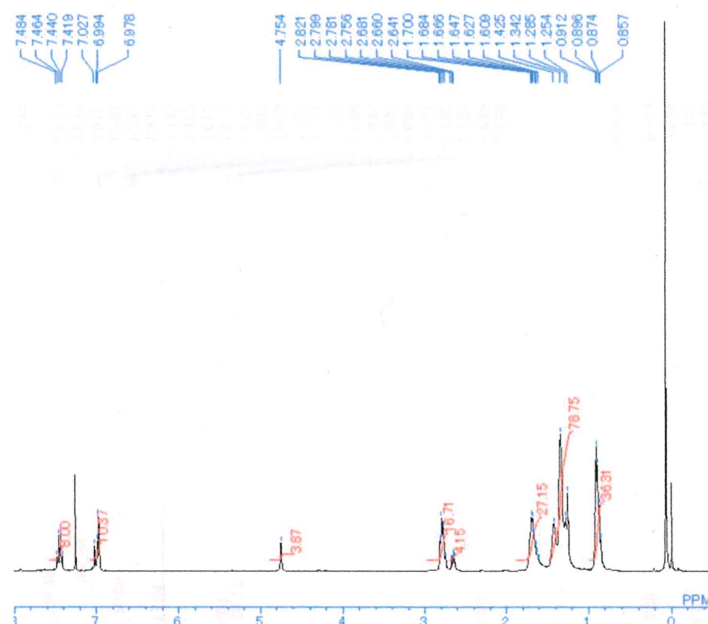


Figure 3-7-3. ^1H NMR spectra of P3HT obtained by Suzuki-Miyaura end-functionalization with **9** in CDCl_3 at 25°C .

P3HT と **10** を用いた鈴木-宮浦カップリング反応

反応は三方コックを備えた 20 mL ナシフラスコを用いて純アルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。20 mL ナシフラスコ、シリンジ、針を、ヒートガンを用いて加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻した。そこに乾燥 THF 4.2 mL に溶かした 2-ブロモ-3-ヘキシル-5-ヨードチオフェン 235.9 mg (0.63 mmol) を加え、脱気して純アルゴン置換し、氷浴を用いて 0°C に冷却した。そこに 2.1 M イソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液 を 0.3 mL (0.63 mmol) 加え、30 分間攪拌した。そこに乾燥 THF 1.5 mL に溶かした Pd-PEPPSI-IPr 42.8 mg (0.63 mmol) を加え、室温で 3 時間攪拌した。別途用意した 10 mL ナスフラスコをヒートガンで減圧下、加熱後、アルゴン置換して室温に戻し、**10** 17.8 mg (0.032 mmol) を入れて純アルゴンで置換し、窒素気流下で乾燥 THF 1.4 mL と 2.5 M リン酸三カリウム水溶液 0.12 mL (0.30 mmol)、調製した P3HT THF 溶液 1.0 mL (3:0.105 mmol 分) 加え、室温で 3 日間攪拌し、6 M 塩酸水溶液でクエンチし、クロロホルムで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下で溶媒を留去し、暗赤色固体 35 mg を得た。

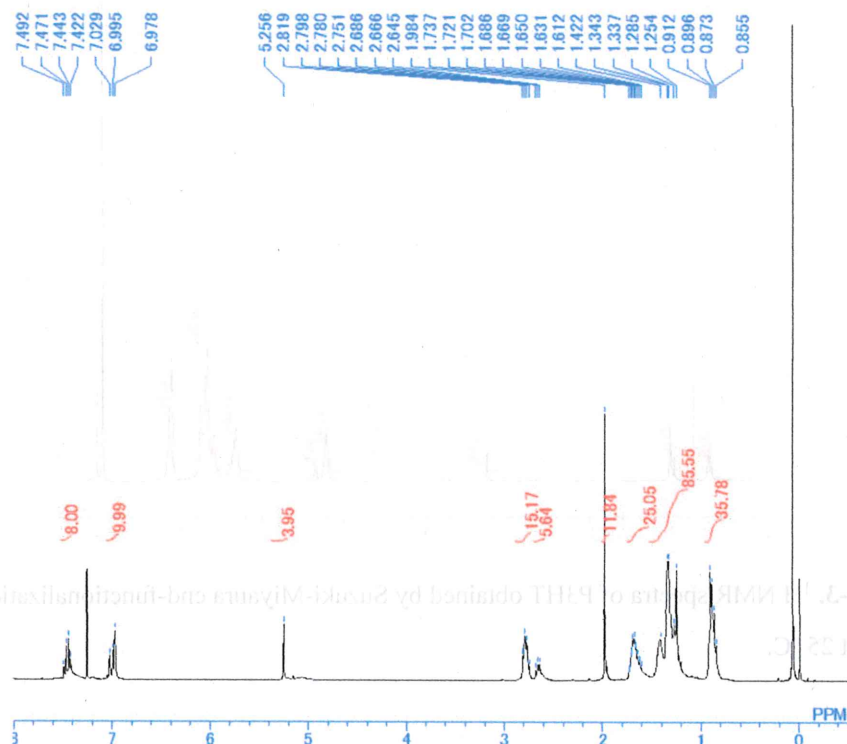


Figure 3-7-4. ^1H NMR spectra of P3HT obtained by Suzuki-Miyaura end-functionalization with **10** in CDCl_3 at 25°C .

PinB-PMMA の合成

耐圧反応管に MMA 3.0 mL (28.0 mmol)、4,4'-dinonyl-2,2'-dipyridyl (dNbpy) (0.207 g, 0.507 mmol)、**6** 95.8 mg (0.250 mmol)、そして乾燥アニソール 0.5 mL を加え、凍結脱気及びアルゴン置換を 3 回行った。これに臭化銅 (I) 35.9 mg (0.25 mmol) を窒素気流下で加え、凍結脱気アルゴン置換を 3 回行った後、 90°C で 2.6 時間攪拌した。その後、反応溶液を -78°C で急冷して反応を停止し、これを中性アルミナカラムクロマトグラフィー (展開溶媒:THF) で精製し、減圧下で溶媒を留去し、白色粉末の Bpin-PMMA を 0.79 g (27%, $M_n = 7650$, $M_w/M_n = 1.21$, DP based on ^1H NMR = 82) 得た。

P3HT と PinB-PMMA を用いた鈴木-宮浦カップリング反応

反応は三方コックを備えた 20 mL ナシフラスコを用いて純アルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。20 mL ナシフラスコ、シリンジ、針を、ヒートガンを用いて加熱しながら

ら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻した。そこに乾燥 THF 4.2 mL に溶かした 2-ブロモ-3-ヘキシル-5-ヨードチオフェン 313 mg (0.84 mmol) を加え、脱気して純アルゴン置換し、氷浴を用いて 0 °C に冷却した。そこに 2.1 M イソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液 を 0.4 mL (0.84 mmol) 加え、30 分間攪拌した。そこに乾燥 THF 1.5 mL に溶かした Pd-PEPPSI-IPr 57.0 mg (0.084 mmol) を加え、室温で 2.25 時間攪拌した。別途用意した 10 mL ナスフラスコをヒートガンで減圧下、加熱後、アルゴン置換して室温に戻し、PinB-PMMA 260 mg (0.034 mmol) を入れて純アルゴンで置換し、窒素気流下で乾燥 THF 1.4 mL と 2.5 M リン酸三カリウム水溶液 0.1 mL (0.25 mmol)、調製した P3HT THF 溶液 1.0 mL (P3HT:0.0105 mmol) 加え、室温で 41.25 時間攪拌し、6 M 塩酸水溶液でクエンチし、クロロホルムで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下で溶媒を留去し、ジエチルエーテル/クロロホルムで沈殿精製を行い、ジエチルエーテル不溶部を回収し、黒紫色固体 96.2 mg (49%) を得た。

第八節 引用文獻

1. Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G.; Wuest, J. D., Controlling the Morphology and Performance of Bulk Heterojunctions in Solar Cells. Lessons Learned from the Benchmark Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-C61-butyric Acid Methyl Ester System. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (5), 3734-3765.
2. Takahashi, A.; Rho, Y.; Higashihara, T.; Ahn, B.; Ree, M.; Ueda, M., Preparation of Nanoporous Poly(3-hexylthiophene) Films Based on a Template System of Block Copolymers via Ionic Interaction. *Macromolecules* **2010**, *43* (11), 4843-4852.
3. Zeigler, D. F.; Mazzio, K. A.; Luscombe, C. K., Fully Conjugated Graft Copolymers Comprising a P-Type Donor-Acceptor Backbone and Poly(3-hexylthiophene) Side Chains Synthesized Via a "Graft Through" Approach. *Macromolecules* **2014**, *47* (15), 5019-5028.
4. Fujita, H.; Michinobu, T.; Tokita, M.; Ueda, M.; Higashihara, T., Synthesis and Postfunctionalization of Rod-Coil Diblock and Coil-Rod-Coil Triblock Copolymers Composed of Poly(3-hexylthiophene) and Poly(4-(4'-N,N-dihexylaminophenylethynyl)styrene) Segments. *Macromolecules* **2012**, *45* (24), 9643-9656.
5. Boudouris, B. W.; Molins, F.; Blank, D. A.; Frisbie, C. D.; Hillmyer, M. A., Synthesis, Optical Properties, and Microstructure of a Fullerene-Terminated Poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules* **2009**, *42* (12), 4118-4126.
6. Chen, C.-M.; Jen, T.-H.; Chen, S.-A., Effective End Group Modification of Poly(3-hexylthiophene) with Functional Electron-Deficient Moieties for Performance Improvement in Polymer Solar Cell. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7* (37), 20548-20555.
7. Dai, C.-A.; Yen, W.-C.; Lee, Y.-H.; Ho, C.-C.; Su, W.-F., Facile Synthesis of Well-Defined Block Copolymers Containing Regioregular Poly(3-hexyl thiophene) via Anionic Macroinitiation Method and Their Self-Assembly Behavior. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (36), 11036-11038.
8. Krüger, R. A.; Gordon, T. J.; Baumgartner, T.; Sutherland, T. C., End-Group Functionalization of Poly(3-hexylthiophene) as an Efficient Route to Photosensitize Nanocrystalline TiO₂ Films for Photovoltaic Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, *3* (6), 2031-2041.
9. Handa, N. V.; Serrano, A. V.; Robb, M. J.; Hawker, C. J., Exploring the synthesis and impact of end-functional poly(3-hexylthiophene). *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53* (7),

831-841.

10. Jeffries-El, M.; Sauvé, G.; McCullough, R. D., Facile Synthesis of End-Functionalized Regioregular Poly(3-alkylthiophene)s via Modified Grignard Metathesis Reaction. *Macromolecules* **2005**, *38* (25), 10346-10352.
11. Okamoto, K.; Luscombe, C. K., Simple procedure for mono- and bis-end-functionalization of regioregular poly(3-hexylthiophene)s using chalcogens. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (40), 5310-5312.
12. Bronstein, H. A.; Luscombe, C. K., Externally Initiated Regioregular P3HT with Controlled Molecular Weight and Narrow Polydispersity. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (36), 12894-12895.
13. Smeets, A.; Van den Bergh, K.; De Winter, J.; Gerbaux, P.; Verbiest, T.; Koeckelberghs, G., Incorporation of Different End Groups in Conjugated Polymers Using Functional Nickel Initiators. *Macromolecules* **2009**, *42* (20), 7638-7641.
14. Senkovskyy, V.; Sommer, M.; Tkachov, R.; Komber, H.; Huck, W. T. S.; Kiriya, A., Convenient Route To Initiate Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation Using Ni(dppe)Cl₂ or Ni(dppp)Cl₂ and Sterically Hindered Grignard Compounds. *Macromolecules* **2010**, *43* (23), 10157-10161.
15. Senkovskyy, V.; Tkachov, R.; Beryozkina, T.; Komber, H.; Oertel, U.; Horecha, M.; Bocharova, V.; Stamm, M.; Gevorgyan, S. A.; Krebs, F. C.; Kiriya, A., "Hairy" Poly(3-hexylthiophene) Particles Prepared via Surface-Initiated Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (45), 16445-16453.
16. Kaul, E.; Senkovskyy, V.; Tkachov, R.; Bocharova, V.; Komber, H.; Stamm, M.; Kiriya, A., Synthesis of a Bifunctional Initiator for Controlled Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation/Nitroxide-Mediated Polymerization and Preparation of Poly(3-hexylthiophene)-Polystyrene Block Copolymer Therefrom. *Macromolecules* **2010**, *43* (1), 77-81.
17. Doubina, N.; Paniagua, S. A.; Soldatova, A. V.; Jen, A. K. Y.; Marder, S. R.; Luscombe, C. K., Steric Effects of the Initiator Substituent Position on the Externally Initiated Polymerization of 2-Bromo-5-iodo-3-hexylthiophene. *Macromolecules* **2011**, *44* (3), 512-520.
18. Nanashima, Y.; Shibata, R.; Miyakoshi, R.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T., Investigation of catalyst-transfer condensation polymerization for the synthesis of n-type pi-conjugated polymer, poly(2-dioxaalkylpyridine-3,6-diyl). *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2012**, *50* (17), 3628-3640.
19. Yokoyama, A.; Suzuki, H.; Kubota, Y.; Ohuchi, K.; Higashimura, H.; Yokozawa, T., Chain-Growth Polymerization for the Synthesis of Polyfluorene via Suzuki-Miyaura Coupling Reaction from

- an Externally Added Initiator Unit. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (23), 7236-7237.
20. Lee, J. K.; Ko, S.; Bao, Z., In Situ Hetero End-Functionalized Polythiophene and Subsequent "Click" Chemistry With DNA. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33* (10), 938-942.
 21. Fischer, C. S.; Baier, M. C.; Mecking, S., Enhanced Brightness Emission-Tuned Nanoparticles from Heterodifunctional Polyfluorene Building Blocks. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (3), 1148-1154.
 22. Elmaleh, E.; Biedermann, F.; Johnson, K.; Friend, R. H.; Huck, W. T. S., Synthesis and Photophysics of Fully π -Conjugated Heterobis-Functionalized Polymeric Molecular Wires via Suzuki Chain-Growth Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (42), 17769-17777.
 23. Zhang, Z.; Hu, P.; Li, X.; Zhan, H.; Cheng, Y., Investigation of Suzuki–Miyaura catalyst-transfer polycondensation of AB-type fluorene monomer using coordination-saturated aryl Pd(II) halide complexes as initiators. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53* (12), 1457-1463.
 24. Khanduyeva, N.; Senkovskyy, V.; Beryozkina, T.; Bocharova, V.; Simon, F.; Nitschke, M.; Stamm, M.; Grötzschel, R.; Kiriy, A., Grafting of Poly(3-hexylthiophene) from Poly(4-bromostyrene) Films by Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation: Revealing of the Composite Films Structure. *Macromolecules* **2008**, *41* (20), 7383-7389.
 25. Doubina, N.; Jenkins, J. L.; Paniagua, S. A.; Mazzio, K. A.; MacDonald, G. A.; Jen, A. K. Y.; Armstrong, N. R.; Marder, S. R.; Luscombe, C. K., Surface-Initiated Synthesis of Poly(3-methylthiophene) from Indium Tin Oxide and its Electrochemical Properties. *Langmuir* **2012**, *28* (3), 1900-1908.
 26. Liu, J.; McCullough, R. D., End Group Modification of Regioregular Polythiophene through Postpolymerization Functionalization. *Macromolecules* **2002**, *35* (27), 9882-9889.
 27. Dong, C.-G.; Hu, Q.-S., Preferential Oxidative Addition in Palladium(0)-Catalyzed Suzuki Cross-Coupling Reactions of Dihaloarenes with Arylboronic Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (28), 10006-10007.
 28. Sui, A.; Shi, X.; Tian, H.; Geng, Y.; Wang, F., Suzuki–Miyaura catalyst-transfer polycondensation with Pd(IPr)(OAc)₂ as the catalyst for the controlled synthesis of polyfluorenes and polythiophenes. *Polymer Chemistry* **2014**, *5* (24), 7072-7080.
 29. Thomas, A. A.; Denmark, S. E., Pre-transmetalation intermediates in the Suzuki–Miyaura reaction revealed: The missing link. *Science* **2016**, *352* (6283), 329-332.
 30. Carrow, B. P.; Hartwig, J. F., Distinguishing Between Pathways for Transmetalation in Suzuki–Miyaura Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (7), 2116-2119.
 31. Lennox, A. J. J.; Lloyd-Jones, G. C., Transmetalation in the Suzuki–Miyaura Coupling:

The Fork in the Trail. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52 (29), 7362-7370.

32. Amatore, C.; Jutand, A.; Le Duc, G., Kinetic Data for the Transmetalation/Reductive Elimination in Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Reactions: Unexpected Triple Role of Hydroxide Ions Used as Base. *Chemistry – A European Journal* **2011**, 17 (8), 2492-2503.

33. Amatore, C.; Le Duc, G.; Jutand, A., Mechanism of Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Reactions: Multiple and Antagonistic Roles of Anionic “Bases” and Their Counteranions. *Chemistry – A European Journal* **2013**, 19 (31), 10082-10093.

34. Amatore, C.; Jutand, A.; Le Duc, G., Mechanistic Origin of Antagonist Effects of Usual Anionic Bases (OH^- , CO_3^{2-}) as Modulated by their Counteranions (Na^+ , Cs^+ , K^+) in Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Reactions. *Chemistry – A European Journal* **2012**, 18 (21), 6616-6625.

35. Amatore, C.; Jutand, A.; Le Duc, G., The Triple Role of Fluoride Ions in Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Reactions: Unprecedented Transmetalation from $[\text{ArPdFL}_2]$ Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51 (6), 1379-1382.

36. Qiu, Y.; Worch, J. C.; Fortney, A.; Gayathri, C.; Gil, R. R.; Noonan, K. J. T., Nickel-Catalyzed Suzuki Polycondensation for Controlled Synthesis of Ester-Functionalized Conjugated Polymers. *Macromolecules* **2016**, 49 (13), 4757-4762.

37. Kohn, P.; Huettner, S.; Komber, H.; Senkovskyy, V.; Tkachov, R.; Kiriy, A.; Friend, R. H.; Steiner, U.; Huck, W. T. S.; Sommer, J.-U.; Sommer, M., On the Role of Single Regiodefects and Polydispersity in Regioregular Poly(3-hexylthiophene): Defect Distribution, Synthesis of Defect-Free Chains, and a Simple Model for the Determination of Crystallinity. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (10), 4790-4805.

38. Mei, J.; Graham, K. R.; Stalder, R.; Reynolds, J. R., Synthesis of Isoindigo-Based Oligothiophenes for Molecular Bulk Heterojunction Solar Cells. *Org. Lett.* **2010**, 12 (4), 660-663.

39. Liu, X.; Xie, Y.; Zhao, H.; Cai, X.; Wu, H.; Su, S.-J.; Cao, Y., Star-shaped isoindigo-based small molecules as potential non-fullerene acceptors in bulk heterojunction solar cells. *New J. Chem.* **2015**, 39 (11), 8771-8779.

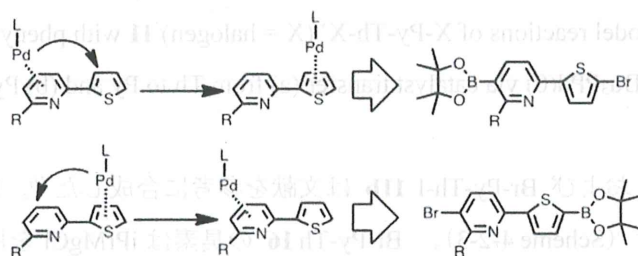
第四章 チオフェン-ピリジン二芳香環モノマーの合成と重合

第一節 はじめに

前章までは π 共役系ブロック共重合体の精密合成について述べてきたが、本章から π 共役交互共重合体の精密合成について述べる。従来は、AA+BB 型逐次重合法で合成されてきており、東原らは、ジスタニルチオフェンとジブロモナフタレンジイミド (NDI) の AA+BB Stille カップリング共重合を検討し、二臭化物が過剰の場合に高分子量体が生成することを報告した¹。これらの共重合体の M_n 、 M_w/M_n 、Radio regularity を制御することはできない。一方、Kramer らは位置規則的・不規則的シクロペンタジチオフェン-ピリジルチアジアゾール交互共重合体を合成し、位置規則的交互共重合体の正孔輸送特性 (μ_e) が位置不規則なもの約 100 倍であることを明らかにした²。従って、 π 共役交互共重合体の制御された合成は非常に重要であり、複数芳香環モノマーの CTCP はそれを可能にする。しかし、本研究を着手した段階では、オリゴチオフェン³、チオフェン-フェニレン⁴、チオフェン-ベンゾトリアゾール⁵、フルオレン-ベンゾチアジアゾール⁶、が報告されており、異種芳香環を複数持つモノマーにおける CTCP のメカニズムやその触媒の分子内移動挙動は不明瞭であった。最近では、Tae-Lim Choi らがベンゾトリアゾール-エチレンジオキシチオフェン (EDOT)、キノキサリン-チオフェン、キノキサリン-セレンフェン、キノキサリン-EDOT、ベンゾチアジアゾール-チオフェン-ジケトピロロピロール-チオフェンの組み合わせの複数芳香環モノマーの鈴木・宮浦 CTCP を報告している⁷。本章では、チオフェン(Th)-ピリジン(Py)(D-A) 環上の Pd 触媒の分子内挙動を明らかにし、Th-Py AB モノマーの鈴木・宮浦 CTCP を検討した。触媒の移動方向(Th から Py および/または Py から Th)を明らかにするために、CTCP のモデル反応としてチオフェン-ピリジンジハライドとフェニルボロン酸エステルとの鈴木・宮浦カップリング反応を実施した。モデル反応の結果に基づいて、Th-Py AB モノマーを合成し、CTCP へ適応できるか検討した。

第二節 チオフェン-ピリジン二芳香環 AB モノマーの構造決定

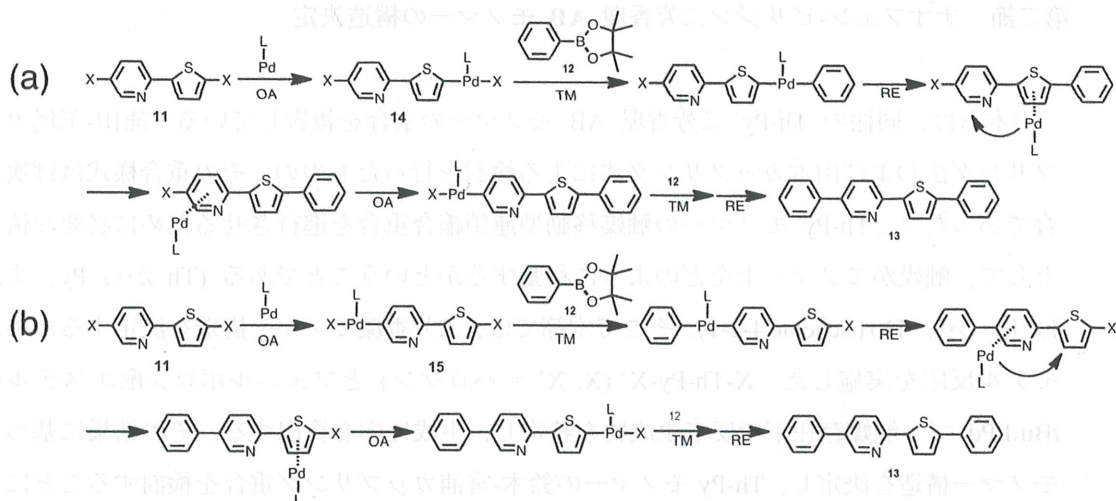
山本らは、同様の Th-Py 二芳香環 AB モノマーの重合を報告している。熊田-玉尾カップリング法および山本カップリング法による検討を行ったものの、その重合様式は逐次重合であった⁸。Th-Py モノマーの触媒移動型連鎖縮合重合を進行させるために必要な情報として、触媒がモノマー上をどのように移動するかということである (Th から Py、または Py から Th) (Scheme 4-2-1)。そこで本節では、二芳香環モノマー構造を決定するため、モデル反応を実施した。X-Th-Py-X' (X, X' = ハロゲン) とフェニルボロン酸エステル (*t*Bu₃PPd プレ触媒存在下で反応生成物を特定し、生成比率を算出する。その結果に基づくモノマー構造を決定し、Th-Py モノマーの鈴木-宮浦カップリング重合を検討することにした。



Scheme 4-2-1. Design of monomers according to direction of catalyst transfer.

4-2-1 チオフェン-ピリジン二芳香環ハロゲン体のモデル反応

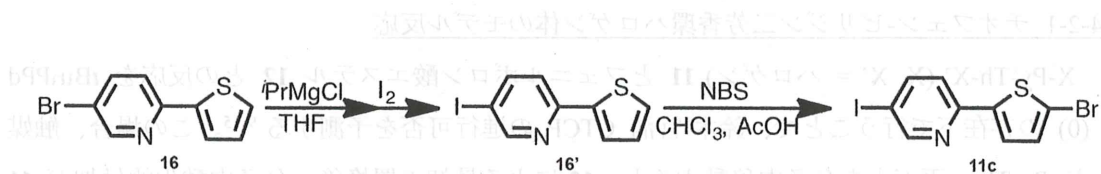
X-Py-Th-X' (X, X' = ハロゲン) **11** とフェニルボロン酸エステル **12** との反応を *t*Bu₃PPd (**0**) の存在下で行うことで、鈴木-宮浦 CTCP の進行可否を予測する⁹⁻¹⁵。この場合、触媒が Py-Th π 平面上を分子内移動すると、**12** による最初の置換後、分子内酸化的付加が **11** のもう一方の C-X 結合で起こり、その後に **12** とのトランスメタル化により、フェニル二置換化合物 **13** が選択的に得られる (Scheme 4-2-2)。さらに、**11** の酸化的付加が X-Th 側、または X-Py 側のどちらかが選択されて **14** または **15** がそれぞれ生成し、Th から Py への触媒移動 (Scheme 4-2-2a)、または Py から Th への触媒移動 (Scheme 4-2-2b) の好ましい方向をモデル反応生成物の割合によって特定できる。**14** と **15** をそれぞれ選択的に生成させるために、それぞれ Br-Py-Th-I **11b** と I-Pr-Th-Br **11c** を用いる。C-I 結合と C-Br 結合の反応性差を活用することでこの検証が可能になると期待した。



OA: oxidative addition, TM: transmetalation, RE: reductive elimination

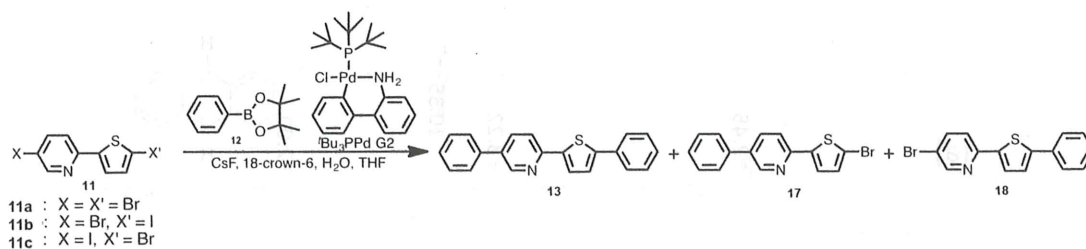
Scheme 4-2-2. Model reactions of X-Py-Th-X' (X = halogen) **11** with phenylboronic acid ester **12** in the presence of $t\text{Bu}_3\text{PPd}(0)$ via catalyst transfer (a) from Th to Py and (b) Py to Th.

Br-Py-Th-Br **11a** および Br-Py-Th-I **11b** は文献を参考に合成した¹⁶。I-Py-Th-Br **11c** は次のように合成した (Scheme 4-2-3)。Br-Py-Th **16** の臭素は $i\text{PrMgCl}$ を用いた **16** のグリニャールメタセシス後、 I_2 と反応させて **16'** を得て、これを NBS と反応させて **11c** を得た。



Scheme 4-2-3. Synthesis of **11c**.

Th-Py ジハロゲン化物 **11** と 0.5 当量のフェニルボロン酸ピナコールエステル **12** との反応は、3.0 mol% の $t\text{Bu}_3\text{PPd G2}$ 、塩基として CsF/18-クラウン-6、および内部標準としてのアントラセンの存在下で実施した (Scheme 4-2-4)。 $t\text{Bu}_3\text{PPd G2}$ は、塩基により $t\text{Bu}_3\text{PPd}(0)$ が系中発生する。



Scheme 4-2-4. Suzuki-Miyaura coupling reaction of Py-Th dihalides **11** with 0.5 equiv. of **12** in the presence of *t*Bu₃PPd G2 and CsF/18-crown-6.

Table 4-2-1. Reaction of **11** with **12** in the presence of *t*Bu₃PPd G2.

entry	11	conv. of 11 (%) ^{a)}	yield (%) ^{a)}			13/17/18
			13	17	18	
1	11a	38	15	trace	19	43/0/57
2	11b	41	9	0	19	33/0/67
3	11c	32	21	6	0	78/22/0

Reaction of **11** and 0.5 equiv. of **12** was carried out in the presence of 3.0 mol% of *t*Bu₃PPd G2 and 2.0 equiv. of CsF and 4.0 equiv. of 18-crown-6 in THF ([**11**]₀ = 0.1 mol/L) and water (water/THF = 0.4/5.0 (v/v)). a) Determined by ¹H NMR.

11 の転化率と生成物 **13**、**17**、および **18** の収率を ¹H NMR スペクトルによって決定するために、**11a** または **11c** と **12** の反応によって得られた生成物を SiO₂ 上のカラムクロマトグラフィーによって単離した。**11a**、**13**、**17**、**18** の 6 位の Py プロトンのシグナルを別々に観察し、ナフタレンシグナルを内部標準として、シグナルの相対積分比により転化率と収率を求めた。

二臭化物 **11a** と **12** の反応では、Ph で二置換された **13** および Th で一置換された **18** が得られ、Py で一置換された **17** はほとんど観察されなかった (Table 4-2-1, entry 1 and Figure 4-2-1)。

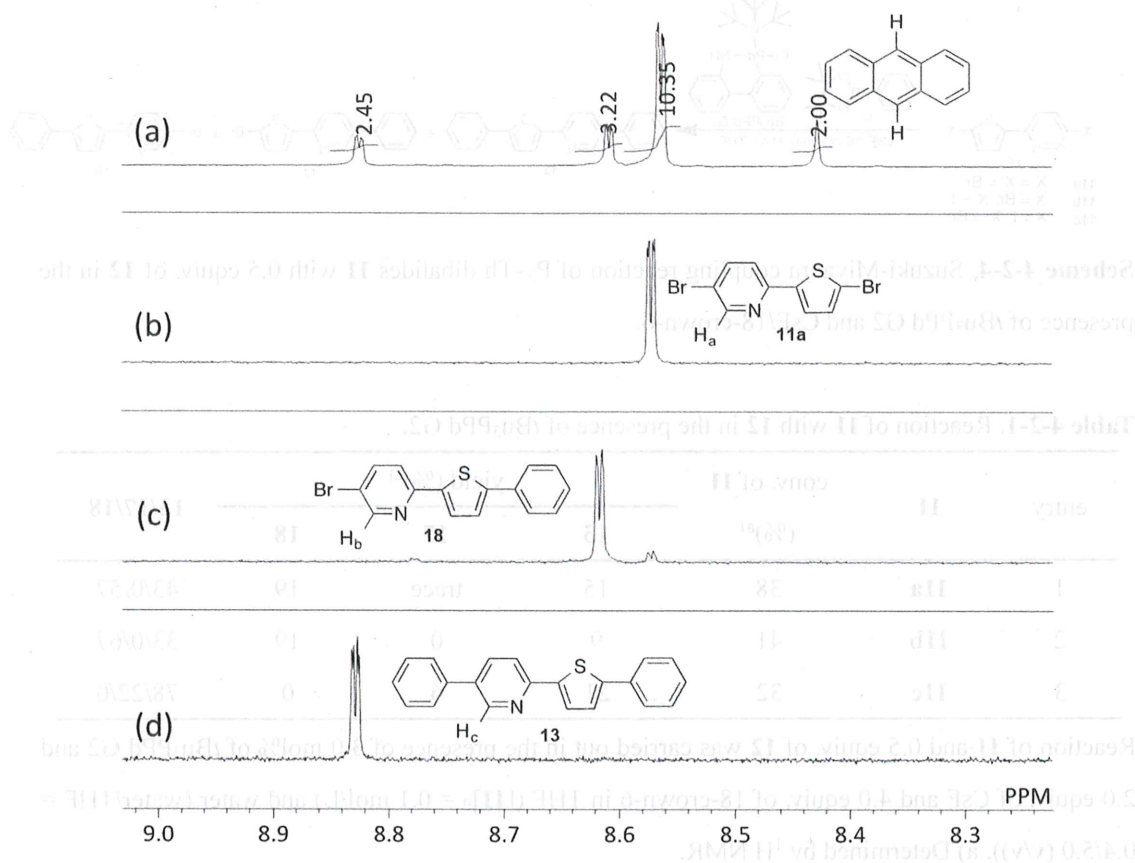


Figure 4-2-1. ¹H NMR spectrum of products (a) obtained by Suzuki-Miyaura coupling reaction of **11a** with 0.5 equiv. of **12** in the presence of *t*Bu₃PPd G2, CsF/18-crown-6 and anthracene as an internal standard substance at room temperature, (b) authentic sample of **11a**, (c) **18**, and (d) **13**.

この結果は、系中で形成された **17** が Py から Th への分子内触媒移動を介して **13** に変換されるのに対し、**18** の形成後に触媒は Th から Py に移動しにくいことを示唆している。しかし、**13** が **18** から形成された可能性は否定できないため、**12** が最初に **11b** の Th-I 部分と反応すると予想して、Br-Py-Th-I **11b** を次に **12** と反応させた (Table 4-2-1, entry 2 and Figure 4-2-2)。

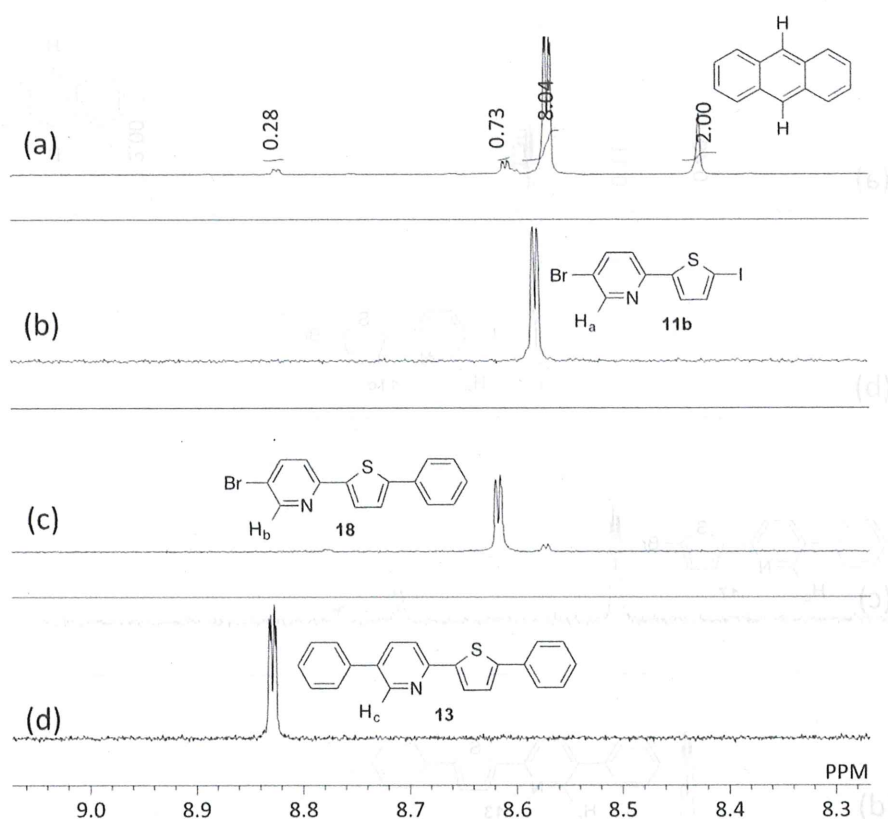


Figure 4-2-2. ^1H NMR spectrum of products (a) obtained by Suzuki-Miyaura coupling reaction of **11b** with 0.5 equiv. of **12** in the presence of *t*Bu₃PPd G2, CsF/18-crown-6 and anthracene as an internal standard substance at room temperature, (b): authentic sample of **11b**, (c): **18**, (d), **13**.

その結果、**13/18** の生成物比が 33/67 に減少し、Th から Py への分子内触媒移動は起きにくいことが示された。一方、I-Py-Th-Br **11c** と **12** の反応では、**13/17** の生成物比は 78/22 となった (Table 4-2-1, entry 3 and Figure 4-2-3)。

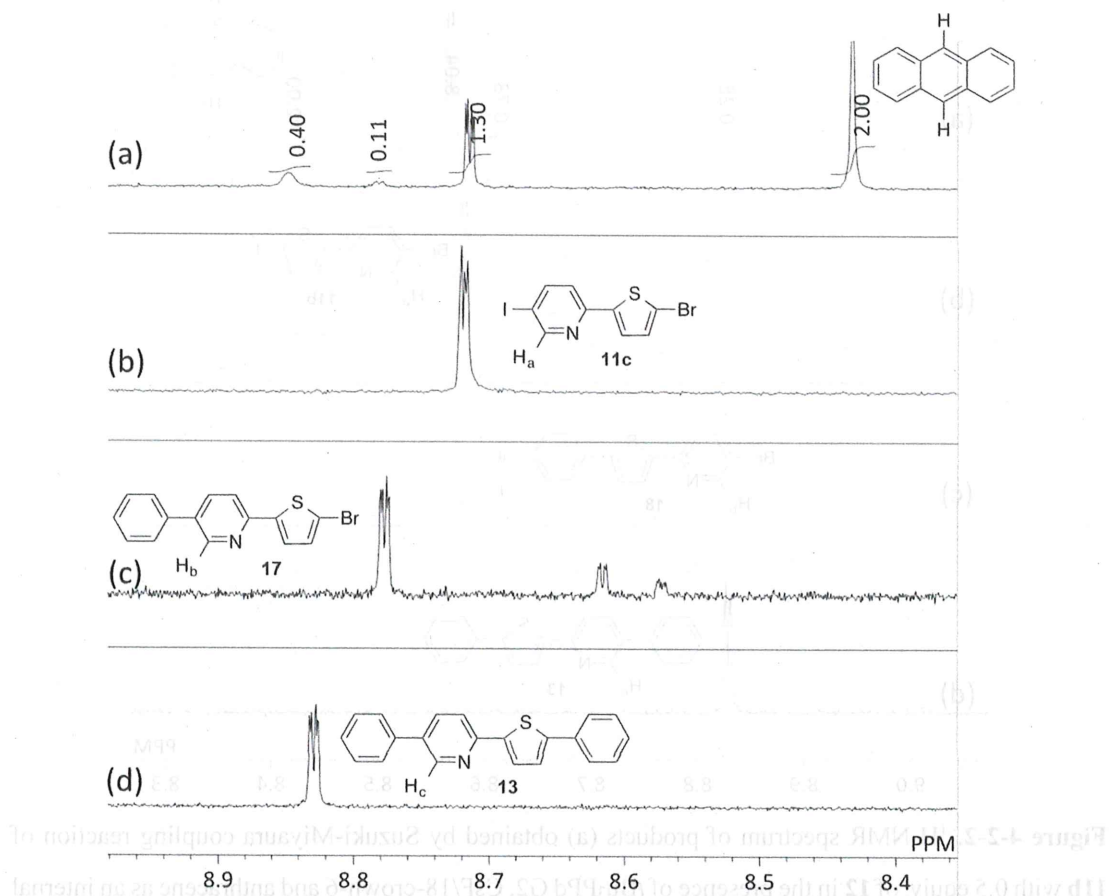
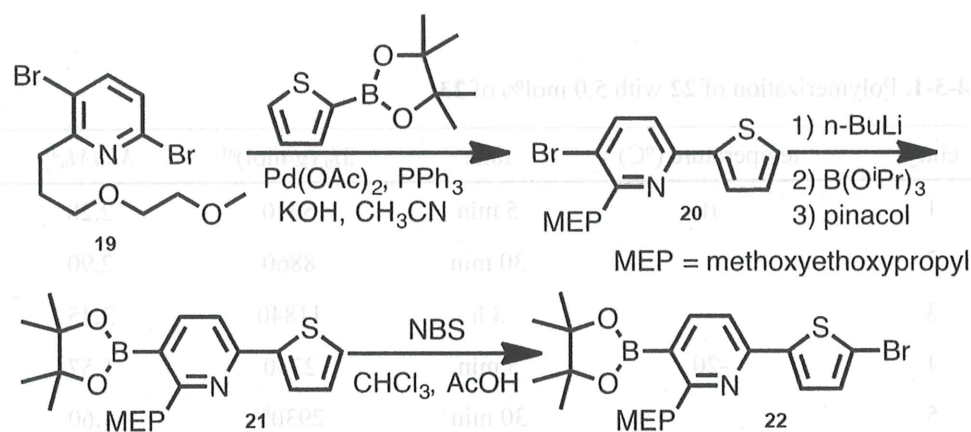


Figure 4-2-3. ^1H NMR spectrum of products (a) obtained by Suzuki-Miyaura coupling reaction of **11c** with 0.5 equiv. of **12** in the presence of $t\text{Bu}_3\text{PPd}$ G2, CsF/18-crown-6 and anthracene as an internal standard substance at room temperature, (b): authentic sample of **11c**, (c): **17**, (d), **13**.

すなわち、**11c** の I-Py 部分と **12** の反応によって形成された **17** は **13** へ選択的に変換された。以上、 $t\text{Bu}_3\text{PPd}$ 触媒は完全な分子内移動をしたわけではないが、アクセプターの Py からドナー Th への分子内移動しやすいことが明らかになった。 $t\text{Bu}_3\text{PPd}(\text{Ph})\text{Br}$ 開始剤を用いたフルオレンおよびチオフェンモノマーの鈴木・宮浦ブロック共重合の場合も同様の傾向を観察している¹⁷。すなわち、アクセプターポリフルオレン鎖末端からのドナーチオフェンモノマーの鎖生長は進行したが、逆の鎖生長は進行しなかった。従ってこれらの結果に基づいて、鈴木-宮浦 CTCP に適した Py-Th モノマーは、ボロン酸エステル部分と臭素をそれぞれ Py と Th に導入することにした。

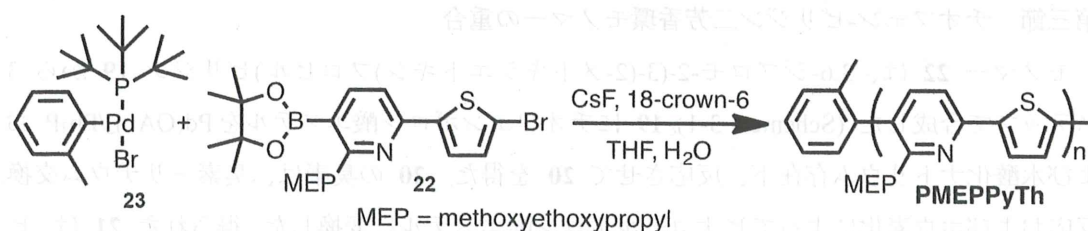
第三節 チオフェン-ピリジン二芳香環モノマーの重合

モノマー **22** は、3,6-ジブromo-2-(3-(2-メトキシエトキシ)プロピル)ピリジン **19** から 3 ステップで合成した (Scheme 4-3-1)。**19** にチオフェンボロン酸エステルを $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ および水酸化ナトリウム存在下、反応させて **20** を得た。**20** の臭素は、臭素-リチウム交換反応およびホウ素化によってピナコールボロン酸エステルに変換した。得られた **21** は、ピナコールボロン酸エステルを分解することなく NBS と反応し、モノマー **22** を得ることができた。



Scheme 4-3-1. Synthesis of monomer **22**.

22 の重合は、5.0 mol% の (*o*-トリル) $t\text{Bu}_3\text{PPdBr}$ 開始剤 **23** を用いて少量の水を含む THF 中、塩基として CsF / 18-クラウン-6 の存在下で行われた (Scheme 4-3-2)。室温で重合は速やかに進行し、5 分で $M_n = 5610$ のポリマー (PMEPPyTh) が得られたが、分子量分布は広がった ($M_w/M_n = 2.28$) (Table 4-3-1, entry 1)。 M_n および M_w/M_n は 3 時間まで増加した (Table 4-3-1, entry 2 and 3)。3 時間後の M_n 値 11840 は、開始剤 **23** に対するモノマー **22** の比に基づく理論上の M_n 値 5600 の 2 倍以上であった。制御されていない分子量と広い分子量分布は、期待された CTCP が進行しなかったことを示唆する。 -20°C の重合では、5 分後に得たポリマーはより狭い分子量分布を持っていたが (Table 4-3-1, entry 4) が、30 分後にポリマーは沈殿し、分子量はわずかに増加しただけだった (Table 4-3-1, entry 5)。



Scheme 4-3-2. Suzuki-Miyaura polymerization of **22** with (*o*-Tolyl) *t*Bu₃PPd Br **23** in the presence of CsF/18-crown-6 in THF/H₂O.

Table 4-3-1. Polymerization of **22** with 5.0 mol% of **23**.

entry	temperature (°C)	time	M_n (g/mol) ^{a)}	M_w/M_n ^{a)}
1	-20	5 min	5610	2.28
2		30 min	8860	2.90
3		3 h	11840	3.45
4		5 min	2340	1.57
5		30 min	2930 ^{b)}	1.60

Polymerization of **22** with 5.0 mol% of initiator **23** was carried out in the presence and 4.0 equiv. of CsF and 8.0 equiv. of 18-crown-6 in THF ($[22]_0 = 0.008$ mol/L) and water (water/THF = 0.5/12.5 (v/v)). a) Estimated by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF). b) Polymer was precipitated during polymerization.

重合機構を調べるために得られたポリマーのモノマー転化率と M_n 、そして MALDI-TOF MS によってポリマー鎖末端の関係を調べた。その結果、 M_n は **12** の転化率が 80 % になるまで徐々に増加したが、その後急激に増加した。 M_w/M_n は転化率に関係なく約 3 であり (Figure 4-3-1)、これは **22** が連鎖重合ではなく逐次重合であることを示している。

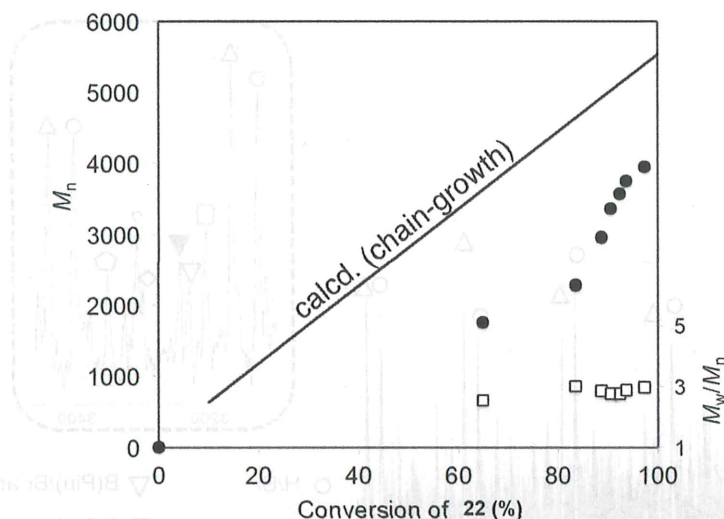


Figure 4-3-1. M_n and M_w/M_n values of PMEPPyTh as a function of monomer conversion, obtained by the polymerization of **22** with **23** ($[22]_0/[23]_0 = 20$) in the presence 4.0 equiv. of CsF and 8.0 equiv. of 18-crown-6 in THF ($[22]_0 = 0.008$ mol/L) and water (water/THF = 0.25/6.25 (v/v)) at 0 °C. M_n and M_w/M_n values were determined by GPC based on polystyrene standards.

室温で 30 分間重合して得られた PMEPPyTh の MALDI-TOF MS では、2 つの主要ピークが観測された (Figure 4-3-2)。1 つは、一方の末端に水素原子、もう一方の末端に臭素原子を持つポリマー (H/Br と表記)、もう 1 つは B(Pin)/H 末端ポリマーであった。さらに、5 つの一連のマイナーピークは、Tolyl/Tolyl、BPin/Br、BPin/Br の Na⁺ 付加物、H/H、および B(OH)₂/H 末端ポリマーとそれぞれ帰属できた (Figure 4-3-2)。H 末端は NH₄Cl 水溶液によるクエンチによる B(Pin)およびまたはポリマー-Pd-Br 末端の加水分解から生じるため、逐次重合の進行を裏付けた。**22** の CTCP が開始剤 **23** で起こる場合、**23** のトリル基が一方の末端に導入され、ポリマーの Pd-Br 末端が加水分解によって H 末端に変換される。つまり、Tolyl/H 末端 ポリマーピークが観測されるはずである (Scheme 4-3-3A)。しかし、そのピークは Figure 4-3-2 では観察されなかった。

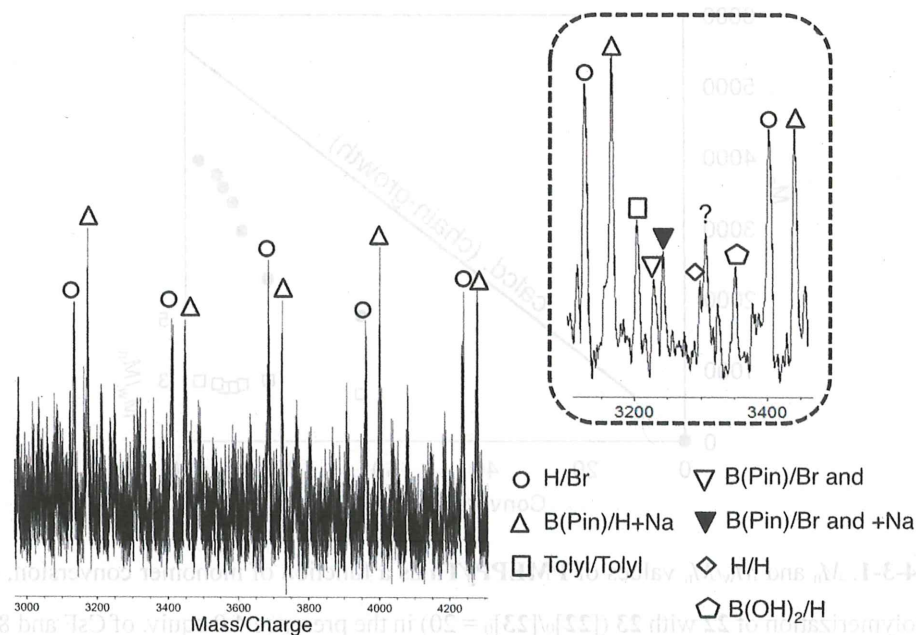
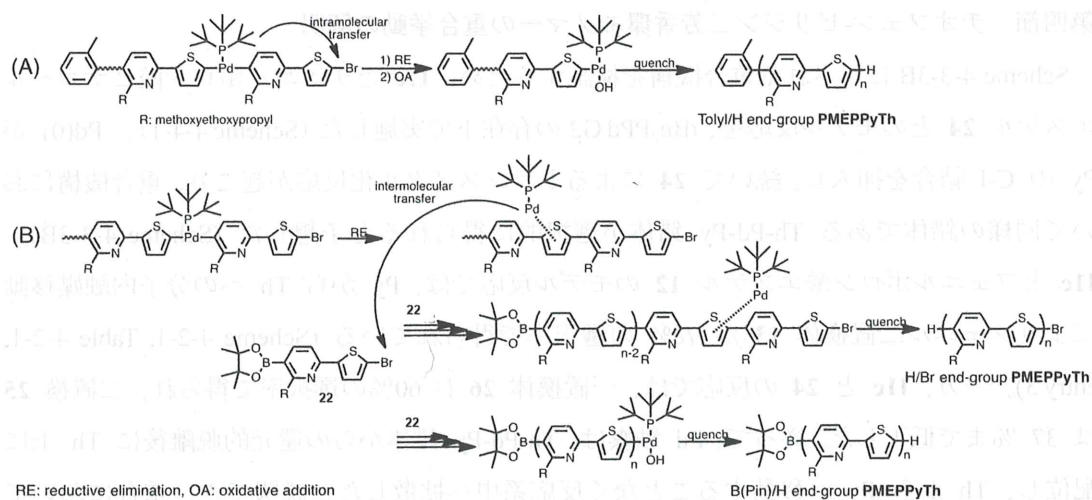
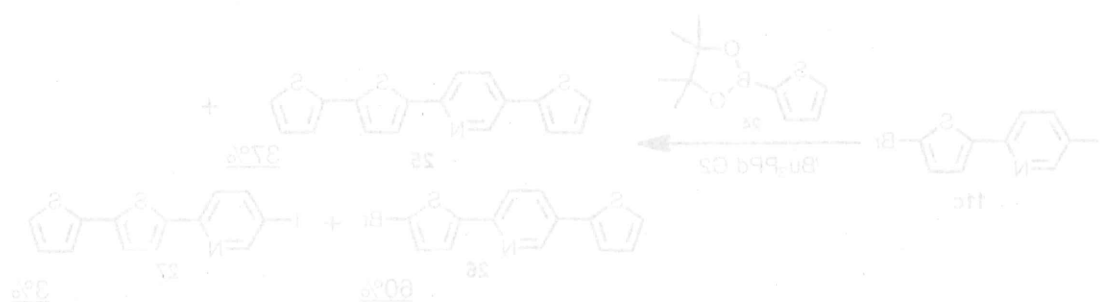


Figure 4-3-2. MALDI-TOF MS spectrum of **PMEPPyTh** obtained by the polymerization of **22** with 5.0 mol% of **23** and CsF/18-crown-6 at room temperature for 30 min (Table 2, entry 2; $M_n = 8860$, $M_w/M_n = 3.68$).

モデル反応により $i\text{Bu}_3\text{PPd}$ 触媒がアクセプター Py からドナー Th へ分子内移動することを確認したにもかかわらず、**22** の CTCP がなぜ進行しないのか。還元的脱離後に Pd 触媒がどちらの隣接した芳香環に移るかを考慮すべきであると考えた。Py 環に触媒が移動した場合、Pd 触媒は **22** ユニットの Th に円滑に移動し、その後分子内酸化的付加が起こって、期待される CTCP が得られはらずである (Scheme 4-3-3A)。しかし、Th に触媒が移動した場合、Pd 触媒はポリマー末端に新たに接続された **22** ユニットの Py に移動できず、モノマー **22** への分子間移動が起こり、その結果モノマー **22** から重合が開始され、H/Br および B(Pin)/H 末端を有する **PMEPPyTh** が得られと考えられる (Scheme 4-3-3B)。

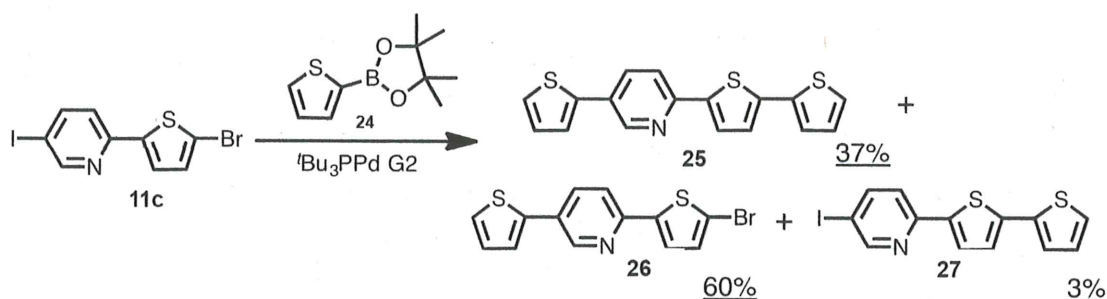


Scheme 4-3-3. Proposed polymerization mechanism of **22** with **23**: (A) expected Suzuki-Miyaura CTCP, (B) step-growth polymerization to afford **PMEPPyTh** with H/Br and B(Pin)/H ends.



第四節 チオフェン-ピリジン二芳香環モノマーの重合挙動の解明

Scheme 4-3-3B に示される重合機構を検証するため、**11c** とチエニルボロン酸ピナコールエステル **24** とのモデル反応を、*t*Bu₃PPd G2 の存在下で実施した (Scheme 4-4-1)。Pd(0) が Py の C-I 結合を挿入し、続いて **24** によるトランスメタル化反応が起こり、重合機構において同様の錯体である Th-Pd-Py 錯体が選択的に得られると予想した (Scheme 4-3-3B)。**11c** とフェニルボロン酸エステル **12** のモデル反応では、Py から Th への分子内触媒移動によりフェニル二置換体 **13** が 78% の選択率で得られている (Scheme 4-2-1, Table 4-2-1, entry 3)。一方、**11c** と **24** の反応では、一置換体 **26** は 60% の選択率で得られ、二置換 **25** は 37 % まで低下した。従って、Pd 触媒は、Th-Pd-Py 錯体からの還元的脱離後に Th 上に配位し、Th から Py へ移動することなく反応系中へ拡散したと説明でき、重合において Scheme 4-3-3 B の機構に従って逐次重合が進行したことが裏付けられた。



Scheme 4-4-1. Suzuki-Miyaura coupling reaction of **11c** with 1.0 equiv. of **24** in the presence of *t*Bu₃PPd G2 and CsF/18-crown-6.

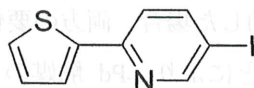
第五節 まとめ

$t\text{Bu}_3\text{P}$ 配位子を持つ Pd 開始剤による Th-Py 二芳香環 D/A モノマーの鈴木-宮浦 CTCP を検討した。X-Py-Th-X' とフェニルボロン酸エステルとのモデル反応によってアクセプター Py からドナー Th へ Pd 触媒が分子内移動しやすいことを明らかにし、その結果に基づいて、モノマー中の Py と Th にそれぞれ (Pin)B と Br を導入した。しかしながら、上記モノマーの重合は逐次重合挙動を示した。モデル反応と重合の間の不一致を解明するために、フェニボロン酸エステルの代わりにチオフェンボロン酸エステルと I-Py-Th-Br を反応させることによって、ポリマー -Py-Th-Br と (Pin)B-Py-Th-Br モノマーとのトランスメタル化によって形成される Th-Pd-Py 錯体と近い状況を作った。その結果、Py から Th への分子内移動の割合の減少が観察され、Py に置換された Th から触媒の分子間移動が起きたためと考えられる。したがって、D/A 二芳香環モノマーの CTCP の成功は、モノマー内の触媒の分子内移動 (この Py-Th モノマーの A から D へ) だけでなく、ポリマーに接続されているモノマー単位への触媒の移動も満たしていなければならないことが明らかになった。還元的脱離後の (この重合における Th-Pd-Py の還元的脱離後の Py への触媒の移動) 触媒が常に D ユニットに移動した場合、両方の要件は達成されないと思われるが、Pd 触媒に適切な配位子を使用することにより、Pd 触媒の D と A の両方との π 錯体の安定化エネルギーが同等になれば、触媒は D から A へ、および A から D へ移動することが可能であると考えられる。

第六節 実験項

チオフェン-ピリジンモノヨード体 **16'** の合成

反応は全て、純アルゴン雰囲気下および窒素気流下で行った。50 mL ナスフラスコをヒートガンで減圧下、加熱後、アルゴン置換して室温に戻し、ヨウ素 2.55 g (9.9 mmol) 入れ、純アルゴン置換した。別途用意した 50 mL ナスフラスコに塩化リチウム 0.4273 g (10 mmol) 入れ、ヒートガンで減圧下、加熱後、窒素置換し、室温に戻した。そこへ 5-Bromo-2-(thiophen-2-yl)pyridine 2.417 g (10 mmol) を入れて純アルゴンで置換し、乾燥 THF 10 mL 加え脱気・アルゴン置換し、イソプロピルマグネシウムクロライドの THF 溶液 (2.0 M) を 12 mL (23 mmol) を滴下して加え、5 時間撹拌した。その後、この溶液を先ほどの 50 mL ナスフラスコへシリンジを用いて、0 °C で滴下して加え、室温で一日間撹拌した。その後、チオ硫酸ナトリウム水溶液でクエンチし、塩化メチレンで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧化で溶媒を留去し、粗生成物として 褐色粘性固体 2.756 g (粗収率 96%) を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 塩化メチレン = 3:1) で精製して黄色固体の **16'** を 0.890 g (収率 31%) 得た。



16'

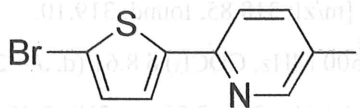
mp 100 ~ 102 °C

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.75 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 7.97 (dd, $J = 2.1$ and 8.3 Hz, 1H), 7.58 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 7.45 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.41 (d, $J = 6.2$ Hz, 1H), 7.11 (t, $J = 4.8$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 150.6, 147.9, 139.3, 138.1, 133.8, 126.1, 119.4, 118.7; IR (KBr) 1562, 1462, 1363, 1085, 994, 822, 702, 623 cm^{-1} .

チオフェン-ピリジン Br/I 体 **11c** の合成

200 mL ナスフラスコに **16'** を 0.5756 g (2.0 mmol)、クロロホルム 10 mL 加え、0 °C で撹拌した。別途用意した 50 mL ナスフラスコに NBS 0.3644 g (2.0 mmol)、クロロホルム 10 mL、酢酸 20 mL を入れ、NBS 溶解液を調製し、先ほどの 200 mL ナスフラスコにこの溶液を滴下した。滴下後、室温に戻し一晩撹拌した。GC より原料 **16'** の消費を確認後、水でクエンチ、クロロホルムで抽出、チオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥後、減圧下で溶媒留去し、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 塩化メチレン = 3:1) で単離し、その後、アセトン:ヘキサン (良溶媒: 貧溶媒) で再結晶を行い、淡黄色固体の **11c** を 0.3629 g (50 %) 得た。



11c

mp 124-125 °C

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.72 (d, J = 1.1 Hz, 1H), 7.97 (dd, J = 2.0 and 8.6 Hz, 1H), 7.37 (dd, J = 1.1 and 6.3 Hz, 1H), 7.31 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 7.06 (d, J = 4.0 Hz, 1H).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 155.5, 144.8, 134.9, 131.0, 125.0, 119.6, 117.3, 115.7, 86.1; IR (KBr) 1561, 1462, 1425, 1361, 1082, 987, 829, 800, 455 cm^{-1} .

フェニルボロン酸とのモデル反応生成物の合成および単離

反応は全て、純アルゴン雰囲気下および窒素気流下で行った。30 mL ナスフラスコをヒートガンで減圧下、加熱後、窒素置換して室温まで戻した。(o-tolyl) $t\text{Bu}_3\text{PPdBr}$ **23** 4.0 mg (0.008 mmol)をフラスコに入れ、アルゴン置換した。乾燥 THF 5.0mL をシリンジを用いてフラスコに加え、溶液をアルゴンで脱気した。**12** 0.10 g (0.50 mmol)、**11a** 0.33 g (1.0 mmol)、18-クラウン-6 1.04 g (3.95 mmol) および CsF 0.34 g (2.2 mmol) を蒸留水 0.8 mL および乾燥 THF に溶解 5.0 mL をアルゴンで脱気し、カニューラを用いてフラスコに加えた。反応混合物を室温で 190 時間攪拌し、反応を 5M 塩酸でクエンチした。クロロホルムで抽出し、10 wt% 塩化ナトリウム水溶液を加え、再度クロロホルムで抽出した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥させ、溶媒を減圧下で留去した。残渣を ^1H NMR 分析から収率と生成物比率を決定し、カラムによって精製した。クロマトグラフィー (SiO_2 、ヘキサン/ジクロロメタン = 2/1) により、黄色固体 **13** (35.7 mg、12%)、淡黄色固体 **17**、**11a** の混合物、および **18** を淡黄色固体として得た (57.4 mg、26%)。

13: mp = 153-154 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.83 (dd, J = 2.6 and 0.7 Hz, 1H), 7.90 (dd, J = 8.3 and 2.3 Hz, 1H), 7.74 (dd, J = 8.3 and 0.9 Hz, 1H), 7.68 (tt, J = 4.0 and 1.4 Hz, 2H), 7.62 (tt, J = 5.2 and 1.1 Hz, 2H), 7.58 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 7.49 (tt, J = 5.3 and 1.7 Hz, 2H), 7.42 (td, J = 6.3 and 1.0 Hz, 3H), 7.36 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 7.33-7.29 (m, 1H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 151.3, 147.9, 146.2, 143.5, 137.5, 134.9, 134.6, 134.2, 129.1, 129.0, 128.0, 127.8, 126.8, 125.7, 125.4, 124.1, 118.4; IR (KBr) 1590, 1473, 1449, 1372, 1261, 1080, 1028, 834, 809, 769, 755, 690 cm^{-1} .

17: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.78 (dd, J = 0.86 and 2.3 Hz, 1H), 7.90 (dd, J = 8.3 and 2.3 Hz, 1H), 7.65 (dd, J = 0.72 and 8.0 Hz, 1H), 7.60 (dd, J = 1.3 and 8.3 Hz, 2H), 7.50 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.40 (m, 1H), 7.34 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 7.08 (d, J = 3.7 Hz, 1H); GC-MS: calcd of **17** for $[\text{m/z}]$: 314.97,

found: 315.30 and calcd of **11a** for [m/z]: 318.85, found: 319.10.

18: mp = 156-158 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.61 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.81 (dd, J = 8.6 and 2.3 Hz, 1H), 7.67 (dd, J = 8.6 and 1.1 Hz, 2H), 7.55 (m, 2H), 7.40 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.32 (dd, J = 6.0 and 1.6 Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 151.0, 150.5, 146.7, 142.5, 139.1, 134.0, 129.0, 128.0, 126.0, 125.8, 124.1, 119.6; IR (KBr) 1567, 1467, 1446, 1365, 1292, 1093, 1000, 827, 809, 754, 742, 686, 451 cm^{-1} .

チオフェン-ピリジンジハロゲン体 **11a** およびフェニルボロン酸 **12** のモデル反応

反応は全て、純アルゴン雰囲気下および窒素気流下で行った。30 mL ナスフラスコをヒートガンで減圧下、加熱後、窒素置換して室温まで戻した。 $t\text{Bu}_3\text{PPd G2}$ 8.0 mg (0.016 mmol) をフラスコに入れ、アルゴン置換した。乾燥 THF 2.5 mL を、シリンジを用いてフラスコに加え、溶液をアルゴンで脱気した。**12** 0.051 g (0.25 mmol)、**11a** 0.16 g (0.50 mmol)、18-クラウン-6 0.53 g (2.0 mmol) および CsF 0.17 g (1.1 mmol) を蒸留水 0.4 mL および乾燥 THF に溶解 2.5 mL をアルゴンで脱気し、カニューラを用いてフラスコに加えた。反応混合物を室温で 19 時間攪拌し、反応を 5 M 塩酸でクエンチした。クロロホルムで抽出し、10 wt% 塩化ナトリウム水溶液を加え、再度クロロホルムで抽出した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥させ、溶媒を減圧下で留去した (0.69 g)。内標としてアントラセン 0.053 g (0.030 mmol) を添加し、 ^1H NMR スペクトル分析から収率と生成物比率を決定した。

チオフェン-ピリジンジハロゲン体 **11b** およびフェニルボロン酸 **12** のモデル反応

反応は全て、純アルゴン雰囲気下および窒素気流下で行った。30 mL ナスフラスコをヒートガンで減圧下、加熱後、窒素置換して室温まで戻した。 $t\text{Bu}_3\text{PPd G2}$ 8.1 mg (0.016 mmol) をフラスコに入れ、アルゴン置換した。乾燥 THF 2.5 mL を、シリンジを用いてフラスコに加え、溶液をアルゴンで脱気した。**12** 0.052 g (0.25 mmol)、**11b** 0.18 g (0.50 mmol)、18-クラウン-6 0.53 g (2.0 mmol) および CsF 0.16 g (1.1 mmol) を蒸留水 0.4 mL および乾燥 THF に溶解 2.5 mL をアルゴンで脱気し、カニューラを用いてフラスコに加えた。反応混合物を室温で 5 日間攪拌し、反応を 5 M 塩酸でクエンチした。クロロホルムで抽出し、10 wt% 塩化ナトリウム水溶液を加え、再度クロロホルムで抽出した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥させ、溶媒を減圧下で留去した (0.76 g)。内標としてアントラセン 0.085 g (0.048 mmol) を添加し、 ^1H NMR スペクトル分析から収率と生成物比率を決定した。

チオフェン-ピリジンジハロゲン体 **11c** およびフェニルボロン酸 **12** のモデル反応

反応は全て、純アルゴン雰囲気下および窒素気流下で行った。30 mL ナスフラスコをヒート

トガンで減圧下、加熱後、窒素置換して室温まで戻した。*t*Bu₃PPd G2 8.2 mg (0.016 mmol)をフラスコに入れ、アルゴン置換した。乾燥 THF 2.5 mL を、シリンジを用いてフラスコに加え、溶液をアルゴンで脱気した。12 0.051 g (0.25 mmol)、11b 0.18 g (0.50 mmol)、18-クラウン-6 0.53 g (2.0 mmol) および CsF 0.056 g (0.37 mmol) を蒸留水 0.4 mL および乾燥 THF に溶解 2.5 mL をアルゴンで脱気し、カニューラを用いてフラスコに加えた。反応混合物を室温で 5 日間攪拌し、反応を 5 M 塩酸でクエンチした。クロロホルムで抽出し、10 wt% 塩化ナトリウム水溶液を加え、再度クロロホルムで抽出した。有機層を Na₂SO₄ で乾燥させ、溶媒を減圧下で留去した (0.81 g)。内標としてアントラセン 0.093 g (0.052 mmol) を添加し、¹H NMR スペクトル分析から収率と生成物比率を決定した。

20 の合成

反応は全て、純アルゴン雰囲気下および窒素気流下で行った。ジムロートおよび三方コックを備えた 100 mL 二つ口ナスフラスコをヒートガンで減圧下、加熱後、窒素置換して室温まで戻した。ジブロモピリジン 19 2.14 g (6.06 mmol)、ピナコール 2- チオフェンボロン酸 1.20 g (5.71 mmol)、Pd(OAc)₂ 0.028g (0.12 mmol)、トリフェニルホスフィン 0.18 g (0.67 mmol) 水酸化カリウム 0.64 g (11.4 mmol) をフラスコに入れ、アルゴン置換した。乾燥 アセトニトリル 50 mL を、シリンジを用いてフラスコに加え、溶液をアルゴンで脱気した。その懸濁液を 100 °C で 6 日間攪拌し、反応を水でクエンチした。塩化メチレンで抽出し、有機層を Na₂SO₄ で乾燥させ、溶媒を減圧下で留去した。残渣をクロマトグラフィー (SiO₂、ヘキサン/酢酸エチル = 4/1) によって精製した。黄色液体 20 を 0.27 g (13%) を得た。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.75 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.55 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 7.38 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 7.33 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.01 (t, *J* = 4.5 Hz, 1H), 3.63-3.55 (m, 6H), 3.40 (s, 3H), 3.02 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.15 (quint, *J* = 6.9 Hz, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 150.6, 144.3, 140.7, 140.4, 128.3, 128.0, 127.8, 124.7, 117.2, 72.0, 70.7, 70.0, 59.1, 33.5, 27.5; IR (neat) 3070, 2869, 2347, 1561, 1442, 1420, 1116, 1020, 820, 702, 426, 410 cm⁻¹.

21 の合成

反応は全て、純アルゴン雰囲気下および窒素気流下で行った。三方コックを備えた mL ナスフラスコをヒートガンで減圧下、加熱後、窒素置換して室温まで戻した。20 0.27 g (0.77 mmol) をフラスコに入れ、アルゴン置換した。乾燥ジエチルエーテル 2.1 mL を、シリンジを用いて加え、-78 °C に冷却した。1.61 M *n*-ブチルリチウム ヘキサン溶液 0.55 mL (0.87 mmol) を -78 °C 冷却下で滴下し、-78 °C で 3 時間攪拌した。その後、トリイソプロピルボロン酸 0.18 g (0.94 mmol) の乾燥ジエチルエーテル 0.6 mL 溶液を、シリンジを用いて加え、

室温でさらに 2 時間攪拌した。ピナコール 0.11 g (0.94 mmol) の乾燥ジエチルエーテル 0.5 mL 溶液を、シリンジを用いて加えた。5 分後 酢酸を 0.05 mL 加え、室温で 2 時間攪拌した。水を加えてクエンチし、ジエチルエーテルで抽出、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥、減圧下で溶媒を留去した。残渣をクロマトグラフィー (SiO₂、ヘキサン/酢酸エチル = 3/1) によって精製した。淡黄色粘性液体 **21** を 0.607 g (20%) を得た。

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.00 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.61 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 7.43 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.38 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H), 7.01 (dd, *J* = 3.4 and 4.8 Hz, 1H), 3.62-3.52 (m, 6H), 3.39 (s, 3H), 3.12 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.07 (quint, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.35 (s 12 H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 167.7, 153.1, 145.6, 144.7, 144.6, 132.2, 127.9, 127.8, 124.7, 114.9, 83.8, 72.0, 71.2, 69.8, 59.0, 34.1, 29.9; IR (neat) 2978, 2927, 2869, 2361, 2343, 1580, 1425, 1386, 1355, 1146, 849, 706, 669 cm⁻¹.

22 の合成

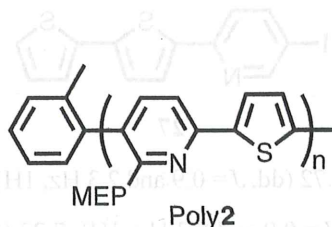
21 0.81 g (2.0 mmol) とクロロホルム 10 mL を丸底フラスコに入れ、0 °C で攪拌した。*N*-ブromosuccinimide 0.47 g (2.6 mmol)、酢酸 20mL、クロロホルム 10mL の混合液を、シリンジを用いて滴下した。室温 で一晩攪拌した。チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えてクエンチし、塩化メチレンで抽出、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥、減圧下で溶媒を留去した。残渣を HPLC (クロロホルム) によって精製した。淡黄色粘性液体 **22** を 0.32 g (82%) を得た。

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.00 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.45 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.31 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 7.04 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 3.61-3.54 (m, 6H), 3.39 (s, 3H), 3.10 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.07-2.01 (m, 2H), 1.34 (s 12H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 167.7, 152.2, 144.7, 130.8, 124.5, 115.5, 114.2, 99.9, 83.9, 72.0, 71.2, 69.8, 59.1, 34.0, 29.8, 24.8; IR (neat) 2978, 2926, 2870, 2361, 2343, 1579, 1426, 1385, 1349, 1308, 1136, 963, 854, 670 cm⁻¹.

チオフェン-ピリジン二芳香環モノマー **22** の重合

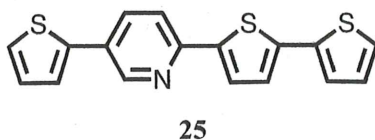
反応はすべて純アルゴン雰囲気下、窒素気流下で行った。20 mL ナスフラスコをヒートガンで減圧下加熱後、アルゴン置換して室温まで冷まし、**23** 0.0011 g (0.0022 mmol) を入れアルゴン置換し、乾燥 THF 2.0 mL 加え、脱気してアルゴン置換した。別途用意した 10 mL ナスフラスコをヒートガンで減圧下加熱後、アルゴン置換して室温まで冷まし、**22** 0.021 g (0.044 mmol)、フッ化セシウム 0.030 g (0.20 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 0.105 g (0.40 mmol) 及びナフタレン 0.012 g (0.096 mmol) を加え、純アルゴン置換した。その後、乾燥 THF 4.3 mL 及び蒸留水 0.25 mL 加え、脱気して純アルゴン置換した。この溶液を先ほどの 20 mL ナスフラスコへカヌーラを用いて加え、0 °C で 79.5 時間攪拌した。反応終了後、塩

化アンモニウムでクエンチ、クロロホルムで抽出し、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥させた。その後、減圧下で溶媒を留去し、黄色固体 0.065 g を得た。GC 及び GPC より **22** の転化率に対する分子量及び分子量分布を測定した ($M_n = 1750$, $M_w/M_n = 2.54$, conv. = 65.0% at 10 min, $M_n = 2280$, $M_w/M_n = 2.99$, conv. = 83.6% at 50 min, $M_n = 2960$, $M_w/M_n = 2.84$, conv. = 88.9% at 1.5 h, $M_n = 3360$, $M_w/M_n = 2.74$, conv. = 90.7% at 2.5 h, $M_n = 3570$, $M_w/M_n = 2.75$, conv. = 92.5% at 4.5 h, $M_n = 3750$, $M_w/M_n = 2.86$, conv. = 93.8% at 7.5 h, $M_n = 3950$, $M_w/M_n = 2.95$, conv. = 97.4% at 25.5h)。

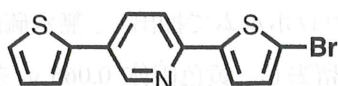


チオフェン-ピリジンジハロゲン体 **11c** を用いた鈴木-宮浦カップリング

反応は全て、純アルゴン雰囲気下および窒素気流下で行った。10 mL ナスフラスコをヒートガンで減圧下、加熱後、窒素置換して室温まで戻した。**24** を 0.106 g (0.50 mmol)、**11c** 0.183 g (0.50 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 0.558 g (2.11 mmol)、及びフッ化セシウム 0.174 g (1.15 mmol) 入れ、純アルゴン置換し乾燥 THF 4.0 mL および蒸留水 0.4 mL 加えて脱気して純アルゴン置換した。0.00513 M $t\text{Bu}_3\text{PPd G2}$ 乾燥 THF 溶液 0.4 mL (0.0021 mmol) を、カヌーラを用いて加え、室温で 19 時間攪拌した。5 M 塩酸でクエンチ、クロロホルムで抽出、無水硫酸ナトリウムで乾燥、減圧下で溶媒を留去し、褐色粘性液体の粗生成物を、0.819 g 得た。粗生成物を吸着シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン:塩化メチレン = 3:1) で単離し、黄色固体の **26** 及び **27** の混合物を 0.066 g、黄色固体の **25** を 0.044 g (54%) 得た。

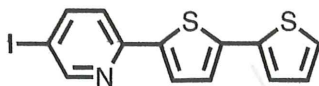


25: mp = 176-177 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.82 (dd, $J = 0.9$ and 2.6 Hz, 1H), 7.85 (dd, $J = 2.6$ and 8.3 Hz, 1H), 7.63 (dd, $J = 0.9$ and 8.3 Hz, 1H), 7.47 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H), 7.37-7.35 (m, 2H), 7.27-7.24 (m, 2H), 7.18 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 7.13-7.11 (m, 1H), 7.05-7.03 (m, 1H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 151.5, 150.9, 146.6, 142.9, 140.3, 139.5, 137.4, 133.5, 128.5, 128.3, 128.0, 125.1, 124.8, 124.5, 124.1, 123.9, 118.4; IR (KBr) 1556, 1475, 1426, 1386, 1351, 1298, 1203, 953, 842, 825, 804, 684, 456, 405 cm^{-1} .



26

26: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.77 (dd, $J=0.9$ and 2.3 Hz, 1H), 7.82 (dd, $J=2.3$ and 8.3 Hz, 1H), 7.53 (dd, $J=0.9$ and 8.3 Hz, 1H), 7.34-7.33 (m, 2H), 7.28 (d, $J=3.7$ Hz, 1H), 7.11-7.09 (m, 1H), 7.04 (d, $J=4.0$ Hz, 1H); GC-MS: calcd of **26** for $[\text{m/z}]$: 320.97, found: 321.20.



27

27: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.72 (dd, $J=0.9$ and 2.3 Hz, 1H), 7.92 (dd, $J=2.3$ and 8.3 Hz, 1H), 7.43 (d, $J=3.7$ Hz, 1H), 7.53 (dd, $J=0.9$ and 8.3 Hz, 1H), 7.23 (d, $J=4.3$ Hz, 2H), 7.13 (d, $J=3.7$ Hz, 1H), 7.03-7.00 (m, 1H); GC-MS: calcd of **27** for $[\text{m/z}]$: 368.91, found: 369.20.



28

28: mp = 176-177 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.82 (dd, $J=0.9$ and 2.6 Hz, 1H), 7.82 (dd, $J=2.6$ and 8.3 Hz, 1H), 7.63 (dd, $J=0.9$ and 8.3 Hz, 1H), 7.47 (d, $J=3.7$ Hz, 1H), 7.37-7.35 (m, 2H), 7.24 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 7.13-7.11 (m, 1H), 7.02-7.03 (m, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 151.5, 150.9, 149.6, 145.9, 140.3, 139.2, 137.4, 133.2, 128.3, 128.0, 125.1, 124.8, 124.5, 123.9, 118.4 (IR (KBr)) 1556, 1457, 1450, 1386, 1351, 1298, 1207, 933, 843, 827, 804, 687, 465 cm^{-1} .

第七節 引用文獻

1. Goto, E.; Ando, S.; Ueda, M.; Higashihara, T., Nonstoichiometric Stille Coupling Polycondensation for Synthesizing Naphthalene-Diimide-Based π -Conjugated Polymers. *ACS Macro Letters* **2015**, *4* (9), 1004-1007.
2. Perez, L. A.; Zalar, P.; Ying, L.; Schmidt, K.; Toney, M. F.; Thuc-Quyen, N.; Bazan, G. C.; Kramer, E. J., Effect of Backbone Regioregularity on the Structure and Orientation of a Donor-Acceptor Semiconducting Copolymer. *Macromolecules* **2014**, *47* (4), 1403-1410.
3. Beryozkina, T.; Senkovskyy, V.; Kaul, E.; Kiriy, A.; Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation of Thiophene-Based Oligomers: Robustness of a Chain-Growth Mechanism. *Macromolecules* **2008**, *41* (21), 7817-7823.
4. Ono, R. J.; Kang, S.; Bielawski, C. W., Controlled Chain-Growth Kumada Catalyst Transfer Polycondensation of a Conjugated Alternating Copolymer. *Macromolecules* **2012**, *45* (5), 2321-2326.
5. Todd, A. D.; Bielawski, C. W., Controlled Synthesis of an Alternating Donor-Acceptor Conjugated Polymer via Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation. *Acs Macro Letters* **2015**, *4* (11), 1254-1258.
6. Elmaleh, E.; Kiriy, A.; Huck, W. T. S., Chain-Growth Suzuki Polymerization of n-Type Fluorene Copolymers. *Macromolecules* **2011**, *44* (22), 9057-9061.
7. Kim, H.; Lee, J.; Kim, T.; Cho, M.; Choi, T.-L., Precision Synthesis of Various Low-Bandgap Donor-Acceptor Alternating Conjugated Polymers via Living Suzuki-Miyaura Catalyst-Transfer Polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (31), e202205828.
8. Hiroki, F.; Yoshiki, F.; Takakazu, Y., Preparation of Head-to-tail π -Conjugated Poly(thiophene-pyridine) and Polypyrimidine by Organometallic Polycondensation. *Chem. Lett.* **2011**, *40* (9), 992-994.
9. Verswyvel, M.; Hoebers, C.; De Winter, J.; Gerbaux, P.; Koeckelberghs, G., Study of the controlled chain-growth polymerization of poly(3,6-phenanthrene). *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51* (23), 5067-5074.
10. Nojima, M.; Ohta, Y.; Yokozawa, T., Structural Requirements for Palladium Catalyst Transfer on a Carbon-Carbon Double Bond. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (17), 5682-5685.
11. Sui, A.; Shi, X.; Tian, H.; Geng, Y.; Wang, F., Suzuki-Miyaura catalyst-transfer

polycondensation with Pd(IPr)(OAc)₂ as the catalyst for the controlled synthesis of polyfluorenes and polythiophenes. *Polymer Chemistry* **2014**, 5 (24), 7072-7080.

12. Kosaka, K.; Ohta, Y.; Yokozawa, T., Influence of the Boron Moiety and Water on Suzuki–Miyaura Catalyst-Transfer Condensation Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, 36 (4), 373-377.

13. Weber, S. K.; Galbrecht, F.; Scherf, U., Preferential Oxidative Addition in Suzuki Cross-Coupling Reactions Across One Fluorene Unit. *Org. Lett.* **2006**, 8 (18), 4039-4041.

14. Sinclair, D. J.; Sherburn, M. S., Single and Double Suzuki–Miyaura Couplings with Symmetric Dihalobenzenes. *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, 70 (9), 3730-3733.

15. Dong, C.-G.; Hu, Q.-S., Preferential Oxidative Addition in Palladium(0)-Catalyzed Suzuki Cross-Coupling Reactions of Dihaloarenes with Arylboronic Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (28), 10006-10007.

16. Yamamoto, T.; Zhou, Z.-h.; Kanbara, T.; Shimura, M.; Kizu, K.; Maruyama, T.; Nakamura, Y.; Fukuda, T.; Lee, B.-L.; Ooba, N.; Tomaru, S.; Kurihara, T.; Kaino, T.; Kubota, K.; Sasaki, S., π -Conjugated Donor–Acceptor Copolymers Constituted of π -Excessive and π -Deficient Arylene Units. Optical and Electrochemical Properties in Relation to CT Structure of the Polymer. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 (43), 10389-10399.

17. Yokozawa, T.; Suzuki, R.; Nojima, M.; Ohta, Y.; Yokoyama, A., Precision Synthesis of Poly(3-hexylthiophene) from Catalyst-Transfer Suzuki–Miyaura Coupling Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32 (11), 801-806.

第五章 チオフェン-フルオレン二芳香環モノマーの合成と重合

第一節 はじめに

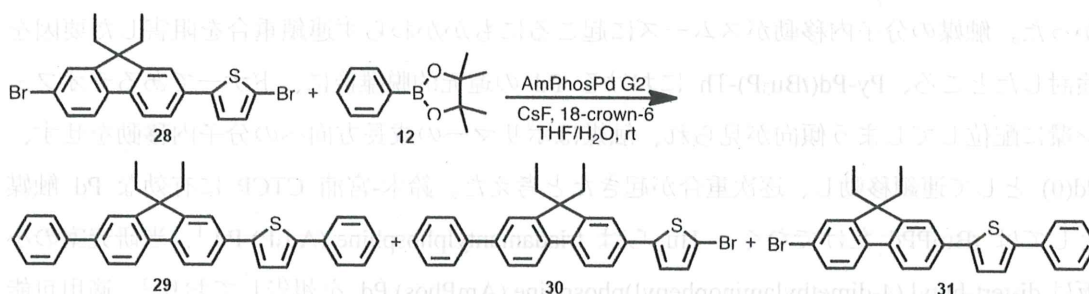
前章ではピリジン-チオフェン上の $t\text{Bu}_3\text{PPd}$ の分子内移動について、鈴木-宮浦型のモデル反応を詳細に検討し、 $t\text{Bu}_3\text{PPd}$ はピリジン環からチオフェン環へ円滑に分子内移動し、その逆方向へは分子内移動しにくいことを明らかにした。この結果を基に、ピリジン環からチオフェン環へ分子内移動するようなモノマーである **22** を合成し、 $t\text{Bu}_3\text{PPd}$ 開始剤を用いて鈴木-宮浦カップリング重合を行ったところ予想に反して重合の制御をすることはできなかった。触媒の分子内移動がスムーズに起こるにもかかわらず連鎖重合を阻害した要因を検討したところ、 $\text{Py-Pd}(t\text{Bu}_3\text{P})\text{-Th}$ における Pd の還元的脱離後に、ドナーであるチオフェン環に配位してしまう傾向が見られ、触媒はポリマーの成長方向への分子内移動をせず、 $\text{Pd}(0)$ として連鎖移動し、逐次重合が起きたと考えた。鈴木-宮浦 CTCP に有効な Pd 触媒としては $t\text{Bu}_3\text{PPd}$ だけでなく、Hu らは triadamantylphosphine (Ad_3P) Pd¹、当研究室の小坂は di-tert-butyl (4-dimethylaminophenyl)phosphine (AmPhos) Pd を報告しており²、適用可能な Pd 触媒が増えつつある。

本章では、二芳香環モノマーとして、前章のピリジンよりアクセプター性の低いフルオレンを選択し、チオフェン-フルオレン (D-A) の二芳香環モノマーの鈴木-宮浦 CTCP を目指した。まず、モデル反応によって $t\text{Bu}_3\text{PPd}$ および AmPhosPd の分子内移動方向および還元的脱離後の触媒移動挙動を調べた。さらにその結果に基づいたチオフェン-フルオレン二芳香環モノマーを合成し、両 Pd 開始剤を用いた鈴木-宮浦カップリング重合を検討した。さらに、チオフェン-フルオレン交互共重合体をベースとした ポリフルオレンおよび ポリチオフェンとのブロック共重合体の合成を検討した。

第二節 チオフェン-フルオレン二芳香環 AB モノマーの構造決定

5-2-1 AmPhosPd を用いたチオフェン-フルオレン二芳香環ジブロモ体のモデル反応

28 に対して 0.5 当量の **12**、4.0 当量のフッ化セシウム、8.0 当量の 18-クラウン-6 エーテル、1 mol% の AmPhosPd G2 (AmPhos: di-*tert*-butyl(4-dimethylaminophenyl) phosphine) を用いてモデル反応を行った (Scheme 5-2-1)。



Scheme 5-2-1. Suzuki-Miyaura coupling reaction of **28** with 0.5 equiv. of **12** in the presence of AmPhosPd G2 and CsF/18-crown-6.

後処理を行い、高速液体クロマトグラフィー (クロロホルム) により各生成物を単離し、¹H NMR スペクトルによって生成比および添加した内標からそれぞれの収率を算出した (Figure 5-2-1)。

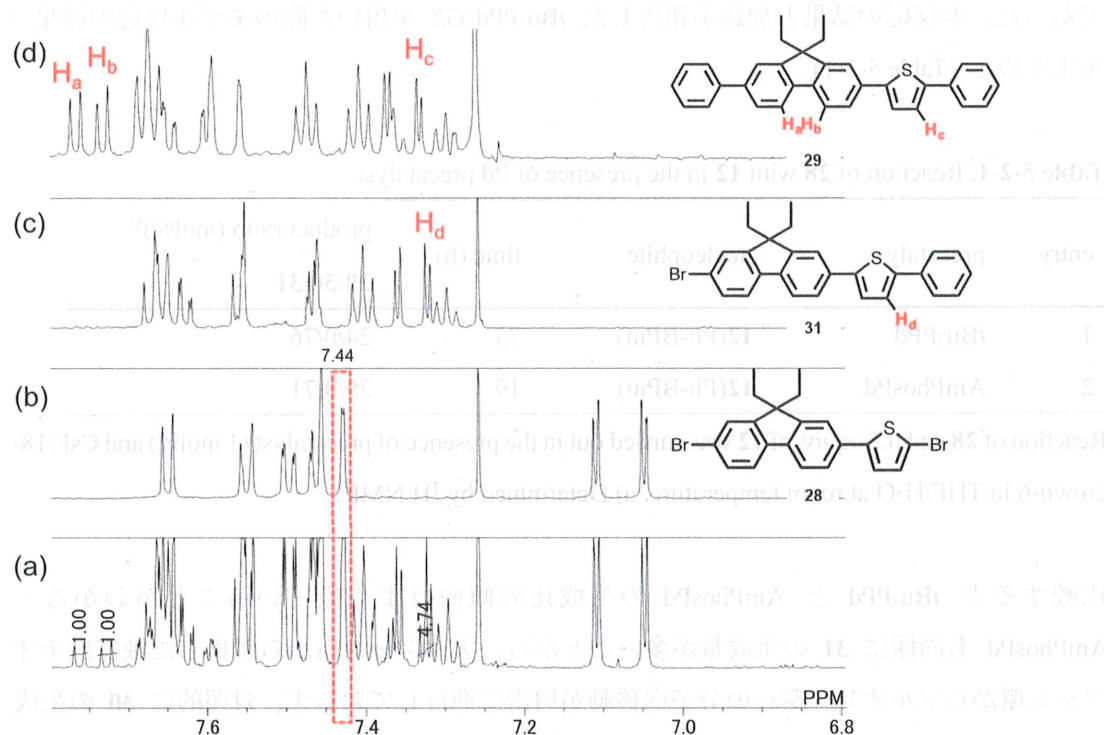


Figure 5-2-1. ^1H NMR spectra of (a) products obtained by Suzuki-Miyaura coupling reaction of **28** with 0.5 equiv. of **12** in the presence of AmPhosPd G2 and CsF/18-crown-6 at room temperature, (b) authentic sample of **28**, (c) **31**, and (d) **29**.

Figure 5-2-1 より、**29** および **31** の生成を確認したが、単離したサンプルには **30** と思われる化合物はなかった。**30** は **28** のフルオレン環にのみフェニル基が置換して得られる生成物であり、チオフェン環側にフェニル基が置換した **29** および **31** のチオフェンプロトンは大きく低磁場シフトしている。**28** のフルオレン側のみにフェニル基が置換した **30** のチオフェンプロトンは、ほとんど **28** と同位置に確認されるはずと考えられ、さらに Figure 5-2-1b の 7.44 ppm の **28** のフルオレンプロトン (1H 分) と 7.05 および 7.12 ppm のチオフェンプロトン (2H 分) の比は、Figure 5-2-1a のモデル反応生成物のその比と一致していることから、モデル反応粗生成物の 7.12-7.05 ppm のシグナルには **28** のチオフェンプロトンしか含まれていないことが示唆される。従って、粗生成物の ^1H NMR スペクトル (Figure 5-2-1a) から **30** は生成していないことがわかる。7.7 ppm 付近に **29** のフルオレンプロトンである H_a および H_b が独立しており、さらに 7.3 ppm 付近に **29** のチオフェンプロトン H_c 及び **31** のチオフェンプロトン H_d が重なったシグナルが確認できたため、 H_a および H_c 、 H_d の混合シグナルより生成比を算出した。その結果、生成比 ($29/30/31$) = 21/0/79 であり、主生成物はチオフェン側にのみ置換した **31**、次いで生成量が多いのは二置換体 **29**

であった。本反応の結果と加藤が報告した *t*Bu₃PPd G2 を用いた際のモデル反応の結果³をまとめた (Table 5-2-1)。

Table 5-2-1. Reaction of **28** with **12** in the presence of Pd precatalyst

entry	precatalyst	nucleophile	time (h)	product ratio (mol%) ^{a)}
				29/30/31
1	<i>t</i> Bu ₃ PPd	12 (Ph-BPin)	73	24/0/76
2	AmPhosPd	12 (Ph-BPin)	19	29/0/71

Reaction of **28** and 0.5 equiv. of **12** was carried out in the presence of precatalyst (1 mol%) and CsF/18-crown-6 in THF/H₂O at room temperature. a) Determined by ¹H NMR.

比較すると *t*Bu₃PPd と AmPhosPd の生成比の傾向はよく似ていることがわかる。AmPhosPd も同様に **31** の生成量が多いことから、チオフエン環から置換した触媒はチオフエン環からフルオレン環への分子内移動が円滑に進行しておらず、対照的に **30** の生成が確認できなかったことから、フルオレン側から置換反応を起こした触媒はフルオレン環からチオフエン環へ円滑に分子内移動が進行して二置換体 **29** を与えたと説明できる (Figure 5-2-2)。

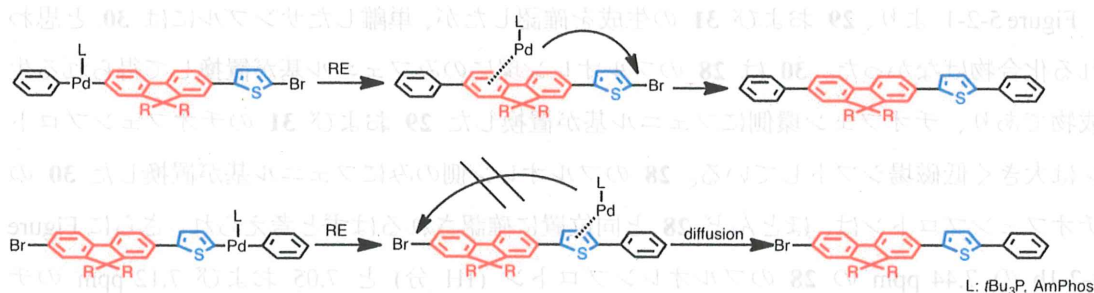
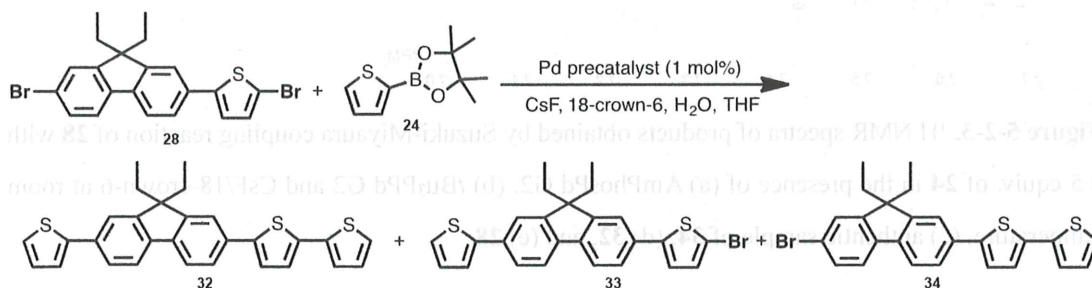


Figure 5-2-2. Expected intramolecular transfer of *t*Bu₃PPd and AmPhosPd catalyst on thiophene-fluorene rings in the model reactions.

以上より、フルオレン環からチオフエン環へ分子内移動して高分子が成長できるモノマー骨格を設計すると、その重合は触媒移動型連鎖縮合重合様式で進行することが期待できる。

5-2-2 求核剤としてチオフェンボロン酸エステルを用いたモデル反応

ピリジン-チオフェンの二芳香環モノマー **22** の CTCP の検討において、*t*Bu₃PPd 触媒はピリジン環からチオフェン環に分子内移動するが、ポリマー末端と **22** とのトランスメタル化して還元的脱離後の *t*Bu₃PPd が成長末端側のピリジン環ではなくチオフェン環に配位した場合、成長側の隣のピリジン環に移動できなくなり、やがて触媒が拡散し、重合が CTCP 様式で進行しなかった。フルオレン-チオフェンの二芳香環の CTCP の検討においても、触媒の還元的脱離後の挙動を把握する必要があるため、求核剤をフェニルボロン酸エステル **12** からチオフェンボロン酸エステル **24** に変えて同様のモデル反応を行った (Scheme 5-2-1)。触媒は *t*Bu₃PPd G2 および AmPhosPd G2 を用いた。



Scheme 5-2-2. Suzuki-Miyaura coupling reaction of **28** with 0.5 equiv. of **24** in the presence of Pd precatalysts and CsF/18-crown-6.

*t*Bu₃PPd を用いたモデル反応で得た混合物を HPLC (クロロホルム) によって単離を試みたところ、¹H NMR スペクトルから **28**、**32**、**34** であることがわかった (Figure 5-2-3c-e)。しかし、**33** の生成は確認できなかった。7.45 ppm 付近に **28** のフルオレンプロトンである H₁ 及び 7.7 ppm 付近に **32** のフルオレンプロトン H₃ が独立しており、さらに 7.65 ppm 付近に **32** および **34** のフルオレンプロトンである H₃、H₄ が重なったシグナルが確認できた。よって、H₁、H₃ および H₂H₄ の 3 つのシグナルより *t*Bu₃PPd および AmPhosPd それぞれの反応で得られる生成比 (**32/33/34**) を算出した (Table 2-3-2)。

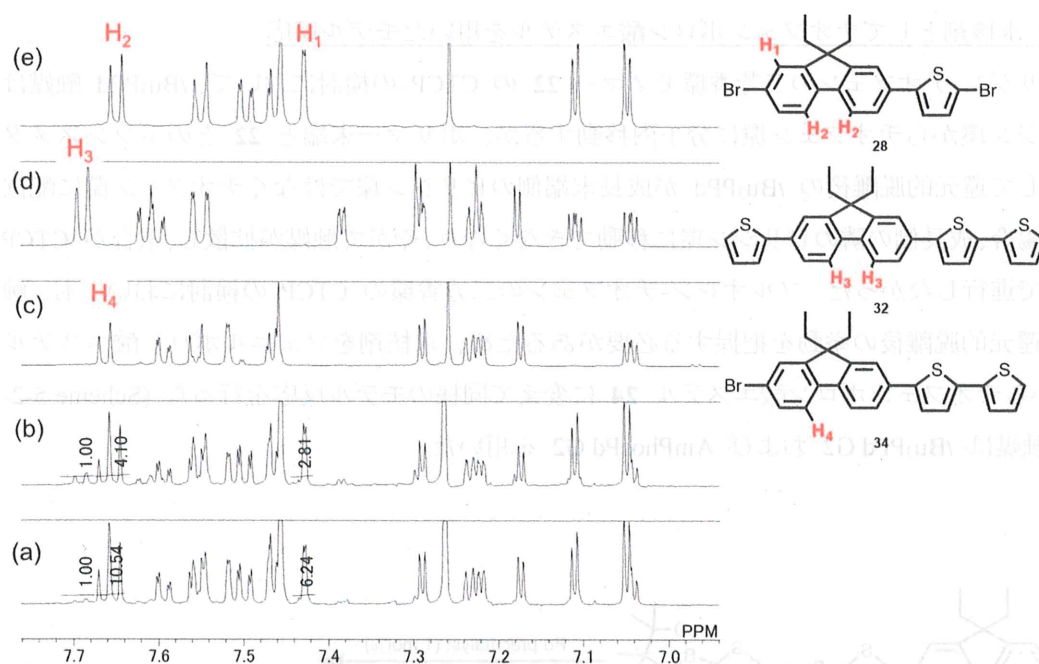


Figure 5-2-3. ^1H NMR spectra of products obtained by Suzuki-Miyaura coupling reaction of **28** with 0.5 equiv. of **24** in the presence of (a) AmPhosPd G2, (b) $t\text{Bu}_3\text{PPd}$ G2 and CsF/18-crown-6 at room temperature, (c) authentic sample of **34**, (d) **32**, and (e) **28**.

その結果、両触媒ともにモデル反応の主生成物はチオフエン側にのみ置換した **34**、次いで生成量が多いのは二置換体 **32** であった。5-2-1 で報告したフェニルボロン酸 **12** を用いたモデル反応の生成物比と類似している。このことから、フルオレン環側にチオフエンが置換した場合でも両触媒のフルオレンからチオフエンへの分子内移動は阻害されず円滑に進行することが裏付けられた。

Table 5-2-2. Reaction of **28** with **24** in the presence of Pd precatalyst

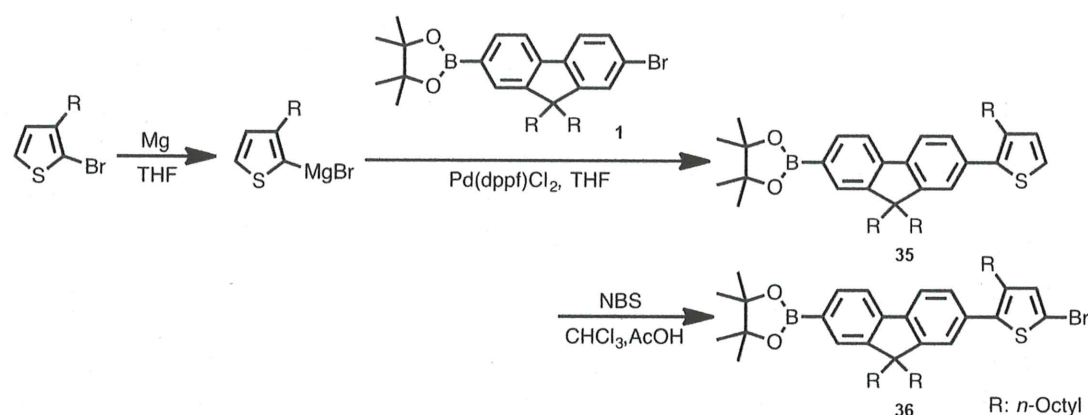
entry	precatalyst	nucleophile	time (h)	product ratio (mol%) ^{a)}
				32/33/34
1	$t\text{Bu}_3\text{PPd}$	24 (Th-BPin)	19	29/0/71
2	AmPhosPd	24 (Th-BPin)	23	19/0/81

Reaction of **28** and 0.5 equiv. of **24** was carried out in the presence of precatalyst (1 mol%) and CsF/18-crown-6 in THF/ H_2O at room temperature. a) Determined by ^1H NMR.

第三節 チオフェン-フルオレン二芳香環モノマーの重合

5-3-1 チオフェン-フルオレン二芳香環 AB 型モノマーの合成

前述したモデル反応において、フルオレン側から置換反応を起こした *t*Bu₃PPd 及び AmPhosPd 触媒は分子間移動せずに分子内移動だけを起こして二置換体を与えていることが考えられ、重合においても触媒が分子間移動を起こさず分子内移動だけで進行することを期待した。フルオレンからチオフェンに触媒が分子内移動するように、フルオレン側にボロン酸、チオフェン側にハロゲンを導入したチオフェン-フルオレン AB 型モノマー **36** を文献⁴に従って合成した (Scheme 5-3-1)。

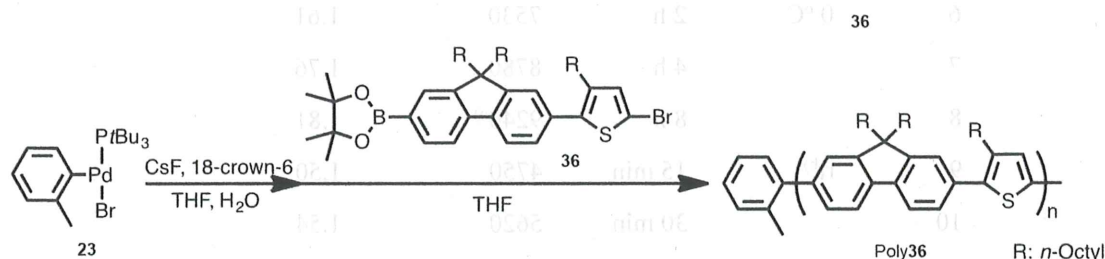


Scheme 5-3-1. Synthesis of thiophene-fluorene biaryl AB monomer **36**

はじめに **35** を合成した。2-ブロモ-3-オクチルチオフェンに対して 1.1 当量のマグネシウムが入っているナスフラスコに THF および 2-ブロモ-3-オクチルチオフェンを加え、室温で攪拌し、2-(3-オクチルチエニル)マグネシウムブロミド THF 溶液を調製した。その後、調製した 2-(3-オクチルチエニル)マグネシウムブロミドの THF 溶液を 0.75 当量の臭素とボロン酸エステルを持つジオクチルフルオレン **1** と **1** に対して 4 mol% の Pd(dppf)Cl₂ の THF 懸濁溶液へ加え、二日間 80 °C で還流した。水でクエンチし、後処理を行い、高速液体クロマトグラフィー (クロロホルム) で単離精製し、明褐色粘性液体の **35** を 3.14 g (収率 88%) 得た。その **35** をクロロホルムに溶解させ、0 °C に冷却した。そこへ **35** に対して 1.0 当量の *N*-ブロモスクシンイミドのクロロホルムと酢酸の混合溶液を 0 °C で数回に分けて加え、その後室温で一時間攪拌した。水でクエンチし、後処理を行い、高速液体クロマトグラフィー (クロロホルム) で単離精製し、明褐色粘性液体の **36** を 1.72 g (収率 70%) 得た。

5-3-2 チオフェン-フルオレン二芳香環モノマー **36** の $t\text{Bu}_3\text{PPd}$ 開始剤 **23** を用いた重合

5-3-1 において、フルオレンからチオフェンに触媒が分子内移動するような、フルオレン側にボロン酸、チオフェン側にハロゲンを導入したチオフェン-フルオレン AB 型モノマー **36** が合成できたため、 $t\text{Bu}_3\text{P}$ を配位子として持つ o -トリル Pd 開始剤 **23** を用いて鈴木-宮浦カップリング重合を検討した (Scheme 5-3-2)。



Scheme 5-3-2. Suzuki-Miyaura coupling polymerization of **36** in the presence of Pd initiator **23** and CsF/18-crown-6 in THF/H₂O.

当研究室の小坂は **23** および AmPhosPd(o -tolyl)Br **37** の開始剤を用いた鈴木-宮浦型触媒移動重合において、モノマーに Pd 開始剤を添加する前に、Pd 開始剤を塩基、18-クラウン-6-エーテルと THF/H₂O 中で攪拌することにより反応活性のある Pd(L)-OH 種が調製され、モノマーとの開始反応が揃い、結果としてより分子量分布の狭いポリチオフェンおよびポリフルオレンを得ている⁴⁾。その結果に倣い **36** の鈴木-宮浦カップリング重合においても Pd 開始剤と塩基を先に攪拌した後に、その系中にモノマーを添加することにした (“開始剤、塩基先混ぜ法”と称する)。モノマー **36** に対して 12.5 mol% の Pd 開始剤、8.0 当量の 18-クラウン-6-エーテル、4.0 当量のフッ化セシウムを乾燥 THF と蒸留水に溶解させ室温で 1 時間攪拌し、この溶液に **36** の THF 溶液を加え、室温および 0℃ で攪拌した。GPC により重合を追跡した (Scheme 5-3-1)。

Table 5-3-1. Polymerization of **36** with 12.5 mol% of (*o*-tolyl)Pd initiator **23**

entry	temp.(°C)	time	M_n (g/mol) ^{a)}	M_w/M_n ^{a)}
1	rt	15 min	5750	1.71
2		30 min	6980	1.64
3		2 h	7610	1.70
4		4 h	7690	1.75
5		8 h	8130	1.77
6	0 °C	2 h	7530	1.61
7		4 h	8780	1.76
8		8 h	9240 ^{c)}	1.81
9	rt ^{b)}	15 min	4750	1.50
10		30 min	5620	1.54
11		2 h	6190	1.68

Polymerization of **36** with (*o*-tolyl)Pd initiator **23** was carried out in the presence of CsF/18-crown-6 in THF/H₂O. a) Estimated by GPC based on polystyrene standards (eluent: CHCl₃). b) *t*Bu₃PPd initiator **23** in THF was added to **36** and CsF/18-crown-6 in THF/H₂O. c) precipitate was observed.

室温での検討において、重合開始 15 分後に高分子量体が確認でき (Table 5-2-1, entry 1)、さらに攪拌を続けるとさらに分子量の成長が見られた (entries 2-5)。GPC 溶出曲線は重合開始から 8 時間までは単峰性であったが、重合初期段階から分子量分布は 1.6 より大きくなった (Figure 5-3-1)。重合開始 15 分および 2 時間の MALDI-TOF-MS を測定して高分子の末端構造を解析した (Figure 5-3-2)。

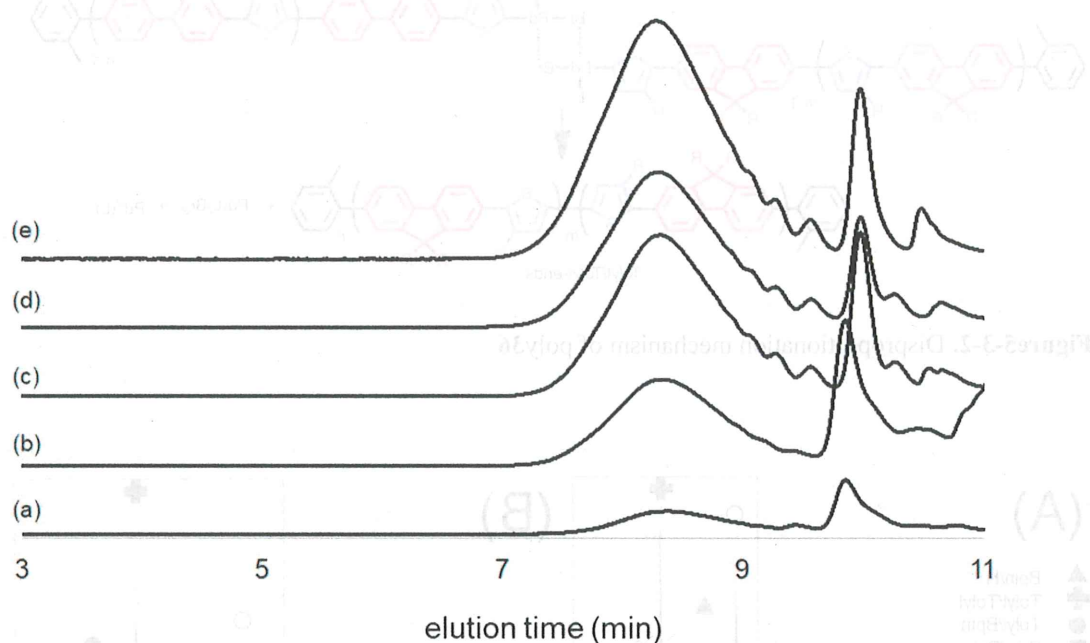


Figure 5-3-1. GPC profiles of poly36 obtained by the polymerization of 36 with 12.5 mol% of Pd initiator 23 and CsF/18-crown-6 at rt for (a) 15 min ($M_n = 5750$, $M_w/M_n = 1.71$, Table 2-3-2 entry 1), (b) 30 min ($M_n = 6980$, $M_w/M_n = 1.64$, entry 2), (c) 2 h ($M_n = 7610$, $M_w/M_n = 1.70$, entry 3), (d) 4 h ($M_n = 7690$, $M_w/M_n = 1.75$, entry 4), and (e) 8 h ($M_n = 8130$, $M_w/M_n = 1.77$, entry 5).

重合開始 15 分での poly36 の末端は TolyI/TolyI が主ピークとして検出され、次いで TolyI/H、BPin/H、TolyI/Br であった。2 時間の時点においても末端の強度比が多少変化し、TolyI/TolyI 末端がさらに大きく観察された。TolyI 基がほとんどの末端に観察されていることから、Pd 開始剤 23 からの重合自体は問題なく進行していると考えられる。特に TolyI/H および TolyI/Br 末端は、開始剤から触媒移動重合で得られる末端である。しかしながら主ピークとして帰属されている TolyI/TolyI 末端は、開始剤から重合してきた反応活性種末端を持つポリマー 2 本が不均化を起こすことで得られる末端である (Figure 5-3-2)。不均化したポリマーは成長することができる反応活性種を持たない。したがって、この重合条件での分子量および分子量分布の制御は難しいと考えられる (Figure 5-3-3)。また、BPin/BPin を Figure 5-3-3B で帰属したが、この末端は、不均化して系中に出た $t\text{Bu}_3\text{PPd}(0)$ がモノマー 36 と重合開始し、そのポリマー同士との不均化して生成した末端であると考えられる。

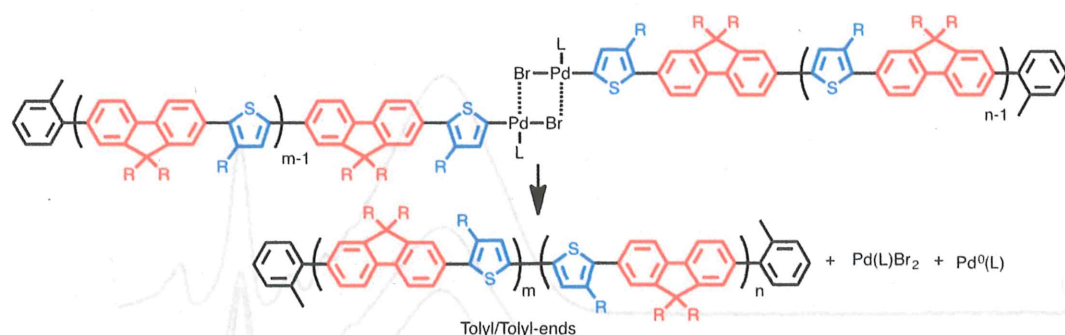


Figure5-3-2. Disproportionation mechanism of poly36.

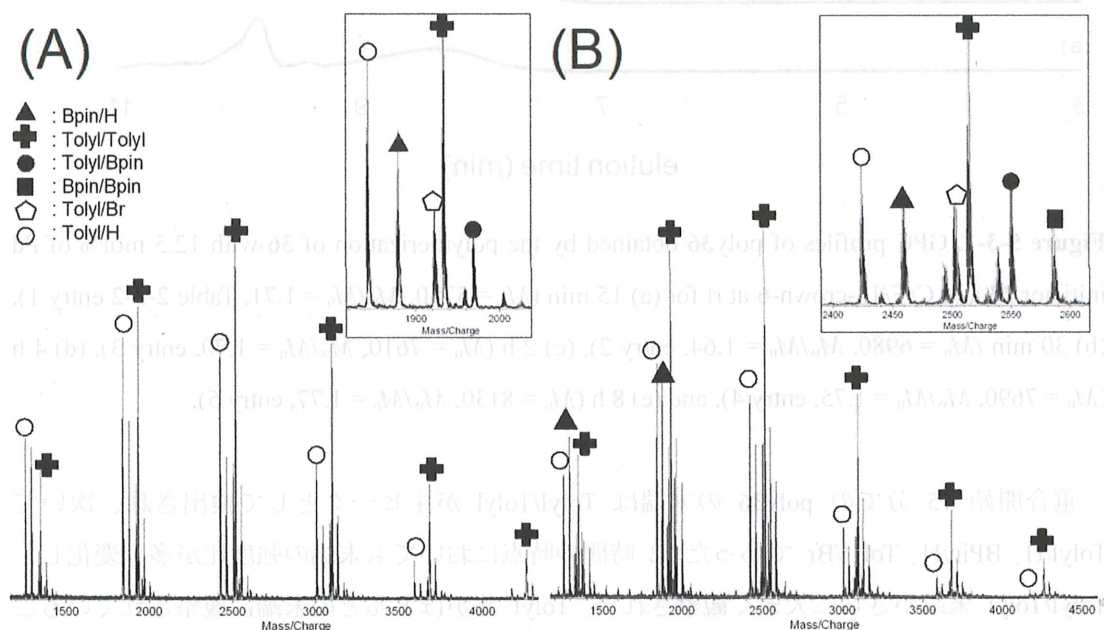


Figure 5-3-3. MALDI-TOF mass spectra of poly36 obtained by the polymerization of 36 with 23 ($[36]_0/[23]_0 = 8$) and CsF/18-crown-6 at rt for (A) 15 min ($M_n = 5750$, $M_w/M_n = 1.71$), (B) 2 h ($M_n = 7610$, $M_w/M_n = 1.70$).

次に、不均化を抑制するために重合温度を 0°C まで下げて同様に重合を検討した。GPC 溶出曲線からは高分子量体に大きな肩が観察されており (Figure 5-3-4A-C)、重合開始 6 時間後には固体が析出した。 0°C 、攪拌開始 2 時間後の MALDI-TOF-MS を測定して高分子の末端構造を解析した (Figure 5-3-5A)。その結果、最も強度が強く検出されたのは BPin/H であり、次いで Tollyl/Br、Tollyl/H であった。目的通り不均化を抑制することには成功した。しかしながら BPin/H が主ピークとして検出されており、この末端は Pd(0) が一度反応系中に拡散した後に新たなモノマーと重合開始することで見られる末端である。従って、反応

温度を下げたことで触媒の分子内移動が鈍くなる、またはモノマーの C-Br 結合への酸化的付加が起こりにくくなり、ポリマー上に停滞していた触媒が拡散する、あるいはモノマーにトラップされたと考えられる。温度を下げてでも重合は触媒移動型連鎖縮合重合様式で進行しないことが明らかになった。

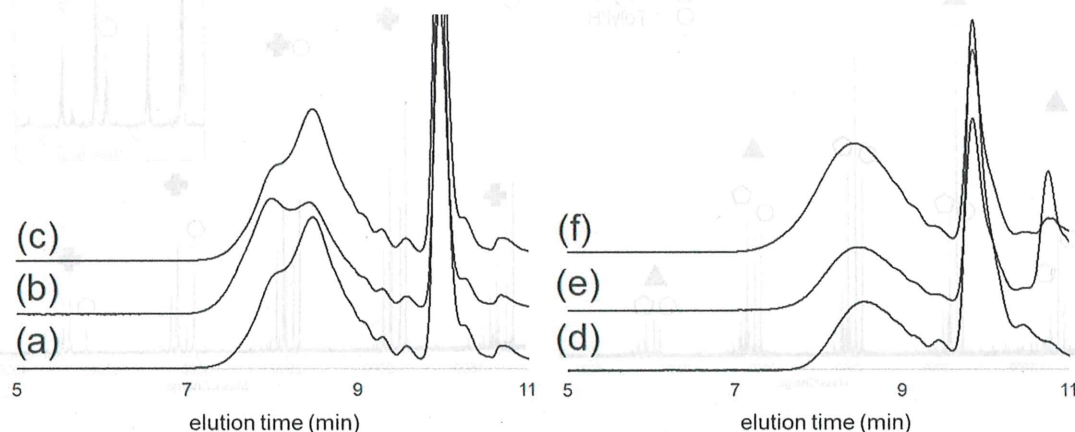


Figure 5-3-4. GPC profiles of poly36 obtained by the polymerization of 36 with 12.5 mol% of Pd initiator 23 and CsF/18-crown-6 at 0 °C for (a) 2 h ($M_n = 7530$, $M_w/M_n = 1.61$, Table 2-3-2, entry 6), (b) 4 h ($M_n = 8780$, $M_w/M_n = 1.76$, entry 7), (c) 8 h ($M_n = 9240$, $M_w/M_n = 1.81$, entry 8), and at rt for (d) 15 min ($M_n = 4750$, $M_w/M_n = 1.50$, entry 9), (e) 30 min ($M_n = 5620$, $M_w/M_n = 1.54$, entry 10), (f) 2 h ($M_n = 6190$, $M_w/M_n = 1.68$, entry 11).

さらに、従来の鈴木-宮浦触媒移動重合の実験方法⁵⁾であるモノマー、塩基/18-クラウン-6-エーテルの THF/H₂O 溶液に開始剤の THF 溶液を加えて重合を開始する方法 (“開始剤、塩基後混ぜ法”と称する)でも 36 の重合を室温で検討した。Figure 5-3-3D-F に示すように、GPC 溶出曲線は、塩基と開始剤を先に混ぜる方法で行って得た GPC 溶出曲線と大きく変化は無く、単峰性であり、重合開始 2 時間後の分子量は先混ぜした重合の方がわずかに分子量は大きく、分子量分布についても大きな変化は見られなかった (Table 5-3-1, entry 3 vs. entry 11)。反応開始 15 分時点の MALDI-TOF MS を測定して高分子の末端構造を解析した (Figure 5-3-4B)。触媒の混ぜ方を従来法で行って得たポリマーの末端も主ピークとして TolyI/TolyI および TolyI/H が検出された。末端に関しても先混ぜ法と同様の末端構造であり、重合自体は開始剤 23 から進行しているが反応活性種を持ったポリマー同士が不均化を起こしていることが考えられる。

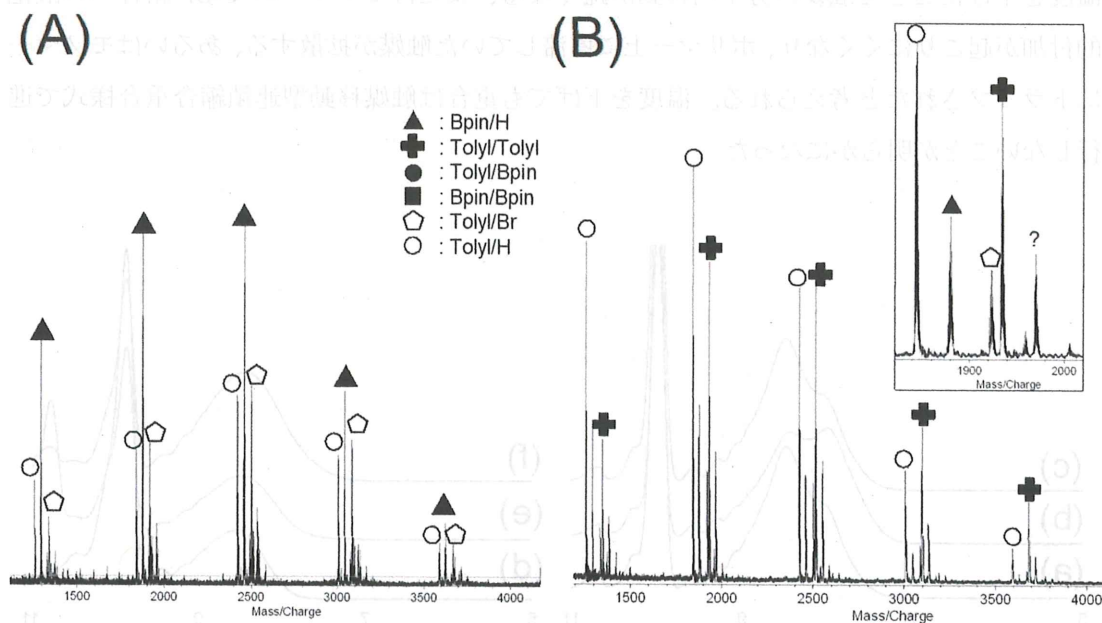
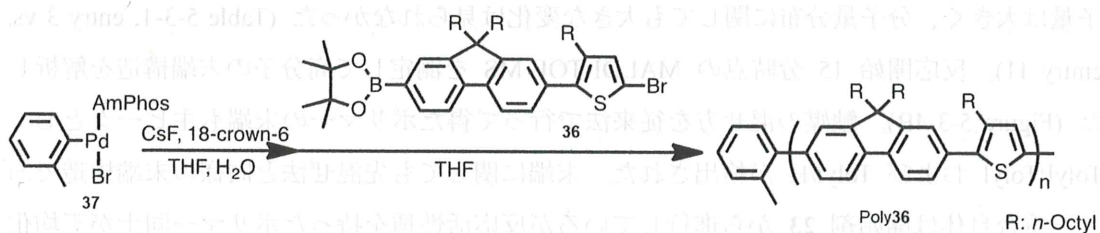


Figure 5-3-5. MALDI-TOF mass spectra of poly **36** obtained by the polymerization of **36** with **23** ($[\mathbf{18}]_0/[\mathbf{1}]_0 = 8$) and CsF/18-crown-6 at rt for (A) 2 h ($M_n = 7530$, $M_w/M_n = 1.61$, Table 2-3-2, entry 6), (B) 15 min ($M_n = 4750$, $M_w/M_n = 1.50$, entry 9).

5-3-3 チオフェン-フルオレン二芳香環モノマー **36** の AmPhosPd 開始剤 **37** を用いた重合

5-3-2 に続いて、フルオレン側にボロン酸、チオフェン側にハロゲンを導入したチオフェン-フルオレン AB 型モノマー **36** を、AmPhos を配位子として持つ *o*-トリル Pd 開始剤 **37** を用いて鈴木-宮浦カップリング重合を検討した (Scheme 5-3-3)。



Scheme 5-3-3. Suzuki-Miyaura coupling polymerization of **36** in the presence of Pd initiator **37** and CsF/18-crown-6 in THF/H₂O.

モノマー **36** に対して 12.5 mol% の Pd 開始剤 **37**、8.0 当量の 18-クラウン-6-エーテル、4.0 当量のフッ化セシウムを乾燥 THF と蒸留水に溶解させ室温で 1 時間攪拌し、この溶液に **36** の THF 溶液を加え、室温および 0 °C で攪拌した。GPC により重合を追跡した (Table 5-3-2, Figure 5-3-6)。

Table 5-3-2. Polymerization of **36** with 12.5 mol% of (*o*-tolyl)Pd initiator **37**

entry	temp.(°C)	time	M_n (g/mol) ^{a)}	M_w/M_n ^{a)}
1	rt	30 min	5830	1.34
2		2 h	7140	1.57
3		4 h	8220	1.66
4		8 h	9440	1.77
5	0 °C	2 h	3980	1.33
6		4 h	5160	1.38
7		8 h	6880	1.55
8	rt ^{b)}	15 min	3300	1.29
9		30 min	4440	1.35
10		2 h	7150	1.52

Polymerization of **36** with (*o*-tolyl)Pd initiator **37** was carried out in the presence of CsF/18-crown-6 in THF/H₂O. a) Estimated by GPC based on polystyrene standards (eluent: CHCl₃). b) *t*Bu₃PPd initiator **23** in THF was added to **36** and CsF/18-crown-6 in THF/H₂O.

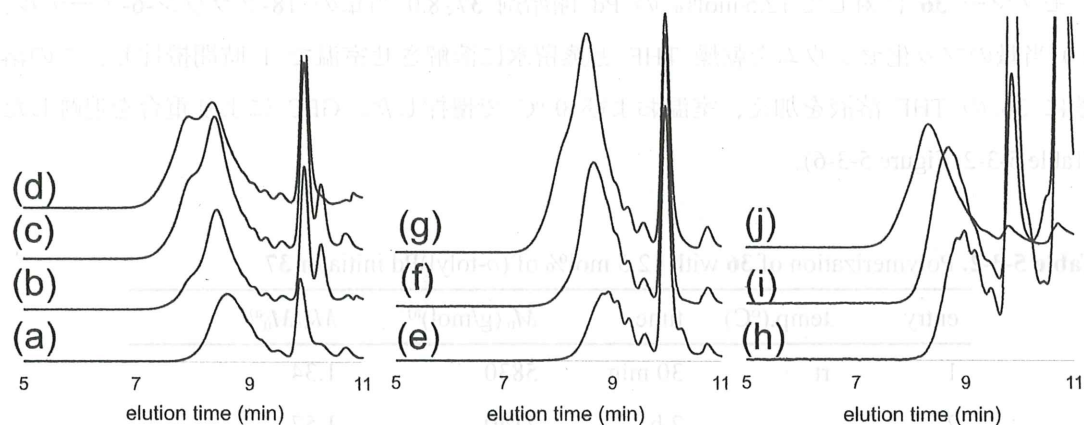


Figure 5-3-6. GPC profiles of poly **36** obtained by the polymerization of **36** with 12.5 mol% of Pd initiator **37** and CsF/18-crown-6 at rt (a) 30 min ($M_n = 5830$, $M_w/M_n = 1.34$, Table 2-3-3, entry 1), (b) 2 h ($M_n = 7140$, $M_w/M_n = 1.57$, entry 2), (c) 4 h ($M_n = 8220$, $M_w/M_n = 1.66$, entry 3), (d) 8 h ($M_n = 9440$, $M_w/M_n = 1.77$, entry 4), and at 0 °C for (e) 2 h ($M_n = 3980$, $M_w/M_n = 1.33$, entry 5), (f) 4 h ($M_n = 5160$, $M_w/M_n = 1.38$, entry 6), (g) 8 h ($M_n = 6880$, $M_w/M_n = 1.55$, entry 7) and at rt for (h) 15 min ($M_n = 3300$, $M_w/M_n = 1.29$, entry 8), (i) 30 min ($M_n = 4440$, $M_w/M_n = 1.35$, entry 9), (j) 2 h ($M_n = 7150$, $M_w/M_n = 1.52$, entry 10).

室温での検討において、重合開始 30 分後に高分子量体で、分子量分布の狭いポリマーが得られた (Table 5-3-2, entry 1; Figure 5-3-6a)。さらに攪拌を続けるとさらに分子量の成長が見られ、GPC 溶出曲線は重合開始から 2 時間で高分子量体側に肩が見られ、分子量分布は 1.5 より大きかった (Figure 5-3-6b, entries 2-4)。重合開始 15 分および 2 時間の MALDI-TOF-MS を測定して高分子の末端構造を解析した (Figure 5-3-7)。

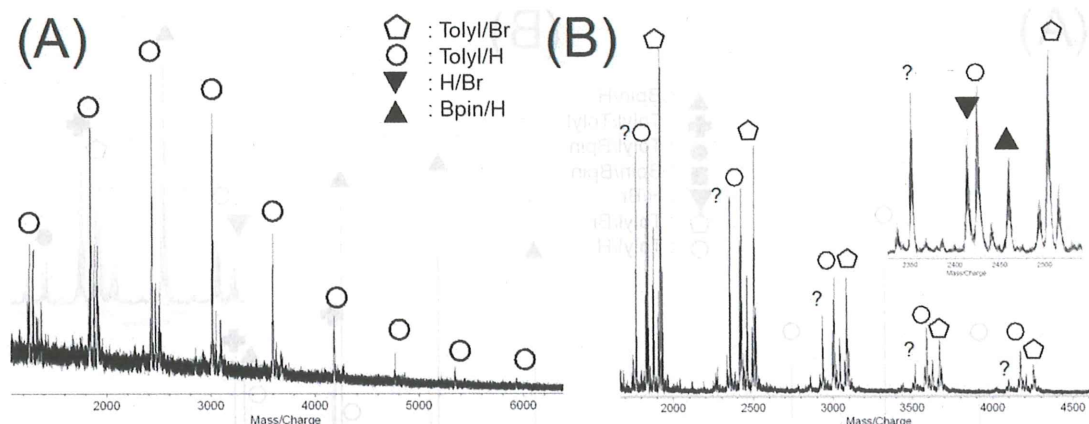


Figure 5-3-7. MALDI-TOF mass spectra of poly36 obtained by the polymerization of 36 with 37 ($[36]_0/[37]_0 = 8$) and CsF/18-crown-6 at rt for (A) 30 min ($M_n = 5830$, $M_w/M_n = 1.34$), (B) 2 h ($M_n = 7140$, $M_w/M_n = 1.57$).

重合開始 15 分においては、主ピークは TolyI/H 末端であった。この末端は開始剤から重合が進行し、そのポリマー片末端に反応活性種が存在していたことを示唆する (Figure 5-3-7A)。重合開始 2 時間では、TolyI/H および TolyI/Br が主ピークとして、次いで H/Br、BPin/H が観察された (Figure 5-3-7B)。BPin/H は Pd(0) が一度反応系中に拡散した後に新たなモノマーと重合開始することで見られる末端であり、H/Br においても BPin/Br 末端が塩酸等で加水分解して生成した末端であると考えられる。この重合条件に関しては、本重合は重合初期段階に連鎖重合で高分子が成長したことが示唆される。しかし、重合後期段階においては触媒が分子間移動し、Pd(0) の状態で新たに重合を開始させることが明らかになった。さらに *t*Bu₃PPd 開始剤 23 を用いた 36 の重合時に観察されていた不均化 (TolyI/TolyI) 末端が観察されなかった。これは配位子の嵩高さが関係しており、配位子がより嵩高いほど、鈴木-宮浦カップリングにおいてポリマーの反応活性種とモノマーのボロン酸部位とのトランスメタル化が遅くなることが知られており、トランスメタル化が遅いとモノマーと反応することに時間がかかるので、反応活性種同士の副反応 (不均化) が起こりやすくなることになる。今回、用いた触媒の配位子の嵩高さを比較した時、より嵩高いのは *t*Bu₃P と考えられるため、AmPhosPd はより不均化を起こさず反応活性種末端を維持できたと考えられる。

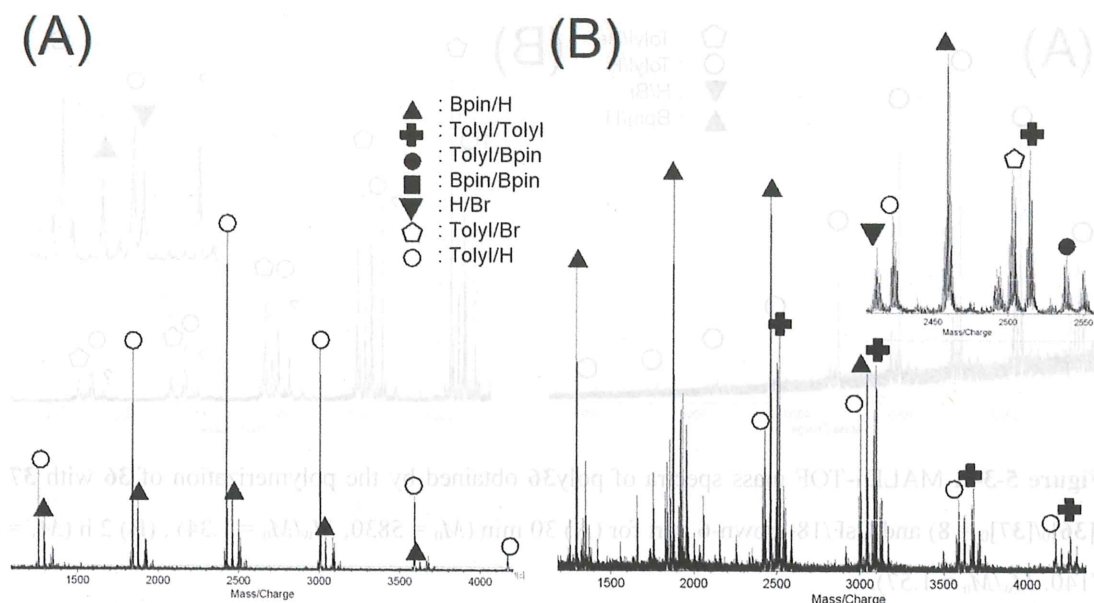


Figure 5-3-8. MALDI-TOF mass spectra of poly36 obtained by the polymerization of 36 with 37 ($[36]_0/[37]_0 = 8$) and CsF/18-crown-6 at 0 °C for (A) 2 h ($M_n = 3980$, $M_w/M_n = 1.33$), (B) 8 h ($M_n = 6880$, $M_w/M_n = 1.55$).

しかし、室温条件下で見られた重合後期段階での触媒の分子間移動を示唆する H/Br および BPin/H 末端が確認できたため、重合温度を下げて再度検討することにした。反応温度は 0 °C とした。重合開始 2 時間後に高分子量体が確認でき、分子量分布も狭いポリマーが得られた。しかしながら GPC 溶出時間 10 分に見られるモノマー 36 のピークがとても大きく、36 は多く残っていた (Table 5-3-2 entry 5, Figure 5-3-6e)。さらに攪拌を続けると緩やかな分子量の成長が見られ、GPC 溶出曲線は重合開始から 8 時間で高分子量体側に肩が見られた (Figure 5-3-6g)。重合開始 2 時間および 8 時間の MALDI-TOF-MS を測定して高分子の末端構造を解析した (Figure 5-3-8)。重合開始 2 時間においては、主ピークは Tolyl/H 末端であった。この末端は開始剤から重合が進行し、そのポリマー片末端に反応活性種が存在していたことを示唆する (Figure 5-3-8A)。重合開始 8 時間において、主ピークは BPin/H であり、次いで Tolyl/Tolyl、Tolyl/Br であり、*t*Bu₃PPd 開始剤 23 を用いた重合温度 0 °C の検討と同様に Pd(0) が一度反応系中に拡散した後に新たなモノマーと重合を開始することで見られる末端であると考えられる (Figure 5-3-8B)。以上、重合開始 2 時間までは触媒の分子内移動を伴った連鎖重合が進行したことが明らかになり、重合後期段階になると触媒の分子間移動およびポリマー同士の不均化が起こり、連鎖重合が阻害されることがわかった。

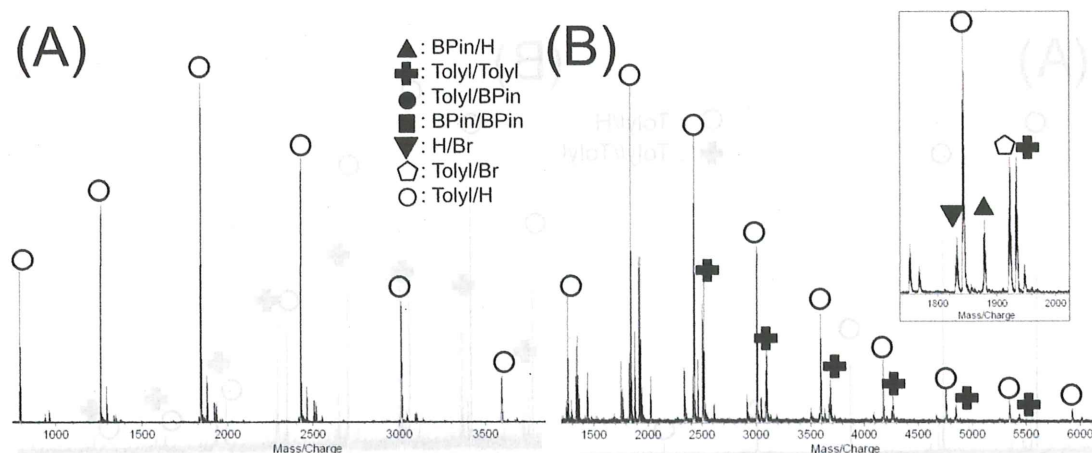


Figure 5-3-9. MALDI-TOF mass spectra of poly18 obtained by the polymerization of 18 with 19 ($[18]_0/[19]_0 = 8$) and CsF/18-crown-6 at rt for (A) 15 min ($M_n = 3300$, $M_w/M_n = 1.29$), (B) 2 h ($M_n = 7150$, $M_w/M_n = 1.52$).

さらに、従来の鈴木-宮浦触媒移動重合の実験方法であるモノマー、塩基/18-クラウン-6-エーテルの THF/H₂O 溶液に開始剤の THF 溶液を加えて重合を開始する方法でも 18 の重合を室温で検討した。Figure 5-3-6h-j に示すように、GPC 溶出曲線は、塩基と開始剤を先に混ぜる方法で行って得た GPC 溶出曲線とほぼ同様に単峰性であり、重合開始 2 時間時点での分子量はおよび分子量分布に関しても変化は見られなかった (Table 5-3-2, entries 2 and 10)。反応開始 15 分および 2 時間の MALDI-TOF-MS を測定して高分子の末端構造を解析した (Figure 5-3-9)。15 分時点でのポリマー末端は主ピークとして Tolyl/H であった。末端に関しても先混ぜ法と同様の末端構造であり、重合自体は開始剤 23 から進行しており、連鎖重合様式で分子量が増加していることがわかった (Figure 5-3-9A)。しかしながら攪拌 2 時間後には Tolyl/H の他に Tolyl/Tolyl 末端も強く検出され、反応活性種を持ったポリマー同士が不均化を起こしていることが考えられる (Figure 5-3-9B)。末端構造に関しては開始剤と塩基の先混ぜした場合は異なった。

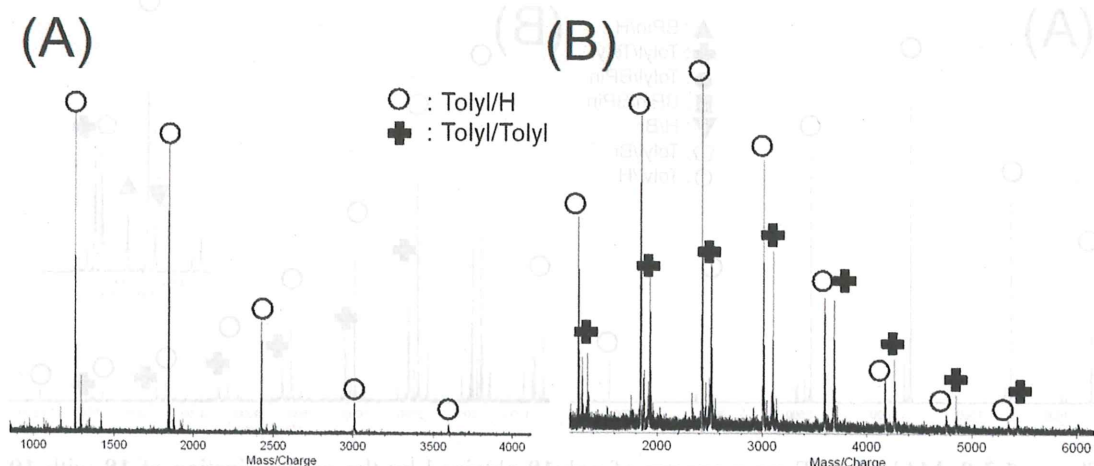
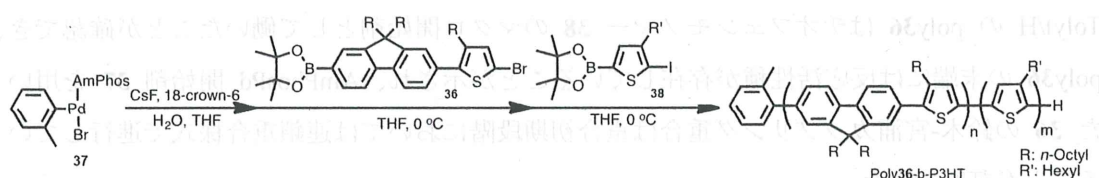


Figure 5-3-10. MALDI-TOF mass spectra of poly36 obtained by the polymerization of 36 with 37 ($[36]_0/[37]_0 = 5$) and CsF/18-crown-6 at rt for (A) 15 min ($M_n = 3900$, $M_w/M_n = 1.29$), (B) 2 h ($M_n = 7030$, $M_w/M_n = 1.50$).

AmPhosPd 開始剤 37 を用いた 36 の重合では、*t*Bu₃PPd 開始剤 23 で多発したポリマー同士の不均化をある程度抑制することができた。しかしながら、Figure 5-3-8B および Figure 5-3-9B において不均化末端である TolyI/TolyI が若干の強度であるが確認できたため、より不均化しやすいとされる開始剤濃度が高い条件下 ($[36]_0/[36]_0 = 5$) で再度重合を行い、重合開始 15 分および 8 時間の MALDI-TOF-MS を測定して高分子の末端構造を解析した (Figure 5-3-10)。重合初期段階においては、TolyI/H のみが観察され、触媒移動型連鎖縮合重合様式で重合が進行していることがわかる (Figure 5-3-9A)。しかしながら、重合開始 2 時間の段階で TolyI/H および TolyI/TolyI が確認された (Figure 5-3-10B)。したがって、AmPhosPd 触媒でも完全に不均化を防ぐことはできないことが明らかになった。チオフェン-フルオレンの二芳香環モノマーの CTCF を達成するためには、*t*Bu₃PPd と AmPhosPd 両開始剤からの開始反応および触媒の分子内移動を伴う分子量の増加までは確認できているため、このポリマー同士の不均化をいかに抑制できるかがチオフェン-フルオレン骨格のモノマーにおける連鎖重合性向上の鍵となると考えられる。

AmPhosPd を用いた **36** の重合は各重合条件下において重合初期段階では、そのポリマー末端には TolyI/H に帰属でき、本重合は連鎖重合様式で進行していることが示唆された。この末端が反応活性由来であることを証明するためにすでに鈴木-宮浦触媒移動重合が達成されているヘキシルチオフェンモノマー **38** を **36** の反応溶液中で添加し高選択的に共重合体が合成できるか検討した (Scheme 5-3-4)。Poly**36** と P3HT の両セグメントを含むポリマーが得られた場合、poly**36** は P3HT のマクロ開始剤となり、その poly**36** の末端には反応活性種が存在したことを証明できる。



Scheme 5-3-4. Copolymerization of **36** and **38** with initiator **37** in the presence of CsF/18-crown-6 in THF/H₂O

モノマー **36** に対して 20 mol% の Pd 開始剤 **37**、8.0 当量の 18-クラウン-6-エーテル、4.0 当量のフッ化セシウムを乾燥 THF と蒸留水に溶解させ室温で 1 時間攪拌し、この溶液に **36** の THF 溶液を加え、0 °C で 2.5 時間攪拌した。その後、チオフェンモノマー **38** の THF 溶液を添加し、さらに 0 °C で 3 時間攪拌した。GPC および MALDI-TOF MS を測定して重合を追跡した。

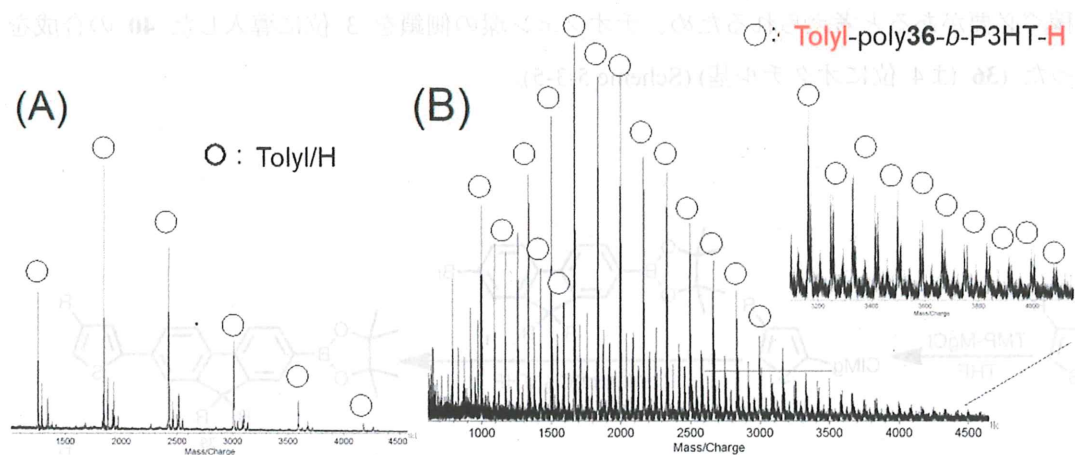
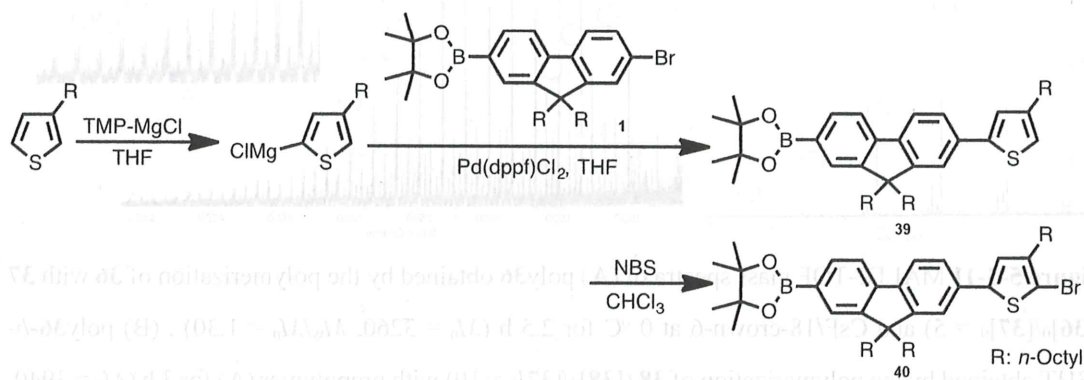


Figure 5-3-11 MALDI-TOF mass spectra of (A) poly**36** obtained by the polymerization of **36** with **37** ($[\mathbf{36}]_0/[\mathbf{37}]_0 = 5$) and CsF/18-crown-6 at 0 °C for 2.5 h ($M_n = 3260$, $M_w/M_n = 1.30$), (B) poly**36-b-P3HT** obtained by the polymerization of **38** ($[\mathbf{38}]_0/[\mathbf{37}]_0 = 10$) with prepolymer (A) for 3 h ($M_n = 3940$, $M_w/M_n = 1.26$).

前述した 0 °C での検討より攪拌開始 2 時間程度であれば TolyI/H の poly36 が得られることがわかっているため、2.5 時間攪拌を行い、チオフェンモノマー添加前の poly36 の MALDI-TOF-MS を測定した。ポリマーの末端構造を解析すると、主ピークは TolyI/H と帰属された (Figure 5-3-11A)。この反応溶液にチオフェンモノマー 38 を添加しさらに 3 時間攪拌を行うと分子量は 3260 から 3940 と若干増加したことを GPC より確認した。さらに MALDI-TOF-MS によりポリマーの末端構造を確認すると poly36 および P3HT の両セグメントを含んだ TolyI/H 末端が主ピークとして検出された (Figure 5-3-11B)。したがって TolyI/H の poly36 はチオフェンモノマー 38 のマクロ開始剤として働いたことが確認でき、poly36 の末端には反応活性種が存在していることが示され、AmPhosPd 開始剤 37 を用いた 36 の鈴木-宮浦カップリング重合は重合初期段階においては連鎖重合様式で進行していることが証明できた。

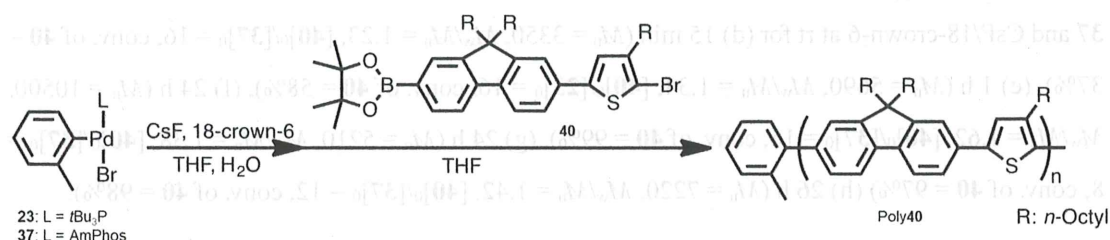
5-3-4 新規チオフェン-フルオレン二芳香環 AB 型モノマー 40 の鈴木-宮浦カップリング重合

5-3-2 および 5-3-3 において、Pd 開始剤 23 および 37 を用いた 36 の重合は開始剤からの重合が進行し、37 を用いると重合は、重合初期段階において連鎖重合様式で進行することが明らかになったが、両触媒共にポリマー同士の不均化が起こり、末端および分子量制御が困難であることもわかった。この不均化を抑制するためには反応活性種付近の嵩高さを稼ぐ必要があると考えられるため、チオフェン環の側鎖を 3 位に導入した 40 の合成を行った (36 は 4 位にオクチル基) (Scheme 5-3-5)。



Scheme 5-3-5. Synthesis of thiophene-fluorene biaryl AB monomer 40

はじめに **39** を合成した。3-オクチルチオフェンに対して 0.75 当量の 2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルマグネシウムクロリドリチウムクロリド錯体 THF/トルエン 溶液を加えた。その後、2-(4-オクチルチエニル)マグネシウムブロミドの THF/トルエン 溶液を 0.75 当量の臭素とボロン酸エステルを持つジオクチルフルオレン **1** と **1** に対して 2 mol% の Pd(dppf)Cl₂ の THF 懸濁溶液へ加え、1 日還流した。水でクエンチし、後処理を行い、高速液体クロマトグラフィー (クロロホルム) で単離精製し、明褐色粘性液体の **39** を収率 45% で得た。 **39** をクロロホルムに溶解させ、0 °C に冷却した。そこへ **39** に対して 1.0 当量の *N*-ブロモスクシンイミドのクロロホルム溶液を 0 °C で数回に分けて加え、その後室温で 1.5 時間攪拌した。水でクエンチし、後処理を行い、高速液体クロマトグラフィー (クロロホルム) で単離精製し、明褐色粘性液体の **40** を収率 73% で得た。



Scheme 5-3-6. Suzuki-Miyaura coupling polymerization of **40** in the presence of Pd initiator **23** or **37** and CsF/18-crown-6 in THF/H₂O.

*t*Bu₃PPd 開始剤 **23** を用いた **40** の鈴木-宮浦カップリング重合を行った (Scheme 5-3-6)。重合開始 15、30 分及び 24 時間後にサンプリングを行い GPC 及び MALDI-TOF MS により重合挙動を追跡した (Figure 5-3-12a-c, 5-3-13)。重合初期段階においては、 $M_w/M_n = 1.5$ 以下の分子量分布の高分子を得た (Figure 5-3-11a and b)。しかしながら、重合開始 24 時間後には GPC 曲線に高分子量体側に大きな肩がみられ、分子量分布は広くなり、分子量は理論分子量の 2 倍以上になった (Figure 5-3-12c)。

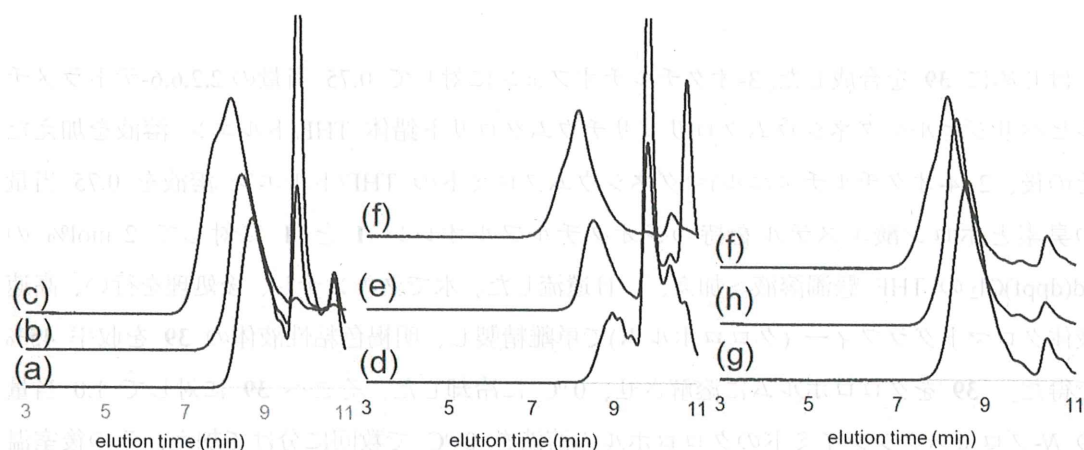


Figure 5-3-12. GPC profiles of poly**40** obtained by the polymerization of **40** with 12.5 mol% of Pd initiator **23** and CsF/18-crown-6 at rt for (a) 15 min ($M_n = 4470$, $M_w/M_n = 1.28$) (b) 30 min ($M_n = 6070$, $M_w/M_n = 1.47$), (c) 24 h ($M_n = 10400$, $M_w/M_n = 1.87$), and the polymerization of **40** with Pd initiator **37** and CsF/18-crown-6 at rt for (d) 15 min ($M_n = 3350$, $M_w/M_n = 1.23$, $[\mathbf{40}]_0/[\mathbf{37}]_0 = 16$, conv. of **40** = 37%), (e) 1 h ($M_n = 5690$, $M_w/M_n = 1.34$, $[\mathbf{40}]_0/[\mathbf{23}]_0 = 16$, conv. of **40** = 58%), (f) 24 h ($M_n = 10500$, $M_w/M_n = 1.62$, $[\mathbf{40}]_0/[\mathbf{37}]_0 = 16$, conv. of **40** = 99%), (g) 24 h ($M_n = 5210$, $M_w/M_n = 1.38$, $[\mathbf{40}]_0/[\mathbf{37}]_0 = 8$, conv. of **40** = 97%) (h) 26 h ($M_n = 7220$, $M_w/M_n = 1.42$, $[\mathbf{40}]_0/[\mathbf{37}]_0 = 12$, conv. of **40** = 98%).

15 分および 24 時間後のポリマーの末端構造を解析すると、Figure 5-3-13A より 15 分の段階では主ピークは TolyI/H 末端であり、TolyI/TolyI 末端は検出されなかった。このことから、**40** のようにポリマーの反応点付近に立体障害になる側鎖を導入することで、**23** を用いた **36** の重合時にみられていたポリマー同士の不均化が防げたことが明らかになった。さらに、24 時間後のポリマーの末端構造は TolyI/H 及び TolyI/Br であり (Figure 5-3-13B)、重合後期段階においても不均化を防ぎつつ連鎖重合様式で成長反応が進行したことが示唆される。しかしながら、得られた分子量が理論分子量よりも大きくなり、分子量分布も広くなった原因は明らかになっていない。ただし、今回 24 時間後の末端構造解析は低分子量のポリマーだけが検出されており、高分子量体側の末端構造を解析する必要がある。そのため、今後、24 時間時点のポリマーサンプルのより高分子量体側を分取し MALDI-TOF MS 測定し、さらに詳細な重合挙動を追う予定である。

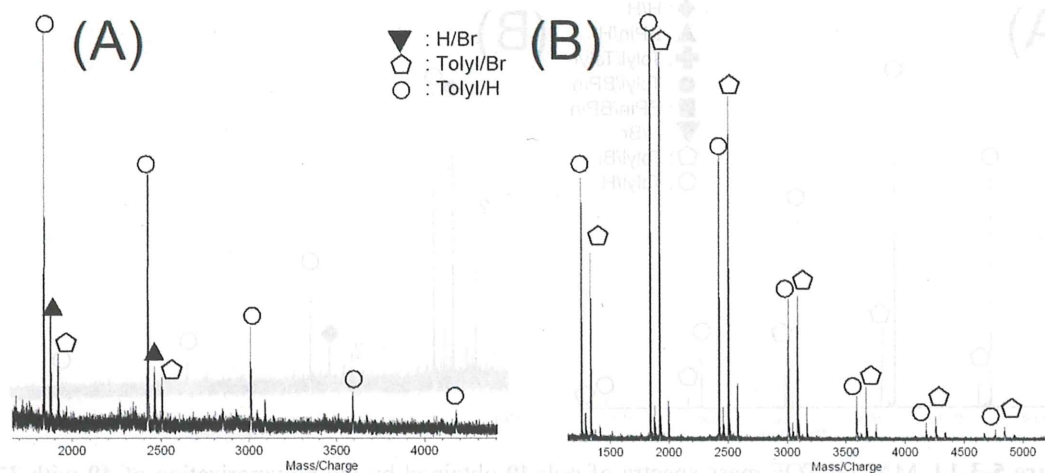


Figure 5-3-13. MALDI-TOF mass spectra of poly40 obtained by the polymerization of 40 with 23 ($[40]_0/[23]_0 = 8$) and CsF/18-crown-6 at rt for (A) 15 min ($M_n = 4470$, $M_w/M_n = 1.28$) and (B) 24 h ($M_n = 10400$, $M_w/M_n = 1.87$).

次に AmPhosPd 開始剤 37 を用いた 40 の鈴木-宮浦カップリング重合を行った (Scheme 5-3-6)。重合開始 15、30 分及び 24 時間後にサンプリングを行い、GPC 及び MALDI-TOF MS により重合挙動を追跡した (Figure 5-3-14)。重合初期段階においては、1.20 以下の分子量分布を持つ高分子を得た ($M_n = 3520$, $M_w/M_n = 1.20$ for 30 min)。さらに、重合開始 24 時間後でも 1.5 以下の比較的狭い分子量分布を維持した。15 分および 24 時間後のポリマーの末端構造を解析すると、Figure 5-3-14A より 15 分の段階では主ピークは TolyI/H 末端であった。24 時間後も TolyI/TolyI 末端は検出されることなく TolyI/H 末端を維持した (Figure 5-3-14B)。このことから、AmPhosPd 触媒を用いた場合でも重合後期段階まで不均化を防ぎつつ連鎖重合様式で成長反応が進行したことが示唆される。さらに、この重合で 24 時間後に得られた分子量は、23 を用いた 40 の重合時よりも理論分子量に近い値を示したため、37 を用いた 40 の重合の連鎖重合性を詳細に調べることにした。

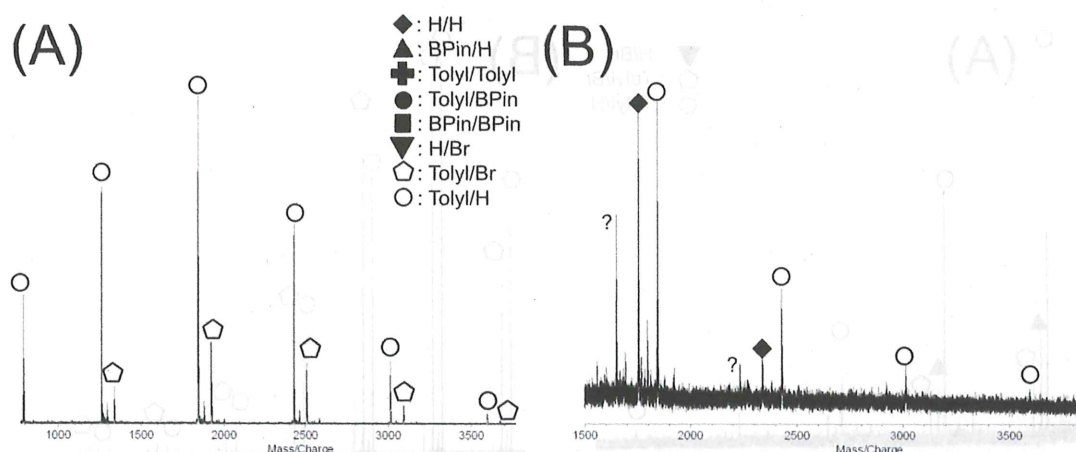


Figure 5-3-14. MALDI-TOF mass spectra of poly**40** obtained by the polymerization of **40** with **37** ($[\mathbf{40}]_0/[\mathbf{37}]_0 = 8$) and CsF/18-crown-6 at rt for (A) 15 min ($M_n = 2550$, $M_w/M_n = 1.17$), (B) 24 h ($M_n = 5550$, $M_w/M_n = 1.47$).

モノマー **40** の転化率に対する分子量の関係を求めた。モノマー **40** に対して 6.25 mol% の Pd 開始剤 **37**、8.0 当量の 18-クラウン-6-エーテル、4.0 当量のフッ化セシウムを乾燥 THF と蒸留水に溶解させ室温で 1 時間攪拌し、この溶液に **40** および内標として 1,4-ジヘキシルオキシベンゼンの THF 溶液を加え、室温で 24 時間攪拌した。重合中に数回サンプリングを行い、GPC によって分子量及び分子量分布を、 ^1H NMR スペクトルにより **40** の転化率を算出し、重合を追跡した。結果を Figure 5-3-15B に示した。モノマー **40** の転化率に対して分子量は直線的に増加し、24 時間後には転化率 99% に達した。よって本重合が連鎖重合様式で進行することが強く支持された。さらに、Pd 開始剤 **37** に対するモノマー **40** の比 ($[\mathbf{40}]_0/[\mathbf{37}]_0$) に対しても分子量は直線的に増加することが明らかになった (Figure 5-3-15C)。また、末端構造の解析も MALDI-TOF MS で解析したところ、分子量 10000 以上のポリマーについても、TolyI/H または TolyI/Brであることを確認した (Figure 5-3-15A)。以上より、AmPhosPd 開始剤 **37** を用いた **40** の重合は連鎖重合様式で進行することを明らかにした。

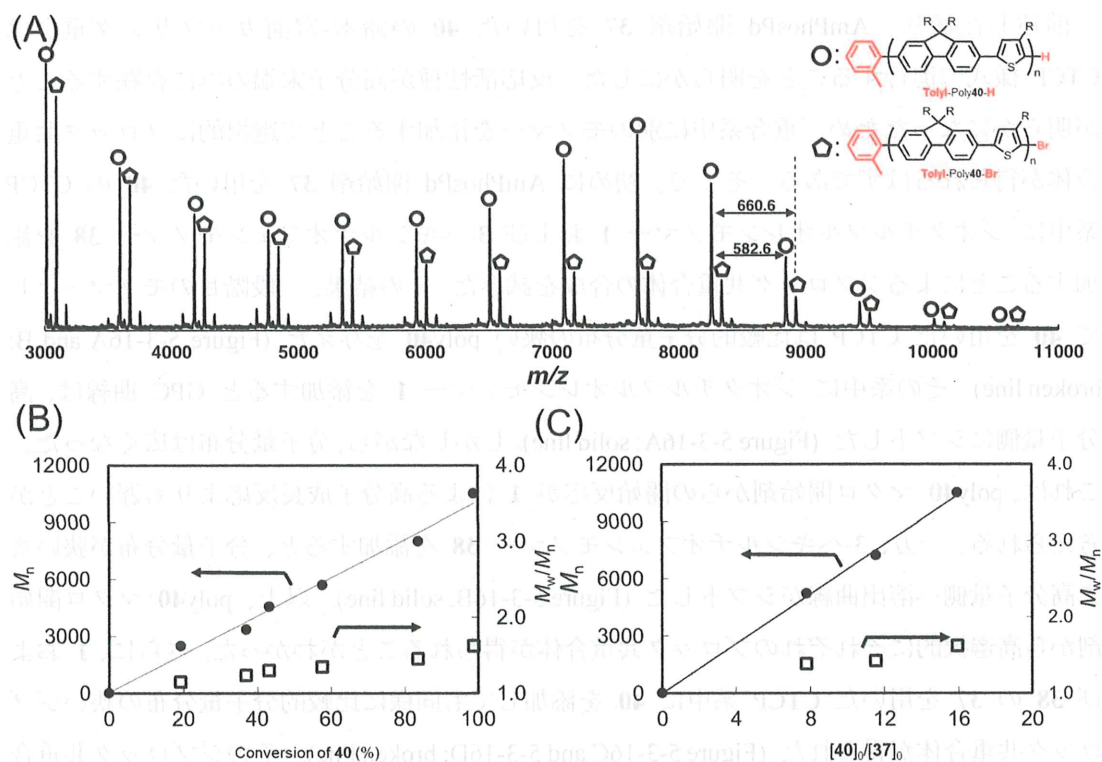
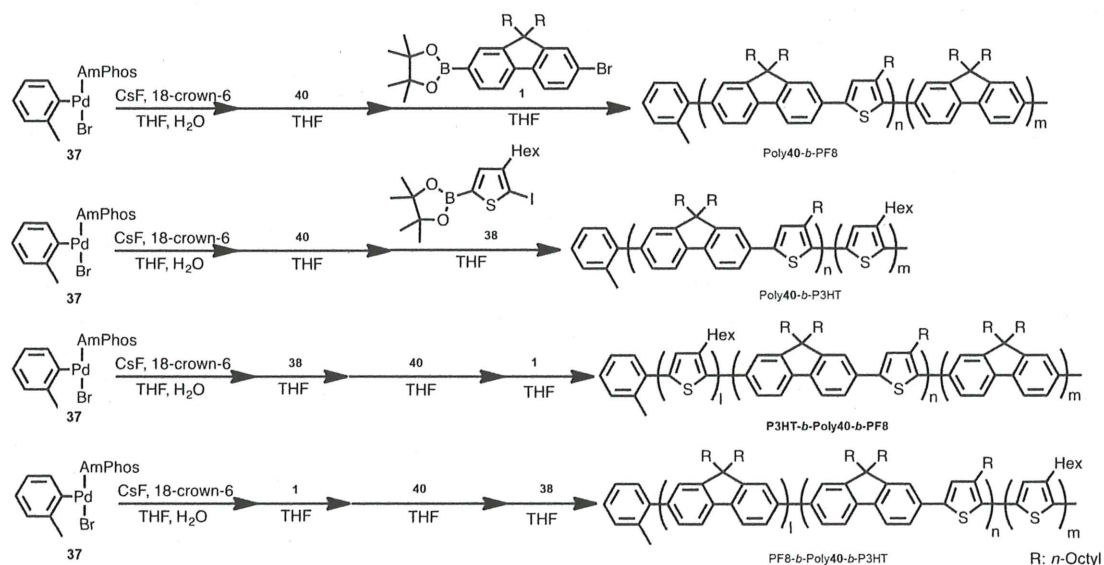


Figure 5-3-15. (A) MALDI-TOF mass spectra of Poly40 obtained by the polymerization of **40** with **37** ($[40]_0/[37]_0 = 16$) and CsF/18-crown-6 at rt for 24 h ($M_n = 10500$, $M_w/M_n = 1.62$). M_n and M_w/M_n values of poly40 as a function of (B) monomer conversion ($[40]_0/[37]_0 = 16$) and (C) feed ratio of $[40]_0/[37]_0$ (conversion of **40** to polymer was 97-99 %).



Scheme 5-3-7. Di or triblock copolymerization of **40** and **1** and **14** in the presence of Pd initiator **13** and CsF/18-crown-6 in THF/H₂O.

前述した通り、AmPhosPd 開始剤 **37** を用いた **40** の鈴木-宮浦カップリング重合は CTCP 様式で進行することを明らかにした。反応活性種が高分子末端のみに存在することが明らかになったため、重合系中に別のモノマーを添加することで選択的にブロック共重合体を得られるはずである。そこで、初めに AmPhosPd 開始剤 **37** を用いた **40** の CTCP 系中に ジオクチルフルオレンモノマー **1** および 3-ヘキシルチオフェンモノマー **38** を添加することによるジブロック共重合体の合成を試みた。その結果、一段階目のモノマーとして **40** を用いた CTCP は比較的分子量分布の狭い poly**40** を与えた (Figure 5-3-16A and B; broken line)。その系中に ジオクチルフルオレンモノマー **1** を添加すると GPC 曲線は、高分子量側にシフトした (Figure 5-3-16A; solid line)。しかしながら、分子量分布は広がった。これは、poly**40** マクロ開始剤からの開始反応が **1** による高分子成長反応よりも遅いことが考えられる。一方、3-ヘキシルチオフェンモノマー **38** を添加すると、分子量分布が狭いまま高分子量側へ溶出曲線がシフトした (Figure 5-3-16B, solid line)。以上、poly**40** マクロ開始剤から高選択的にそれぞれのブロック共重合体を得られることがわかった。さらに、**1** および **38** の **37** を用いた CTCP 系中に **40** を添加しても同様に比較的分子量分布の狭いジブロック共重合体を得られた (Figure 5-3-16C and 5-3-16D; broken line)。そのジブロック共重合体の系中に、**1** を(P3HT-*b*- poly**40** へ) および **38** (PF8-*b*-poly**40** へ) 添加することでさらに GPC 溶出曲線が高分子量側へシフトすることを確認した (Figure 5-3-16C and D, solid lines)。よって、選択的に A-(D/A)-D 型の全共役トリブロック共重合体の合成を達成した。



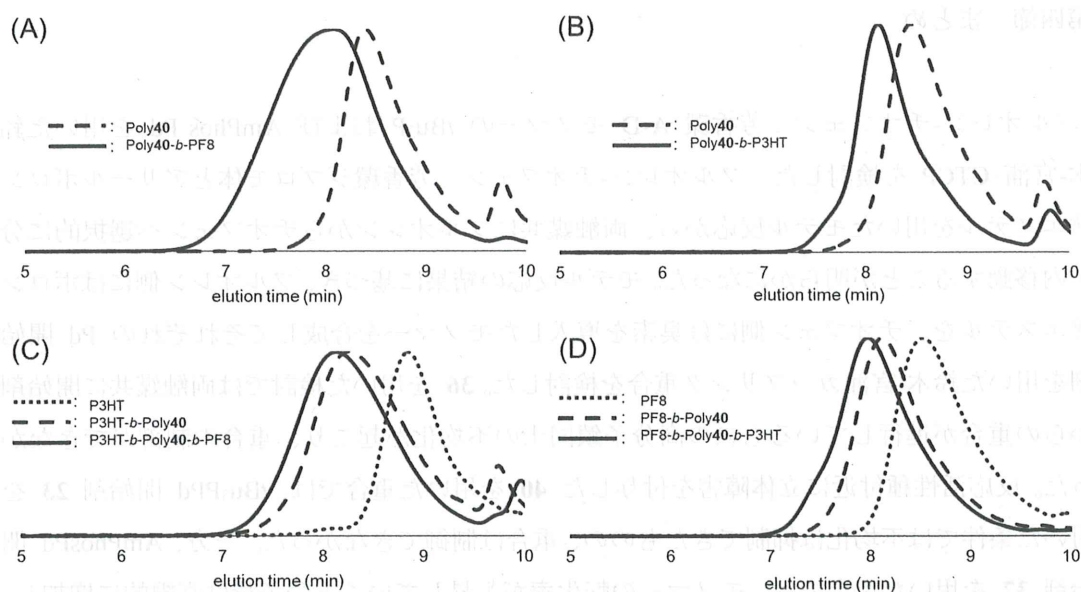


Figure 5-3-16. GPC traces of the polymer obtained by block copolymerization (A) broken line: Poly40 as a prepolymer ($[40]_0/[37]_0 = 8$, $M_n = 5740$, $M_w/M_n = 1.38$), solid line: Poly40-*b*-PF8 as a postpolymer ($[added\ 1]_0/[37]_0 = 10$, $M_n = 11600$, $M_w/M_n = 1.97$). (B) broken line: Poly40 as a prepolymer ($[40]_0/[37]_0 = 8$, $M_n = 5440$, $M_w/M_n = 1.36$), solid line: Poly40-*b*-P3HT as a postpolymer ($[added\ 38]_0/[37]_0 = 20$, $M_n = 9090$, $M_w/M_n = 1.43$). (C) dot line: P3HT as the first-polymer ($[38]_0/[37]_0 = 10$, $M_n = 3390$, $M_w/M_n = 1.38$), block line: P3HT-*b*- Poly40 as the second-polymer ($[added\ 40]_0/[37]_0 = 7$, $M_n = 7120$, $M_w/M_n = 1.61$), solid line: P3HT-*b*- Poly40-*b*-PF8 as the third-polymer ($[added\ 1]_0/[37]_0 = 9$, $M_n = 8850$, $M_w/M_n = 1.68$) in order. (D) dot line: PF8 as the first-polymer ($[1]_0/[37]_0 = 8$, $M_n = 4590$, $M_w/M_n = 1.46$), block line: PF8-*b*- Poly40 as the second-polymer ($[added\ 40]_0/[37]_0 = 7$, $M_n = 8870$, $M_w/M_n = 1.47$), solid line: PF8-*b*-Poly40-*b*-P3HT as the third-polymer ($[added\ 38]_0/[37]_0 = 10$, $M_n = 11300$, $M_w/M_n = 1.57$) in order.

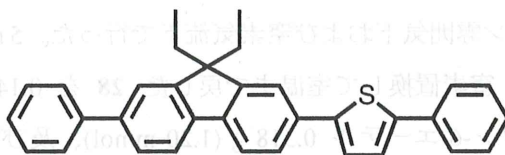
第四節 まとめ

フルオレン-チオフェン二芳香環 A-D モノマーの $t\text{Bu}_3\text{P}$ および AmPhos Pd を用いた鈴木-宮浦 CTCP を検討した。フルオレン-チオフェン二芳香環ジブロモ体とアリールボロン酸エステルを用いたモデル反応から、両触媒共にフルオレンからチオフェンへ選択的に分子内移動することが明らかになった。モデル反応の結果に基づき、フルオレン側にはボロン酸エステルを、チオフェン側には臭素を導入したモノマーを合成してそれぞれの Pd 開始剤を用いた鈴木-宮浦カップリング重合を検討した。**36** を用いた検討では両触媒共に開始剤からの重合が進行しているものの高分子鎖同士の不均化が起こり、重合の制御ができなかった。反応活性種付近に立体障害を付与した **40** を用いた重合では、 $t\text{Bu}_3\text{PPd}$ 開始剤 **23** を用いた条件では不均化は抑制できたものの、重合は制御できなかった。一方、AmPhosPd 開始剤 **37** を用いた場合では、モノマーの転化率が上昇していくと分子量は直線的に増加し、また、モノマー/開始剤比を増加しても分子量は直線的に増加することが明らかになり、連鎖重合性があることを証明した。さらにチオフェンおよびフルオレンとのジ/トリブロック共重合体も合成した。

第五節 実験項

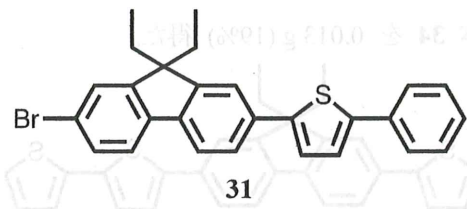
チオフェン-フルオレンジブロモ体 **28** 及び **12** を用いた鈴木-宮浦カップリング

反応は全て、純アルゴン雰囲気下および窒素気流下で行った。30 mL ナスフラスコをヒートガンで減圧下、加熱後、窒素置換して室温まで戻した。**28** 0.547 g (1.0 mmol)、**12** 0.104 g (0.50 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 1.02 g (3.88 mmol)、フッ化セシウム 0.302 g (1.99 mmol)、及び AmPhosPd G2 0.0056 g (0.0097 mmol) を入れ、純アルゴン置換し、乾燥 THF 10 mL および蒸留水 0.5 mL を加えて脱気して純アルゴン置換した。室温で 20 時間攪拌した。5 M 塩酸でクエンチ、クロロホルムで抽出、無水硫酸ナトリウムで乾燥、減圧下で溶媒を留去し、褐色粘性液体の粗生成物を、0.030 g 得た。粗生成物を高速液体クロマトグラフィー (クロロホルム) で単離精製し、黄色固体の **29** を 0.013 g (11%) 及び黄色固体 **31** を 0.006 g (3%) 得た。



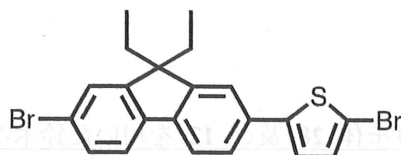
29

29: mp 192-194 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.77 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.73 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.73 (m, 5H), 7.60 (m, 2H), 7.56 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H), 7.48 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.41 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.37 (m, 2H), 7.33 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 7.29 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 2.10 (q, $J = 7.4$ Hz, 4H), 0.40 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 158.3, 156.1, 151.0, 146.2, 141.7, 140.2, 133.9, 128.9, 128.8, 127.4, 127.2, 127.1, 125.6, 124.0, 123.8, 119.9, 32.9, 8.6; IR (KBr) 1719, 1686, 1654, 1638, 1543, 1509, 1467, 1261, 806, 756, 544, 512, 501, 454, 425, 406 cm^{-1} .



31

31: mp 149-152 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.68-7.62 (m, 4H), 7.57-7.55 (m, 2H), 7.47-7.46 (m, 2H), 7.40 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 7.32 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.30 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 2.09-2.01 (m, 4H), 0.36 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 152.3, 144.0, 140.0, 133.6, 130.1, 128.9, 127.5, 126.2, 125.6, 124.8, 124.0, 120.2, 119.9, 32.7, 8.5; IR (KBr) 1597, 1448, 1402, 1252, 1061, 876, 800, 755, 687, 463 cm^{-1} .

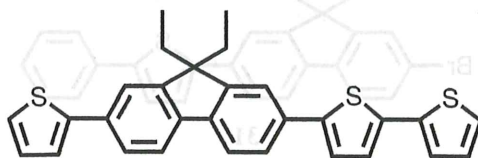


28

28: mp 110-111 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.65 (d, $J = 8.0$ Hz 1H), 7.56 (dd, $J = 6.6$ and 2.0 Hz, 1H), 7.50 (dd, $J = 7.7$ and 1.6 Hz, 1H), 7.46 (m, 2H), 7.43 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H) 7.11 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 7.05 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 2.08-1.98 (m, 4H), 0.34 (t, $J = 3.6$ Hz 6H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 152.3, 150.4, 146.3, 140.4, 139.9, 132.9, 130.9, 130.1, 126.3, 124.8, 123.1, 121.3, 121.1, 119.8, 111.2, 32.7, 8.5; IR (KBr) 1655, 1542, 1456, 1377, 1245, 1132, 1061, 1007, 962, 875, 815, 794 cm^{-1} .

チオフェン-フルオレンジブロモ体 **28** 及び **24** を用いた鈴木-宮浦カップリング (*t*Bu₃PPd G2)

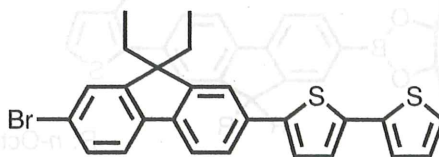
反応は全て、純アルゴン雰囲気下および窒素気流下で行った。5 mL ナシフラスコをヒートガンで減圧下、加熱後、窒素置換して室温まで戻した。**28** を 0.140 g (0.30 mmol)、**24** 0.031 g (0.15 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 0.318 g (1.20 mmol)、及びフッ化セシウム 0.092 g (0.60 mmol) 入れ、純アルゴン置換し乾燥 THF 4.0 mL および蒸留水 0.4 mL 加えて脱気して純アルゴン置換した。別途用意した 10 mL ナスフラスコをヒートガンで減圧下、加熱後、窒素置換して室温まで戻し *t*Bu₃PPd G2 0.0047 g (0.0093 mmol) を入れ、純アルゴンで置換し乾燥 THF 1.0 mL を加え脱気して純アルゴン置換し、ナシフラスコの溶液を、カヌーラを用いて加え、室温で 19 時間攪拌した。5 M 塩酸でクエンチ、クロロホルムで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下で溶媒を留去し、暗褐色粘性液体の粗生成物を、0.677 g 得た。生成物を高速液体クロマトグラフィー (クロロホルム) で単離精製し、褐色固体の **32** を 0.012 g (34%) 及び褐色固体 **34** を 0.013 g (19%) 得た。



32

32: mp 162-168 °C; ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 7.69 (d, $J = 7.7$ Hz, 2 H), 7.61 (ddd, $J = 7.7$, 1.7 and 1.7 Hz, 2 H), 7.55 (dd, $J = 8.3$ Hz, 2 H), 7.39 - 7.38 (m, 1 H), 7.30 - 7.28 (m, 2 H), 7.26 - 7.22 (m, 2 H), 7.18 (d, $J = 3.7$ Hz, 1 H), 7.11 (dd, $J = 4.9$ and 3.4 Hz, 1 H), 7.04 (dd, $J = 4.9$ and 3.4 Hz, 1 H), 2.10 (q, $J = 7.2$ Hz, 4 H), 0.39 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 152.3, 140.0, 13.4, 136.6, 130.1, 127.9, 126.2, 124.8, 124.6, 124.4, 123.7, 123.6, 121.0, 120.2, 119.8, 32.7, 8.5; IR (KBr) 1736, 1719, 1702, 1685, 1655, 1637, 1560, 1543, 1509, 1458, 1450, 1262, 1101, 878, 839, 799, 770

cm⁻¹.



34

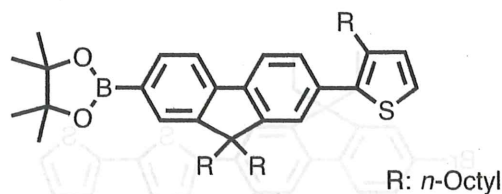
34: mp 182-185 °C; ¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ 7.66-7.52 (m, 4 H), 7.46-7.45 (m, 2 H), 7.28 (d, *J* = 4.0 Hz, 1 H), 7.25-7.21 (m, 2 H), 7.17 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 7.04 (dd, *J* = 4.9 and 3.4 Hz, 1 H), 2.10-2.00 (m, 4 H), 0.35 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 150.9, 145.0, 143.8, 140.5, 137.5, 136.4, 133.4, 128.1, 127.9, 125.0, 124.7, 124.6, 124.5, 124.3, 123.5, 122.9, 120.2, 120.1, 119.8, 32.8, 8.6; IR (KBr) 1637, 1542, 1509, 1471, 1421, 1265, 839, 800, 690 cm⁻¹.

チオフェン-フルオレンジブロモ体 **28** 及び **24** を用いた鈴木-宮浦カップリング (AmPhosPd G2)

上記の実験と同様の操作で AmPhosPd G2 0.0051 g (0.0093 mmol)、**24** 0.0312 g (0.15 mmol)、**28** 0.139 g (0.30 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 0.315 g (1.19 mmol) およびフッ化セシウム 0.095 g (0.625 mmol)、乾燥 THF 3.0 mL 及び蒸留水 0.3 mL を加え、室温で 23 時間撹拌した。後処理を行い、粗生成物として暗褐色粘性液体 0.472 g を得た。**32** と **34** の生成比を ¹H NMR スペクトルより算出した。

35 の合成

反応容器はヒートガンを用いて加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻して用い、反応はすべてアルゴン雰囲気、窒素気流下で行った。二つ口 200 mL ナスフラスコに **1** 2.98 g (5.00 mmol)、Pd(dppf)Cl₂ 0.15 g (0.20 mol) を乾燥 THF 80 mL に溶解させた。別途用意した 10 mL ナスフラスコにマグネシウム 0.30 g (11.4 mmol) を入れてヒートガンを用いて加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻し、乾燥 THF 10 mL 加え、2-ブロモ-3-オクチルチオフェン 2.77 g (9.93 mmol) を滴下し室温で撹拌した。この溶液 7.5 mL を先ほどの二つ口 200 mL ナスフラスコへ加え、2 日間還流した。その後、水でクエンチ、塩化メチレンで抽出、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。その後、減圧下で溶媒を留去し、暗褐色粘性液体を得た。高速液体クロマトグラフィー (クロロホルム) で単離精製し、明褐色粘性液体の **35** を 3.14 g (88%) 得た。

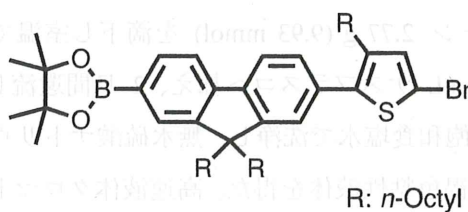


35

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.81 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H), 7.71 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.24 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 7.00 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 2.05-1.91 (m, 4H), 1.65-1.62 (m, 2H), 1.39 (s, 12H), 1.39-1.04 (m, 31H), 0.86-0.82 (m, 4H), 0.81-0.79 (m, 6H), 0.64-0.63 (m, 4H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 151.5, 148.8, 143.7, 140.1, 138.6, 138.5, 133.9, 133.8, 129.6, 128.8, 128.1, 123.8, 123.4, 120.1, 119.0, 83.7, 55.1, 40.2, 31.9, 31.8, 31.1, 30.4, 30.0, 29.6, 29.5, 29.2, 28.9, 26.5, 24.9, 23.8, 22.7, 22.6, 14.1; IR (neat) 2926, 2855, 1609, 1509, 1459, 1413, 1356, 1312, 1260, 1145, 1082, 1043, 853, 825, 694 cm^{-1} .

36 の合成

100 mL ナスフラスコに **35** 2.20 g (3.10 mmol) をクロロホルム 35 mL に溶解させ、0 °C に冷却した。そこへ *N*-ブロモスクシンイミド 0.54 g (3.02 mmol) のクロロホルム 35 mL と酢酸 15 mL の混合溶液を数回に分けて加えた。室温に戻し 1 時間撹拌した。水でクエンチ、塩化メチレンで抽出、食塩水とチオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。その後、減圧下で溶媒を留去し、明褐色粘性液体の粗生成物を得た。高速液体クロマトグラフィー (クロロホルム) で単離精製し、明褐色粘性液体の **36** を 1.72 g (70%) 得た。



36

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.82-7.80 (m, 1H), 7.75-7.69 (m, 3H), 7.34-7.32 (m, 2H), 6.94 (s, 1H), 2.60 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 1.99-1.97 (m, 4H), 1.59 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 1.39 (s, 12H), 1.29-1.03 (m, 31H), 0.90-0.84 (m, 4H), 0.81 (t, J = 7.1 Hz, 6H), 0.61-0.60 (m, 4H); ^{13}C NMR (126MHz, CDCl_3) δ 151.6, 150.1, 143.5, 140.5, 140.1, 133.8, 132.2, 128.8, 128.0, 127.8, 123.6, 120.2, 119.1, 110.0, 82.7, 55.2, 40.2, 32.7, 31.8, 31.0, 30.0, 29.5, 29.4, 29.2, 28.8, 24.9, 23.8, 22.7, 22.6, 14.1; IR (neat) 2925, 2854, 1609, 1459, 1412, 1356, 1145, 1082, 964, 825 cm^{-1} .

23 を用いた **36** の重合 (開始剤と塩基先混ぜ法、 $[\text{36}]_0/[\text{23}]_0 = 8$, rt, Table 2-3-2 entries 1-2)

反応は全て、純アルゴン雰囲気下および窒素気流下で行った。10 mL ナスフラスコをヒートガンで減圧下、加熱後、窒素置換し、室温に戻した。そこへ **23** 0.0014 g (0.003 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 0.050 g (0.19 mmol) を入れ、純アルゴン置換し、乾燥 THF 2.0 mL と 0.96 M フッ化セシウム水溶液 0.1 mL (0.096 mmol) を加え、脱気して純アルゴン置換し、1 時間室温で攪拌した。別途用意した 5 mL ナシフラスコをヒートガンで減圧下、加熱後、アルゴン置換して室温に戻し、**36** 0.019 g (0.024 mmol) を入れて純アルゴンで置換し、乾燥 THF 1.0 mL 加え、脱気して純アルゴン置換し室温で攪拌した。これを先程の 10 mL ナスフラスコにカヌーラを用いて加え室温で 2 時間攪拌した。6 M 塩酸水溶液でクエンチし、クロロホルムで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、減圧下で溶媒を留去し、粗生成物として黄色固体 0.032 g (229%) を得た。

23 を用いた **36** の重合 (開始剤と塩基先混ぜ法、 $[\text{36}]_0/[\text{23}]_0 = 8$, rt, Table 2-3-2 entries 3-5)

反応は全て、純アルゴン雰囲気下および窒素気流下で行った。10 mL ナスフラスコをヒートガンで減圧下、加熱後、窒素置換し、室温に戻した。そこへ **23** 0.0015 g (0.003 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 0.053 g (0.20 mmol)、フッ化セシウム 0.015 g (0.10 mmol) を純アルゴン置換し、乾燥 THF 2.0 mL と蒸留水 0.1 mL を加え脱気して純アルゴン置換し 1 時間室温で攪拌した。別途用意した 5 mL ナシフラスコをヒートガンで減圧下、加熱後、アルゴン置換して室温に戻し、**36** 0.017 g (0.021 mmol) を入れて純アルゴンで置換し、乾燥 THF 1.0 mL 加え、脱気して純アルゴン置換し、室温で攪拌した。これを先程の 10 mL ナスフラスコにカヌーラを用いて加え室温で 8 時間攪拌した。6 M 塩酸水溶液でクエンチし、クロ

ロホルムで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、減圧下で溶媒を留去し、粗生成物として褐色固体 52.1 mg (425%) を得た。

23 を用いた 36 の重合 (開始剤と塩基先混ぜ法、 $[36]_0/[23]_0 = 8$ 、 0°C 、Table 2-3-2 entries 6-8)

23 0.0014 g (0.003 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 0.053 g (0.19 mmol)、フッ化セシウム 0.015 g (0.10 mmol)、36 0.019 g (0.024 mmol) を乾燥 THF 3.0 mL と蒸留水 0.1 mL を用いて開始剤と塩基先混ぜ法と同様の操作を行い、 0°C で 8 時間撹拌した。後処理を行い、褐色固体 60.7 mg (433%) を得た。

23 を用いた 36 の重合 (開始剤と塩基後混ぜ法、 $[36]_0/[23]_0 = 8$ 、rt、Table 2-3-2 entries 9-11)

反応は全て、純アルゴン雰囲気下および窒素気流下で行った。10 mL ナスフラスコをヒートガンで減圧下、加熱後、窒素置換し、室温に戻した。そこへ 36 0.019 g (0.024 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 0.050 g (0.19 mmol) を入れ、純アルゴン置換し、乾燥 THF 2.0 mL と 0.96 M フッ化セシウム溶液 0.1 mL (0.096 mmol) を加え、脱気して純アルゴン置換した。別途用意した 5 mL ナスフラスコをヒートガンで減圧下、加熱後、アルゴン置換して室温に戻し、23 0.0015 g (0.003 mmol) を入れて純アルゴンで置換し、乾燥 THF 1.0 mL 加え、脱気して純アルゴン置換し室温で撹拌した。これを先程の 10 mL ナスフラスコにカヌーラを用いて加え室温で 2 時間撹拌した。6 M 塩酸水溶液でクエンチし、クロロホルムで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、減圧化で溶媒を留去し、粗生成物として黄色固体 0.033 g (235%) を得た。

37 を用いた 36 の重合 および poly36-*b*-P3HT の合成 (開始剤と塩基先混ぜ法、 $[36]_0/[37]_0 = 8$ 、 $[38]_0/[37]_0 = 17$ 、rt、Table 2-3-3 entry 1)

37 0.0016 g (0.003 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 0.054 g (0.20 mmol)、フッ化セシウム 0.015 g (0.10 mmol)、36 0.019 g (0.024 mmol) を乾燥 THF 3.0 mL と蒸留水 0.1 mL を用いて

開始剤と塩基先混ぜ法と同様の操作を行い 0 °C で 30 分撹拌した。その後 **38** 0.020 g (0.049 mmol) を乾燥 THF 3.0 mL に溶解させた溶液を反応混合物溶液に加えさらに 0 °C で 32 時間撹拌した。後処理を行い赤色固体 0.072 g (325%) を得た。この粗生成物を少量のクロロホルムに溶解させメタノールに滴下することによる沈殿精製を行い、赤色固体 0.013 g (59%) を得た。

37 を用いた **36** の重合 (開始剤と塩基先混ぜ法、 $[\mathbf{36}]_0/[\mathbf{37}]_0 = 8$ 、rt、Table 2-3-3 entries 2-4)

37 0.0015 g (0.003 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 0.053 g (0.20 mmol)、フッ化セシウム 0.018 g (0.12 mmol)、**36** 0.019 g (0.024 mmol) を乾燥 THF 3.0 mL と蒸留水 0.1 mL を用いて開始剤と塩基先混ぜ法と同様の操作を行い 室温で 8 時間撹拌した。後処理を行い褐色固体 0.072 g (325%) を得た。

37 を用いた **36** の重合 (開始剤と塩基先混ぜ法、 $[\mathbf{36}]_0/[\mathbf{37}]_0 = 8$ 、0 °C、Table 2-3-3 entries 5-7)

37 0.0013 g (0.003 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 0.043 g (0.16 mmol)、フッ化セシウム 0.014 g (0.089 mmol)、**36** 0.016 g (0.020 mmol) を乾燥 THF 3.0 mL と蒸留水 0.1 mL を用いて開始剤と塩基先混ぜ法と同様の操作を行い 0 °C で 8 時間撹拌した。後処理を行い褐色固体 0.040 g (343%) を得た。

37 を用いた **36** の重合 (開始剤と塩基後混ぜ法、 $[\mathbf{36}]_0/[\mathbf{37}]_0 = 8$ 、rt、Table 2-3-3 entries 8-10)

36 0.0016 g (0.003 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 0.050 g (0.19 mmol)、**37** 0.019 g (0.024 mmol) を乾燥 THF 3.0 mL と 0.96 M フッ化セシウム水溶液 0.1 mL (0.096 mmol) を用いて開始剤と塩基後混ぜ法と同様の操作を行い、室温で 2 時間撹拌した。後処理を行い、褐色固体 0.044 g (314%) を得た。

37 を用いた 36 の重合 (開始剤と塩基後混ぜ法、 $[36]_0/[37]_0 = 5$ 、rt)

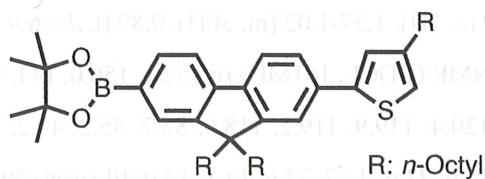
37 0.0026 g (0.005 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 0.051 g (0.19 mmol)、フッ化セシウム 0.017 g (0.11 mmol)、36 0.019 g (0.024 mmol) を乾燥 THF 3.0 mL と蒸留水 0.1 mL を用いて開始剤と塩基先混ぜ法と同様の操作を行い、室温で 2 時間攪拌した。後処理を行い、黄色固体 0.036 g (257%) を得た。

Poly36-*b*-P3HT の合成 (開始剤と塩基先混ぜ法、 $[36]_0/[37]_0 = 5$ 、 $[38]_0/[37]_0 = 10$ 、0 °C)

37 0.0025 g (0.005 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 0.051 g (0.19 mmol)、フッ化セシウム 0.016 g (0.10 mmol)、36 0.019 g (0.024 mmol) を乾燥 THF 3.0 mL と蒸留水 0.1 mL を用いて開始剤と塩基先混ぜ法と同様の操作を行い、0 °C で 2.5 時間攪拌した。その後 38 0.021 g (0.049 mmol) を乾燥 THF 0.5 mL に溶解させた溶液を反応混合物溶液に加え、さらに 0 °C で 3 時間攪拌した。後処理を行い赤色固体 0.083 g (379%) を得た。

39 の合成

反応容器はヒートガンを用いて加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻して用い、反応はすべてアルゴン雰囲気、窒素気流下で行った。二つ口 20 mL ナスフラスコにフィンデンサーを備え付け、1 0.597 g (1.0 mmol)、Pd(dppf)Cl₂ 0.015 g (0.02 mmol) を乾燥 THF 4.8 mL に溶解させた。別途用意した 10 mL ナスフラスコに 2-オクチルチオフェン 0.394 g (2.0 mmol) を入れ、そこへ乾燥 THF 1.6 mL 加え、2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルマグネシウムクロリドリチウムクロリド錯体 THF/トルエン 溶液 1.5 mL (1.5 mmol) を滴下し室温で 5 時間攪拌した。この溶液を先ほどの二つ口 20 mL ナスフラスコへ加え、1 日還流した。水でクエンチ、塩化メチレンで抽出、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下で溶媒を留去し、高速液体クロマトグラフィー (クロロホルム) で単離精製し、明褐色粘性液体の目的物を 0.318 g (45%) 得た。

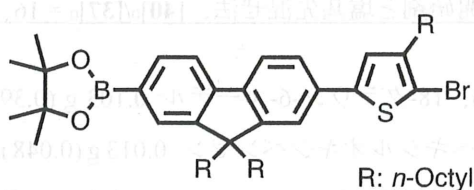


39

^1H NMR (CDCl_3 , 600MHz) δ 7.80 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.69-7.67 (m, 2H), 7.57 (dd, $J = 8.3$ and 1.4 Hz, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.22 (s, 1H), 6.88 (s, 1H), 2.63 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.04-1.95 (m, 4H), 1.70-1.65 (m, 2H), 1.39 (s, 1H), 1.37-1.02 (m, 30H), 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.80 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H), 0.62-0.58 (m, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151MHz) δ 152.1, 150.0, 144.7, 144.4, 143.7, 140.3, 133.9, 133.8, 128.8, 124.6, 124.4, 120.4, 119.9, 119.2, 118.9, 83.7, 55.2, 40.2, 31.9, 31.8, 30.7, 30.5, 30.0, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 24.9, 23.6, 22.7, 22.6, 14.1, 14.0; IR (neat) 2925, 2854, 1638, 1509, 1459, 1405, 1354, 1145, 820 cm^{-1} .

40 の合成

50 mL ナスフラスコに **39** 0.71 g (1.00 mmol) をクロロホルム 10 mL に溶解させ、0℃ に冷却した。そこへ *N*-ブロモスクシンイミド 0.17 g (0.96 mmol) のクロロホルム (10 mL) 溶液を滴下して加えた。室温に戻し、1.5 時間攪拌した。水でクエンチ、塩化メチレンで抽出、食塩水と水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。その後、減圧下で溶媒を留去し、明褐色粘性液体の粗生成物を得た。高速液体クロマトグラフィー (クロロホルム) で単離精製し、明褐色粘性液体の **40** を 0.58 g (73%) 得た。



40

^1H NMR (CDCl_3 , 600MHz) δ 7.80 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.69-7.67 (m, 2H), 7.57 (dd, $J = 8.3$ and 1.4 Hz, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.22 (s, 1H), 6.88 (s, 1H), 2.63 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.04-1.95 (m,

4H), 1.70-1.65 (m, 2H), 1.39 (s, 1H), 1.37-1.02 (m, 30H), 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.80 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H), 0.62-0.58 (m, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151MHz) δ 152.1, 150.0, 144.7, 144.4, 143.7, 140.3, 133.9, 133.8, 128.8, 124.6, 124.4, 120.4, 119.9, 119.2, 118.9, 83.7, 55.2, 40.2, 31.9, 31.8, 30.7, 30.5, 30.0, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 24.9, 23.6, 22.7, 22.6, 14.1, 14.0; IR (neat) 2926, 2854, 1609, 1491, 1459, 1418, 1355, 1311, 1258, 1145, 1113, 1082, 963, 864, 692 cm^{-1} .

23 を用いた 40 の重合 (開始剤と塩基先混ぜ法、 $[\mathbf{40}]_0/[\mathbf{23}]_0 = 8$ 、rt)

23 0.0014 g (0.003 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 0.050 g (0.19 mmol)、40 0.019 g (0.024 mmol) を乾燥 THF 3.0 mL と 0.96 M フッ化セシウム水溶液 0.1 mL (0.096 mmol) を用いて開始剤と塩基先混ぜ法と同様の操作を行い、室温で 24 時間攪拌した。クロロホルムで抽出、飽和塩化カリウム水溶液で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下で溶媒を留去し、黄色固体 0.018 g (128%) を得た。

37 を用いた 40 の重合 (開始剤と塩基先混ぜ法、 $[\mathbf{40}]_0/[\mathbf{37}]_0 = 8$ 、rt)

37 0.0016 g (0.003 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 0.051 g (0.19 mmol)、40 0.019 g (0.024 mmol) を乾燥 THF 3.0 mL と 0.96 M フッ化セシウム水溶液 0.1 mL (0.096 mmol) を用いて開始剤と塩基先混ぜ法と同様の操作を行い、室温で 24 時間攪拌した。後処理を行い、黄色固体 0.048 g (343%) を得た。

37 を用いた 40 の重合 (開始剤と塩基先混ぜ法、 $[\mathbf{40}]_0/[\mathbf{37}]_0 = 16$ 、rt、conv. vs M_n 算出用)

37 0.0016 g (0.003 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 0.103 g (0.39 mmol)、40 0.038 g (0.048 mmol)、内標として 1,4-ジヘキシルオキシベンゼン 0.013 g (0.048 mmol) を乾燥 THF 6.0 mL と 0.96 M フッ化セシウム水溶液 0.2 mL (0.19 mmol) を用いて開始剤と塩基先混ぜ法と同様の操作を行い室温で 24 時間攪拌した。クロロホルムで抽出、飽和塩化カリウム水溶液で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下で溶媒を留去し黄色固体黄色固体 0.044 g (157%) を得た。 ^1H NMR 及び GPC より 40 の転化率に対する分子量及び分子量分布を測定した ($M_n = 2470$, $M_w/M_n = 1.14$, conv. = 19% at 5 min, $M_n = 3350$, $M_w/M_n = 1.23$, conv. = 37% at

15 min, $M_n = 4550$, $M_w/M_n = 1.30$, conv. = 43% at 30 min, $M_n = 5690$, $M_w/M_n = 1.34$, conv. = 58% at 1 h, $M_n = 7980$, $M_w/M_n = 1.45$, conv. = 84% at 3 h, $M_n = 10500$, $M_w/M_n = 1.62$, conv. = 99% at 24 h)。

37 を用いた 40 の重合 (開始剤と塩基先混ぜ法、 $[40]_0/[37]_0 = 8$ 、rt、feed ratio 算出用)

37 0.0017 g (0.003 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 0.055 g (0.20 mmol)、40 0.019 g (0.024 mmol)、内標として 1,4-ジヘキシルオキシベンゼン 0.007 g (0.003 mmol) を乾燥 THF 3.0 mL と 0.96 M フッ化セシウム水溶液 0.1 mL (0.096 mmol) を用いて開始剤と塩基先混ぜ法と同様の操作を行い、室温で 24 時間撹拌した。クロロホルムで抽出、飽和塩化カリウム水溶液で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下で溶媒を留去し、黄色固体黄色固体 0.023 g (164%) を得た。¹H NMR 及び GPC より 40 の転化率に対する分子量及び分子量分布を測定した ($M_n = 5210$, $M_w/M_n = 1.38$, conv. = 97% at 24 h)

37 を用いた 40 の重合 (開始剤と塩基先混ぜ法、 $[40]_0/[37]_0 = 12$ 、rt、feed ratio 算出用)

37 0.0022 g (0.004 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 0.105 g (0.40 mmol)、40 0.037 g (0.047 mmol)、内標として 1,4-ジヘキシルオキシベンゼン 0.006 g (0.002 mmol) を乾燥 THF 6.0 mL と 0.96 M フッ化セシウム水溶液 0.2 mL (0.19 mmol) を用いて開始剤と塩基先混ぜ法と同様の操作を行い、室温で 26 時間撹拌した。クロロホルムで抽出、飽和塩化カリウム水溶液で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下で溶媒を留去し、黄色固体黄色固体 0.032 g (116%) を得た。¹H NMR 及び GPC より 40 の転化率に対する分子量及び分子量分布を測定した ($M_n = 7220$, $M_w/M_n = 1.42$, conv. = 98% at 28 h)。

ジブロックポリマーの合成

37 (0.003 mmol)、18-クラウン-6-エーテル (0.20 mmol)、フッ化セシウム (0.096 mmol)、乾燥 THF 2.0 mL と蒸留水 0.1 mL を用いて、開始剤と塩基先混ぜ法と同様の操作で撹拌した。40 (0.021 mmol) の 1 mL 乾燥 THF に溶解させた溶液を加え室温で 45 分 - 1.5 時間撹拌した。1 (0.03 mmol) または 38 (0.076 mmol) の 1 mL 乾燥 THF に溶解させた溶液を反応混合物溶液に加え、18-19 時間撹拌した。6 M 塩酸でクエンチ、クロロホルムで抽出、

飽和塩化カリウム水溶液で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下で溶媒を留去し、共重合体を得た。

トリブロックポリマーの合成

37 (0.003 mmol)、**18**-クラウン-6-エーテル (0.20 mmol)、フッ化セシウム(0.096 mmol)、乾燥 THF 2.0 mL と蒸留水 0.1 mL を用いて、開始剤と塩基先混ぜ法と同様の操作で攪拌した。**1** (0.025 mmol) または **38** (0.031 mmol) の 2 mL 乾燥 THF に溶解させた溶液を加え室温で 1 時間攪拌した。**40** (0.021 mmol) の 1 mL 乾燥 THF に溶解させた溶液を加え室温で 45 分 - 1.5 時間攪拌した。**1** (0.025 mmol) または **38** (0.031 mmol) の 1 mL 乾燥 THF に溶解させた溶液を反応混合物溶液に加え、24-45 時間攪拌した。6 M 塩酸でクエンチ、クロロホルムで抽出、飽和塩化カリウム水溶液で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下で溶媒を留去し、共重合体を得た。

第六節 引用文献

1. Dong, J.; Guo, H.; Hu, Q.-S., Controlled Pd(0)/Ad3P-Catalyzed Suzuki Cross-Coupling Polymerization of AB-Type Monomers with Ad3P-Coordinated Acetanilide-Based Palladacycle Complex as Initiator. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6* (11), 1301-1304.
2. Kosaka, K.; Uchida, T.; Mikami, K.; Ohta, Y.; Yokozawa, T., AmPhos Pd-Catalyzed Suzuki-Miyaura Catalyst-Transfer Condensation Polymerization: Narrower Dispersity by Mixing the Catalyst and Base Prior to Polymerization. *Macromolecules* **2018**, *51* (2), 364-369.
3. 将, 加., 神奈川大学大学院応用化学専攻平成 26 年度修士論文.
4. Zhang, X.; Tian, H.; Liu, Q.; Wang, L.; Geng, Y.; Wang, F., Synthesis of Fluorene-Based Oligomeric Organoboron Reagents via Kumada, Heck, and Stille Cross-Coupling Reactions. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (11), 4332-4335.

第六章 総括

共役系高分子は電氣的、光学的特性を示すことから有機発光ダイオードや太陽電池、有機薄膜トランジスタなどの有機デバイスへの応用、実用化に向けた研究が盛んに行われている。有機デバイスの性能において、用いる高分子の分子量や分子量分布、末端構造および位置規則性は大きな影響を与える。位置規則性など高分子中の隣り合う芳香環の構造まで考慮に入るなど、一次構造が精密に制御された共重合体が必要とされる。

一方、当研究室の宮越は Grignard 型ヘキシルチオフェンモノマーに触媒として Ni(dppp)Cl_2 を用いた熊田-玉尾カップリング重合が連鎖重合様式で進行し、分子量および分子量分布の制御された P3HT が得られることを見出した。その重合機構は 0 価の Ni 触媒が芳香環の π 平面に配位しながら成長末端の C-Br 結合へと分子内移動して進行する事を明らかにした (触媒移動型連鎖縮合重合 (CTCP))。さらに Pd 触媒を用いた鈴木-宮浦カップリング重合においても Pd 触媒 ($t\text{Bu}_3\text{PPd}$) を用いて CTCP を達成し、 π 共役系高分子の新たな合成法として注目されている。

CTCP に関連した研究は精力的に行われているものの、CTCP に適用可能な複数芳香環モノマーや末端官能基化に使用できる試薬は限定的である。熊田-玉尾 CTCP 中の末端官能基化は、電子密度の高い試薬 (Grignard 試薬) に限られるため、汎用性、大気安定性のある末端封止剤および官能基化手法を見出すことは、制御された π 共役系高分子アーキテクチャーに関する研究に大きな利益をもたらすと考え、本研究の第一の目的とした。また、末端封止剤として他重合開始部位や、ポリマーが適用できれば、高度に制御されたブロック共重合体を得ることができる。また、 π 共役系交互共重合体の精密合成に関しては、位置規則性など高分子中の隣り合う芳香環の構造まで考慮に入れた一次構造の制御も必要とされる。異種芳香族が繋がった二芳香環 AB モノマーの CTCP に関しての報告はあるが、異種芳香環上の分子内移動に関する詳細な検討について報告は未だない。 π 共役系交互共重合体の精密合成のために、触媒と基質、さらには触媒の分子内移動挙動の特徴を明らかにし、制御された体系的な重合条件を見いだせた場合、有機デバイスに使用する π 共役系交互共重合体における芳香環の選択幅が増え、さらなる性能向上に寄与できると考え、これを本研究の第二の目的とした。

第二章では、片末端ボロン酸エステル基を有する π 共役系高分子を高選択的に得るため、鈴木-宮浦カップリングに有効なパラジウムプレ触媒と末端封止剤としてボロン酸エステルを用いてフルオレン AB モノマーの鈴木-宮浦カップリング重合を検討した。その結果、触媒移動能の高い Pd プレ触媒を採用することで、PinB/封止剤末端のポリマーを得た。重合初期段階において、末端が PinB/Pd(L)-X で分子量が直線的に増加しており、触媒の分子内移動を伴った連鎖重合が進行していることが示唆された。

第三章では、熊田-玉尾触媒移動重合系中に直接ボロン酸および塩基溶液を添加することによる鈴木-宮浦カップリングを用いた末端官能基化について検討した。チオフェンモノマーの Pd-PEPPSI-IPr を用いた熊田-玉尾 CTCP 後、塩基として K_3PO_4 をアリールボロン酸エステルと一緒に添加すると 3 時間で P3HT のほとんどの末端がボロン酸由来の $CF_3-C_6H_4$ 基となることを見出した。その他様々なアリールボロン酸エステルによる P3HT 両末端への官能基導入に成功し、さらには、片末端ボロン酸エステルを有するポリメタクリル酸メチルとの反応によって、PMMA-*b*-P3HT-*b*-PMMA のトリブロック共重合体を高選択的に得ることができた。

第四章では、 π 共役系交互共重合体の精密合成を目的とした、ピリジン-チオフェン二芳香環の触媒移動に関する研究を行なった。モデル反応から触媒はピリジンからチオフェンに選択的に移動することを明らかにし、二芳香族 AB モノマーの設計指針を得た。それに基づいた AB モノマーの鈴木-宮浦カップリング重合は予想に反し逐次重合であった。重合触媒は還元的脱離後にチオフェン環上に配位することでピリジン環へ分子内移動できず系中へ拡散してしまうことをモデル反応によって明らかにした。

第五章では、触媒移動可能なフルオレン-チオフェン二芳香環モノマーの鈴木-宮浦カップリング重合に関して検討した。モデル反応に結果に基づき、AB モノマーを合成して、Pd 開始剤を用いた鈴木-宮浦カップリング重合を実施したところ、高分子鎖同士の不均化が起こり、重合の制御が困難であった。しかしながら、反応活性種付近に側鎖を入れて立体障害を付与することで連鎖重合性が発現した。さらにチオフェンおよびフルオレンとのジ/トリブロック共重合体も合成した。

最後に今後の展望を示す。本研究において、触媒の分子内移動を活用した新たな末端精密制御手法を見出すことができた。さらに今回末端封止剤として活用したボロン酸エステル種は水、酸素に対して安定であることから、様々な基質を封止剤として適用することが可能となる。 π 共役系高分子末端の官能基ライブラリ拡充だけでなく、One-pot で分子量および分子量分布、両末端変換をすべて制御できる簡便性や片末端ボロン酸を有する高分子との反応で得られるトリブロック共重合体合成例は、ドナー/アクセプター成分量を容易に制御や自己組織化制御の幅を広げることができ、デバイス化した際の物理特性の向上に寄与できるものと確信する。 π 共役系交互共重合体の CTCP は、選択される芳香環数種類を 1 ユニットとした AB モノマーを設計する必要がある、本研究の中で示したモデル反応は、芳香族 AB モノマーの連鎖重合挙動に重要な、遷移金属触媒の分子内移動方向および還元的脱離時の挙動を正確に把握することができる強力なメソッドであることを示した。本メソッドを活用することで、電荷移動能の高効率化などを目的とした新規芳香族交互共重合体の精密合成をより効率的に進めることができるはずである。

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始、親切丁寧にご指導して頂いた神奈川大学 工学部 横澤 勉 教授、太田 佳宏 教務技術職員に心から、深く感謝致します。

本研究を進めるにあたって多大なご助言ならびにご協力頂きました当研究室 卒業生 野嶋 雅貴氏、加藤 将氏、小坂 研太郎氏、張 耿氏、已上 幸一郎氏に深く感謝いたします。また、実験および論文作成を通じて生活をともにした同期の森光 亜実女史、鳴海 慎太郎氏、杉田 一氏、研究を支えてくださった同研究室の学部生の皆様に心から感謝致します。

最後に、共同研究者として、本研究の一部に直接協力していただいた上川原タケル氏、内田 達也氏、補伽 健太氏、菅原 光太郎氏、栗山 莉帆女史、日塔 怜音氏に心から感謝致します。

令和5年12月2日

箭田 透

