

要旨

炭素-炭素二重結合と芳香環との共役モノマーにおける 触媒移動型連鎖縮合重合及び触媒配位子に関する研究

神奈川大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 博士後期課程
学籍番号 201270198 野嶋 雅貴

ニッケルまたはパラジウム触媒を用いた種々の求核剤と有機ハロゲン化物などの求電子剤とのクロスカップリング反応は、医薬品中間体や液晶、有機電子材料などの合成に欠くことのできない合成手法である。現在最も盛んに研究される有機材料の一種である π 共役系高分子の合成においてもクロスカップリング反応を用いた金属触媒重縮合は非常に強力な合成ツールであるものの、この反応は重縮合であるため、リビング重合のように精密に分子量や分子量分布、末端構造を制御することは困難である。一方当研究室では Ni 触媒による熊田-玉尾反応を用いた AB 型チオフェンモノマーの金属触媒重縮合がリビング重合と同等な連鎖重合で進行し、末端構造の明確なポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT) が分子量を制御して合成できる事を見出し、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 $P'Bu_3$ 配位子を一つだけ有する Pd 触媒($PdP'Bu_3$)を用いて CTCP を達成し、現在までに CTCP を用いた π 共役系高分子アーキテクチャーの合成が多く報告され、CTCP が π 共役系高分子の新たな合成法として注目されている。しかしながら、CTCP の適用範囲は芳香環モノマーもしくは芳香環と炭素-炭素三重結合が共役したモノマーに限られおり、芳香環と炭素-炭素二重結合($C=C$)が共役したモノマーの CTCP は達成されていない。そこで、本研究では芳香環と $C=C$ との共役モノマーにおける CTCP の開発を第一の目的にした。また、 $C=C$ に限らず、CTCP を達成するために必要なモノマー骨格または触媒構造、反応条件の明確な基準はなく、どのような条件において触媒が分子内移動するか、または分子間移動が起こるかは明らかになっていない。そこで触媒と基質、さらには反応条件に基づく触媒の分子内移動挙動の特徴を調査し、CTCP の新たな可能性の創出を本研究における第二の目的とした。

第二章では主鎖が芳香環と $C=C$ の繰り返しからなるポリ(*p*-フェニレンビニレン)(PPV)の合成に CTCP が適用可能かを明らかにするため、熊田-玉尾カップリング反応または鈴木-宮浦クロスカップリング反応を用いてフェニレンビニレン型モノマーの重合を CTCP 条件下で検討した。熊田-玉尾カップリング反応においては高分子量体を得る事ができなかった一方、鈴木-宮浦カップリング反応においては高分子量の PPV が生成する条件を見出したが、どの重合条件においても成長反応以外に副反応が起き、さらに触媒は分子間移動している事が明らかになった。しかし分子間移動は副反応に由来するのか、それとも $C=C$ 上を触媒が本質的に分子内移動できないのかは明らかにできなかった。

第三章では、CTCP の新たなアプローチとして、Pd 開始剤を用いてフェニレンビニレン型モノマーの溝呂木-Heck カップリング重合を行い、溝呂木-Heck カップリング反応が CTCP に適用可能か検討した。室温においても溝呂木-Heck カップリング重合が進行する条件を見出したものの、重合は触媒の分子間移動を伴って進行し、分子間移動の原因は反応途中に生成する 2 価 Pd 錯体の高分子主鎖 π 共役平面への配位能力が低いためであることが示唆された。しかし、本重合条件では分子量分布は広

いものの PPV の末端構造の制御が可能であり、得られた PPV から マクロ開始剤を調製し、チオフェンモノマーまたはフルオレンモノマーの CTCP によって PPV を含むジブロック π 共役高分子の合成を達成した。

第四章では、鈴木-宮浦カップリング反応を用いたスチルベン誘導体の重合およびモデル反応を行い、 PdP^tBu_3 触媒が $\text{C}=\text{C}$ 上を分子内移動する条件を検討した。その結果 $\text{C}=\text{C}$ 上において PdP^tBu_3 はチオフェン環などの他の芳香環上よりも分子内移動しにくく、Pd に対して $\text{C}=\text{C}$ が 2 つ配位した中間体を経た配位子交換によって PdP^tBu_3 が分子間移動する事が示唆された。しかし、 $\text{C}=\text{C}$ に連結したベンゼン環の *o* 位に側鎖が存在すると立体的要因によって PdP^tBu_3 の分子間移動を抑制できる事を見出した。この知見から開始剤の構造を最適化した結果、開始剤からのスチルベンモノマー CTCP を達成したが、開始反応と比較してポリマーの成長反応が十分に早いため、分子量分布の広いポリマーが得られた。

第五章では、二座リン配位子または *N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) 配位子を有する Ni または Pd 触媒を用いた熊田-玉尾反応において、触媒の分子内移動における触媒構造、基質、反応条件の影響を重合、モデル反応、理論計算の 3 点から検証した。まず $\text{C}=\text{C}$ 上を分子内移動可能な触媒の探索を行った結果、NHC 配位子を有する Pd 錯体が比較的高い分子内移動能を有する事を見出したが、重合においては副反応のため CTCP が進行しなかった。次に、NHC 配位子を有する Ni 触媒と種々のジハロアレーンを用いたモデル反応からこの触媒の分子内移動においてはハロゲンが塩素の方が優れている事を明らかにした。最後に、チオフェン環上の触媒の分子内移動における触媒構造、チオフェン環側鎖の構造、反応条件の影響を調査し、触媒によってチオフェン環上の π 平面上における分子内移動の挙動が変化する事を明らかにした。さらにこの特性を利用して P3HT と他の共役系高分子とのトリブロック共重合体の合成を達成した。

第六章では、鈴木-宮浦カップリング反応を用いた $\text{A}_2 + \text{B}_2$ 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 共役系高分子の末端構造の制御を行った。この重合では PdP^tBu_3 が主鎖の π 平面上を分子内移動するため、常にジブロモモノマーの両方の臭素が反応して重合が進行し、その結果、非等モル下においても高分子量体が生成する事を見出した。さらに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。また、同条件の AB 型モノマーの重合と比較して重合が遅い事から、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。

Summary

Catalyst-Transfer Condensation Polymerization of Aromatic Monomers Containing C-C Double Bond and Study of Catalyst Ligands.

201270198 Masataka NOJIMA

Transition metal-catalyzed cross-coupling reaction is essential tool for precision synthesis of medicinal drugs, organic electronics materials, and so on. π -Conjugated polymers which have recently received considerable attention with the development of the information technology industry was also synthesized by polycondensation by using cross-coupling reaction, but they did not have well-defined structures, owing to the involvement of the step-growth polymerization mechanism. We have reported that polycondensation of a AB type monomer by using Kumada-Tamao or Suzuki-Miyaura coupling reaction proceeds in a chain-growth polymerization manner produced by intramolecular transfer of catalyst (catalyst-transfer condensation polymerization (CTCP)) to yield well-defined π -conjugated polymers. However, CTCP has been limited to the polymerization of aromatic or phenyleneethynylene monomers. In this thesis, we study the CTCP of aromatic monomers containing C-C double bond ($C=C$) and the requirement of intramolecular transfer of catalysts.

In chapter 2, we examined the polymerization of phenylenevinylene type monomers under the same conditions as CTCP. However, many side reactions occurred during the polymerization, and intermolecular transfer of catalyst was observed. In chapter 3, we investigated Mizoroki-Heck coupling polymerization to see whether the polymerization would proceed in CTCP manner. Unfortunately, the polymerization was proceeded in step-growth polymerization, implying that the low coordination ability of $H-Pd-X(L)$, formed after carbopalladation and β -hydride elimination, would be responsible for intermolecular transfer of the catalyst. In chapter 4, requirement of Pd-catalyst-transfer on $C=C$ was investigated by means of polymerization and model reaction of stilbenes derivatives. The substituent group at the *o*-position of benzene ring conjugated to $C=C$ is a key for the selective intramolecular transfer of the catalyst, and the substituent may suppress the formation of $C=C-Pd-C=C$ complex leading to the intermolecular transfer of the Pd catalyst. In chapter 5, we investigated the effect of reaction condition on intramolecular transfer properties of catalyst in Kumada-Tamao coupling reaction. It turned out that intramolecular transfer properties of the catalysts are dependent on the transition metals, ligands, the structure of substrate in CTCP, as well as in model reactions and DFT calculation. In chapter 6, we developed non-stoichiometric Suzuki-Miyaura polycondensation of A_2 and B_2 aromatic monomers by virtue of intramolecular and intermolecular transfer of catalyst, resulting in π -conjugated polymers with boronic acid (ester) moieties at both ends irrespective of the feed ratio of the A_2 and B_2 monomers.