

## 論文目録

- 1) M. Nojima, Y. Ohta, T. Yokozawa, "Investigation of Catalyst-Transfer Condensation Polymerization for Synthesis of Poly(*p*-phenylenevinylene)", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2014**, 52, 5643-2653.
- 2) M. Nojima, R. Saito, Y. Ohta, T. Yokozawa, "Investigation of Mizoroki-Heck Coupling Polymerization as a Catalyst-Transfer Condensation Polymerization for Synthesis of Poly(*p*-phenylenevinylene)", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2015**, 53, 541-551.
- 3) M. Nojima, Y. Ohta, T. Yokozawa, "Requirement of Pd-catalyst-transfer on C-C Double Bond", *in preparation*.
- 4) T. Yokozawa, R. Suzuki, M. Nojima, Y. Ohta, A. Yokoyama, "Precision Synthesis of Poly(3-hexylthiophene) from Catalyst-Transfer Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization", *Macromol. Rapid Commun.*, **2011**, 32, 801-806.
- 5) T. Yokozawa, Y. Nanashima, H. Kohno, R. Suzuki, M. Nojima, Y. Ohta, "Catalyst-Transfer Condensation Polymerization for Precision Synthesis of  $\pi$ -Conjugated Polymers", *Pure appl. Chem.*, **2013**, 85, 573-587.
- 6) K. Mikami, M. Nojima, Y. Masumoto, Y. Mizukoshi, M. Uchiyama and T. Yokozawa, "Theoretical study of catalyst-transfer condensation polymerization: prediction of intrinsic ring-walking behavior of catalysts via a  $\pi$ -arene complex", *in preparation*.
- 7) 野嶋雅貴, 横澤 勉, " $\pi$ -共役系高分子アーキテクチャー", *工業材料*, **2011**, 59, 47-50.
- 8) 野嶋雅貴, 太田佳宏, 横澤 勉, "触媒移動型連鎖縮合重合の新展開", *ケミカルエンジニアリング*, **2012**, 57, 649-655.
- 9) 野嶋雅貴, 太田佳宏, 横澤 勉, "触媒移動型連鎖縮合重合による  $\pi$  共役系高分子の精密合成", *高分子*, **2013**, 62, 236-238.

平成 26 年度 博士論文

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

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

平成 27 年 1 月 16 日

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

横澤 勉 研究室

201270198 <sup>のじま</sup>野嶋 <sup>まさたか</sup>雅貴



## 目次

第一章 緒言	1
参考文献	11
第二章 触媒移動型連鎖縮合重合条件下における フェニレンビニレンモノマーの重合	12
第 1 節 はじめに	13
第 2 節 ヨードビニルプロモベンゼンモノマーの重合	15
第 3 節 プロモビニルヨードベンゼンモノマーの重合	19
第 4 節 ヨウ素置換フェニルビニルボロン酸ピナコールエステルモノマーの重合	26
第 5 節 臭素置換フェニルビニルボロン酸ピナコールエステルモノマーの重合	42
第 6 節 臭素置換ビニルフェニルボロン酸モノマーの重合	46
第 7 節 まとめ	54
第 8 節 実験項	55
第 9 節 参考文献	71
第三章 溝呂木-Heck 反応を用いた触媒移動型連鎖縮合重合の検討 及びマクロ開始剤法によるジブロック $\pi$ 共役系高分子の合成	72
第 1 節 はじめに	73
第 2 節 ヨードフェニルビニルモノマーの重合	75
第 3 節 開始種を添加した重合検討	90
第 4 節 プロモフェニルビニルモノマーモノマーの重合	98
第 5 節 重合挙動および重合機構の考察	102
第 6 節 ヨウ素末端 PPV の合成及びマクロ開始剤法による ジブロック $\pi$ 共役高分子の合成	106
第 7 節 まとめ	118

第 8 節 実験項	119
第 9 節 参考文献	125

#### 第四章 炭素-炭素二重結合上における PdPtBu<sub>3</sub> 触媒の

分子内移動の必要条件	126
第 1 節 はじめに	127
第 2 節 ボロン酸プロモスチルベンモノマーの重合	128
第 3 節 鈴木-宮浦カップリング反応を用いたジプロモスチルベン誘導体の モデル反応	134
第 4 節 触媒の分子内および分子間移動における添加剤の効果	145
第 5 節 より長い共役長における触媒の分子内移動	151
第 6 節 重合開始剤の検討	161
第 7 節 まとめ	169
第 8 節 実験項	170
第 9 節 参考文献	200

#### 第五章 熊田-玉尾反応における種々の触媒の分子内移動挙動

及び重合特性	201
第 1 節 はじめに	202
第 2 節 Ni-CTCP 条件下におけるプロモヨードスチルベンモノマーの重合	203
第 3 節 熊田-玉尾カップリング反応を用いたジプロモスチルベン誘導体の モデル反応	206
第 4 節 Ni(NHC)Cl <sub>2</sub> 触媒の分子内移動における基質の骨格及び ハロゲンの効果	211
第 5 節 クロロチオフエンモノマーにおける触媒の分子内移動挙動	218
第 6 節 プロモチオフエンモノマーにおける触媒の分子内移動および random walking 挙動	223

第 7 節 ring walking を用いた B-A-B 型トリブロック共重合体の合成	229
第 8 節 まとめ	241
第 9 節 実験項	242
第 10 節 参考文献	257
第六章 触媒の分子内および分子間移動を利用した	
新規重縮合法による $\pi$ 共役系高分子の精密合成	259
第 1 節 はじめに	260
第 2 節 非等モル下におけるスチルベンモノマーの重合と添加剤による 分子量および末端構造の制御	261
第 3 節 種々のモル比におけるフェニレンモノマーの重合と末端構造	269
第 4 節 非等モル下重合による末端が制御された交互共重合体の合成	274
第 5 節 まとめ	279
第 6 節 実験項	280
第 7 節 参考文献	285
第七章 総括	286

# 第一章

## 諸言

## 第一節 はじめに

炭素-炭素結合生成反応は、ファインケミカルズ合成の基幹となるプロセスであり、有機合成反応においてきわめて重要な位置を占める。中でも、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、望みの位置で選択的に炭素-炭素結合を形成する反応として非常に重要であり、医薬品中間体や液晶、有機電子材料などの高効率、高純度合成に欠くことのできない合成手法となっている。

このクロスカップリング反応の機構は、炭素-ハロゲン結合が 0 価金属錯体に酸化的付加し (①)、トランスメタリゼーション (②)、還元的脱離 (③) した後、再び酸化的付加を行うという ① から ③ の過程を繰り返す触媒サイクルである事が知られている (Figure 1-1)<sup>1)</sup>。

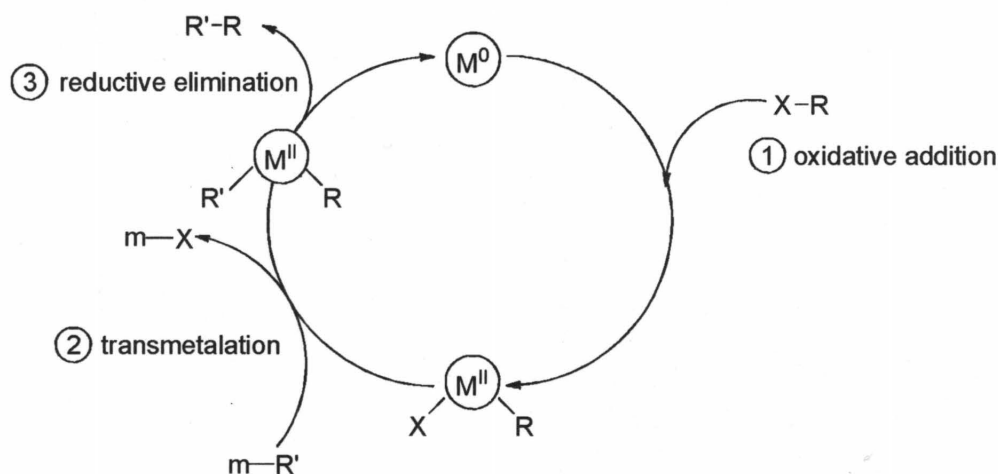
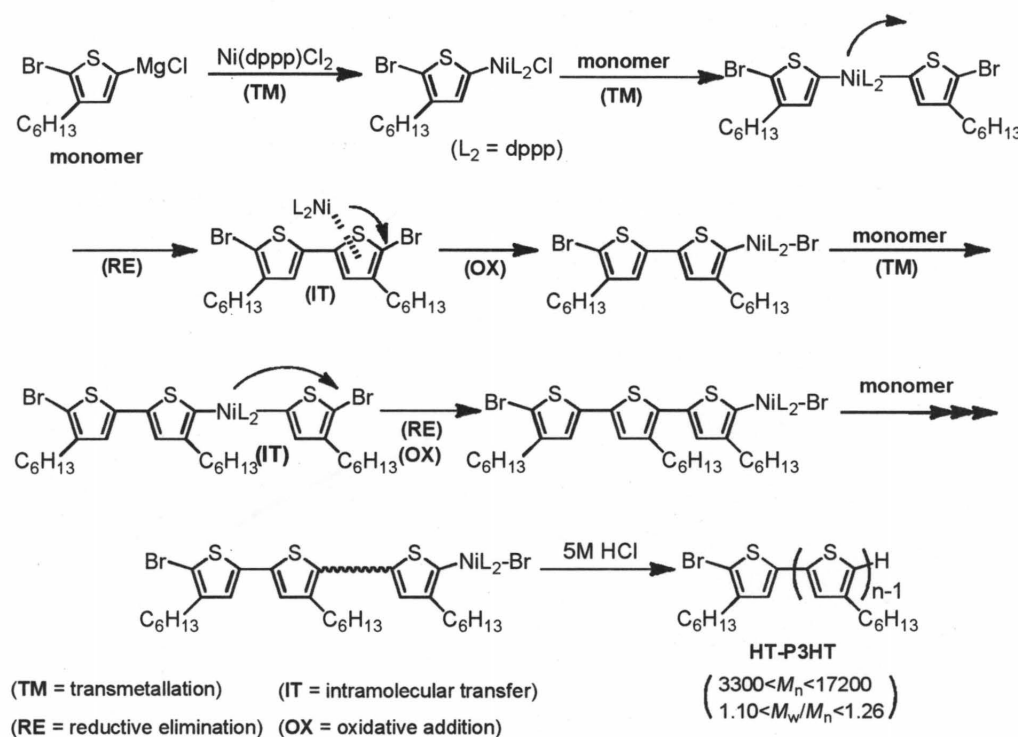


Figure 1-1 General cross-coupling catalytic cycle

クロスカップリング反応によって合成される代表的な有機材料として  $\pi$  共役系高分子 (導電性高分子) が挙げられる。 $\pi$  共役系高分子は酸化もしくは還元といった p 型あるいは n 型ドーピングを施すことによって半導体から金属に匹敵する導電性を示し、さらに共役構造を変化させることによって容易に光電特性を変えられるという金属にはない特性を持つ。そのため  $\pi$  共役系高分子は現在最も盛んに研究される有機材料の一種であり、電界効果型有機トランジスタ (OFET)<sup>2)</sup> や有機発光ダイオード (OLED)<sup>3)</sup>、ポリマー太陽電池 (PSC)<sup>4)</sup> のような有機デバイスへの実用化に向けた研究が行われている。

近年、ナノエレクトロニクスやナノフォトニクス分野には立体規則性および単分散度が高い材料を用いる事が必要不可欠とされているため、 $\pi$  共役系高分子の合成において重合の精密な制御が求められている<sup>5,6)</sup>。一方、クロスカップリング反応による  $\pi$  共役系高分子の合成は逐次重合で進行する重縮合であるため、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<sup>7)</sup>。

しかし、当研究室ではモノマーとして 2-ブロモ-5-クロロマグネシオ-3-ヘキシルチオフェン、Ni 触媒として Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> を用いると重合は連鎖重合で進行し、末端構造の明確なポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) を分子量分布狭く、かつ Ni 触媒の仕込み比により分子量を制御して合成することに成功している。また重合機構は下記に示すように触媒が成長末端へと分子内移動しながら連鎖重合するまったく新しい機構であることを明らかにした(触媒移動型連鎖縮合重合 (CTCP))<sup>8)</sup> (Scheme 1-1)。



Scheme 1-1

重合機構を簡単に説明すると、まずモノマー 2 分子と Ni(II) 触媒のトランスメタル化後、還元的脱離により生成した Ni(0) 触媒は芳香環の  $\pi$  平面に配位しながら隣接する芳香環の 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、再びモノマーと反応し、還元的脱離、Ni 錯体の分子内移動、酸化的付加を順次繰り返していくことで重合が進行する。この重合法は有機金属重縮合法に大別されるが、一般の有機金属重縮合法と大きく異なる点が二つある。一つは、一般的な金属重縮合はモノマー 1 分子中にそれぞれ同一の縮合部位をもつ A-A 型および B-B 型モノマー二成分 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>) 型の重縮合であるのに対し、CTCPはモノマー中に両成分の縮合部位を持つ AB 型モノマーの一分重縮合である。もう一つは、触媒として用いる 0 価金属錯体の挙動が、一般的な有機合成化学や金属重縮合におけるクロスカップリング反応とは異なり、分子内移動している点である。すなわち、先に述べたクロスカップリング機構の素過程 ① から ③ に加え、④ 触

媒の分子内移動過程が CTCP の重要な素過程である (Figure 1-2)。

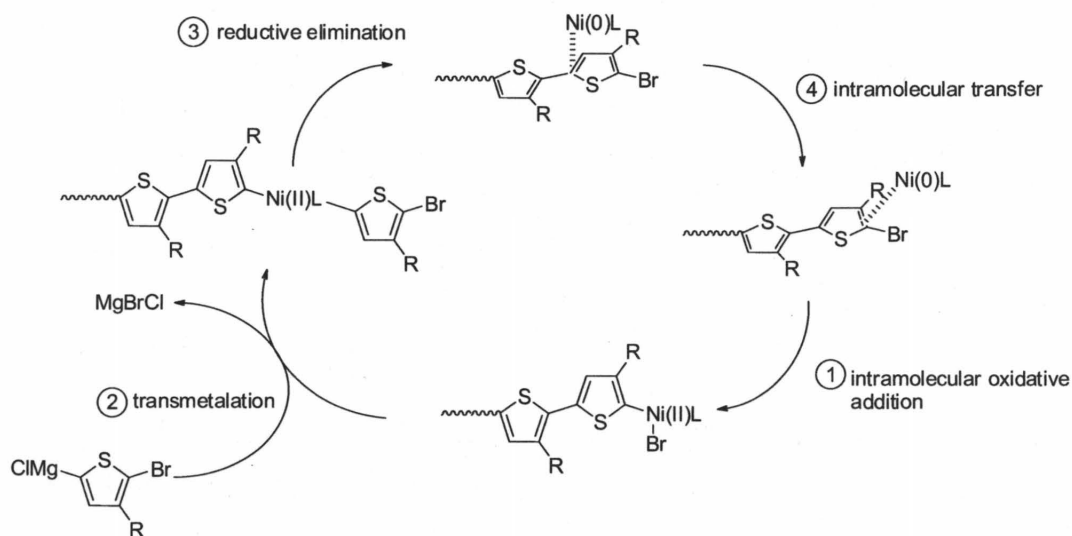


Figure 1-2 Cross-coupling catalytic cycle including intramolecular transfer of catalyst.

次に CTCP によって合成された P3HT の特徴について述べておく。P3HT 溶液をある条件でキャストするとナノフィブリル組織体が構築されて移動度が向上することが報告されているが<sup>9)</sup>、McCullough と Kowalewski らによって分子量制御された P3HTではそのフィブリルの太さがポリマーの分子量に比例して増加し、OFET 中での電荷移動度がフィブリルの太さに対して指数関数的に増加することが明らかにされた<sup>5)</sup> (Figure 1-3)。

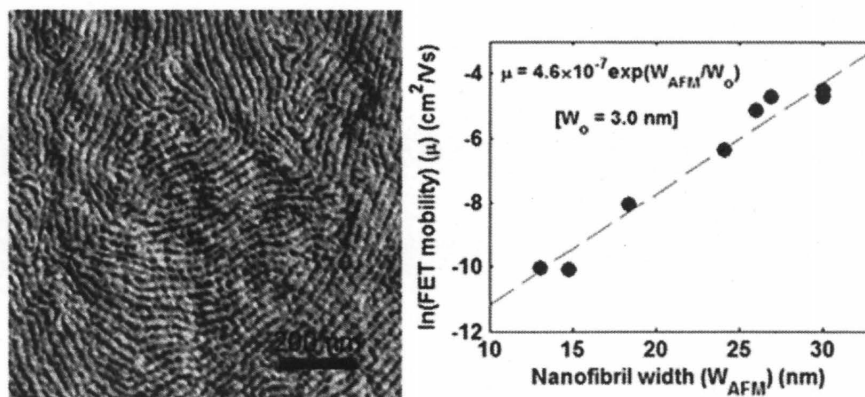


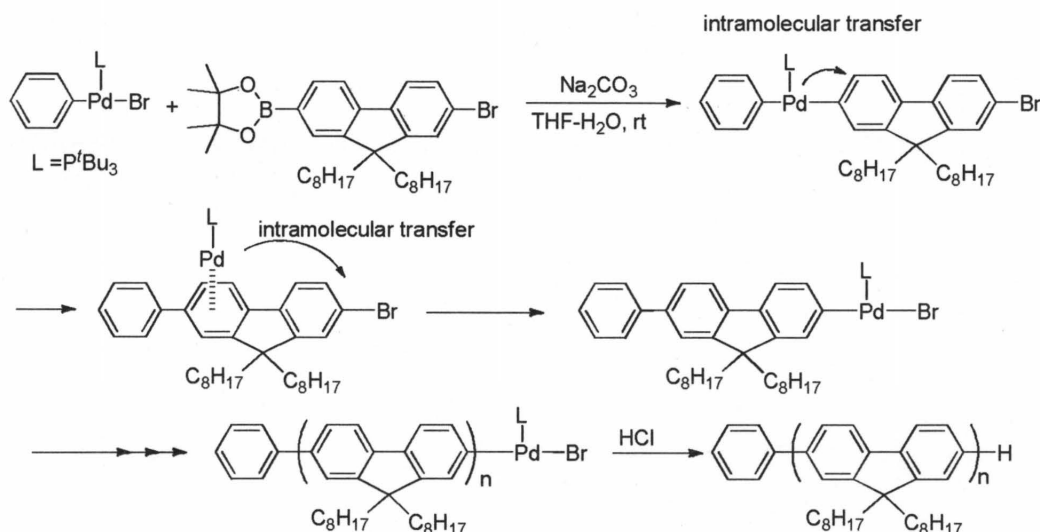
Figure 1-3

すなわち、CTCP によって  $\pi$  共役高分子の鎖長を制御することによって生成ポリマーの電気的特性の制御が期待できる。

さらに P3HT 末端の官能基化<sup>10)</sup>や表面開始 CTCP によるポリチオフェンブラシの作成

<sup>11)</sup>、種々の汎用高分子とのブロック共重合体<sup>12)</sup>など P3HT を含む様々なアーキテクチャーの合成などが数多く報告されている。

また、CTCP は Ni 触媒だけでなく Pd 触媒も用いる事ができる。中でも  $P^tBu_3$  配位子を一つだけ有する Pd 触媒 ( $PdP^tBu_3$ ) は優れた触媒活性と分子内移動特性を併せ持ち<sup>13)</sup>、単離可能な  $ArPd(P^tBu_3)Br$ <sup>14)</sup> を開始剤として用いた AB 型モノマーの鈴木-宮浦カップリング重合による CTCP においては生成ポリマーの末端には開始剤由来の Ar 基が結合した  $\pi$  共役系高分子が合成可能である (Scheme 1-3)<sup>15)</sup>。



Scheme 1-3

これまでに、Ni 触媒による熊田-玉尾カップリング反応を用いた CTCP ではポリアルキルチオフェン<sup>8,16)</sup>、ポリピロール<sup>17)</sup>、ポリフェニレン (PPP)<sup>18)</sup>、ポリフルオレン (PF)<sup>19)</sup>、ポリピリジン<sup>20)</sup>などが分子量分布が狭く、かつ分子量を制御して合成できることが明らかになっている。さらに Pd 触媒を用いた鈴木カップリング反応を用いた CTCP においても PF<sup>15)</sup>、PPP<sup>21)</sup> および P3HT<sup>22)</sup> も制御して合成が可能である。これらのポリマーは主鎖が同一の芳香環のみで形成されているが、最近、交互共重合体<sup>23)</sup>や芳香環と炭素-炭素三重結合が共役した poly(*p*-phenyleneethynylene)<sup>24)</sup>においても CTCP が達成され、CTCP は様々な  $\pi$  共役系高分子の合成に用いる事が可能になってきた。CTCP によって合成可能な  $\pi$  共役高分子の一例を Figure 1-4 に示す。



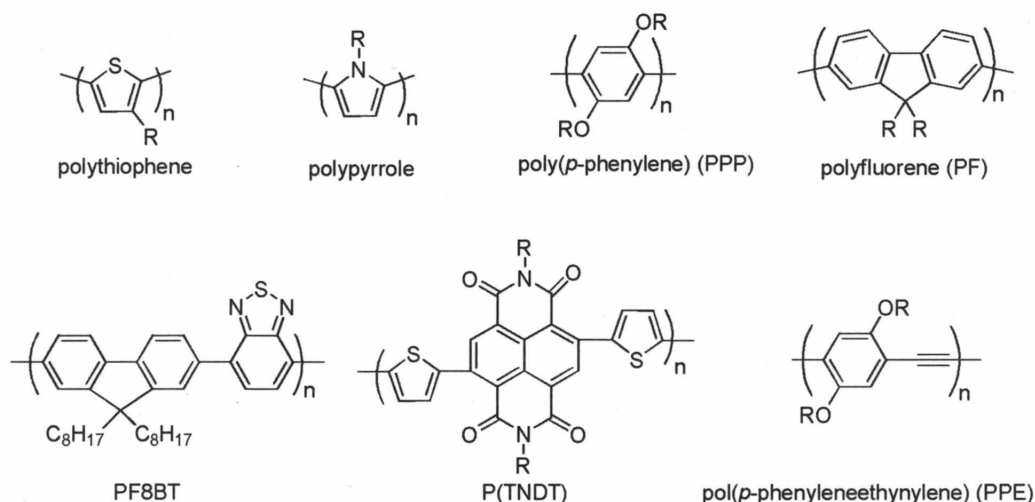


Figure 1-4

さらに CTCP においても通常のリビング重合と同様に 1 ポットで異なるモノマーを連続して加えるだけで分子量の制御された  $\pi$  共役高分子のブロック共重合体が容易に合成でき、CTCP は従来合成が困難であった  $\pi$  共役系高分子の合成法として有用である。

しかしながら、現在のところ 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。すなわち、芳香環上だけでなく C=C 上をも触媒が分子内移動しながら重合が進行するかは明らかになっていない。

主鎖が芳香環と C=C の繰り返しからなるポリフェニレンビニレン (PPV) は OLED などへの応用が盛んに行われており、最も重要な  $\pi$  共役系高分子の一つである<sup>3)</sup>。一般的に PPV は Gilch 法<sup>25)</sup> や Wessling 法<sup>26)</sup>、Wittig 反応<sup>27)</sup>、または Pd 触媒を用いたクロスカップリング反応<sup>28)</sup>を用いて合成されている。これら重合法はすべて一般的な重縮合であるため、得られるポリマーの分子量は制御されていない。

Galvin らは、多段階合成した PPV の OLED デバイス性能が分子量、分子量分布に大きく影響される事を報告しており<sup>29)</sup>、PPV を制御して合成する事は重要である。これまでに PPV の重合の制御はいくつか報告されている。Junkers らはアニオン重合およびラジカル重合によって PPV 前駆体を制御して合成しており<sup>30)</sup>、Turner らはシクロファンモノマーの開環メタセシス重合により PPV の分子量の制御に成功している<sup>31)</sup>。しかしながらこれらの重合法では他の  $\pi$  共役系高分子とのブロック共重合体をワンポットで合成できない。CTCP によって PPV 等の C=C を含む  $\pi$  共役系高分子を制御して合成できれば、ポリチオフェンなどの他の  $\pi$  共役系高分子とのジブロック共重合体の合成も容易になり、興味深い物性の発現へと繋がると考えられる。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。

先に述べたように CTCP に関連した研究が精力的に行われているものの、その多くは  $\pi$

共役高分子アーキテクチャーの新たな物性発現に重点が置かれ、CTCP の重要な素反応である触媒の分子内移動に重点を置いた研究は少ない。そのため、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い。すなわち、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不明瞭であり、これまでに合成されている多種多様な  $\pi$  共役高分子に対して CTCP が適用できる  $\pi$  共役高分子の数は非常に限られている。様々なモノマーにおいも CTCP を達成できるような一般性の高い触媒、及びカップリング反応の条件を開発すれば新たな有機デバイスの開発に優れた材料を提供できると考えられる。また、有機金属化学の観点からも、分子内移動を介した連続反応における触媒および基質の構造、反応条件の影響を明らかにする事は重要である。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。

以下、各章の概要を述べる。

第二章では、CTCP の適用範囲を芳香環モノマーから芳香環と C=C が共役したモノマーへと展開する事を目的として、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 5 種類のフェニレンビニレン型モノマーの重合を CTCP 条件下で検討した結果について述べる (Figure 1-5)。

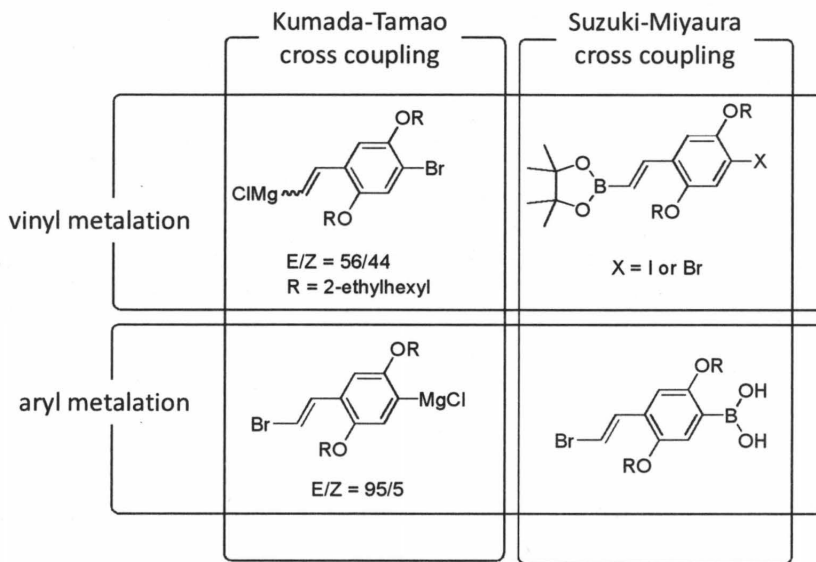
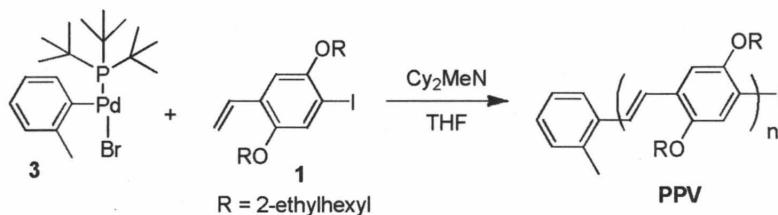


Figure 1-5

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。しかしながら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。

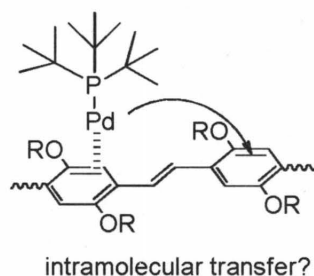
第三章では、CTCP の新たなアプローチとして、Pd 開始剤を用いてフェニレンビニレン型モノマーの溝呂木-Heck カップリング重合を行い、溝呂木-Heck カップリング反応が CTCP に適用可能か検討した結果について述べる (Scheme 1-4)。



Scheme 1-4

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が、重合は触媒の分子間移動を伴って進行した。また、Pd の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  $\pi$  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 PPV-Pd(P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)-I 型の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  $\pi$  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<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> 触媒が C=C 上を分子内移動する条件を検討した結果について述べる (Scheme 1-5)。



**Scheme 1-5**

C=C 上において PdP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> 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 C=C が 2 つ配位した中間体を経た配位子交換によって PdP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> が分子間移動する事が示唆された。しかし、C=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<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> 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の 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 点から検証した結果について述べる (Figure 1-6)。



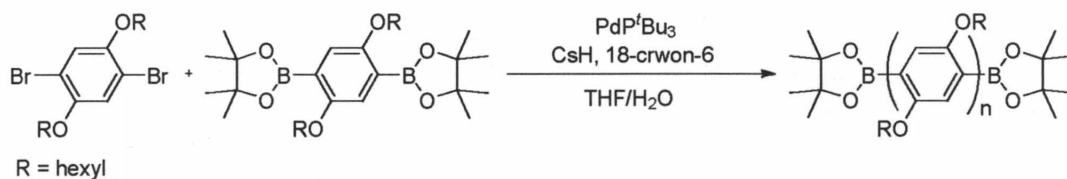
bicoordinate phosphorus

N-Heterocyclic Carbene (NHC)

Figure 1-6

まず  $C=C$  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 CTCF 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  $\pi$  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行った。

第六章では、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  $\pi$  共役系高分子の末端構造の制御を行った結果について述べる (Scheme 1-6)。



Scheme 1-6

この重合では  $PdP^tBu_3$  が主鎖の  $\pi$  平面上を分子内移動するため、常にジブロ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。

第七章では本研究を統括した後に今後の展望を述べる。

## 参考文献

- 1) C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 5062-5085.
- 2) A. C. Arias, J. D. MacKenzie, I. McCulloch, J. Rivnay, A. Salleo, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 3-24.
- 3) A. C. Grimsdale, K. L. Chen, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 897-1091.
- 4) C. Li, M. Liu, N. G. Pschirer, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6817-6855.
- 5) R. Zhang, B. Li, M. C. Iovu, M. Jeffries-EL, G. Sauve, J. Cooper, S. Jia, S. T. Nagle, D. M. Smilgies, D. N. Lambeth, R. D. McCullough, T. Kowalewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3480-3481.
- 6) H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. B. Echgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, H. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw, *Nature*, **1999**, *401*, 685-688.
- 7) T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2010**, *83*, 431-455.
- 8) R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17542-17547.
- 9) R. J. Kilne, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Frechet, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1519-1522.
- 10) M. Jeffries-El, G. Sauvé, R. D. McCullough, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 10346-10352.
- 11) V. Senkovskyy, N. Khanduyeva, H. Komber, U. Oertel, M. Stamm, D. Kuckling, A. Kiriya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 6626-6632.
- 12) M. Sommer, A. S. Lang, M. Thelakkat, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 7901-7904.
- 13) (a) C.-G. Dong, Q.-S. Hu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10006-10007. (b) S. K. Weber, F. Galbrecht, U. Scherft, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 4039-4041.
- 14) A. H. Roy, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 13944-13945.
- 15) A. Yokoyama, H. Suzuki, Y. Kubota, K. Ohuchi, H. Higashimura, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7236-7237.
- 16) (a) I. Adachi, R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 7793-7795. (b) E. E. Sheina, J. Liu, M. C. Iovu, D. W. Laird, R. D. McCullough, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 3526-3528. (c) M. C. Iovu, E. E. Sheina, R. R. Gil, R. D. McCullough, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 8649-8656. (d) I. Osaka, R. D. McCullough, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 1202-1214. (e) T. Beryozkina, V. Senkovskyy, E. Kaul, A. Kiriya, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 7817-7823. (f) R. Tkachov, V. Senkovskyy, H. Komber, J. U. Sommer, A. Kiriya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 7803-7810.
- 17) A. Yokoyama, A. Kato, R. Miyakoshi, T. Yokozawa, *Macromolecules*, **2008**, *41*,

7271-7273.

- 18) R. Miyakoshi, K. Shimono, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 16012-16013.
- 19) (a) L. Huang, S. Wu, Y. Qu, Y. Geng, F. Wang, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 8944-8947. (b) M. C. Stefan, A. E. Javier, I. Osaka, R. D. McCullough, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 30-32. (c) A. Sui, X. Shi, S. Wu, H. Tian, Y. Geng, F. Wang, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 5436-5443.
- 20) Y. Nanashima, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 2609-2613.
- 21) T. Yokozawa, H. Kohn, Y. Ohta, A. Yokoyama, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 7095-7100.
- 22) T. Yokozawa, R. Suzuki, M. Nojima, Y. Ohta, A. Yokoyama, *Macromol. Rapid Commun.*, **2011**, *32*, 801-806.
- 23) (a) V. Senkovskyy, R. Tkachov, H. Komber, M. Sommer, M. Heuken, B. Voit, W. T. S. Huck, V. kataev, A. petr, A. Kiriy, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 19966-19970. (b) E. Elmakem, A. Kiriy, W. T. S. Huck, *Macromolecules*, **2011**, *44*, 9057-9061. (c) R. J. Ono, S. Kabg, C. W. Bielawski, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 2321-2326.
- 24) S. Kang, R. J. Ono, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 4984-4987.
- 25) H. G. Gilch, W. L. Wheelwright, *J. Polym. Sci., Part A: Polm. Chem.*, **1966**, *4*, 1337-1338.
- 26) R. A. Wessling, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **1985**, *72*, 55-66.
- 27) Y. Suzuki, K. Hashimoto, K. Tajima, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 6521-6528.
- 28) M. Wakioka, Y. Mutho, R. Takita, F. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2009**, *82*, 1292.
- 29) A. Menon, H. Dong, Z. I. Niazimbetova, L. J. Rothberg, M. E. Galvin, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 3668-3675.
- 30) (a) I. Cosemans, J. Wouters, T. Cleij, L. Lutsen, W. Maes, T. Junkers, D. Vanderzande, *Macromol. Rapid Commun.*, **2012**, *33*, 242-247. (b) J. Vandenberg, I. Cosemans, L. Lutsen, D. Vanderzande, T. Junkers, *Polym. Chem.*, **2012**, *3*, 1722-1725.
- 31) C. H. Yu, M. L. Turner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 7797-7800.



## 第二章

触媒移動型連鎖縮合重合条件下における

フェニレンビニレンモノマーの重合

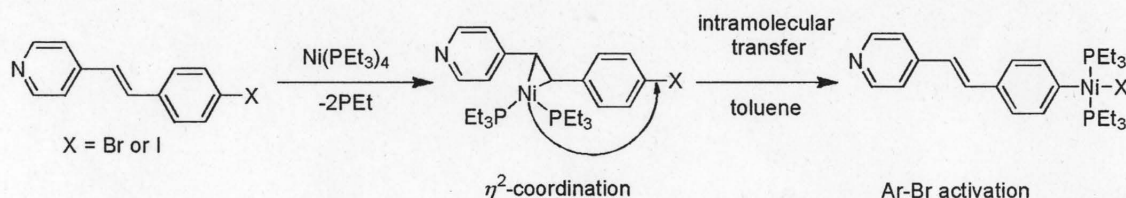


## 第一節 はじめに

緒言で述べたように触媒移動型連鎖縮合重合 (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<sup>1)</sup>、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。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) は有機 EL (OLED) などへの応用が盛んに行われており、最も重要な  $\pi$  共役系高分子の一つである<sup>2)</sup>。よって CTCP によって PPV を制御して合成できれば、ポリチオフェンなどの他の  $\pi$  共役系高分子とのジブロック共重合体の合成も容易になり、興味深い物性の発現へと繋がると考えられる。

そこで、本章では PPV の合成においても CTCP が適用できるように、Ni 触媒による熊田-玉尾反応、または Pd 触媒による鈴木-宮浦カップリング反応による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。

C=C 上における触媒の分子内移動について、van der Boom らはフェニレンビニレン型の骨格の分子は、等量の Ni または Pt 錯体存在下でまず速度論的に安定な  $\eta^2$  型錯体を低温で作成し、反応温度を上げると分子内で金属中心が分子内移動し (ring walking)、熱力学的に安定な酸化的付加型金属錯体が生じる事を報告している。さらに DFT 計算からもこの結果が支持されている (Scheme 2-1-1)<sup>3)</sup>。



Scheme 2-1-1

よって炭素-炭素二重結合を有するモノマーにおいても CTCP が進行する事が期待できる。しかし、同一温度で触媒が C=C 上及び芳香環上を分子内移動して、カップリング反応が進行するかどうかはわからず、このモノマーの CTCP は挑戦的である。

これまでに報告されている CTCP において、Ni 触媒を用いると Pd 触媒を用いた場合よりも重合の連鎖重合性が高い事が分かっている。すなわち、触媒の分子内移動能力は Pd よりも Ni の方が優れている。3-ヘキシルチオフェンモノマーの重合で比較すると、Ni 触媒を用いた熊田-玉尾反応型 CTCP では分子量が 10000 程度の P3HT を分子量分布 1.3 以下で得られるのに対し<sup>4)</sup>、Pd 触媒を用いた鈴木-宮浦反応型 CTCP においては同じ分子量において分子量分布は 1.5 を上回る<sup>5)</sup>。この結果に関連して中村らは同位体効果を用いた実験において、DPPP 配位子を有する Ni および Pd の 0 価錯体とアリールハライドの錯体形成過程において、Ni は  $\pi$  錯体形成、Pd は  $\pi$  錯体形成した後の酸化的付加後が不可逆過

程と述べている<sup>6)</sup>。すなわち、Ni は  $\pi$  平面に配位すれば可逆的な解離は起きないが、Pd 錯体は  $\pi$  平面への配位後、可逆的に解離する。この結果は触媒移動型連鎖縮合重合にとって Ni 触媒の方が Pd 触媒より適していることを裏付けている。さらに先に述べたように van der Boom らの Ni 錯体の分子内移動の例もある。そこで、これまでに熊田-玉尾反応による PPV の合成は報告されていないが、より重合が制御可能である事を期待して、まず Ni 触媒による熊田-玉尾カップリング重合の制御を試みた。

一方、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  は様々な骨格の共役系高分子上を分子内移動する事ができ、さらに開始剤を容易に合成できる<sup>7)</sup>。また、鈴木-宮浦カップリング反応ならば縮合部位であるボロン酸エステルは一般に空气中で安定であるため他のクロスカップリング反応のようにモノマーを系中で発生させる必要はなく、モノマーの単離が可能となる。Pd 触媒が  $\text{C}=\text{C}$  上を分子内移動した報告はないが、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  触媒による鈴木-宮浦カップリング重合を 2 番目の検討として行った。

PPV を得るための AB モノマーは主鎖のモノマー単位が左右対称の構造ではないため、AB モノマーのベンゼン環およびビニル基のどちら側をハロゲン部位とし、他方をメタル化するかで 2 種類の構造が考えられる。そこでモノマー構造の違いが重合に与える影響も調べることにした。この章では下記の 5 種類のモノマーを用いて重合を検討した (Figure 2-1-1)。

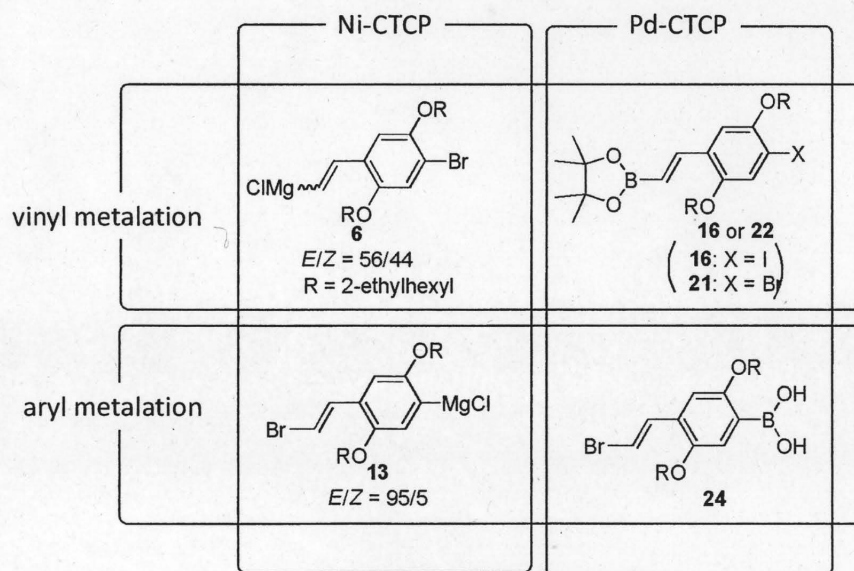


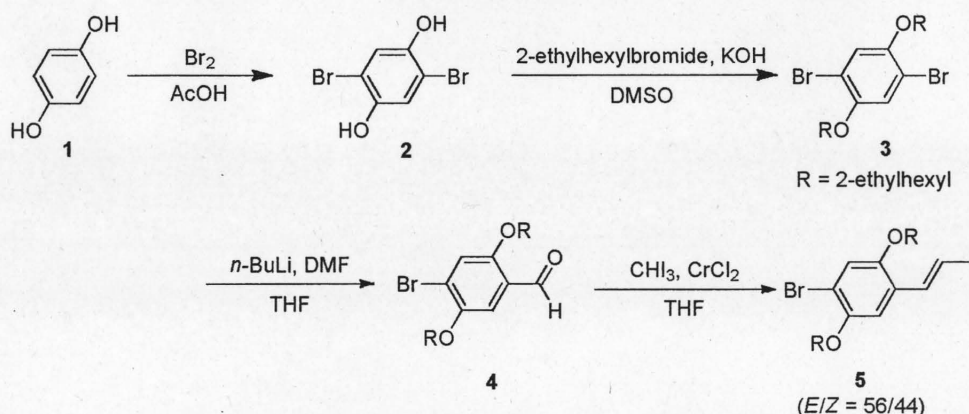
Figure 2-1-1

## 第二節 ヨードビニルプロモベンゼンモノマーの重合

先ほども述べたがフェニレンビニレン型モノマーは 2 種の構造が考えられる。一方 van der Boom らの報告では Ni 錯体は C=C 上から分子内移動してベンゼン環-ハロゲン結合へ選択的に挿入している<sup>3b)</sup>。そこで Ni 触媒を用いた CTCF には van der Boom らの報告と触媒の移動方向が同じになる、ベンゼン環が成長末端になるモノマー構造が最適と考えた。熊田-玉尾反応を用いた CTCF のモノマーにプロモヨウ素体を用いると、イソプロピルマグネシウムクロライドを用いた Grignard 交換反応により 100% 選択的にヨウ素が Grignard 化される事がわかっている<sup>4)</sup>。そこでベンゼン環上に臭素、オレフィン上に Grignard 交換反応を受けるヨウ素を有するモノマー前駆体 **5** を設計した。

### 2-2-1 ヨードビニルプロモベンゼンモノマーの合成

文献を参考に<sup>8,9)</sup>、Scheme 2-2-1 に従って **5** を合成した。まず **1** に臭素を作用させ、ジブロモ体 **2** を得た (収率 30%)。次に水酸化カリウム存在下で 2-エチルヘキシルブロマイドを反応させ、溶解性の優れる 2-エチルヘキシルオキシ側鎖を導入した **3** を合成した (収率 100%)。続いて **3** の片方の臭素を *n*-BuLi と DMF を用いてホルミル化し (収率 82%)、最後に文献<sup>9)</sup>を参考に塩化クロム(II) とヨードホルムを用いた高井オレフィン化反応によって (*E*)-ヨードビニレン基の導入を試みた。反応条件によって生成物の *E/Z* の比は若干変化した。最も高くても *E/Z* = 56/44 であった。カラムクロマトグラフィーを用いて *E* 体のみを分離することを試みたが、これらの幾何異性体の極性に差がなく、できなかった。そのため、この混合物を重合に用いた。



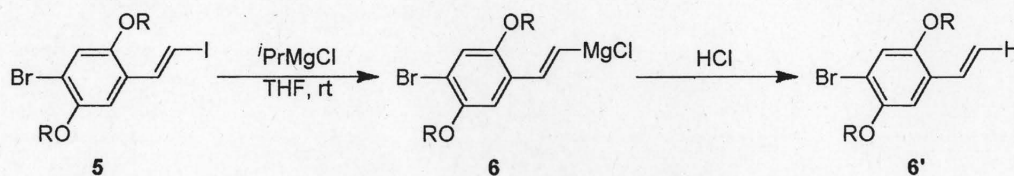
Scheme 2-2-1

### 2-2-2 **5** の Grignard 交換反応の検討

チオフェンモノマーの調製を参考に、**5** の THF 溶液中に 0 °C で等量のイソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液を滴下して加え、0 °C で 2 時間攪拌した。反応液を水に



そそぎ、生成物を GC-MS および NMR で確認した。得られたサンプルは主にヨウ素が Grignard 化され、クエンチ後加水分解した **6'** であり、ベンゼン環上の臭素が Grignard 化された化合物は観測されなかった。すなわち、選択的にヨウ素が Grignard 交換されることを確認した (Scheme 2-2-2)。



Scheme 2-2-2

しかしながらわずかに未反応の **5**、および不明な構造の化合物も生成し、Grignard 交換反応の進行がチオフェンモノマーやフェニレンモノマーと比較して非常に遅かった。そこで反応温度を室温にし、再度同様の操作で実験を行った。GC から主に **6'** と、その他に **5** と不明な構造の化合物が確認され、攪拌時間を長くするほど不明な構造物の割合が増えた。各時間のサンプルにおける Grignard 化率を Table 2-2-1 に示す。

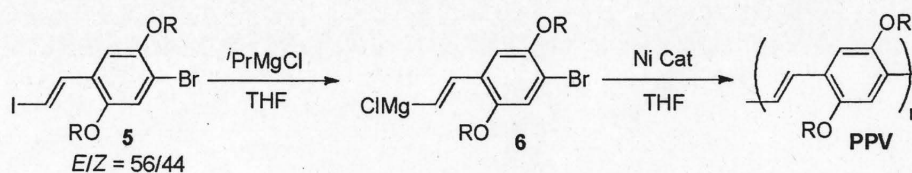
Table 2-2-1. Reaction of **5** with  $i\text{PrMgCl}$ .

time	<b>6'</b>	<b>5</b>	unknowns
1 h	80.9	17.5	1.7
2 h	88.6	8.8	2.5
3 h	89.9	6.9	3.2
6.5 h	84.1	7.6	8.4

Grignard 化率は反応開始 3 時間のサンプルが最も高く (89.9%)、反応時間を長くすると副生成物の割合が増える事から反応条件は室温で 3 時間が最適と考え、この条件で重合を行った。

### 2-2-3 **6** の重合検討

上の Grignard 交換反応の結果とポリチオフェンの合成<sup>4)</sup>を参考に、**5** の THF 溶液中に 0 °C で等量のイソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液を滴下して加え、室温で 3 時間攪拌し **6** を調製した。そこに 1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンニッケル(II)クロリド ( $\text{Ni(dppp)Cl}_2$ ) の THF 溶液を加え、室温で 24 時間攪拌し、GPC によって反応を追跡した (Scheme 2-2-3, Figure 2-2-1)。



Scheme 2-2-3

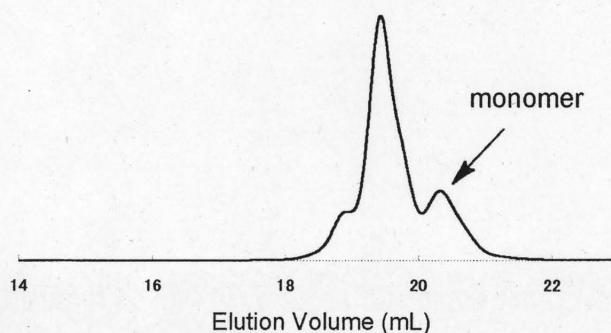
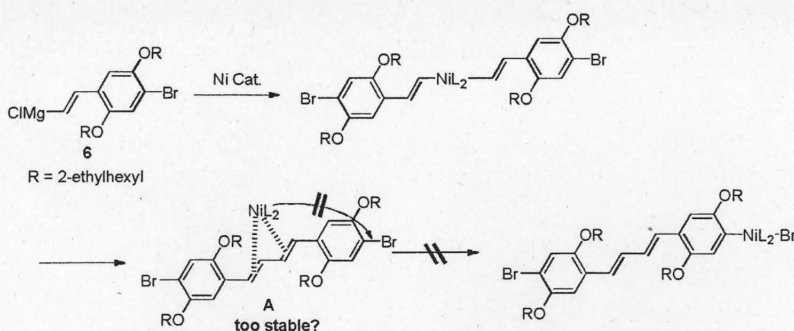


Figure 2-2-1. GPC profile of products obtained by the polymerization of **6** carried out by treatment of **5** with 1.0 equiv of  $i\text{PrMgCl}$ , followed by addition of 5.0 mol% of  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  at room temperature in THF ( $[\text{5}]_0 = 0.1 \text{ mol/L}$ ) for 24 h ( $M_n = 570$ ,  $M_w/M_n = 1.14$ ).

その結果、得られた粗生成物の分子量 ( $M_n = 570$ ) は、理論分子量 ( $M_n = 7170$ ) よりもかなり低く、重合はほとんど進行していなかった。

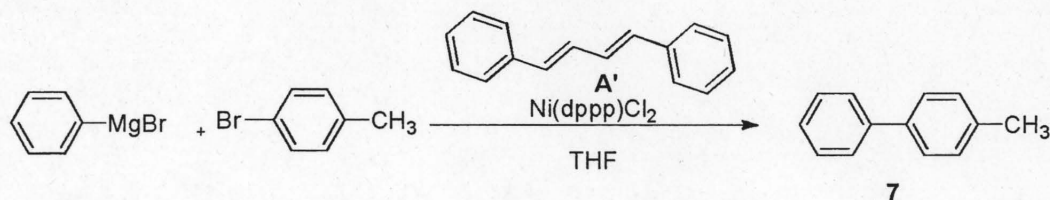
次にポリフェニレンの合成<sup>10</sup>と同様に塩化リチウムを添加する事によって **6** の会合を抑制し、重合が促進される事を期待して **26** に対し等量の塩化リチウムを添加して重合を行った。しかしながら同様に重合はほとんど進行しなかった。よってモノマー **6** は重合能力がない事が示唆され、この原因は次のように考えた。Ni 触媒移動型連鎖縮合重合は、まず開始反応として 2 分子のモノマーと Ni (II) の触媒とのトランスメタル化と、続く還元的脱離を得て開始種と Ni(0) 錯体が生成する。しかしながら **6** の重合で生成する開始種 **A** はジエン構造を有するため Ni(0) 錯体へ強く配位し、生成した Ni(0) はジエン上から動けず成長末端の C-Br 結合へ分子内移動できないためと考えた (Scheme 2-2-4)。



Scheme 2-2-4

#### 2-2-4 ジエンの影響

熊田-玉尾反応におけるジエンの影響を明らかにするため、以下のようなモデル反応を行った。フェニルマグネシウムブロマイドと 4-ブロモトルエンの熊田-玉尾反応において、ジエン構造を有する **A'** を **6** の重合の開始種 **A** のモデル化合物として触媒と等量添加し、反応の進行が阻害されるかを検討した (Scheme 2-2-5)。



Scheme 2-2-5

**A'** を添加した反応 (実線) と添加しなかった反応 (破線) の時間に対する **7** の生成量を比較した結果、**A'** を添加した場合の熊田-玉尾反応は著しく遅くなり、触媒がジエンに強く配位して反応が阻害された事を強く示唆した (Figure 2-2-2)。よって **6** は触媒移動型連鎖縮合重合に適したモノマー骨格でない事が明らかになった。

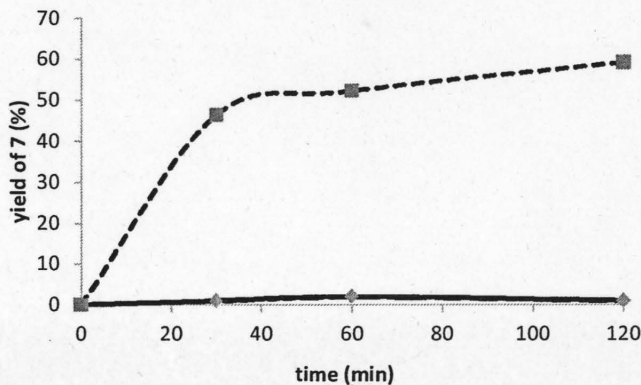
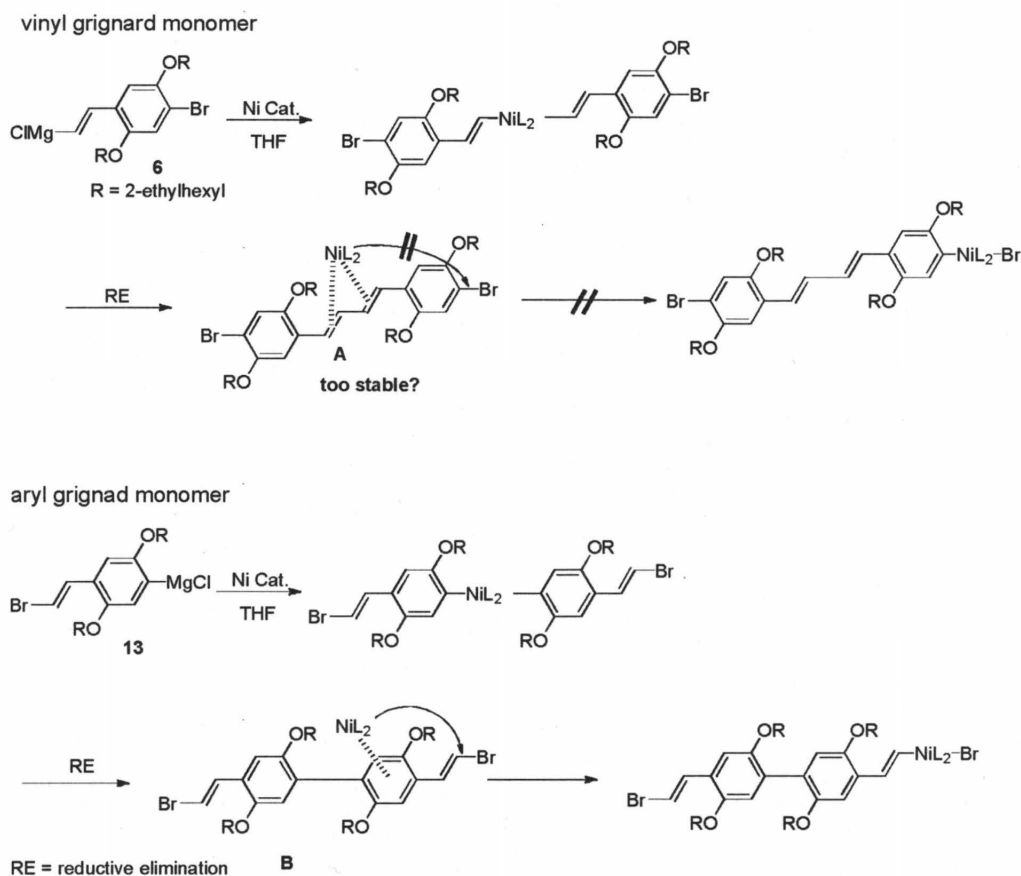


Figure 2-2-2 Time-yield curve for the reaction of phenylmagnesiumbromide and 4-bromotoluene with 1.0 mol% of Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> (dashed line) and in the presence of **A'** (solid line).

### 第三節 ブロモビニルヨードベンゼンモノマーの重合

前節の結果を受けて、開始反応にジエンが発生しなければ PPV の合成においても Ni は分子内移動し、重合の制御が可能になると考えた。すなわち ベンゼン環上を Grignard 化したモノマーを用いれば対応する開始種 **B** はジエン構造を有さないため、Ni 錯体は開始種上を配位しながら分子内移動し、オレフィン上の C-Br 結合に挿入され、重合が順次進行すると期待した (Scheme 2-3-1)。



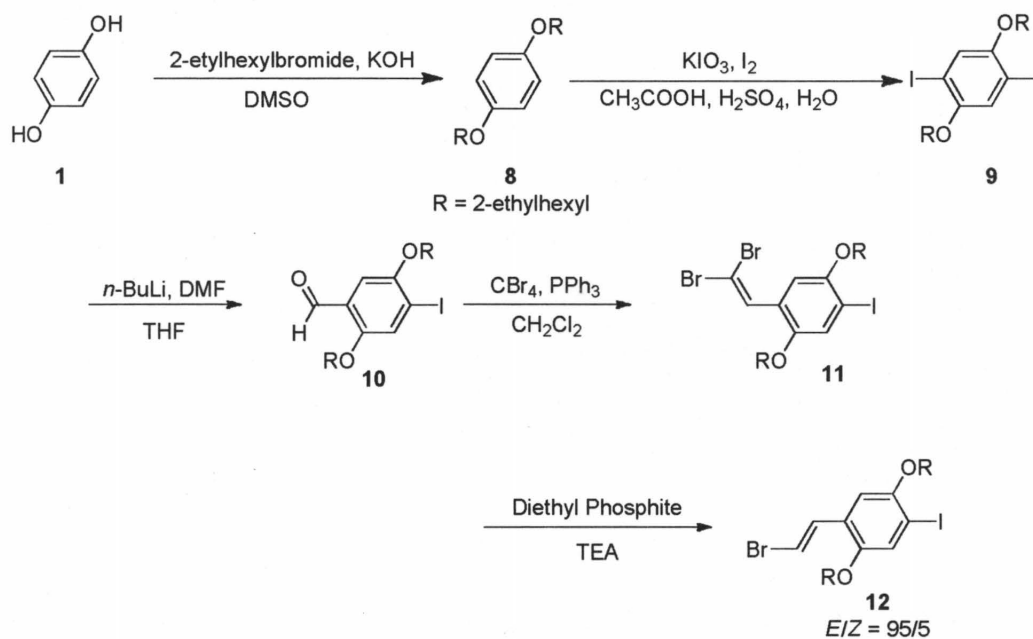
Scheme 2-3-1

この場合、成長末端はC=C 構造になり、van der Boom らの報告<sup>3)</sup>とは Ni 触媒の分子内移動の方向は逆になる。しかし、配位力の強い C=C 上に成長末端の C-X 結合があるので、Ni(0) 錯体は分子内移動して配位力の強いオレフィンに配位し、その後、系中に拡散する事なく隣接する C-X 結合に挿入する事を期待した。そこでベンゼン環上に臭素、オレフィン上に Grignard 交換反応を受けるヨウ素を有するモノマー前駆体 **12** を設計した。



### 2-3-1 プロモビニルヨードベンゼンモノマーの合成

文献<sup>11, 12)</sup>を参考に Scheme 2-3-2 に従って **12** を合成した。まず **1** に水酸化カリウム存在下で 2-エチルヘキシルブロマイドを反応させ、溶解性の優れる側鎖を導入した **8** を合成した (収率 100%)。次にヨウ素及び過ヨウ素酸カリウムを用いてジヨード体 **9** を合成した (収率 59%)。 **9** の片方のヨウ素を *n*-BuLi と DMF を用いてホルミル化し (収率 67%)、四臭化炭素とトリフェニルホスフィンを用いた Wittig 型の反応によってジブromoエチリデン基を導入した **11** を合成した (収率 67%)。最後に、ジエチルホスファイトをトリエチルアミン存在下で反応させ、**12** を得た (収率 90%)。生成物のアルケンの *E/Z* 比は95/5であった。そこでカラムクロマトグラフィーで目的の *E* 体のみを分離することを試みたが、これらの幾何異性体の極性に差がなく、できなかった。そのため、この混合物を重合に用いた。

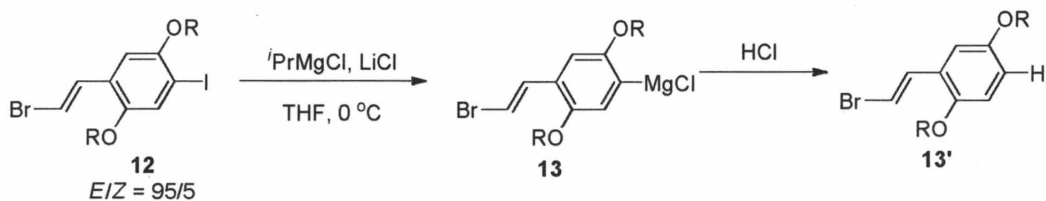


Scheme 2-3-2

### 2-3-2 **12**の Grignard 交換反応の検討

フェニレンモノマーの条件を参考に、**12** の THF 溶液中に 0 °C で等量のイソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液を滴下して加え、0 °C で 2 時間攪拌した。生成物を GC-MS および NMR で確認すると、期待通りヨウ素が 100% 選択的に Grignard 化され、クエンチ後加水分解した生成物 **13'** のみを得た (Scheme 2-3-3)。

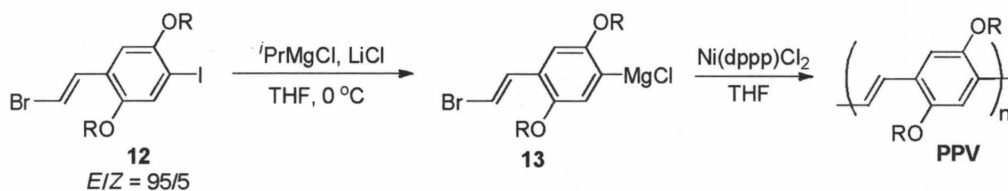




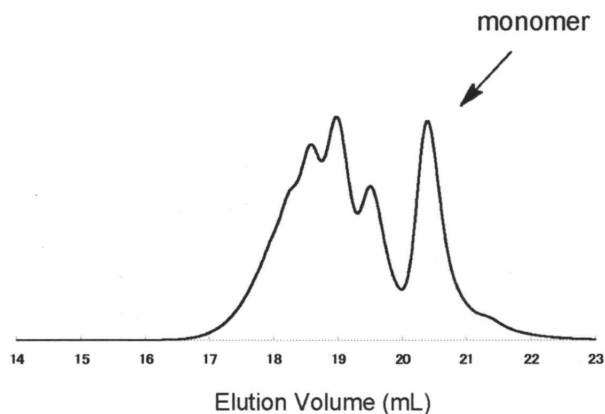
Scheme 2-3-3

### 2-3-3 Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>を用いた 13 の重合検討

13 の重合では初めから塩化リチウムを添加した。上の Grignard 交換反応の条件とポリチオフェンの合成を参考に、12 の THF 溶液中に 0 °C で等量のイソプロピルマグネシウムクロライド THF 溶液を滴加し、室温で 1 時間攪拌して 13 を調製した。そこに Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> の THF 溶液を加え、室温で 72 時間攪拌した (Scheme 2-3-4)。GPC により反応を追跡したところ、6 の重合とは異なりオリゴマーが生成した (Figure 2-3-1)。



Scheme 2-3-4



**Figure 2-3-1.** GPC profile of products obtained by the polymerization of 13 carried out by treatment of 12 with 1.0 equiv of *i*PrMgCl and LiCl, followed by addition of 5.0 mol% of Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> at room temperature in THF ([12]<sub>0</sub> = 0.1 mol/L) for 72 h (*M*<sub>n</sub> = 1850, *M*<sub>w</sub>/*M*<sub>n</sub> = 1.27).

よってモノマー骨格を変えた事によって期待通り開始反応は円滑に進行した事が明らかになった。しかしながら得られたオリゴマーの分子量は理論分子量より低く、モノマーは

残存した。

#### 2-3-4 重合条件の検討

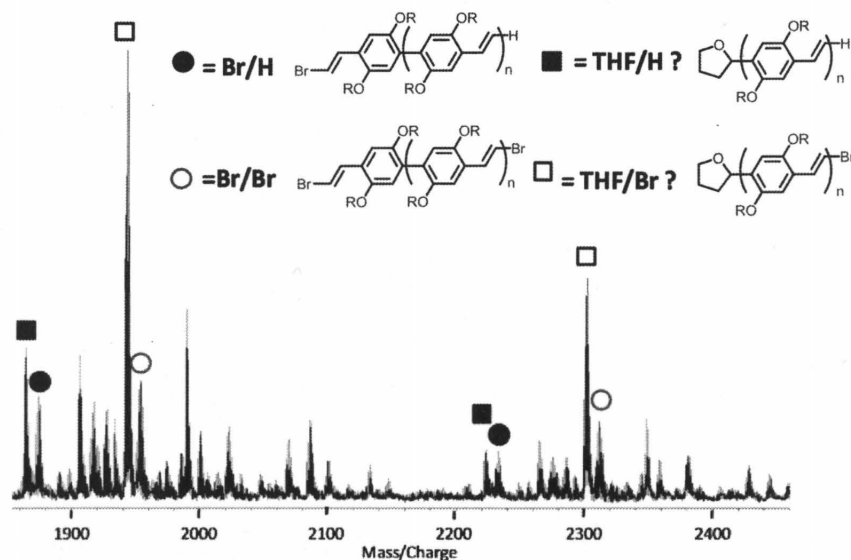
配位子を変える事によって重合挙動に変化が現れるのを期待した。それぞれの条件における重合結果を Table 2-3-1 に示す。

**Table 2-3-1.** Polymerization of **13** with various Ni catalysts<sup>a</sup>

Entry	solvent	Catalyst	Time (h)	Temp. (°C)	$M_n(M_w/M_n)^b$
1	THF	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	60	rt	1990 (1.37)
2	THF	Ni(dppf)Cl <sub>2</sub>	24	rt	1850 (1.35)
3	THF	Ni(dppe)Cl <sub>2</sub>	24	rt	2140 (1.34)
4	THF	Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24	rt	2050 (1.40)
5	THF	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	24	70	1670 (1.25)
6	Et <sub>2</sub> O	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	24	rt	1860 (1.56)

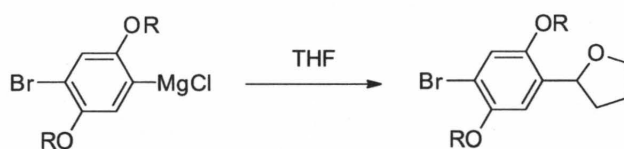
<sup>a</sup> Polymerization of **13** was carried out by treatment of **12** with 1.0 equiv of LiCl and <sup>i</sup>PrMgCl, followed by addition of 5.0 mol % of catalyst. <sup>b</sup> Estimated by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF).

触媒をそれぞれ ジクロロ(1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン)ニッケル(II) (Ni(dppf)Cl<sub>2</sub>)、ジクロロ(1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン)ニッケル(II) (Ni(dppe)Cl<sub>2</sub>)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)ジクロリド (Ni(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>) に変更して重合を行ったが、同様にモノマーは消費しきらずオリゴマーが生成した (Table 2-3-1, Entry 2-4)。次に重合が進行しない理由は反応温度が低いためと考え、配位子に Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> を用いて重合温度を室温から 70 °C に変更して行ったが、同様に高分子量体を得る事は出来なかった (Entry 5)。ここまでの結果を比較すると、どの条件においても得られるオリゴマーの分子量にあまり差が無い。そこで重合中に停止反応が起きていると考え、触媒に Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> を用いて室温で行った重合で得られたポリマーの末端構造を MALDI-TOF MS によって調べた (Figure 2-3-2)。



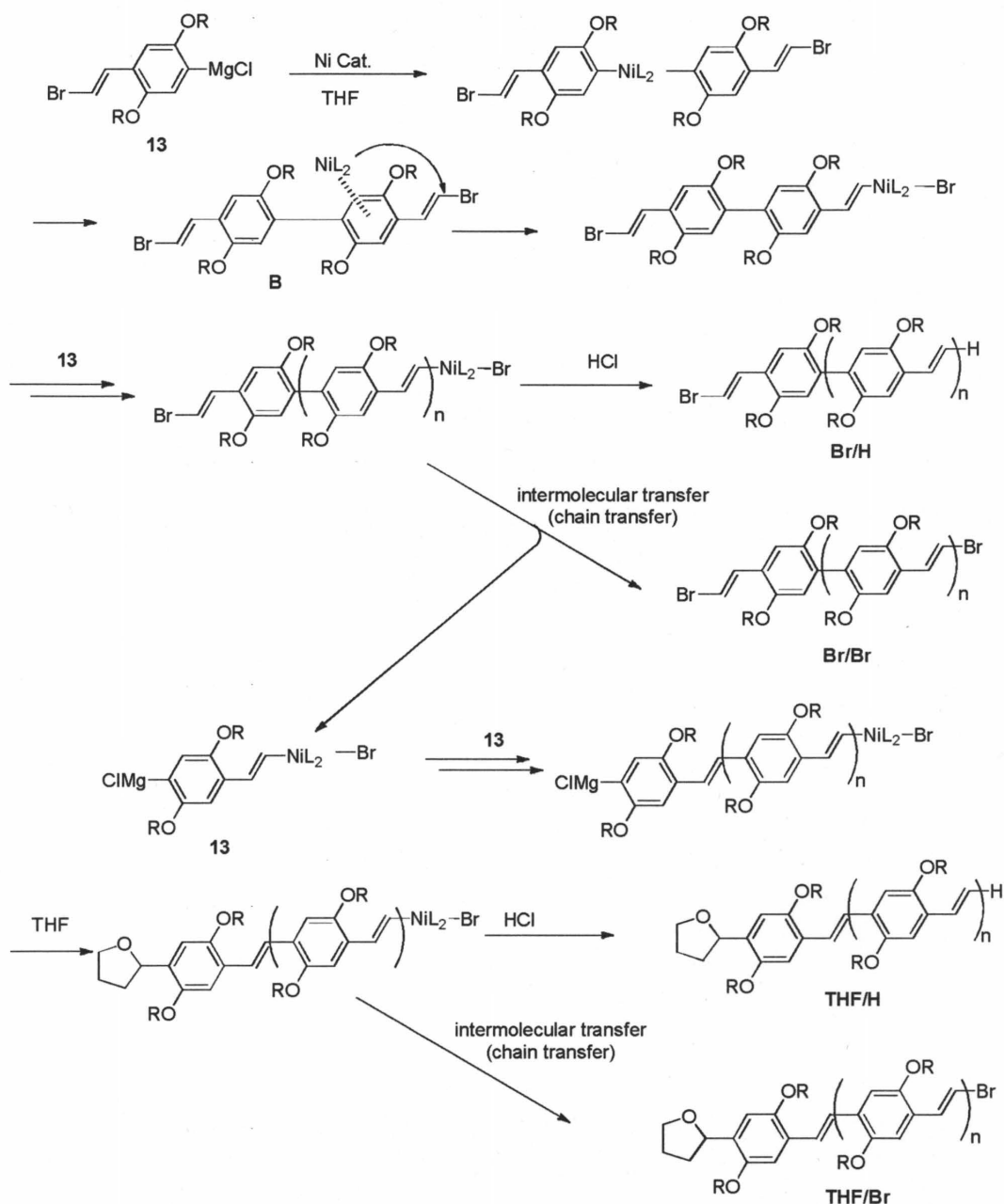
**Figure 2-3-2.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **13** with 5.0 mol% of Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> in THF at room temperature for 60 h ( $M_n = 1990$ ,  $M_w/M_n = 1.37$ ).

その結果、数多くのポリマーの末端構造に由来するピークが観測され、全てを帰属することはできなかった。主に観測された分子量ピークは、片末端が臭素、もうひとつの末端が溶媒である THF と反応して生成したと考えられるオキシシクロペンタン構造を有するオリゴマー [Calcd.  $M_r = 358.3n$  (repeat unit) + 70.09 (THF) + 79.90 (Br)] (以下 THF/Br と表記する) の分子量と一致した。同様な報告として、McNeil らはフェニレンモノマーの Grignard 部位が溶媒の THF と一電子移動的に反応することを報告している<sup>13)</sup> (Scheme 2-3-5)。



**Scheme 2-3-5**

またこの他に Br/Br 末端の分子量と一致するピークおよび THF/H、Br/H 末端の分子量に非常に近いピークが得られたことから本重合は以下のような機構で進行していると考えた (Scheme 2-3-6)。

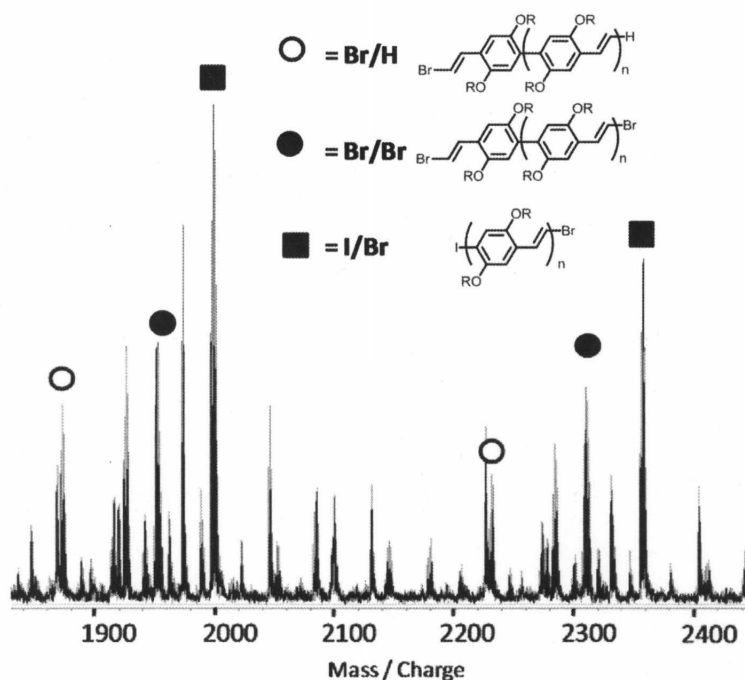


Scheme 2-3-6

開始反応は **6** の重合と異なり開始種 **B** がジエン構造を有さないため円滑に進行し、 $\text{Ni(0)}$  錯体が生成する。その後重合が進行した後、ポリマー末端が  $\text{Ni}$  に酸化的付加した状態でクエンチされ加水分解されると  $\text{Br/H}$  末端が得られる。しかしながら重合中に  $\text{Ni}$  が分子間移動すると  $\text{Br/Br}$  末端を有すると考えられる。さらに  $\text{Ni}$  が他のモノマーに挿入し、その後順次反応が進行すると末端がアリール Grignard 構造のオリゴマーが生成する。さらにアリール Grignard 末端が THF と反応して  $\text{THF/H}$  または  $\text{THF/Br}$  末端構造が生成する。この反応が併発した理由はわからないが、Grignard 部位のパラ位に電子豊富な二重結

合が存在するため Grignard 部位の反応性が高くなっているためかもしれない。またこれら末端構造から本重合では Ni の分子間移動も頻繁に起きている事が示唆された。

次に溶媒との副反応を抑えるため重合溶媒を THF からラジカル的に反応が起こりにくいジエチルエーテルに変更して行った。まずエーテル中での Grignard 交換反応の条件を検討したところ、THF より反応は非常に遅く、室温で 24 時間攪拌しても Grignard 化は 60% しか進行しなかった。Grignard 化は完全に進行していないが、次に Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> を加えて重合を行い、ポリマーの末端構造を MALDI-TOF MS によって確認した (Figure 2-3-3)。



**Figure 2-3-3.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **13** with 5.0 mol% of Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> in Et<sub>2</sub>O at room temperature for 60 h ( $M_n = 1860$ ,  $M_w/M_n = 1.56$ ).

24 時間後に得られたオリゴマーの分子量は  $M_n = 1670$  と低く、溶媒に THF を用いた時と大きな変化はなかった。一方、末端構造は Br/Br、Br/H、H/H 末端と一致するピークが観測され、溶媒と反応した事に由来するポリマー末端に一致するピーク群は観測されなかった。しかしながら多くの帰属不明な末端構造が存在し、素反応の効率が低いと思われる。

これらの結果から、Ni 触媒を用いて重合を行うと、カップリング反応が円滑に進行していないことが明らかになった。よって Ni 触媒移動型連鎖縮合による PPV の合成はかなり困難であると判断した。

#### 第四節 ヨウ素置換フェニルビニルボロン酸ピナコールエステルモノマーの重合

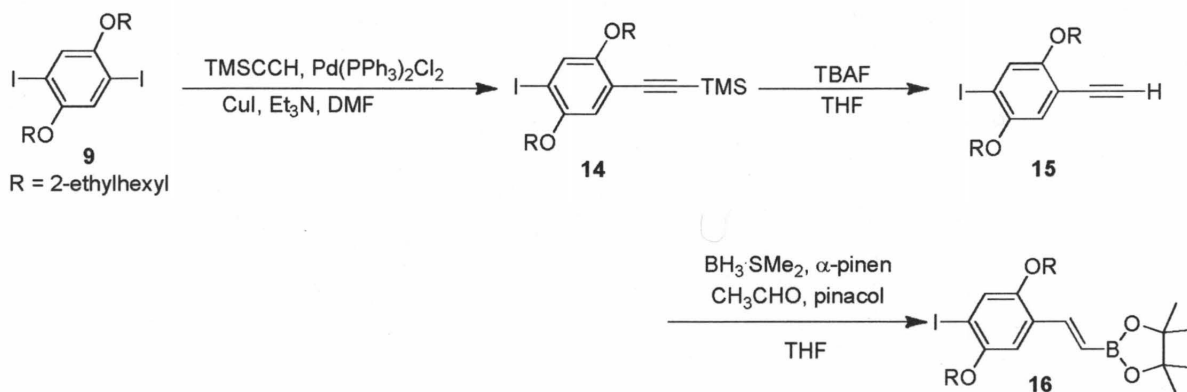
Pd 触媒を用いた鈴木-宮浦カップリング反応は、熊田-玉尾カップリング反応、根岸カップリング反応、菌頭カップリング反応などとは異なり、用いる有機ホウ素誘導体が大気中で安定であることが多く、反応条件は一般に温和で水の影響を受けない。従って  $\pi$  共役高分子を合成する代表的な反応の一つとなっており、PPV の合成にも用いられている<sup>14)</sup>。

本節を含む 4 から 6 節では我々がすでに報告している Pd 触媒による鈴木-宮浦反応を用いた CTCP の条件を参考に、 $P^tBu_3$  配位子を有する Pd(II) 錯体を開始剤として用いたフェニレンビニレン型モノマーの重合を行い、制御された PPV の合成を目指した。これまでに C=C 上を Pd 錯体が分子内移動した報告はないが、 $PdP^tBu_3$  は様々な骨格上を分子内移動することができ、他のモノマーの CTCP の条件が適用できる可能性は十分にある。

本節では van der Boom らの報告と触媒の移動方向が同じである、すなわち成長末端がベンゼン環側のモノマーの重合を検討した。アリールハライドの鈴木-宮浦クロスカップリング反応においてハロゲンの反応性は一般的に  $I > Br > Cl$  の順であり、さらにフェニレンモノマーの CTCP においてはヨウ素置換モノマーが臭素置換モノマーよりも連鎖重合性が高かった<sup>15)</sup>。そこで、C=C 上にボロン酸ピナコールエステル、ベンゼン環上にヨウ素を有するモノマー 16 を設計した。

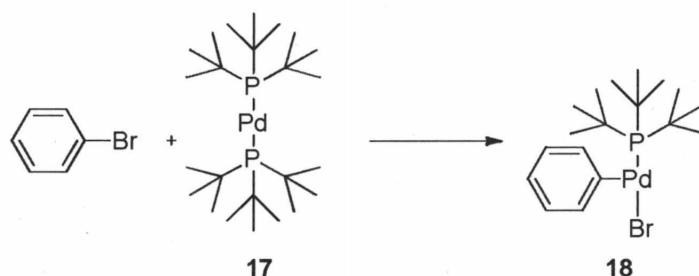
##### 2-4-1 モノマー 16 および開始剤 18 の合成

文献<sup>16, 17)</sup>を参考に Scheme 2-4-1 に従って 16 を合成した。まず 3 節において合成したジヨード体 9 と 9 に対して等量のトリメチルシリルアセチレンを用いて菌頭反応を行い、片方のヨウ素をトリメチルシリルアルキニル化した 14 を合成した。反応の粗生成物には 14 以外に両方のヨウ素が置換したジアルキニル体と原料が多く含まれたため、14 の収率が低下した (収率 32%)。次に 14 のトリメチルシリル基をテトラブチルアンモニウムフルオリドによって脱保護し、15 を得た (収率 94%)。最後に 15 のアルキニル基のヒドロホウ素化によってビニルボロン酸ピナコールエステル化を試みた。文献<sup>17)</sup>を参考にボラン硫化ジメチル錯体と (1s)-(-)- $\alpha$ -ピネンとの反応によってジイソピノカンフェイルボランを調製し、そこに等量の 15 を加えヒドロホウ素化し、続いて過剰量のアセトアルデヒドを加えエチルエステル化し、最後にピナコールとのエステル交換を経て 16 を合成した。得られた素生成物を GC-MS によって分析したところ、16 以外に 15 が 2 回ヒドロホウ素化された化合物が存在する事がわかった。この副反応はヒドロホウ素化剤に対して 15 を 1.5 当量用いる事によって防げた。16 はシリカカラムクロマトグラフィーによる単離において精製操作中に大部分が分解してしましたが、展開溶媒にトリエチルアミンを加えて塩基性条件下でシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行う事によって多少の不純物を含むが 16 を合成できた (収率 55%)。



Scheme 2-4-1

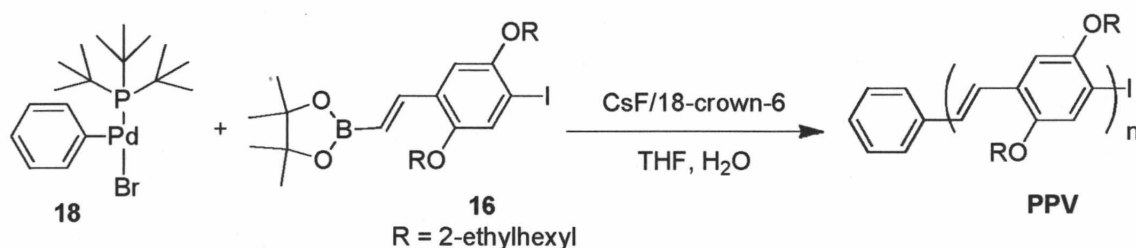
次に文献<sup>7)</sup>を参考に重合に用いる開始剤の合成を行った。17 と 17 に対して 48 当量の蒸留プロモベンゼンを70℃で一時間攪拌し、その後ペンタンを加えて 18 を沈殿させ、析出した 18 を窒素気流化でろ取し、18 を得た (収率53%) (Scheme-2-4-2)。



Scheme 2-4-2

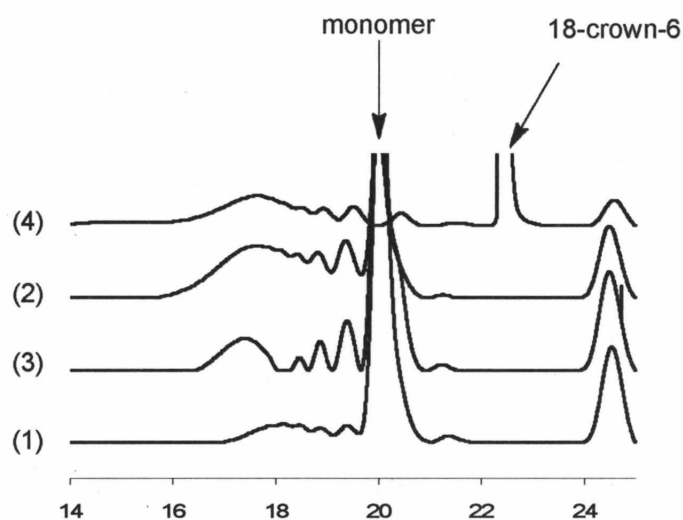
## 2-4-2 塩基にフッ化セシウムを用いた重合

以前我々はヨードベンゼンボロン酸モノマーの重合において、開始剤に 18、溶媒に THF と少量の水、塩基にフッ化セシウムと 18-クラウン-6エーテル (18-crown-6) を用いると重合は連鎖重合で進行する事を報告しており<sup>15)</sup>、チオフェンモノマーの重合においても同条件で制御されたポリチオフェンを合成している<sup>5)</sup>。従って本研究でもまずこの条件下で重合を検討した。(Scheme 2-4-3)。



Scheme 2-4-3

**16** (0.1 mmol) と塩基として 4.5 当量のフッ化セシウム、8 当量の 18-crown-6 を THF 7.0 mL と蒸留水 0.45 mL に溶かし、**16** に対し 0.05 当量の開始剤 **18** と THF 5 mL が入ったフラスコに加え、室温で 144 時間攪拌した。GPC により反応を追跡したところ、反応開始 5 分でオリゴマーの生成が確認されたが、**16** は多く残存していた。また、時間の経過とともに GPC 溶出曲線はわずかずつ高分子量側に移行した (Figure 2-4-1)。



**Figure 2-4-1.** GPC profiles of products obtained by the polymerization of **16** in the presence of CsF/18-crown-6 and 5.0 mol% of **18** in THF ( $[\mathbf{16}]_0 = 8.33 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) at room temperature for (1) 5 min ( $M_n = 1900$ ,  $M_w/M_n = 1.32$ ), (2) 3 h ( $M_n = 2300$ ,  $M_w/M_n = 1.65$ ), (3) 24 h ( $M_n = 2310$ ,  $M_w/M_n = 1.70$ ), and (4) 144 h ( $M_n = 2630$ ,  $M_w/M_n = 2.91$ ).

しかし、重合は非常に遅く、144 時間経過してもモノマーは消費せず、得られたポリマーの分子量は **16** と **18** との仕込み比から算出した理論分子量よりもかなり低かった。そこで重合を速くするため 60 °C で重合を行ったところ、モノマーの消費量は増えたが重合速度に大きな変化は見られず、また分子量分布は広がった (Table 2-4-1, Entry 5-8)。



**Table 2-4-1.** Polymerization of **16** in the presence of CsF/18-crown-6 and **18**<sup>a)</sup>

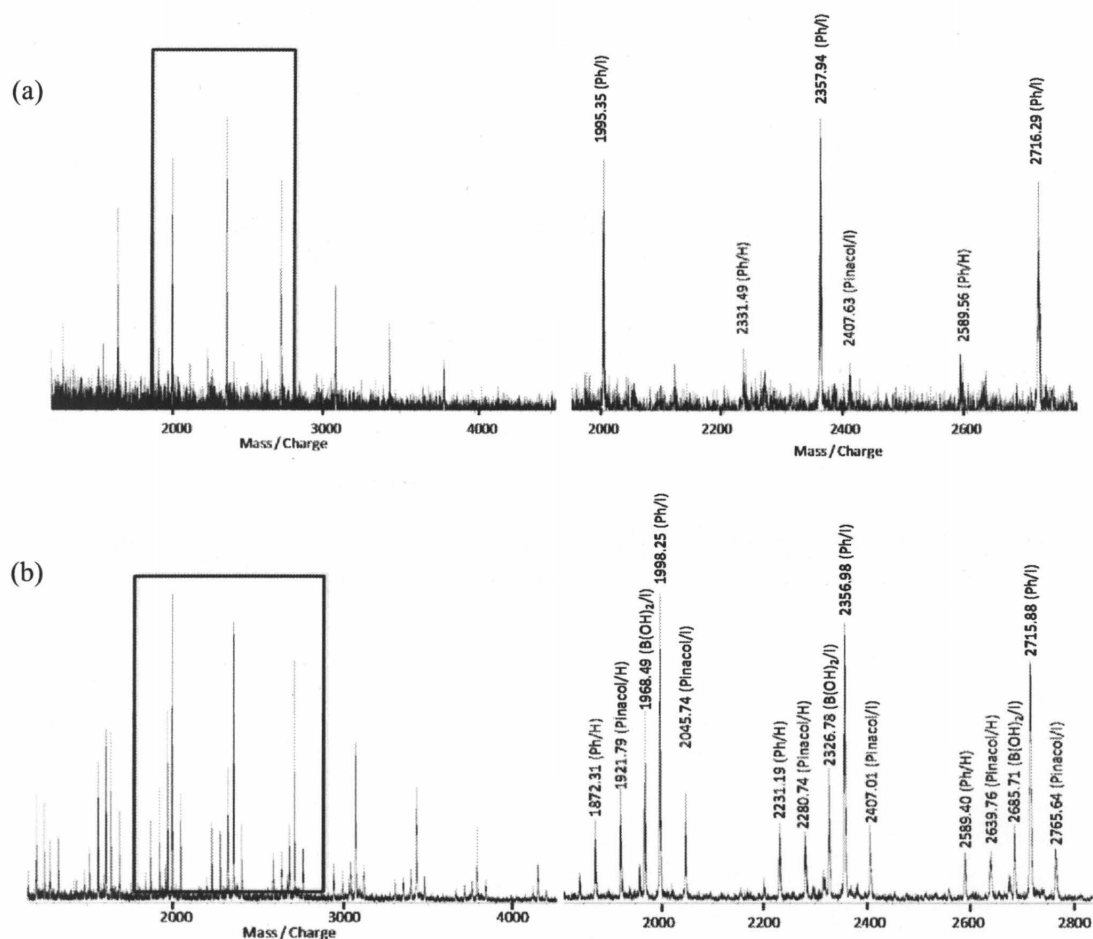
Entry	[ <b>16</b> ] <sub>0</sub> /[ <b>18</b> ] <sub>0</sub>	Temp (°C)	Reaction Time	$M_n^{b)}$	$M_w/M_n^{b)}$
1	20	rt	5 min	1900 <sup>c)</sup>	1.33
2			3 h	2300 <sup>c)</sup>	1.65
3			24 h	2310 <sup>c)</sup>	1.70
4			144 h	2630 <sup>c)</sup>	2.91
5	20	60 °C	5 min	1880 <sup>c)</sup>	1.35
6			3 h	1740 <sup>c)</sup>	1.93
7			24 h	2320 <sup>c)</sup>	3.97
8			144 h	2630 <sup>c)</sup>	4.53

a) Polymerization of **16** was carried out in the presence of CsF/18-crown-6 and 5.0 mol% of **18** in THF ( $[\mathbf{16}]_0 = 8.33 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 26.7/1, v/v).

b) Estimated by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF)

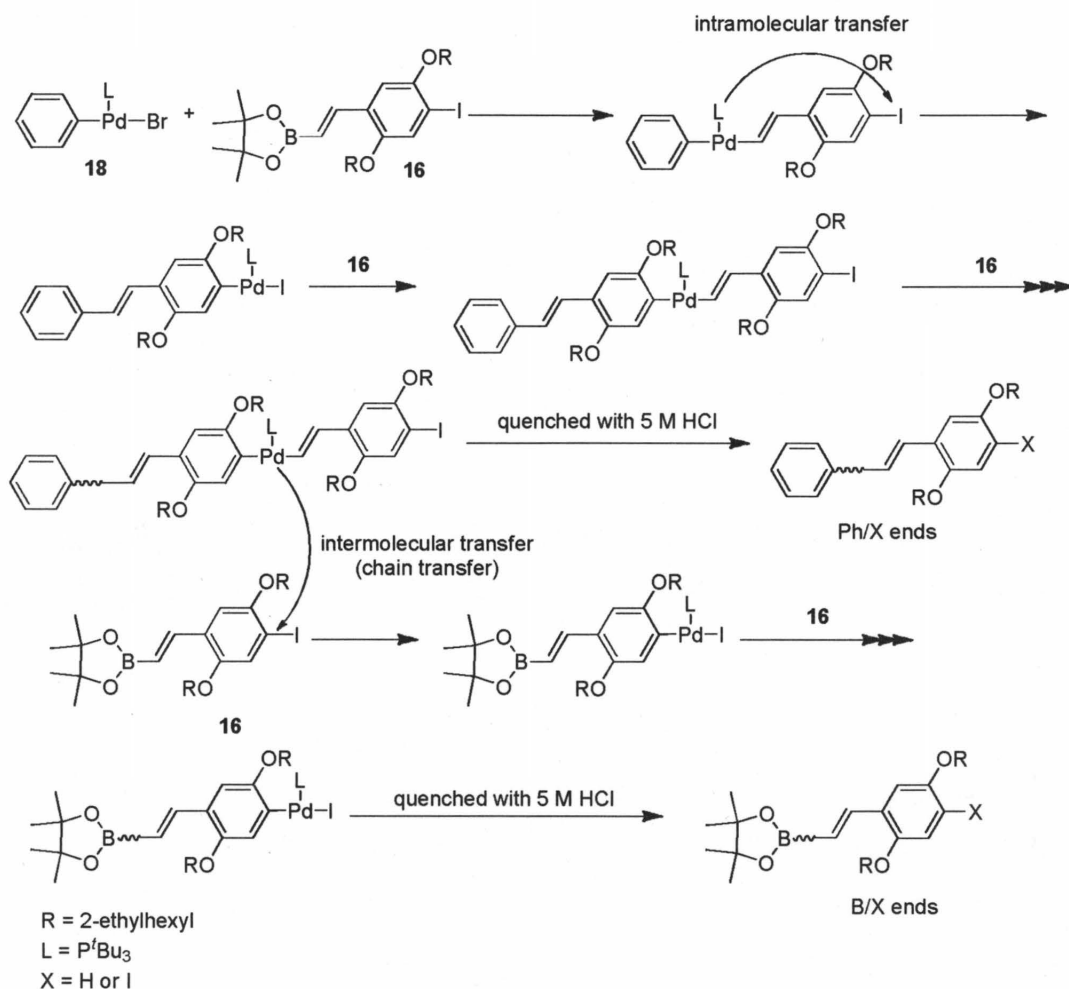
c) Monomer remained.

次に得られたポリマーの末端構造を確認するため、マトリックスにジスラノールを用いて MALDI-TOF MS を測定した。以下に重合温度が 60 °C の時の MALDI-TOF MS スペクトルの経時変化を示す (Figure 2-4-2)。



**Figure 2-4-2.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **16** in the presence of CsF/18-crown-6 and 5.0 mol% of **18** at 60 °C in THF ( $[16]_0 = 8.33 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) for (a) 5 min ( $M_n = 1880$ ,  $M_w/M_n = 1.35$ ) and (b) 24 h ( $M_n = 2320$ ,  $M_w/M_n = 3.97$ ).

その結果、同一の繰り返し単位を有するピークが複数観測された。詳細に検討するとすべての重合時間においてメインピークは [Calcd.  $M_r = 358.3n$  (repeat unit) + 78.1 (Ph) + 126.9 (I)] (以下 Ph/I と表記する) と一致し、その他のマイナーピークは Ph/H, Pinacol-B/H, Pinacol-B/I,  $B(OH)_2/I$  と一致した。室温で重合した時も同様の結果になり、温度の違いによってスペクトルの相違はなかった。すべての重合が開始剤 **18** から始まり、Pd(0) 錯体が成長末端へ分子内移動しているのであれば、ポリマーの開始末端は開始剤由来の Ph 基になるはずである。しかしながら開始末端にホウ素由来のピークが観測されていることから本重合では Pd(0) 錯体の連鎖移動 (分子間移動) が起きていると考えられる (Scheme 2-4-4)。



Scheme 2-4-4

すなわち、ポリマーの成長末端の C-I 結合に挿入している Pd(II) 錯体はモノマー 16 とトランスメタル化後、C-C 結合の還元的脱離によって Pd(0) となる。この Pd(0) が系中に拡散せずに分子内移動して再びポリマーの成長末端が酸化的付加をすると CTCP の機構となる。しかし、生成した Pd(0) が分子間移動し、他のモノマーが酸化的付加するとそのモノマーが開始種となって再び重合が始まり、ポリマーの開始末端はホウ素由来となる。重合時間に関係なくどちらのサンプルもメインピークは Ph/I となったが、時間の経過とともにホウ素末端由来のピーク強度が増しているため、連鎖移動は重合中期から起きていると考えられる。

得られたポリマーの分子量は低かったため、次にモノマーが消費し、高分子量体が得られる最適条件の検討を行った。まず、系中のモノマー濃度を上げることで重合の速度が速くなるか検討した。そこで蒸留水の量は変えず、THF の量を 1/3 に減らし、モノマー濃度が濃い条件で重合検討を行った。その結果、重合速度は速くなったが、THF に対する水の量が相対的に増えたため、系中にポリマーが析出し、均一系で重合を行うことができなかった。

た。そこでポリマーの析出を抑えるため、水の量も 1/3 に減らし、再度実験をおこなったところ、ポリマーは析出せず、重合開始 24 時間で得られたポリマー ( $M_n = 3410$ ,  $M_w/M_n = 2.61$ ) の分子量は、理論分子量よりは小さいが、濃度が薄い条件で得たポリマー ( $M_n = 2307$ ,  $M_w/M_n = 1.70$ ) より高くなり、濃度を濃くする事によって、重合は速くなることがわかった。しかし重合を 107 時間まで行っても **16** はまだ残存していた。

### 2-4-3 重合条件の検討

鈴木・宮浦カップリング反応は、有機ボロン酸化合物に塩基を作用させ、トランスメタル化活性なボレート種にすることでカップリング反応が進行する (また水溶液中の塩基は、パラジウム触媒に結合したハロゲン配位子をヒドロキシ基に変換させる。最近のフェニルボロン酸の鈴木・宮浦カップリング反応機構の研究では、Pd-OH 種がボロン酸と直接トランスメタル化するという報告もある<sup>18)</sup>。) そのため用いる塩基によっては反応性が大きく変化する事が知られている。そこで本重合においても種々の塩基を用いて重合を検討した (Table 2-4-2)。まず鈴木・宮浦カップリング反応において一般的な塩基である炭酸ナトリウムを用いて重合を行ったが、**16** はほとんど消費せず反応の進行は見られなかった (Entry 2)。そこで塩基を炭酸カリウムおよびリン酸カリウム、水酸化カリウムへと種々変更して重合を行った。その結果、炭酸カリウム、リン酸カリウムを用いた時は炭酸ナトリウムを用いた時と同様に **16** はほとんど消費せず、重合はわずかしかな進行しなかった (Entry 3 and 4)。しかしながら塩基に水酸化カリウムを用いると、重合の進行が見られた (Entry 5)。このことから、重合は塩基性がより高く、溶媒中のアニオン濃度が高いほど進行することが示唆された。

Table 2-4-2. Polymerization of **16** in the presence of various bases<sup>a)</sup>

Entry	Base	[ <b>16</b> ] <sub>0</sub> /[ <b>18</b> ] <sub>0</sub>	Reaction Time	$M_n^{b)}$	$M_w/M_n^{b)}$
1	CsF/18-crown-6	20	107 h	3120 <sup>c)</sup>	2.51
2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		95 h	1430 <sup>c)</sup>	1.33
3	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		128 h	1120 <sup>c)</sup>	1.06
4	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		126 h	1160 <sup>c)</sup>	1.08
5	KOH		5 min	2110 <sup>c)</sup>	1.69

a) Polymerization of **16** was carried out in the presence of base and 5.0 mol% of **18** in THF ([**16**]<sub>0</sub> =  $2.50 \times 10^{-2}$  M) and water (THF/water = 26.7/1, v/v).

b) Estimated by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF).

c) Monomer remained.

しかしながらどの条件でも CsF/18-crown-6 を用いた条件よりは分子量が低かった。そこで各塩基の THF 中への溶解度をさらに上げるため、CsF を用いた系と同様に **16** に対し

8 当量の 18-crown-6 を添加した。

その結果、塩基に炭酸カリウムを用いた時は先ほどの操作方法時と比べると重合はより進行したが、**16** と **18** の仕込み比の仕込み比から算出した理論分子量には至らなかった (Table 2-4-3, Entry 1 and 2)。しかしながらリン酸カリウムを用いると、高分子量体を得ることができた (Entry 3-5)。また水酸化カリウムを用いると、分子量分布は広いが、重合は劇的に早くなり、5 分以内で高分子量の PPV が得られた (Entry 6-8)。しかしながらどの塩基を用いても分散は十分に広いことから重合は逐次重合機構で進行している可能性がある。

**Table 2-4-3.** Polymerization of **16** in the presence of various base with 18-crown-6<sup>a)</sup>.

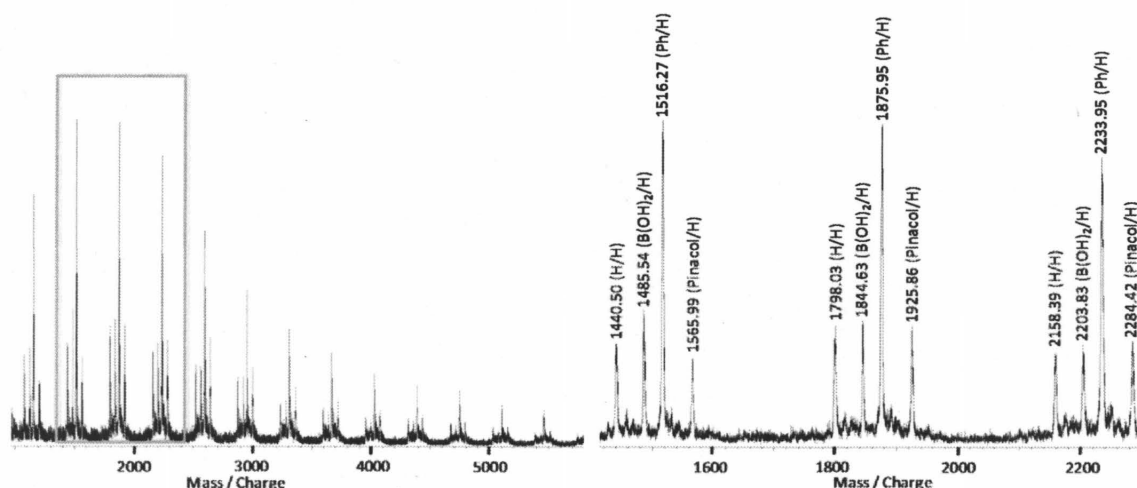
Entry	Base	[ <b>16</b> ] <sub>0</sub> /[ <b>18</b> ] <sub>0</sub>	Reaction Time	$M_n^{b)}$	$M_w/M_n^{b)}$
1	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /18-crown-6	20	5 min	1610 <sup>c)</sup>	1.34
2			172 h	2130 <sup>c)</sup>	1.62
3	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /18-crown-6		5 min	2880 <sup>c)</sup>	1.82
4			30 min	5930	2.06
5			173 h	6670	2.33
6	KOH/18-crown-6		5 min	5940	2.00
7			30 min	6150	2.06
8			144 h	6210	2.17

a) Polymerization of **16** was carried out in the presence of base/18-crown-6 and 5.0 mol% of **18** in THF ([**16**]<sub>0</sub> = 2.50 × 10<sup>-2</sup> M) and water (THF/water = 26.7/1, v/v).

b) Estimated by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF).

c) Monomer remained.

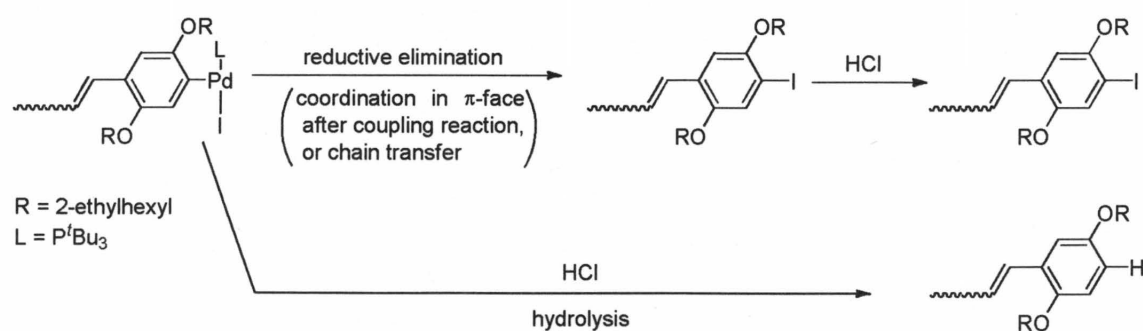
これまでの結果から、用いる塩基が弱いとボレートが完全に形成されず、カップリング反応が十分に進行しないと考えられる。水酸化カリウムを用いた重合では、分子量分布は広いが、重合が十分に進行したので、先の CsF/18-crown-6 で得たポリマーの末端構造との相違を MALDI-TOF MS で分析した (Figure 2-4-3)。



**Figure 2-4-3.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **16** in the presence of KOH/18-crown-6 and 5.0 mol% of **18** in THF ( $[16]_0 = 2.50 \times 10^{-2}$  M) and water (THF/water = 26.7/1 (v/v)) at room temperature for 30 min ( $M_n = 6150$ ,  $M_w/M_n = 2.06$ ).

塩基に CsF を用いた時と同様、開始剤由来のフェニル基を末端とする Ph/H の分子量ピークが主ピークとして観測された。また連鎖移動を示唆するホウ素末端を持つ分子量のピークも確認された。開始末端のビニル基にホウ素が結合しておらず、水素になっている構造と一致する分子量のピーク (H/H) も確認された。これはボロン酸エステルがクエンチの際に塩酸によって脱ホウ素化したためと考えられる。従って、この重合でも連鎖移動が起きていることが明らかになった。しかし成長末端側の構造は塩基に CsF を用いた時と明らかに異なった。塩基に CsF を用いた重合では成長末端のメインピークはヨウ素末端で、成長末端が水素のピークはそれほど大きく観測されなかった。一方、塩基に KOH を用いてモノマー濃度を濃くして行った今回の重合では、成長末端側が水素のピークのみが観測され、ヨウ素末端のピークはほとんど観測されなかった。

成長末端が Ph-I ならばクエンチ後もそのまま末端はヨウ素になり、成長末端の Ph-I が Pd に酸化的付加した状態でクエンチされたならば Ph-Pd-I 末端は加水分解され、水素となる (Scheme 2-4-5)。しかしながら、この説明では重合中に連鎖移動が起きているながら成長末端が Ph-I のピークがほとんど観測されていない事が説明できない。これについては後述する。



Scheme 2-4-5

次に重合が制御できないのは重合が速すぎるためではないかと考えた。すなわち、開始剤とモノマーがカップリングする開始反応の速度に対して、その後のポリマーの成長末端とモノマーのカップリングする成長反応の速度のほうが著しく速いと重合の初期に分子量の大きいポリマーが生成し、分子量分布は広くなる。そこで温度を下げることによって成長反応が遅くなれば分子量分布が狭くなると期待した。しかしながら 0 °C の重合は、室温の重合と違いはなく (Table 2-4-4, Entry 3 and 4)、また、-20 °C では成長反応は遅くなり、分子量は  $M_n = 9580$  となったが、分子量分布はより広がった (Entry 5 and 6)。

Table 2-4-4. Polymerization of **16** in the presence of KOH/18-crown-6<sup>a)</sup>.

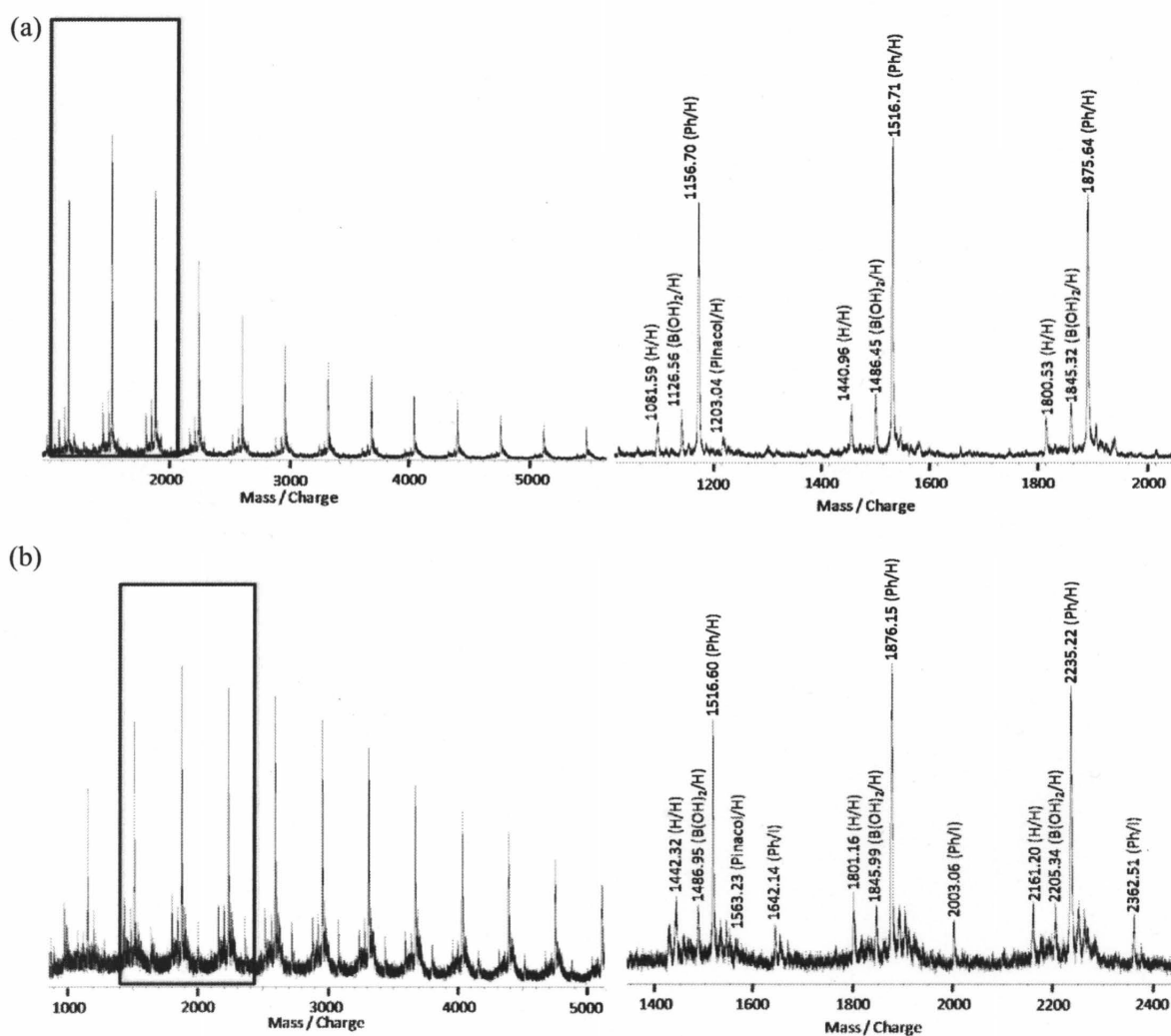
Entry	Temp (°C)	[ <b>16</b> ] <sub>0</sub> /[ <b>18</b> ] <sub>0</sub>	Reaction Time (min)	$M_n^b)$	$M_w/M_n^b)$
1	rt	20	5	5940	2.00
2			30	6150	2.06
3	0		5	6320	2.01
4			30	6620	2.01
5	-20		5	4360	2.03
6			30	9580	2.26

a) Polymerization of **16** was carried out in the presence of KOH/18-crown-6 and 5.0 mol% of **18** in THF ([**16**]<sub>0</sub> =  $2.50 \times 10^{-2}$  M) and water (THF/water = 26.7/1, v/v).

b) Estimated by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF).

この結果より、温度を下げてでもまだ成長反応は十分に早いため、または開始反応がさらに遅くなったため、分子量分布が狭くならなかったと考えられる。また分子量分布の値はどの温度でも 2.0 以上であり、目的とする CTCPではなく、逐次重合が起きている可能性もある。つぎに反応温度によって末端構造の相違があるのかを MALDI-TOF MS で調べた (Figure 2-4-4)。重合時間 30 分における (a) に 0 °C、(b) に -20 °C で得たポリマーの結果を示す。

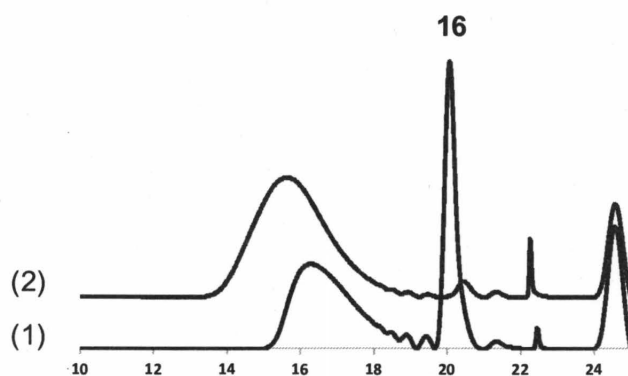




**Figure 2-4-4.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **16** in the presence of KOH/18-crown-6 and 5.0 mol% of **18** in THF ( $[16]_0 = 2.50 \times 10^{-2}$  M) and water (THF/water = 26.7/1 (v/v)) for (a) 30 min at 0 °C ( $M_n = 6620$ ,  $M_w/M_n = 2.01$ ) and (b) 30 min at -20 °C ( $M_n = 9580$ ,  $M_w/M_n = 2.23$ ).

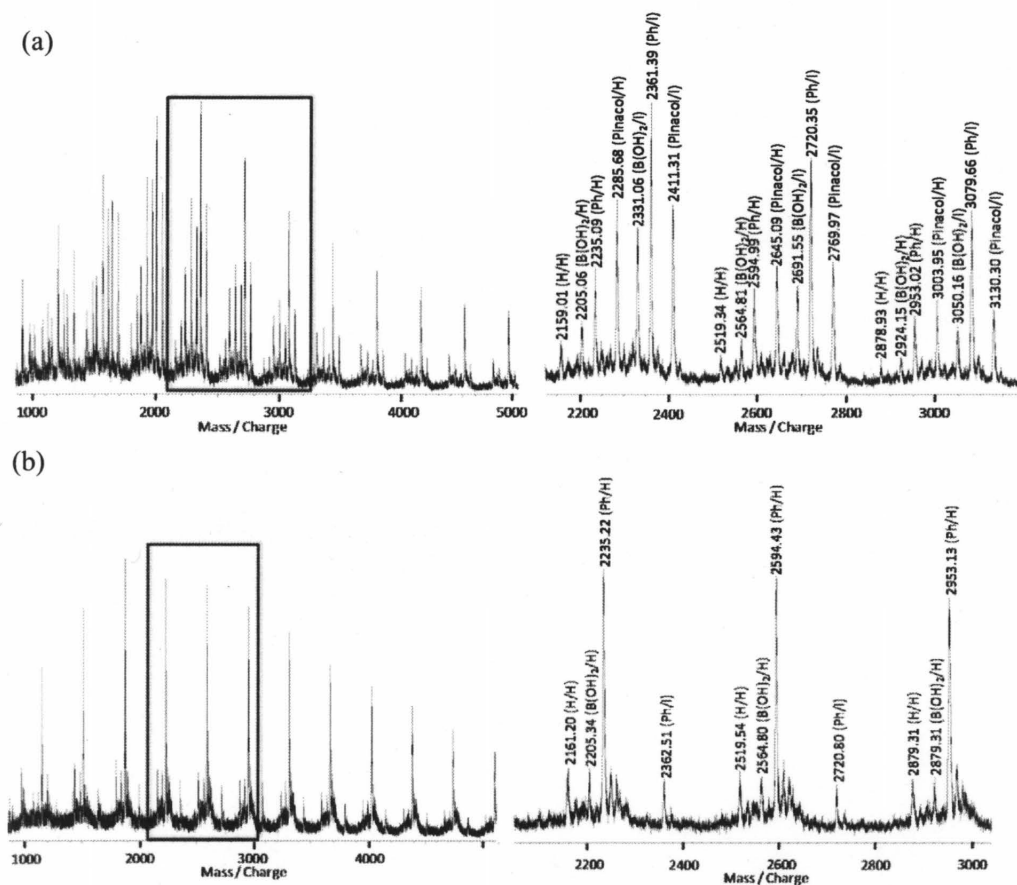
その結果、-20 °C のときのみ Ph/I 末端構造と一致する分子量のピークが小さく観測されたが、他の末端構造は重合温度によって大きな差はなく、Ph/H 末端構造と一致する分子量がメインピークとして観測された。また、連鎖移動由来のホウ素末端構造の分子量と一致するピークも確認された。よって反応温度を低くしても連鎖移動が起こり、重合は制御できていないことが確認された。どちらの重合温度においても GPC 溶出曲線から **16** はほぼ完全に消費しているのに、次に重合途中と終了時の相違を調べた。-20 °C の条件における反応時間 5 分 と 30 分のサンプルを比較すると、5 分においては **16** が多く残っている

ので重合はまだ進行中と考えられる (Figure 2-4-5)。



**Figure 2-4-5.** GPC profile of products obtained by the polymerization of **16** in the presence of KOH/18-crown-6 and 5.0 mol% of **18** in THF ( $[\mathbf{16}]_0 = 2.50 \times 10^{-2}$  M) and water (THF/water = 26.6/1, v/v) at  $-20^\circ\text{C}$  for (1) 5 min ( $M_n = 4360$ ,  $M_w/M_n = 2.03$ ) and (2) 30 min ( $M_n = 9580$ ,  $M_w/M_n = 2.26$ ).

そこで  $-20^\circ\text{C}$ における 5 分 (重合途中) のサンプルと 30 分のサンプル (重合終了後) の末端構造をMALDI-TOF MS で比較分析した。以下に、(a) 5 分と (b) 30 分のMALDI-TOF MS の結果を示す (Figure 2-4-6)。

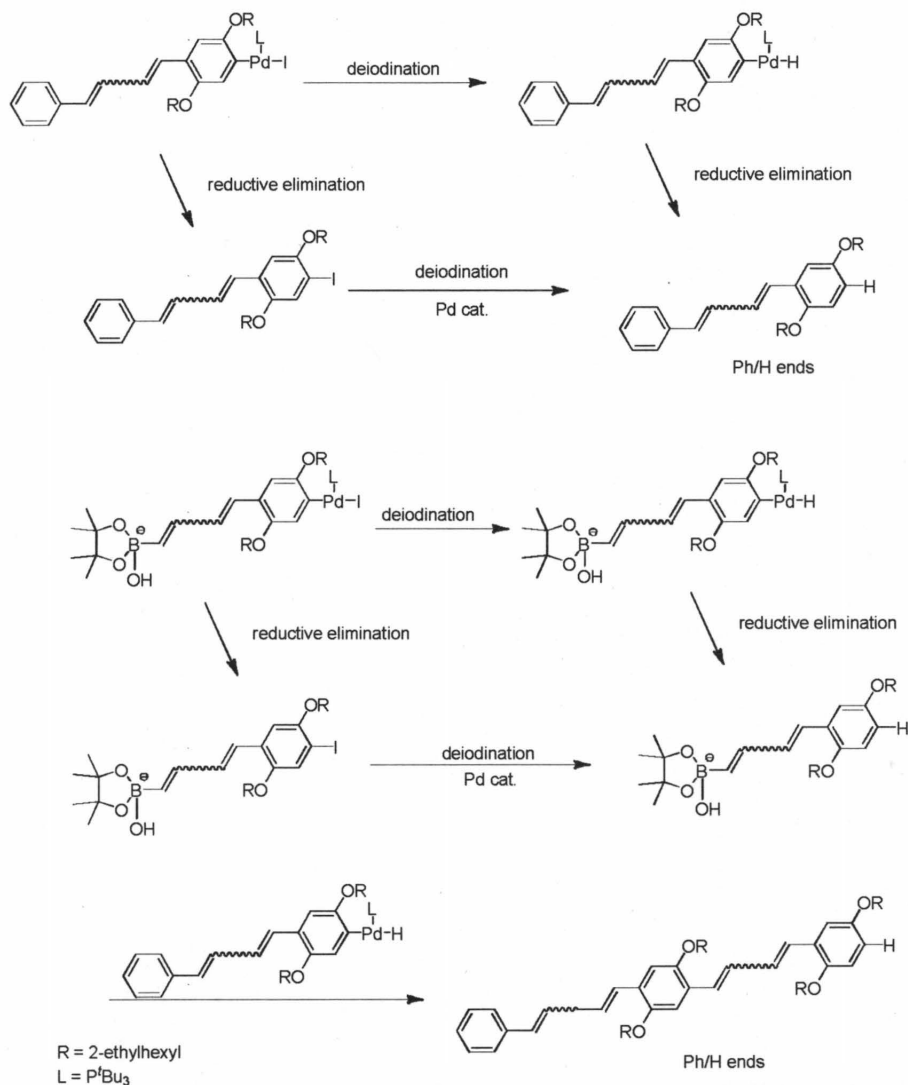


**Figure 2-4-6.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **16** in the presence of KOH/18-crown-6 and 5.0 mol% of **18** in THF ( $[\mathbf{18}]_0 = 2.50 \times 10^{-2}$  M) and water (THF/water = 26.6/1, v/v) at  $-20^\circ\text{C}$  for (a) 5 min ( $M_n = 4360$ ,  $M_w/M_n = 2.03$ ) and (b) 30 min ( $M_n = 9580$ ,  $M_w/M_n = 2.26$ ).

その結果、重合終了時と進行時とでは成長末端は明らかに異なっている事がわかった。すなわち、重合が終了している (b) では Ph/H 末端構造と一致する分子量がメインピークとして観測され、その他のピークも成長末端側が主に水素であるのに対し、重合が進行中である (a) では Ph/I 末端構造と一致する分子量がメインピークとして観測され、その他のピークは成長末端側が水素とヨウ素の両方が確認された。よって不思議な事に時間の経過によって末端が Ph/H 構造に収束しているように思える。

以上の結果から **16** の重合が制御できない原因は次の二つが考えられる。一つは重合中にカップリング反応以外に副反応として成長末端で脱ヨウ素化が起きていることである。これによって、重合中期に見えていたヨウ素末端構造が重合終了後に Ph/H 構造に収束する事が説明できる。なぜならポリマー成長末端のヨウ素が水素に変わると、ポリマーは Pd 錯体に酸化的付加する事が出来なくなり、成長は止まる。成長の止まったポリマーの開始末端構造がフェニル基であるならば反応に関与する事はなくなり、ボロン酸エステルであ

るならば他のポリマーとカップリングを起こす。その結果、系中のポリマー末端は Ph/H に収束する。脱ヨウ素化には Pd 錯体が関与していると考えられるが、現在のところ反応機構は明らかではない (Scheme 2-4-6)。しかし、鈴木-宮浦カップリング重合において脱ハロゲン化はよく知られている副反応である<sup>19)</sup>。



Scheme 2-4-6

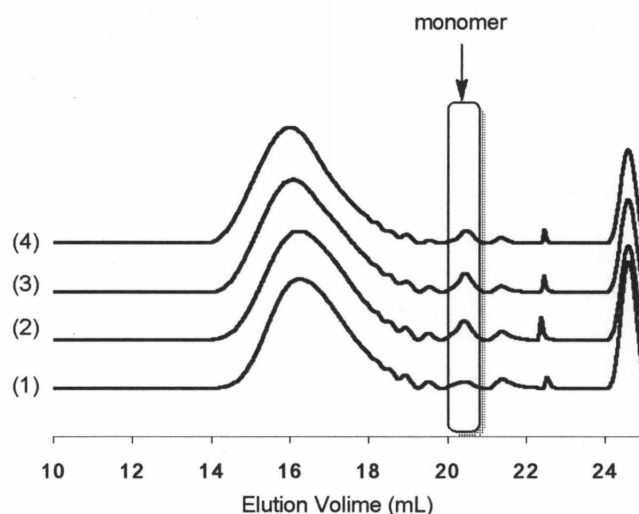
従って連鎖移動が起きていながら成長末端が Ph-I のピークが観測されなかった事も、脱ヨウ素化が原因と説明できる。また塩基にフッ化セシウムを用いた時と比較して考えると、**16** をトランスメタル化活性なボレート種にするには強塩基が必要だが、脱ヨウ素化も塩基が強いほど進行する事が示唆される。

重合の制御ができないもう一つの原因は、重合中に  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が分子内移動できず、系中へと拡散 (分子間移動) していることである。 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が分子間移動する原因は以下の 2 つ

が考えられる。① そもそも C=C 上を分子内移動できない。② C=C 上を含めて PPV 上を分子内移動できるが、成長末端が脱ヨウ素化によって反応性を有さなくなり、その結果として成長反応よりも分子間移動が優先される。よって、**16** の重合では  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が C=C 上を分子内移動できるかはわからなかった。

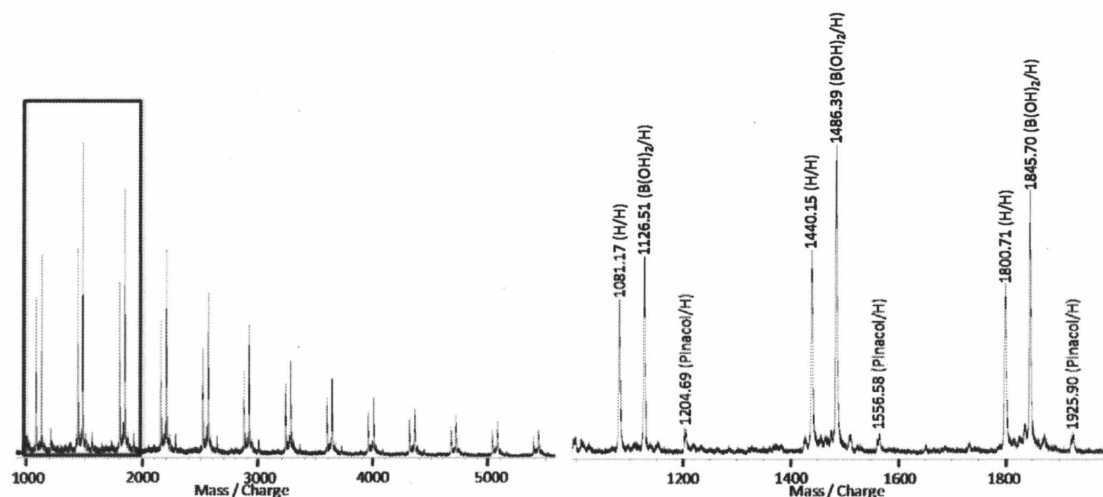
#### 2-4-4 Pd(0) 触媒による重合

**16** の重合において開始剤 **18** を用いずに Pd(0) 触媒を用いたときに重合挙動に変化が見られるかを確認した。この場合のポリマーの片末端は常にボロン酸エステルとなるので、開始剤を用いた重合よりもより高分子量のポリマーが生成すると考えられる。重合は bis[tri(*tert*-butylphosphine)]palladium(0) **17**、塩基に水酸化カリウムを用いて行った。その結果、分子量および分子量分布は予想に反して開始剤 **18** を用いた時とほぼ同じであった (Figure 2-4-7)。



**Figure 2-4-7.** GPC profile of products obtained by the polymerization of **16** in the presence of KOH/18-crown-6 and 5.0 mol% of **18** for (1) 5 min ( $M_n = 5940$ ,  $M_w/M_n = 2.00$ ) and (2) 30 min ( $M_n = 6150$ ,  $M_w/M_n = 2.06$ ), and of **17** for (3) 5 min ( $M_n = 6320$ ,  $M_w/M_n = 2.01$ ) and (4) 30 min ( $M_n = 6620$ ,  $M_w/M_n = 2.01$ ) in THF ( $[\mathbf{16}]_0 = 2.50 \times 10^{-2}$  M) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) at room temperature.

次に得られたポリマーの末端構造を確認するため、MALDI-TOF MS を測定した (Figure 2-4-8)。



**Figure 2-4-8.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **16** in the presence of KOH/18-crown-6 and 5.0 mol% of **17** in THF ( $[16]_0 = 2.50 \times 10^{-2}$  M) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) for 30 min at room temperature ( $M_n = 6620$ ,  $M_w/M_n = 2.01$ ).

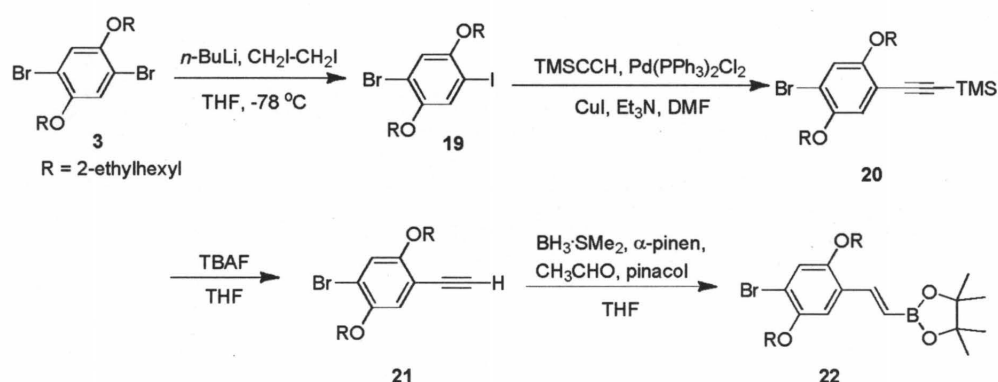
Pd 触媒に開始剤 **18** を用いた時と同様に成長末端側が水素の分子量と一致するピークが観測され、ヨウ素末端は観測されなかった。本重合は開始剤を用いておらず、逐次重合形式で重合後期に分子量が上がるはずであるが、不思議な事に開始剤 **18** を用いた時と Pd(0) **17** を用いたときはどちらも分子量が 6000 程度で止まった。この結果は脱ヨウ素化が原因と考えられる。すなわち、開始剤 **18** を用いた時と Pd(0) **17** を用いたときはどちらも同じ度合で成長末端が水素化される副反応が起きており、平均分子量が 6000 付近まで成長した時には成長末端がほぼ水素化され、Pd 錯体に酸化的付加をする Ph-I 結合がなくなり、成長が止まったと説明できる。よって副反応である脱ヨウ素化による重合の停止が生成ポリマーの分子量を支配していると思われ、ポリマーの分子量と分子量分布からは連鎖重合または逐次重合のどちらの機構で進行しているのかを判断するのは難しい。

## 第五節 臭素置換フェニルビニルボロン酸ピナコールエステルモノマーの重合

前節で述べたように、ヨウ素置換フェニルビニルピナコールボロン酸エステルモノマーの重合では、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  錯体は系中に拡散して他のモノマーの C-I 結合に挿入し、これが開始種となって再び重合を繰り返す連鎖移動反応または逐次重合が進行した。また重合は  $\text{KOH}/18\text{-crwon-6}$  のような強い塩基を用いた時に進行したが、強い塩基を用いる事で副反応として成長末端の脱ヨウ素化が起き、さらに脱ヨウ素化によって分子量が決定される事がわかった。また  $\text{Pd}$  錯体が系中に拡散する原因はモノマー骨格に由来するのか、またはこの脱ヨウ素化が原因で分子内に  $\text{Pd}$  へ酸化的付加する結合がなくなり、 $\text{Pd}$  が系中に拡散するのはわからない。そこで本節ではより脱ハロゲン化が起こりにくいと思われる臭素置換モノマー **22** を合成し、重合挙動の変化を調べた。

### 2-5-1 臭素置換ビニルボロン酸ピナコールエステルモノマーの合成

**16** の合成と同様に、フェニルアセチレン体のヒドロホウ素化によってモノマーを得ることにした。そこで Scheme 2-5-1 に従って **22** を合成した。アリールハライドの菌頭反応に対する反応性の順は一般的に  $\text{I} > \text{Br}$  である。そこでまず文献<sup>20)</sup>を参考にジブromo体 **3** の片方のハロゲンを  $n\text{-BuLi}$  を用いてリチオ化し、ジヨードエタンと反応させプロモヨード体 **19** を得た (収率 82%)。その後 **19** と **19** に対して1.2 当量のトリメチルシリルアセチレンを用いて菌頭反応を行い、ヨウ素側のみを選択的にトリメチルシリルアルキニル化して **20** を合成した (収率90%)。次に **20** のトリメチルシリル基をテトラブチルアンモニウムフルオリドによって脱保護し、**21** を得て (収率 94%)、最後に **16** の合成で見出した最適条件でヒドロホウ素化-エステル化を行い、多少の不純物を含むが **22** を得た (収率 55%)。



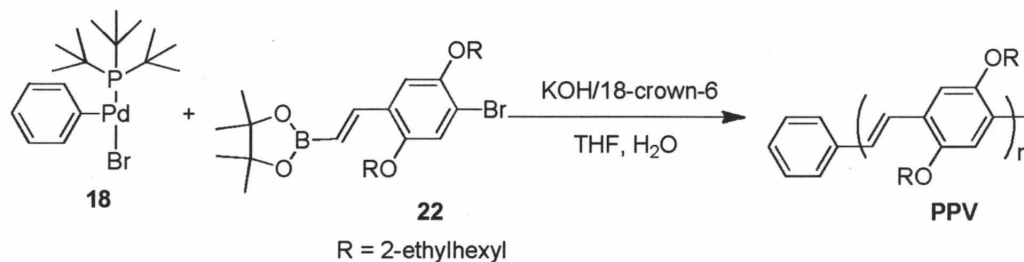
Scheme 2-5-1

### 2-5-2 重合検討

**22** も **16** と同様に二重結合上にボロン酸エステルを有することから強い塩基を用いないとボレートが形成されず、重合が進行しないと考えられるので **16** の重合の最適条件で

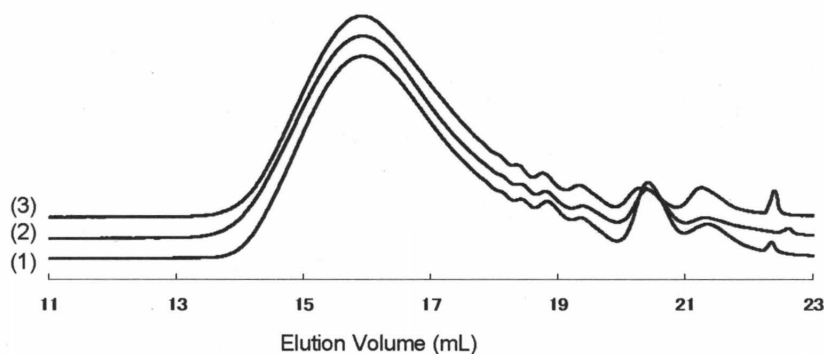


あった KOH/18-crown-6 を用いて重合を行なった (Scheme 2-5-2)。



Scheme 2-5-2

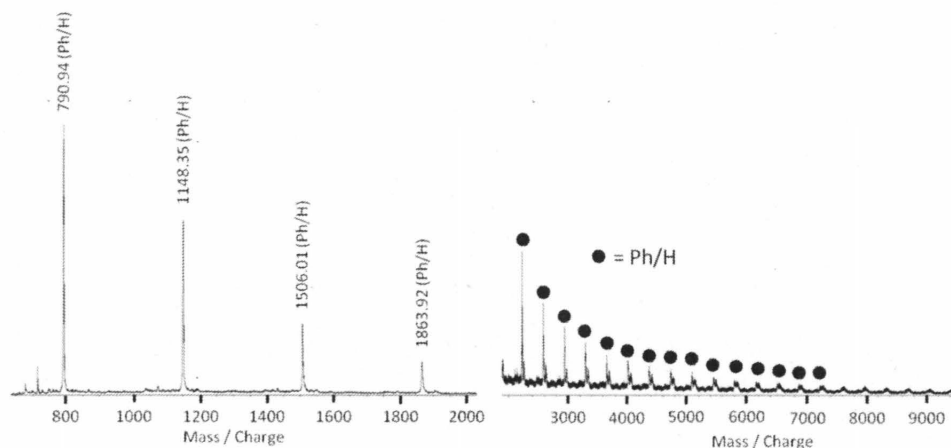
**16** の重合を参考に **22** (0.05 mmol) と塩基として 4.5 当量の水酸化カリウム、8 当量の 18-crown-6 を THF 1.5 mL と蒸留水 0.075 mL に溶かし、**16** に対し 0.05 当量の開始剤 **18** と THF 0.5 mL が入ったフラスコに加え、室温で 24 時間攪拌した。GPC により反応を追跡したところ、**16** の重合と同様に重合速度は非常に早く、反応開始 5 分以内で重合は終了した (Figure 2-5-1)。



**Figure 2-5-1.** GPC profile of products obtained by the polymerization of **22** in the presence of KOH/18-crown-6 and 5.0 mol% of **18** at room temperature in THF ( $[\mathbf{22}]_0 = 2.50 \times 10^{-2}$  M) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) for (1) 5 min ( $M_n = 6410$ ,  $M_w/M_n = 2.68$ ), (2) 30 min ( $M_n = 7030$ ,  $M_w/M_n = 2.67$ ) and (3) 24 h ( $M_n = 7260$ ,  $M_w/M_n = 2.50$ ).

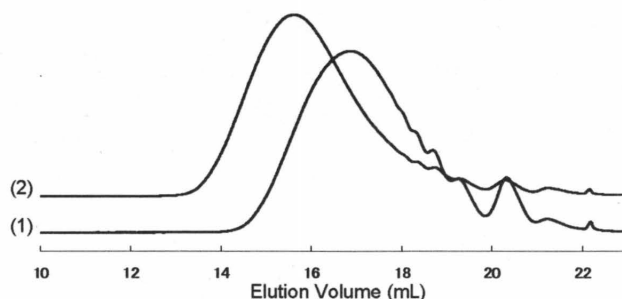
得られたポリマーの分子量分布は **16** の重合と同様に約 2.5 と広く、重合を制御することはできなかった。一般的に鈴木-宮浦カップリング反応においてハロゲンの反応性は  $I > Br$  であるためハロゲンが臭素になった事によって酸化的付加の速度が遅くなるために重合速度も遅くなるとも考えられたが、二つのモノマーに差はなかった。これは非常に電子豊富な  $P^tBu_3$  配位子を有する Pd 触媒を用いているため、ヨウ素と臭素のどちらのハロゲンに

においても酸化的付加が律速段階でなかったためと考えられる。次に重合中の脱ハロゲン化が抑えられたか確認するためにポリマーの末端構造をMALDI-TOF MS で分析した (Figure 2-5-2)。



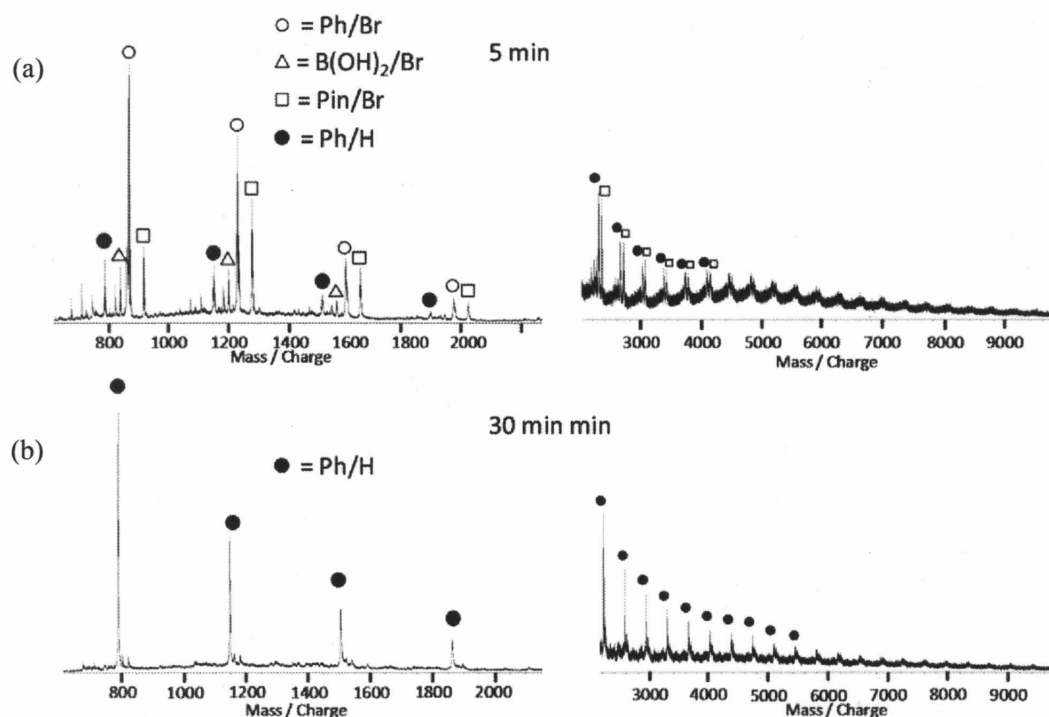
**Figure 2-5-2.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **22** in the presence of KOH/18-crown-6 and 5.0 mol% of **18** in THF ( $[\mathbf{22}]_0 = 2.50 \times 10^{-2}$  M) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) at room temperature for 24 h ( $M_n = 7260$ ,  $M_w/M_n = 2.50$ ).

その結果、開始剤由来のフェニル基を末端とする Ph/H の分子量ピークのみが観測され、臭素末端に由来するピークは観測されなかった。これは同条件における **16** の重合で得られるポリマーの末端構造と一致する。**16** の重合と同様、分子量分布が広いにもかかわらず単一のピークのみが観測されたことから、本重合においても Ph/H への末端収束が起きていると考えた。そこで低温で重合し、重合速度を遅くして重合途中の生成物を調べる事にした (Figure 2-5-3)。



**Figure 2-5-3.** GPC profile of products obtained by the polymerization of **22** in the presence of KOH/18-crown-6 and 5.0 mol% of **18** at  $-20$  °C in THF ( $[\mathbf{22}]_0 = 2.50 \times 10^{-2}$  M) and water (THF/water = 26.6/1, v/v) for (1) 5 min ( $M_n = 4740$ ,  $M_w/M_n = 2.16$ ) and (2) 30 min ( $M_n = 9450$ ,  $M_w/M_n = 2.59$ ).

-20 °C で重合を行うと重合は遅くなったが、**2** と同様に 30 分以内に完了し、温度を下げてもモノマー中のヨウ素と臭素の差は見られなかった。得られたポリマーの分子量分布は約 2.7 と広く、室温の場合と変わらなかった。次にポリマーの末端構造を MALDI-TOF MS で分析した (Figure 2-5-4)。

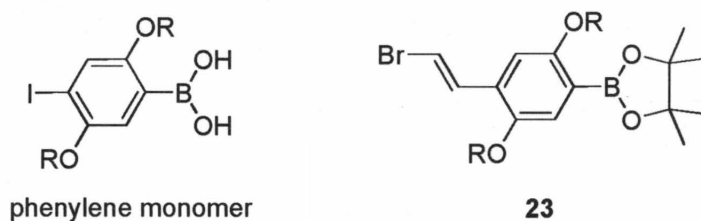


**Figure 2-5-4.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **22** in the presence of KOH/18-crown-6 and 5.0 mol% of **18** in THF ( $[22]_0 = 2.50 \times 10^{-2}$  M) and water (THF/water = 26.6/1, v/v) at -20 °C for (a) 5 min ( $M_n = 4740$ ,  $M_w/M_n = 2.16$ ) and (b) 30 min ( $M_n = 9450$ ,  $M_w/M_n = 2.59$ ).

重合中期、5 分のサンプルでは主ピークに Ph/Br、その他に Ph/H、さらに Pd の分子間移動に由来する B(OH)<sub>2</sub>/Br と BPin/Br が観測された。このことからハロゲンが臭素の場合も Pd は分子間移動しており、このため分子量分布が広がったことがわかった。さらに重合が終了している 30 分後のサンプルでは連鎖移動に由来するボロン酸、またはボロン酸エステル末端や、成長末端が臭素のピークは完全に消失し、Ph/H 末端のピークのみが観測された。この末端構造の収束は **16** の重合挙動と完全に一致する。すなわち、**22** の重合においても Pd の分子間移動および脱臭素化が起きており、ハロゲンを変えた事による重合挙動の変化はなかった。よって **22** の重合においても Pd の分子間移動の原因を確かめる事はできなかった。

## 第六節 臭素置換ビニルフェニルボロン酸モノマーの重合

ここまでの結果から、ベンゼン環上にハロゲン、二重結合上がボロン酸エステル型のフェニレンビニレンモノマー **16** または **22** を Pd 開始剤 **18** を用いて重合を行うと重合中に Pd 触媒の分子間移動がおこり、さらに副反応として成長末端の脱ハロゲン化反応が起きることを明らかにした。しかし、Pd 触媒が分子間移動するのはモノマー骨格に由来するのか、あるいは脱ハロゲン化に由来するのかはまだ明確にできていない。**16** および **22** は強い塩基を用いないと重合は進行しないことが明らかになっており、これは二重結合からホウ素原子への電子の流れ込みが芳香族ボロン酸エステルの場合より強く、塩基による真の活性種であるボレート形成が遅くなっているためと考えられる。しかし、塩基が強いため脱ハロゲン化が起きた。一方、我々が以前報告した制御されたポリフェニレンの合成で用いたフェニレンボロン酸エステルモノマーは、フッ化セシウムのような穏やかな塩基でも重合が進行している。したがってホウ素部位をベンゼン環上に移せば、穏やかな塩基で重合を行うことができ、脱ハロゲン化が抑えられると期待できる (Scheme 2-6-1)。そこで以下に示すビニル基上にハロゲン、ベンゼン環上にボロン酸エステルを有するモノマー **23** を設計した (Figure 2-6-1)。この場合、成長末端は C=C 構造になり、3 節の **13** と同様に配位力の強い C=C 上に成長末端の C-Br 結合があるので、Pd (0) 錯体は分子内移動して配位力の強いオレフィンに配位し、その後、系中に拡散する事なく隣接する C-Br 結合に挿入する事を期待した。

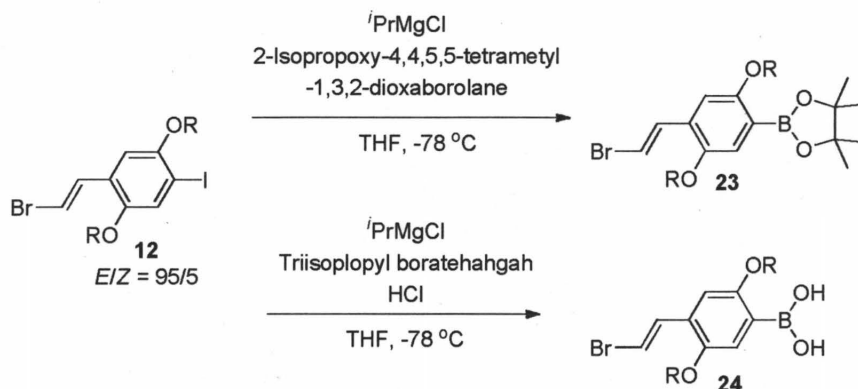


Scheme 2-6-1

### 2-6-1 モノマーおよび開始剤の合成

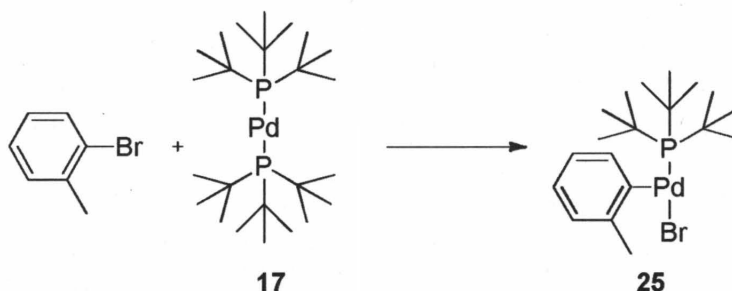
3 節で用いたプロモビニルヨードベンゼンモノマー前駆体 **12** は  $i\text{-PrMgCl}$  を用いると 100% 選択的にヨウ素側のみを Grignard 化できる事が分かっており、Grignard 化後にホウ素化試薬を加えれば **23** が得られると考えた。反応の結果、得られたオイル状の素生成物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルから **23** が定量的に得られた事が明らかになったが、**23** は塩基性条件下におけるカラムクロマトグラフィーにおいても分解してしまい、単離が困難であった。そこでボロン酸ピナコールエステルをボロン酸に変更すれば生成物が固体になり、再結晶によって単離できると期待した。そこで **12** を Grignard 化した後にホウ酸トリイソプロピルを加え、最後に塩酸でクエンチして **24** を合成した。この粗生成物をヘキサン溶液に溶かし、 $-20^\circ\text{C}$  で再結晶する事によって、白色固体の **24** を得た (Scheme 2-6-2)。**12** に

はわずかにシス配置の幾何異性体が含まれていたが、この再結晶によって、完全にトランス配置の **24** を得る事ができた。



Scheme 2-3-2

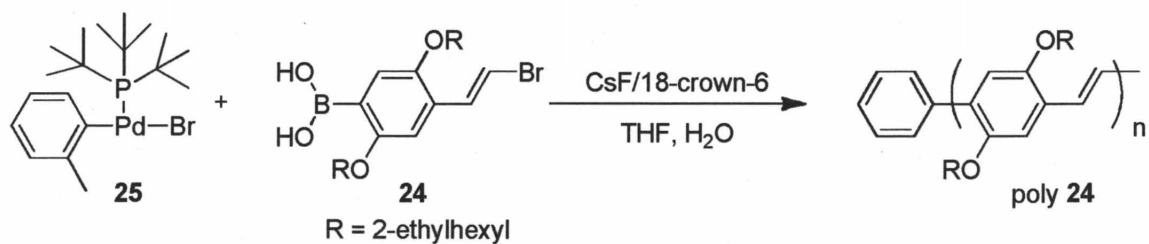
**24** の重合においては以下の理由から開始剤の構造を **25** へと変更した。Ph 基と臭素の分子量の差は 1.88 と近いので MALDI-TOF MS によってポリマーの末端構造を解析する際、開始剤由来の Ph 基と **24** 由来の臭素の帰属を誤る可能性がある。一方、**25** ならば tolyl 基と臭素の分子量の差が 12.1 に広がる。文献<sup>7)</sup>を参考に **17** と **17** に対して 48 当量の蒸留 2-ブロモトルエンを 70 °C で一時間攪拌し、その後ペンタンを加えて **25** を沈殿させ、窒素気流中でろ取し、**25** を得た (収率 21 %) (Scheme-2-6-3)。



Scheme 2-6-3

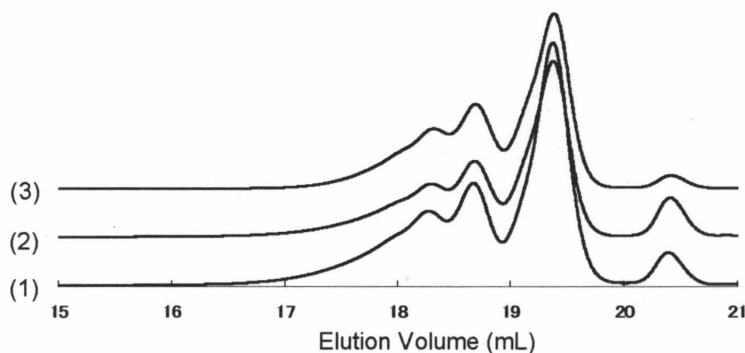
## 2-6-2 重合検討

フェニルボロン酸構造の **24** は塩基に CsF/18crown-6 を用いても十分に重合の真の活性種であるボレートが形成され、この温和な条件下では脱ハロゲン化が起きないと考えられる。そこでまずポリフェニレンの合成<sup>15)</sup>と同条件で重合を行った (Scheme 2-6-4)。



Scheme 2-6-4

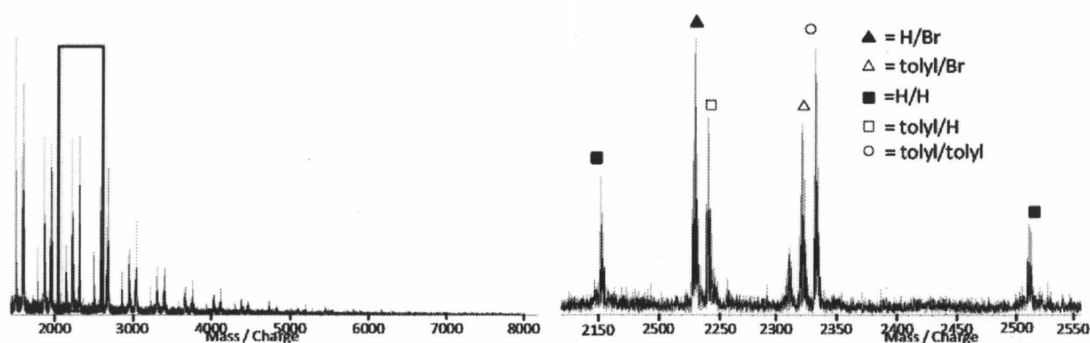
**24** (0.1 mmol) と塩基として 4.5 当量のフッ化セシウム、8 当量の 18-crown-6 を THF 7.0 mL と蒸留水 0.45 mL に溶かし、**24** に対し 0.05 当量の開始剤 **25** と THF 5 mL が入ったフラスコに加え、室温で 144 時間攪拌した (Scheme 2-7-1)。GPC により反応を追跡したところ、反応開始 5 分で高分子量体の生成が確認されたが、**24** は多く残存し、重合は非常に遅かった。144 時間経過してもモノマーは消費せず、得られたポリマーの分子量は理論分子量よりもかなり低く ( $M_n = 1700$ )、分子量分布は広がった ( $M_w/M_n = 2.16$ ) (Figure 2-6-1)。



**Figure 2-6-1.** GPC profiles of products obtained by the polymerization of **24** in the presence of CsF/18-crown-6 and 5.0 mol% of **25** in THF ( $[24]_0 = 8.33 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) at room temperature for (1) 1 h ( $M_n = 2120$ ,  $M_w/M_n = 2.02$ ), (2) 3 h ( $M_n = 2020$ ,  $M_w/M_n = 2.03$ ), and (3) 170 h ( $M_n = 1700$ ,  $M_w/M_n = 2.16$ ).

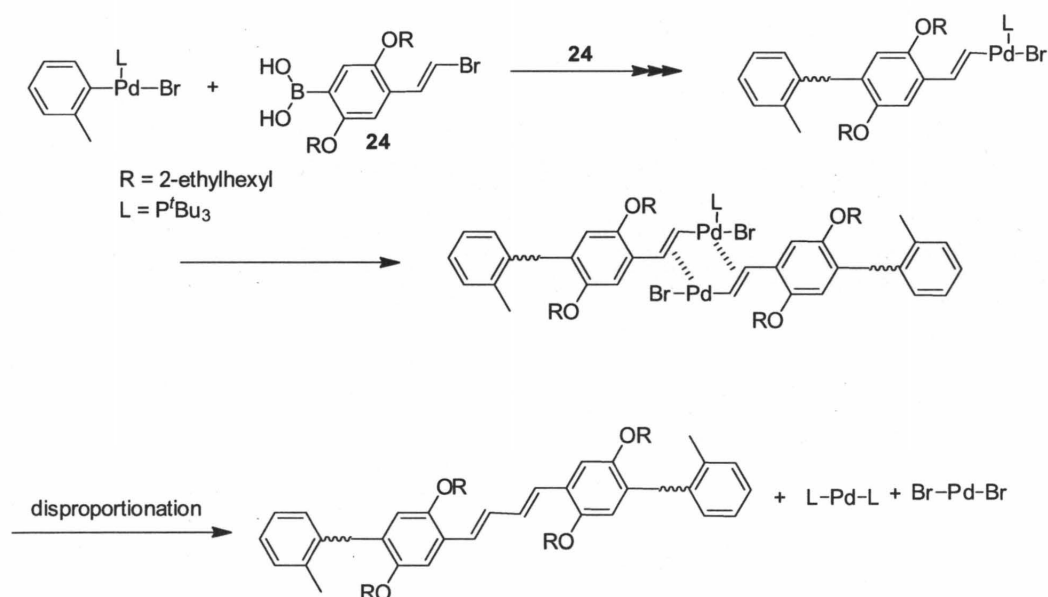
重合挙動は同条件の **16** の重合と非常によく似ており、この事からこのモノマー **24** でもフッ化セシウムではボレートが効率よく形成されてない事が示唆された。これはボロン酸のパラ位に二重結合が存在するため、電子の流れ込みによってホウ素原子の電子密度が高いためかもしれない。

次に得られたポリマーの末端構造を確認するため、MALDI-TOF MS を測定した (Figure 2-6-2)。



**Figure 2-6-2.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **24** in the presence of CsF/18-crown-6 and 5.0 mol% of **25** in THF ( $[24]_0 = 8.33 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) at room temperature for 170 h ( $M_n = 1700$ ,  $M_w/M_n = 2.16$ ).

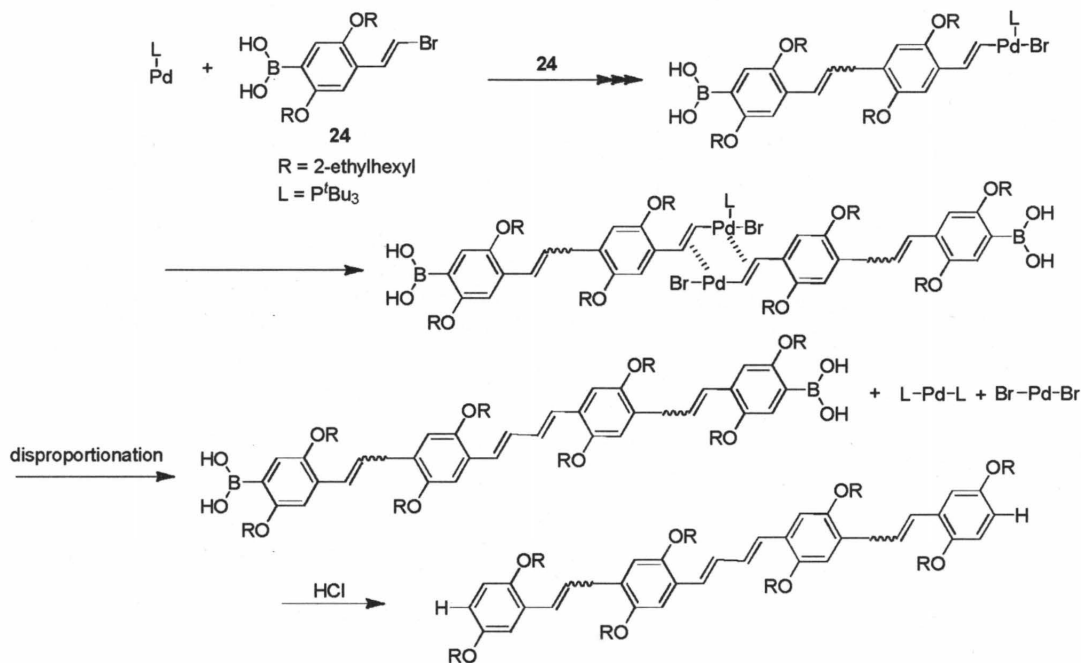
多くのピーク群が観測され、それぞれ tolyl/tolyl, H/Br, tolyl/Br, H/H, tolyl/H 末端を有するポリマーの分子量と一致した。tolyl/tolyl 末端が生じた機構については後述する。開始剤に由来しない H/Br や H/H 末端が見られたことから、本重合においても Pd の分子間移動が起きている事は明らかである。開始末端の H はクエンチ時にポリマー末端のボロン酸が塩酸により脱離して生成したと考えられる。さらに両末端が開始剤由来の tolyl/tolyl 末端構造が観測されたことからビニルボロン酸ピナコールエステルモノマー **16** と **22** の重合では起きなかった不均化反応が起きている事がわかった。これは臭素が C=C 上にあるため、ポリマー成長末端の C-Br 結合に Pd が挿入して形成される Pd 錯体が 2 分子でお互いに配位するため、不均化が頻発したためと考えられる (Scheme 2-6-5)。



**Scheme 2-6-5**



またH/H 末端においては片末端がボロン酸のポリマーが同様の機構で不均化して両末端がボロン酸のポリマーが生成し、さらに塩酸によってボロン酸が脱離して生成した可能性がある (Scheme 2-6-6)。



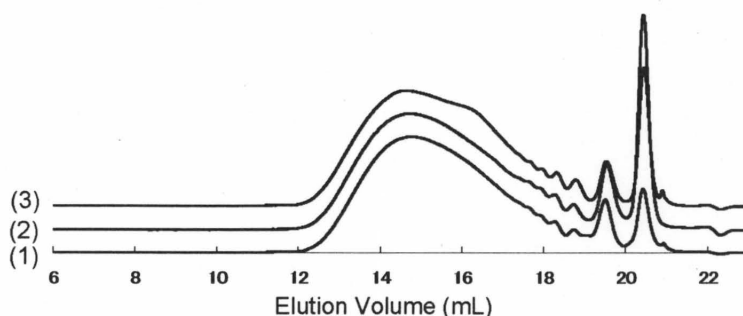
Scheme 2-6-6

一方、この不均化によって Pd(0) が生成されるため、Pd(0) の分子間移動は不均化に由来しているかもしれない。すなわち不均化によって生成した Pd(0) が他のモノマーの C-Br 結合へ挿入し、モノマーが開始種となって重合が進行している可能性もある。

### 2-6-3 水酸化カリウムを用いた重合

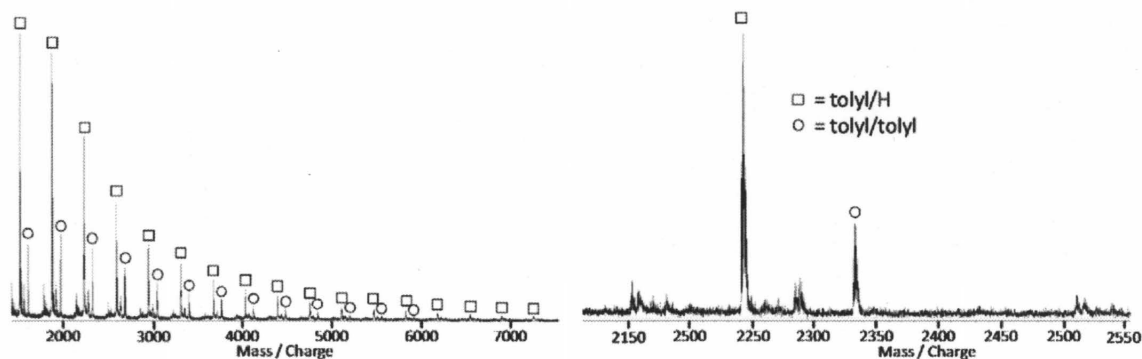
重合速度を早くし、ポリマーに Pd が挿入された PPV-Pd-Br 種の濃度を減少させれば不均化が抑制され、重合が制御されるかもしれないと考えた。本重合の速度が遅いのは先に述べたようにボレートの形成が遅いため、ポリマー末端に挿入した Pd(II) はボレートと反応できずに PPV-Pd-Br 種の濃度が高くなると思われる。そこで 16 と 22 の重合速度を劇的に早くする事が出来た KOH/18-crown-6 を用いれば 24 においてもすみやかにボレートが形成され、PPV-Pd-Br は速やかにボレートと反応して、不均化が抑制されると考えた。実験の結果、重合は 5 分でほぼ終了し、高分子量体が得られた。従って 24 の重合においても CsF では十分にボレートが形成されていない事がわかった (Figure 2-6-7)。得られたポリマーの分子量分布は 16 や 22 の重合よりもかなり広く、約 4.0 となり、さらに GPC 溶出曲線にはわずかに肩が見られた。このことから塩基を KOH/18-crown-6 にしても不均化が頻

発していると考えられる。



**Figure 2-6-7.** GPC profiles of products obtained by the polymerization of **24** in the presence of KOH/18-crown-6 and 5.0 mol% of **25** in THF ( $[24]_0 = 8.33 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) at room temperature for (1) 2.5 min ( $M_n = 9870$ ,  $M_w/M_n = 3.75$ ), (2) 5 min ( $M_n = 9860$ ,  $M_w/M_n = 3.85$ ), and (3) 144 h ( $M_n = 9980$ ,  $M_w/M_n = 3.92$ ).

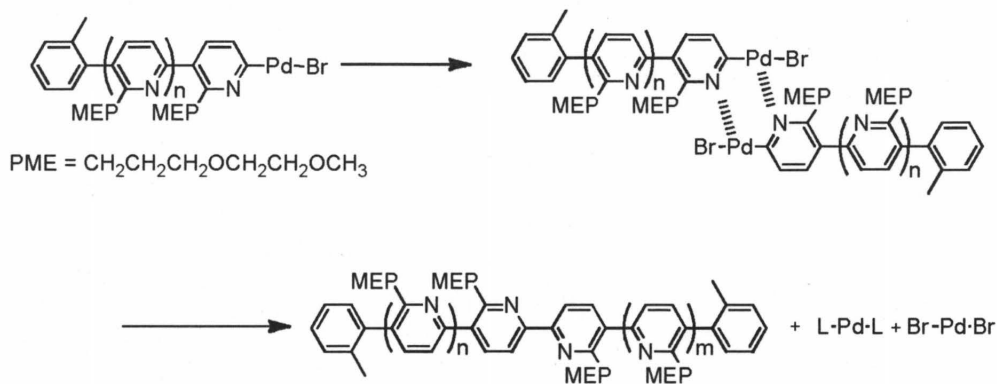
次に得られたポリマーの末端構造を MALDI-TOF MSにより確認した。(Figure 2-6-8)。



**Figure 2-6-8.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **24** in the presence of KOH/18-crown-6 and 5.0 mol% of **25** in THF ( $[24]_0 = 8.33 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) at room temperature for 144 h ( $M_n = 9980$ ,  $M_w/M_n = 3.92$ ).

先ほどの重合とは大きく異なり、観測された末端構造は少なく、主に tolyl/H が、その他に tolyl/tolyl が観測された。tolyl/tolyl のピーク強度は前の重合より小さくなったが、重合速度を上げて不均化を完全に抑える事は出来なかった。さらに tolyl/H 末端を有するポリマーは、不均化をおこさずに開始剤から重合が進行したポリマーの Pd 末端が加水分解して H に変わった場合と、開始剤から重合したこのポリマー Pd 末端(Tolyl-PPV-Pd-Br) と、モノマーから重合が開始されたポリマー (B(OH)<sub>2</sub>-PPV-Pd-Br) の Pd 末端が不均化後 (Tolyl-PPV-B(OH)<sub>2</sub>) に脱ボロン酸化して H に変わった場合、さらには前節のようにプロモビニル末端が強い塩基である KOH によって脱臭素化した場合の 3 通りが考えられる。

以前我々が報告した鈴木-宮浦カップリング重合によるポリピリジンの合成において<sup>21)</sup>、同様に不均化が頻発し、重合が制御できなかった事が明らかになっている。これはポリマー主鎖の配位性のあるピリジン環の N 原子が成長末端側にあるため、**24** と同様にポリピリジン-Pd(II) 錯体 2 分子が配位し、不均化したと推測している (Scheme-2-6-7)。



Scheme 2-6-7

一方 4 節と 5 節で述べた **16** と **22** を用いた Pd 触媒による鈴木-宮浦カップリング重合では、不均化は観測されていない (Figure-2-6-9)。この事から Pd 触媒を用いた鈴木-宮浦カップリング重合では、ハロゲンの近傍に Pd 錯体へ配位しやすい構造を有すると不均化が頻発する事が明らかになった。よってモノマー **24** はたとえ Pd 触媒が分子内移動したとしても成長末端で不均化を起こすため、重合を制御するのは困難である。

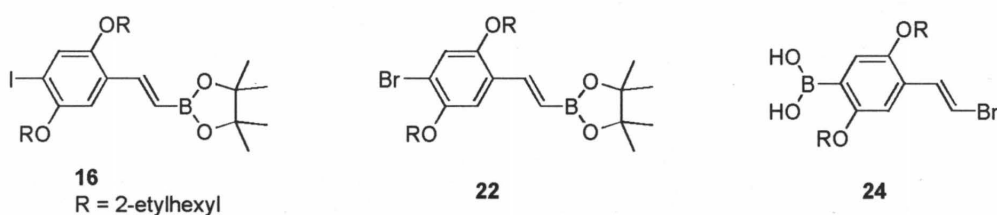
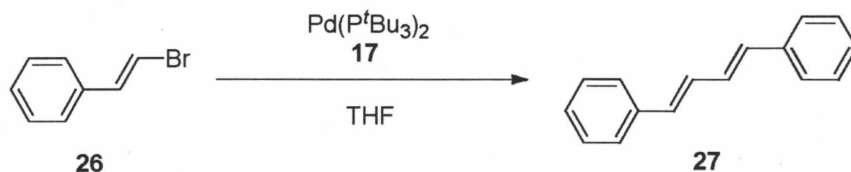


Figure-2-6-9

#### 2-6-4 モデル反応による不均化反応の再現

**24** の重合において観測された成長末端同士の不均化をモデル反応から確認した (Scheme 2-6-8)。



#### Scheme 2-6-8

成長末端のモデル化合物として (*E*)-プロモスチレン **26** と、**26** に対し等量の Pd(0) 触媒 **17** を THF 中、**24** の重合と同じ濃度で反応させ、GC で反応を追跡した。その結果、反応開始一日で **26** は完全に消費し、23% の収率で **27** が生成した。よって成長末端がプロモスチレン構造の場合、Pd 触媒による不均化反応が頻発する事をモデル反応からも明らかにになった。

## 第七節 まとめ

本章では、触媒移動型連鎖縮合重合 (CTCP) の適用範囲を芳香環モノマーから芳香環と炭素-炭素二重結合 ( $C=C$ ) が共役したモノマーへと展開する事を目的として、熊田-玉尾カップリング反応または鈴木-宮浦カップリング反応による5種類の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。

Ni 触媒を用いた熊田-玉尾カップリング重合において、縮合部位としてベンゼン環上が臭素、ビニル基上が Grignard 化した **6** の重合はほとんど進行せず、ジエン構造を有する開始種が Ni(0) 種に強く配位し、その先の反応を阻害している事が示唆された。

ビニル基上が臭素、ベンゼン環上が Grignard 化した **13** の重合においてはオリゴマーは生成したが、様々な条件においても高分子量体を得ることはできなかった。さらに、生成オリゴマーの MALDI-TOF MS の解析結果から重合系中でアリール Grignard 体と溶媒である THF が反応して重合が停止している事が示唆された。よって重合の素反応が円滑に進行しないため、Ni 触媒移動型連鎖縮合による PPV の合成は困難であった。

Pd 開始剤を用いた 鈴木-宮浦カップリング重合において、ベンゼン環上がヨウ素、ビニル基上がボロン酸ピナコールエステルの **18** の重合は一般的な鈴木-宮浦カップリング反応で用いられる塩基では重合はほとんど進行しないが、KOH/18-crown-6 を用いると重合は劇的に速くなり、5 分で高分子量体が生成した。しかし得られたポリマーの分子量分布は広く、ポリマーの末端構造の解析から Pd(0) 錯体は分子間移動していることが示唆された。さらに、重合中にポリマーのヨウ素末端が、強い塩基と Pd によって水素末端に転化され、PPV の分子量はポリマー末端の脱ヨウ素化によって支配されている事がわかった。

そこでハロゲン部位をヨウ素より脱離しにくい臭素に変えたモノマー **22** の重合を行ったが、重合挙動はヨウ素モノマーと変わらず、触媒の分子間移動と脱臭素化が起きた。

ベンゼン環にボロン酸、ビニル基に臭素を有するモノマー **24** の重合においても **18** や **22** と同様に塩基に KOH/18-crown-6 を用いなければ重合は十分に進行しなかった。さらに、ポリマーの末端構造解析から重合途中に成長末端で Pd 触媒の不均化反応が起きている事が明らかになった。この特異な不均化は Pd が挿入される C-Br 結合が配位力の強いビニル基上にあるので、PPV-Pd-Br 錯体二分子がお互いに配位し、不均化が併発したためと思われる。従って、鈴木-宮浦カップリング重合では高分子量体は得られるが、副反応のため PPV の分子量を制御するのは困難であると考えた。

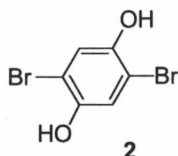
以上、どのモノマーにおいても重合の成長反応以外に副反応が起きた。また、触媒は分子間移動している事が明らかになったが、この分子間移動は副反応に由来するのか、それとも  $C=C$  上を触媒が本質的に分子内移動できないのかは明らかにできなかった。

## 第八節 実験項

### 2 の合成

2000 mL ナスフラスコに **1** 75.0 g (0.68 mol) と酢酸 690 mL を加え、そこに臭素 220 g (1.40 mol) と酢酸 68 mL の混合液を少しずつ加え、室温で 20 時間攪拌した。TLC から反応の終了を確認後、減圧下で溶媒を留去し、析出した固体をろ取り、水で洗浄した。粗生成物をアセトンと水の混合溶媒を用いて再結晶し、**2** を 54.96 g (収率 30 %) 得た。

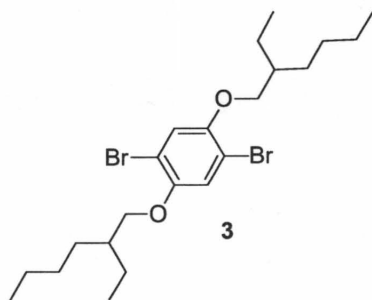
mp 196.0-198.0 °C



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  7.17 (s, 2 H), 5.18 (s, 2 H), 1.58 (s, 2 H),  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  147.3, 119.4, 108.2, IR (neat) 3046, 2959, 2929, 2860, 1846, 1039  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3 の合成

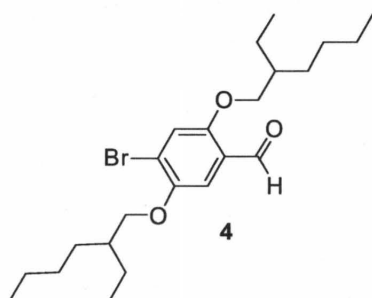
反応は三方コックを備えた 300 mL ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。300 mL ナスフラスコをヒートガンで加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻した。**2** 5.00 g (18.66 mmol) とすり潰した KOH 9.05 g (161.20 mmol) を加え、脱気アルゴン置換した。そこへ乾燥 DMSO 40 mL を加え、1 時間攪拌し、その後臭化 2-エチルヘキシル 11.2 mL (249.66 mmol) を加えて 76 時間攪拌した。GC から **2** が消費しきっていない事が確認されたため、さらに臭化 2-エチルヘキシル 1 mL (5.80 mmol) を加えて 46 時間攪拌した。反応液を氷浴に注ぎ、ヘキサンで 3 回抽出し、硫酸マグネシウムを加え乾燥した。その後ろ過し、加熱減圧下で溶媒と未反応の臭化 2-エチルヘキシルを留去して、淡黄色粘性液体の **3** を 9.25 g (収率 100 %) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.08 (s, 4 H), 3.81 (m, 2 H), 1.78-1.71 (m,  $J = 2$  H), 1.61-1.23 (m, 16 H), 0.99-0.85 (m, 12 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  150.2, 1182, 111.0, 72.5, 39.4, 30.4, 29.0, 23.8, 23.0, 14.1, 11.0; IR (neat) 3046, 2959, 2929, 2860, 1846, 1039  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4 の合成

反応は三方コックを備えた 300 mL ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。300 mL ナスフラスコをヒートガンで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。3.851 g (17.29 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこへ乾燥 THF 110 mL を加え、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却し、*n*-ブチルリチウム (2.66 mol/L in hexane) 8.3 mL (22.04 mmol) を加えて 1 時間攪拌した。その後  $-30^{\circ}\text{C}$  で乾燥 DMF 2.1 mL (27.60 mmol) を少しずつ滴下して加えて 1 時間攪拌した。メタノールバスを取り除いて室温で 12 時間攪拌した後、反応液に水を注ぎ、ジエチルエーテルで 3 回抽出し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。乾燥剤をろ過し、減圧下で溶媒を留去して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 = 5/1) で精製し、淡黄色粘性液体の **4** を 5.01 g (収率 66%) 得た。

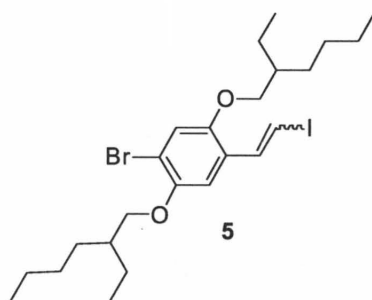


$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.42 (s, 1 H), 7.31 (s, 1 H), 7.24 (s, 1 H), 3.93-3.89 (m, 4 H), 1.79-1.74 (m, 2 H), 1.58-1.24 (m, 16 H), 0.96-0.87 (m, 12 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  188.9, 155.9, 150.0, 124.2, 121.1, 118.3, 110.3, 72.1, 72.7, 39.4, 39.3, 30.5, 30.4, 29.03, 28.99, 23.93, 23.87, 22.99, 22.96, 14.05, 14.03, 11.1; IR (neat) 3046, 2959, 2929, 2860, 1846, 1039  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 5 の合成

反応は三方コックを備えた 10 mL ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。10 mL ナスフラスコをヒートガンで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。塩化クロム(II) 0.818 g (1.47 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこへ乾燥 THF 2.5 mL を加え、 $0^{\circ}\text{C}$  に冷却し、**4** 0.114 g (0.26 mmol) とヨードホルム 0.204 g (0.52 mmol) の 2 mL THF 溶液を加えて 2 時間攪拌した。TLC で **4** の消費を確認後、反応液を水に注ぎ、ジエチルエーテルで 3 回抽出し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去してシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で精製し、淡黄色粘性液体の **5** を *E/Z* = 56/44 混合物として 0.036 g (収率 25%) 得た。





$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.58 (d,  $J = 14.9$  Hz, 1 H), 7.49 (s, 1 H), 7.36 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1 H), 7.06 (s, 1 H), 7.05 (s, 1 H), 6.94 (d,  $J = 14.9$  Hz, 1 H), 6.79 (s, 1 H), 6.56 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1 H), 3.93-3.78 (m, 4 H), 1.72-1.67 (m, 2 H), 1.60-1.20 (m, 16 H), 0.98-0.82 (m, 12 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  188.9, 155.9, 150.0, 124.2, 121.1, 118.3, 110.3, 72.1, 72.7, 39.4, 39.3, 30.5, 30.4, 29.03, 28.99, 23.93, 23.87, 22.99, 22.96, 14.05, 14.03, 11.1.

## 5 の Grignard 交換反応の検討

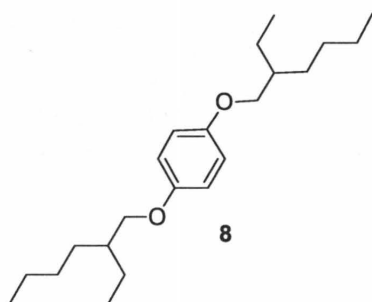
反応は三方コックを備えた 10 mL ナスフラスコを用いて純アルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。10 mL ナスフラスコ、シリンジ、針をヒートガンで加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻した。そこに **5** 122.8 mg (0.20 mmol)、ナフタレン 10.3 mg (0.080 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換し、乾燥 THF を 1.0 mL 加え、氷浴を用いて  $0^\circ\text{C}$  に冷却した。そこに  $^i\text{PrMgCl}$  THF 溶液 (2.0 mol/L) を 0.1 mL (0.20 mmol) 加え、 $0^\circ\text{C}$  で 10 分間攪拌した後に氷浴を取り除き、室温で 6.5 時間攪拌した。反応液を水にあげ、クロロホルムで抽出し、減圧下で溶媒を留去し、黄色粘性液体を得た。生成物を GC によって分析した。

## 6 の重合

反応は三方コックを備えた 10 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。10 mL ナスフラスコ、シリンジ、針をヒートガンで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 **5** 122.8 mg (0.20 mmol)、ナフタレン 10.3 mg (0.080 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換し、乾燥 THF を 1.0 mL 加え、氷浴を用いて  $0^\circ\text{C}$  に冷却した。そこに  $^i\text{PrMgCl}$  THF 溶液 (2.0 mol/L) を 0.1 mL (0.20 mmol) 加え、 $0^\circ\text{C}$  で 10 分間攪拌した後に氷浴を取り除き、室温で 3 時間攪拌した。別途用意した 5 mL ナスフラスコをヒートガンでフラスコを加熱しながら減圧乾燥し、窒素置換して室温に戻した。そこに  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  5.5 mg (0.010 mmol) を加えて脱気・アルゴン置換し、脱水 THF 1.0 mL を加えた。この混濁液を先ほどの 10 mL ナスフラスコの溶液に加え、室温で攪拌した。反応液を水にあげ、クロロホルムで抽出し、減圧下で溶媒を留去し、黄色粘性液体を得た。同様の条件で塩化リチウム 9.6 mg (0.290 mmol) を加えて重合を行った。

## 8 の合成

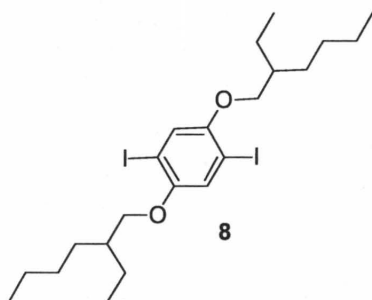
反応は三方コックを備えた 500 mL ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。500 mL 耐圧反応管をヒートガンで加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻した。1 10.12 g (91.91 mmol) と KOH 41.51 g (739.80 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこへ乾燥 DMSO 200 mL を加え 1 時間攪拌し、その後臭化 2-エチルヘキシル 54 mL (249.66 mmol) を加えて 12 時間攪拌した。反応液を氷浴に注ぎ、ヘキサンで 3 回抽出し、硫酸マグネシウムを加え乾燥した。その後ろ過し、加熱減圧下で溶媒と未反応の臭化 2-エチルヘキシルを留去して、オレンジ色粘性液体の **8** を 30.87 g (収率 100 %) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.82 (s, 4 H), 3.79 (dd,  $J = 5.8$  and 11.7 Hz, 2 H), 3.77 (dd,  $J = 6.2$  and 12.0 Hz, 2 H), 1.71-1.64 (m,  $J = 6.2$  Hz, 2 H), 1.54-1.30 (m, 16 H), 0.93-0.89 (m, 12 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  153.4, 115.4, 71.2, 39.5, 30.5, 29.1, 23.8, 23.1, 14.1, 11.1; IR (neat) 3046, 2959, 2929, 2860, 1846, 1039  $\text{cm}^{-1}$ .

## 9 の合成

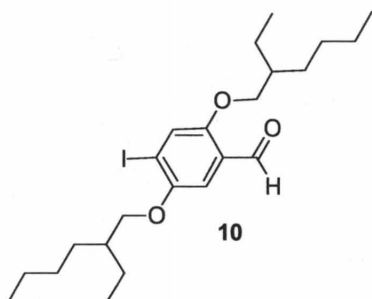
酢酸 560 mL、96% 硫酸 10 mL、水 41 mL が入った 2 L ナスフラスコに **8** 30.92 g (92.49 mmol)、ヨウ素酸カリウム 7.94 g (37.1 mmol)、ヨウ素 26.14 g (103.0 mmol) を加え、16 時間還流した。その後室温に戻し、20 wt% チオ硫酸ナトリウム水溶液を系中のヨウ素の色がなくなるまで加えた。その後氷浴へ注ぎ、ヘキサンで 4 回抽出した。抽出時に多くの黒色物が析出したのでまずろ過をしてから硫酸マグネシウムを加え乾燥した。乾燥剤をろ過し、減圧下で溶媒を留去して析出した黄色固体をろ過した後、減圧下で溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で 2 回精製し、黄色粘性液体の **9** を 32.20 g (収率 59%) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.16 (s, 2 H), 3.82 (dd,  $J = 5.4$  and  $9.4$  Hz, 2 H), 3.80 (dd,  $J = 5.4$  and  $9.1$  Hz, 2 H), 1.75-1.70 (m, 2 H), 1.60-1.27 (m, 16 H), 0.95-0.87 (m, 12 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  152.8, 122.3, 86.0, 72.3, 39.4, 30.5, 29.0, 23.9, 23.0, 14.1, 11.2; IR (neat) 2958, 2927, 2871,  $1054\text{ cm}^{-1}$ .

## 10 の合成

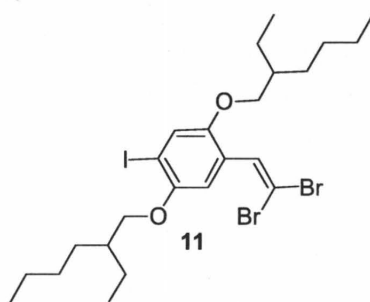
反応は三方コックを備えた 10 mL ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。10 mL ナスフラスコをヒートガンで加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻した。**9** 0.293 g (0.500 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこへ乾燥  $\text{Et}_2\text{O}$  2.5 mL を加え、 $0^\circ\text{C}$  に冷却し、*n*-ブチルリチウム (1.650 mol/L in hexane) 0.3 mL (0.5 mmol) を少しずつ滴下して加えて 30 分間攪拌した。そこに、乾燥 DMF 0.06 mL (4.65 mmol) を乾燥  $\text{Et}_2\text{O}$  2.0 mL に溶かした溶液を窒素気流下で少しずつ滴下して加えて 2 時間攪拌した。反応液に飽和塩化アンモニウム水溶液を注ぎ、ジエチルエーテルで 3 回抽出し、水で 1 回洗浄し、硫酸マグネシウムを加え、乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去して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 = 5/1) で精製し、淡黄色粘性液体の **10** を 0.248 g (収率 82%) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.42 (s, 1 H), 7.31 (s, 1 H), 7.24 (s, 1 H), 3.93-3.89 (m, 4 H), 1.79-1.74 (m, 2 H), 1.58-1.24 (m, 16 H), 0.96-0.87 (m, 12 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  188.9, 155.9, 150.0, 124.2, 121.1, 118.3, 110.3, 72.1, 72.7, 39.4, 39.3, 30.5, 30.4, 29.03, 28.99, 23.93, 23.87, 22.99, 22.96, 14.05, 14.03, 11.1.

## 11 の合成

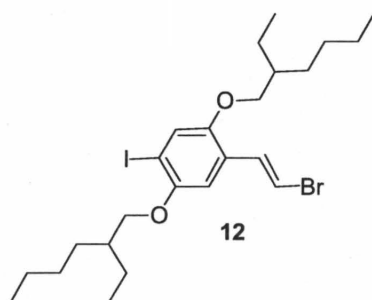
反応は三方コックを備えた 10 mL ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。10 mL ナスフラスコをヒートガンで加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻した。**10** 0.243 g (0.499 mmol) とトリフェニルホスフィン 0.276 mg (1.052 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこへ乾燥塩化メチレン 1.1 mL を加え、-10 °C に冷却した。そこに窒素気流下で四臭化炭素 0.187 g (0.565 mmol) を乾燥塩化メチレン 0.5 mL に溶かした溶液を 90 分間かけて少しずつ滴下して加えて 6 時間攪拌した。その後反応液を飽和炭酸ナトリウム水溶液に注ぎ、塩化メチレンで 3 回抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加え乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去してシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で精製し、淡黄色粘性液体の **11** を 0.216 g (収率 67%) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.42 (s, 1 H), 7.31 (s, 1 H), 7.24 (s, 1 H), 3.93-3.89 (m, 4 H), 1.79-1.74 (m, 2 H), 1.58-1.24 (m, 16 H), 0.96-0.87 (m, 12 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  188.9, 155.9, 150.0, 124.2, 121.1, 118.3, 110.3, 72.1, 72.7, 39.4, 39.3, 30.5, 30.4, 29.03, 28.99, 23.93, 23.87, 22.99, 22.96, 14.05, 14.03, 11.1.

## 12 の合成

反応は耐圧反応管を用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。耐圧反応管をヒートガンで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。**11** 0.139 g (0.216 mmol) とジエチルホスファイト 0.102 mg (7.400 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこへ蒸留トリエチルアミン 0.35 mL (48.78 mmol) を加え、80 °C で 8 時間還流した。反応終了後、反応液に 1 M HCl を注ぎ、塩化メチレンで 3 回抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加え、乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去してシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で精製し、淡黄色粘性液体の **12** を *E/Z* の混合物 (*E/Z* = 95/5) として 0.110 g (収率 90%) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.42 (s, 1 H), 7.31 (s, 1 H), 7.24 (s, 1 H), 3.93-3.89 (m, 4 H), 1.79-1.74 (m, 2 H), 1.58-1.24 (m, 16 H), 0.96-0.87 (m, 12 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  188.9, 155.9, 150.0, 124.2, 121.1, 118.3, 110.3, 72.1, 72.7, 39.4, 39.3, 30.5, 30.4, 29.03, 28.99, 23.93, 23.87, 22.99, 22.96, 14.05, 14.03, 11.1.

### 12 の Grignard 交換反応の検討

反応は三方コックを備えた 10 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。10 mL ナスフラスコに塩化リチウム 9.0 mg (0.278 mmol) を加え、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。同様にシリンジ、針も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。10 mL ナスフラスコに **12** 113.4 mg (0.201 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換し、乾燥 THF を 1.0 mL 加え、氷浴を用いて  $0^\circ\text{C}$  に冷却した。そこに  $^i\text{PrMgCl}$  THF 溶液 (2.0 mol/L) を 0.1 mL (0.20 mmol) 加え、 $0^\circ\text{C}$  で 3 時間攪拌した。反応液を水にあげ、クロロホルムで抽出し、減圧下で溶媒を留去し、黄色粘性液体を得た。生成物を GC-MS と NMR で確認した。

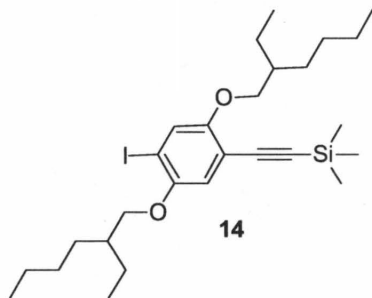
### 13 の重合

反応は三方コックを備えた 10 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。10 mL ナスフラスコに塩化リチウム 9.6 mg (0.290 mmol) を加え、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。同様にシリンジ、針も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。10 mL ナスフラスコに **13** 112.8 mg (0.201 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換し、乾燥 THF を 1.0 mL 加え、氷浴を用いて  $0^\circ\text{C}$  に冷却した。そこに  $^i\text{PrMgCl}$  THF 溶液 (2.0 mol/L) を 0.1 mL (0.20 mmol) 加え、 $0^\circ\text{C}$  で 1 時間攪拌した。別途用意した 5 mL ナスフラスコをヒートガンでフラスコを加熱しながら減圧乾燥し、窒素置換して室温に戻した。そこに  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  5.2 mg (0.010 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換し、脱水 THF 1.0 mL を加えた。この混濁液を先ほどの 10 mL ナスフラスコの溶液に加え、室温で 60 時間攪拌した。反応液を水にあげ、クロロホルムで抽出し、減圧下で溶媒を留去し、赤褐色粘性液体を得た。同様の条件で触媒を  $\text{Ni(dppf)Cl}_2$ 、 $\text{Ni(dppe)Cl}_2$ 、 $\text{Ni(PPh}_3\text{)Cl}_2$  に変更して行った。また同

様の条件で反応温度を 70 °C、触媒に Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> を用いて行った。さらに反応溶媒をジエチルエーテルに変更して行った。

#### 14 の合成

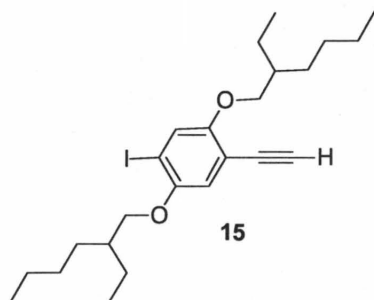
反応は三方コックを備えた 500 mL ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。ナスフラスコをヒートガンで加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻した。**9** を 46.14 g (78.73 mmol)、塩化ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II) 2.79 g (3.97 mmol)、ヨウ化銅 (I) 1.51 g (7.92 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換し、乾燥 DMF 220 mL と蒸留トリエチルアミン 19 mL (261.02 mmol) を加え、アルゴン置換した。その後トリメチルシリルアセチレン 13.5 mL (93.50 mmol) を加えて室温で 24 時間攪拌し、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めた。酢酸エチルで 4 回抽出し、水で洗浄した後、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去してシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で精製し、黄色粘性液体の **14** を 14.19 g (収率 32%) 得た。



<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.24 (s, 1 H), 6.82 (s, 1 H), 3.86-3.78 (m, 4 H), 1.75-1.70 (m, 2 H), 1.60-1.26 (m, 17 H), 0.97-0.87 (m, 13 H), 0.24 (s, 9 H); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 155.0, 151.7, 123.3, 115.8, 113.2, 100.8, 99.2, 87.6, 72.1, 71.9, 39.6, 39.4, 30.51, 30.46, 29.1, 29.0, 23.95, 23.86, 23.1, 23.0, 14.1, 11.3, 11.2, 0.08; IR (neat) 2958, 2927, 2872, 2159, 1374, 1249, 1035, 469 cm<sup>-1</sup>.

#### 15 の合成

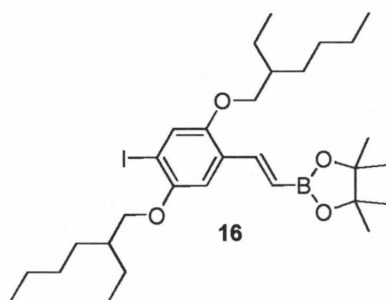
500 mL ナスフラスコに **14** 26.03 g (46.77 mmol)、乾燥 THF 400 mL、フッ化テトラブチルアンモニウム (1.0 M in THF) 51.5 mL (51.5 mmol) を加え、室温で 14 時間攪拌し、GC より原料 **14** の消費を確認した。酢酸エチルで希釈して水と飽和塩化アンモニウムで洗浄し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた茶褐色粘性液体をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル; ヘキサン) で 2 回精製し、赤褐色粘性液体の **15** を 8.757 g (収率 94%) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.28 (s, 1 H), 6.85 (s, 1 H), 3.84 (d,  $J = 6.2$  Hz, 2 H), 3.82 (d,  $J = 6.2$  Hz, 2 H), 3.27 (s, 1 H), 1.74 (m,  $J = 6.2$  Hz, 2 H), 1.59-1.27 (m, 16 H), 0.95-0.87 (m, 12 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  155.1, 151.7, 123.6, 116.2, 112.2, 88.0, 81.7, 79.7, 72.3, 72.1, 39.40, 39.35, 30.5, 30.4, 29.03, 29.01, 23.9, 23.8, 23.01, 23.00, 14.08, 14.05, 11.2, 11.1; IR (neat) 3314, 2954, 2927, 2109, 1372, 1033, 481  $\text{cm}^{-1}$ .

## 16 の合成

反応はすべて三方コックを備えた耐圧反応管を用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。耐圧反応管をヒートガンで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  $\text{BH}_3 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$  0.47 mL (4.95 mmol) と乾燥 THF 1.5 mL を加え、 $0^\circ\text{C}$  に冷却し、そこに (1S)-(-)- $\alpha$ -ピネン 1386.7 mg (10.18 mmol) を少しずつ加え、 $0^\circ\text{C}$  で 3 時間攪拌した。その後 30 mmHg に減圧し THF とジメチルスルフィドを完全に留去した。そこに再び (1S)-(-)- $\alpha$ -ピネンを 210.0 mg (1.54 mmol) と乾燥 THF を 2.5 mL 加え、 $0^\circ\text{C}$  で 3 日間攪拌し、ジイソピノカンフェイルボランを調製した。調製した反応液を  $-35^\circ\text{C}$  に冷却し、**15** 3637.7 mg (7.51 mmol) を乾燥 THF 3.7 mL に溶解させた溶液を加え、 $0^\circ\text{C}$  で 6.5 時間攪拌した。その後アセトアルデヒド 3.0 mL (53.12 mmol) の乾燥 THF 2.5 mL 溶液をシリンジをドライアイスで冷却しながら加え、 $75^\circ\text{C}$  で 12 時間還流した。減圧下で溶媒を留去し、ピナコール 778.7 mg (6.59 mmol) に乾燥 THF 2.0 mL を加えた溶液を加え、室温で 13 時間攪拌し、減圧下で溶媒を留去し、黄褐色粘性液体を粗収量 4163.7 mg (粗収率 91%) で得た。その後、塩基性条件下のシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/トリエチルアミン/酢酸エチル = 50/1/1) により精製し、若干の不純物を含む茶褐色粘性液体の **16** を 2530.5 mg (収率 55%) 得た。

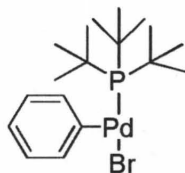




$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.69 (d,  $J = 18.5$  Hz, 1 H), 7.24 (s, 1 H), 6.98 (s, 1 H), 6.14 (d,  $J = 18.5$  Hz, 1 H), 3.84-3.60 (m, 4H), 1.79-1.71 (m, 2 H), 1.62-1.18 (m, 37 H), 0.99-0.84 (m, 16 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  152.2, 151.6, 143.6, 127.8, 123.9, 109.6, 87.4, 83.2, 72.3, 72.1, 39.43, 39.41, 30.6, 30.5, 29.04, 29.03, 27.8, 23.99, 23.94, 23.06, 22.98, 14.09, 14.08, 11.2.

## 18 の合成

反応は耐圧反応管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。耐圧反応管をヒートガンで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  $\text{Pd}[\text{P}(t\text{-Bu})_3]_2$  151.6 mg (0.296 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこに凍結脱気を 5 回行った蒸留ブロモベンゼン 1.5 mL (14.28 mmol) を加え、70 °C で 1 時間攪拌し、室温に戻した。その後、凍結脱気を 5 回行った脱水ペンタンを 15 mL 加え、30 秒間攪拌した後、30 分放置した。析出物を窒素気流下でろ取し、窒素気流下、ペンタンで洗浄し、乾燥させて黄色固体の **18** を 76.1 mg (収率 53%) 得た。生成物はシュレンク管に入れ、アルゴン置換して保存した。



**18**

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  6.98 (dd,  $J = 2.6$  and  $6.2$  Hz, 2 H), 6.39 (t,  $J = 7.6$  Hz 2 H), 6.32 (t,  $J = 7.2$  Hz, 1 H), 0.56 (d,  $J = 12.7$  Hz, 27 H).

## 16 の重合 (PPP の合成と同じ濃度)

反応は三方コックを備えた 30 mL ナシフラスコ、30 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。30 mL ナシフラスコにフッ化セシウム 75.3 mg (0.48 mmol) を加え、ヒートガンでフラスコを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 18-クラウン-6-エーテルを 213.3 mg (0.81 mmol) と **16** 60.1 mg (0.098 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこに蒸留水を 0.45 mL、乾燥 THF を 7.0 mL 加え、ダイアフラムポンプを用いてアルゴン置換した。別途用意した 30 mL ナスフラスコをヒートガンで加熱しながら減圧乾燥し、窒素置換して室温に戻した。そこに **18** 2.3 mg (0.0049 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換し、脱水 THF 5 mL を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気・アルゴン置換した。先ほどの 30 mL ナシフラスコの溶液をカヌーラを用いて **18** 溶液に加え、144 時間攪拌した。反応液を 5 M 塩酸にあげ、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した。減圧下で溶媒を留去し、赤褐色固体の目的物を得た。

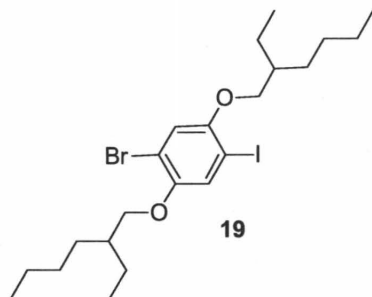
#### 16 の重合 (濃度を濃くした条件)

反応は三方コックを備えた 10 mL ナシフラスコ、10 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。10 mL ナシフラスコにフッ化セシウム 68.8 mg (0.45 mmol) を加え、ヒートガンでフラスコを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 18-クラウン-6-エーテルを 218.0 mg (0.83 mmol) と **16** 62.4 mg (0.10 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこに蒸留水を 0.15 mL、乾燥 THF を 2.5 mL 加え、ダイアフラムポンプを用い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フラスコを加熱しながら減圧乾燥し、窒素置換して室温に戻した。そこに **18** 2.3 mg (0.0049 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換し、脱水 THF 1.5 mL を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気アルゴン置換した。先ほどの 10 mL ナシフラスコからカヌーラを用いて反応液を加え、120 時間攪拌した。反応液を 5 M 塩酸にあげ、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した。減圧下で溶媒を留去し、赤褐色固体の目的物を得た。

同様の操作で 18-クラウン-6-エーテルを用いずに塩基をフッ化セシウムから炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸カリウム、水酸化カリウムに変えてそれぞれ行った。また同様の操作で 18-クラウン-6-エーテルを用いて塩基をフッ化セシウムからリン酸カリウム、水酸化カリウムに変えてそれぞれ行った。

#### 19 の 合成

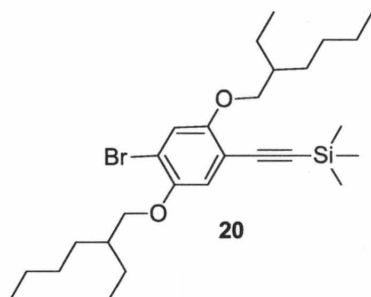
反応は三方コックを備えた 10 mL ナスフラスコを用いて純アルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。10 mL ナスフラスコに **3** を 246.7 mg (0.534 mmol) 加え、アルゴン置換し、乾燥 THF を 1.8 mL 加え、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却した。*n*-ブチルリチウム (1.65 mol/L in hexane) 0.3 mL (0.495 mmol) を加えて 2 時間攪拌し、乾燥 THF 0.9 mL に溶かした 1,2-ジヨードエタンを加え、室温で 2 時間攪拌した。反応液を水にあげ、ジエチルエーテルで抽出し、有機層をチオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムを加え、乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去してシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で精製し、淡黄色粘性液体の **19** を 221.6 mg (収率 82%) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.27 (s, 1 H), 6.97 (s, 1 H), 3.83-3.81 (m, 4 H), 1.75-1.71 (m, 2 H), 1.60-1.24 (m, 20 H), 0.96-0.87 (m, 13 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  152.5, 150.5, 123.9, 111.7, 112.4, 84.5, 72.5, 72.3, 39.44, 39.41, 39.5, 39.4, 29.04, 29.02, 23.91, 23.90, 23.02, 23.01, 14.10, 14.08, 11.19, 11.15; IR (neat) 2958, 2927, 2871,  $1054\text{ cm}^{-1}$ .

## 20 の合成

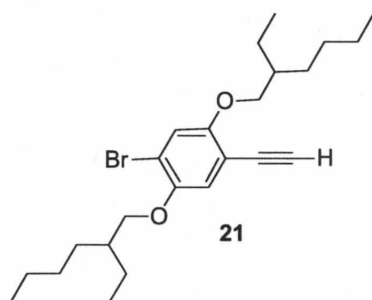
反応は三方コックを備えた 10 mL ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。ナスフラスコをヒートガンで加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻した。**19** を 269.5 mg (5.00 mmol)、塩化ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II) 17.6 mg (0.025 mmol)、ヨウ化銅 (I) 9.5 mg (0.050 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換し、乾燥 DMF 1.5 mL と蒸留トリエチルアミン 0.15 mL を加え、アルゴン置換した。その後トリメチルシリルアセチレン 0.08 mL (0.579 mmol) を加えて室温で 3 時間攪拌し、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めた。塩化メチレンで 3 回抽出し、水で洗浄した後、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去してシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で精製し、淡黄色粘性液体の **20** を 229.0 mg (収率 90%) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.03 (s, 1 H), 6.93 (s, 1 H), 3.87-3.79 (m, 4 H), 1.76-1.71 (m, 2 H), 1.62-1.23 (m, 21 H), 0.99-0.83 (m, 13 H), 0.24 (s, 9 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  154.9, 149.3, 117.54, 117.47, 113.5, 112.2, 100.6, 99.0, 72.3, 71.9, 39.6, 39.4, 30.5, 29.1, 29.0, 23.87, 23.86, 23.1, 23.0, 14.10, 14.08, 11.3, 11.1; IR (neat) 3314, 2954, 2927, 2109, 1372, 1033,  $481\text{ cm}^{-1}$ .

## 21 の合成

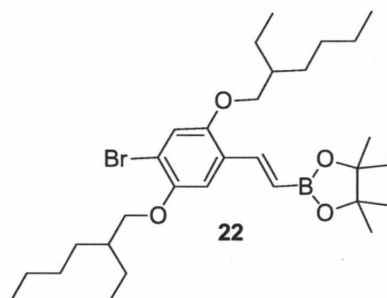
10 mL ナスフラスコに **20** を 152.6 mg (0.299 mmol)、乾燥 THF 2.6 mL、フッ化テトラブチルアンモニウム (1.0 M in THF) 0.33 mL (0.330 mmol) を加え、室温で 3 時間攪拌し、GC より原料 **20** の消費を確認した。ヘキサンで希釈して水と飽和塩化アンモニウムで洗浄し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた茶褐色粘性液体をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル; ヘキサン) で精製し、赤褐色粘性液体の **21** を 123.9 mg (収率 95%) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.07 (s, 1 H), 6.96 (s, 1 H), 3.85-3.80 (m, 4 H), 3.83 (s, 1 H), 1.78-1.72 (m, 2 H), 1.58-1.25 (m, 17 H), 0.97-0.85 (m, 12 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  154.9, 149.4, 118.0, 117.8, 113.9, 111.2, 81.5, 79.5, 72.32, 72.26, 39.4, 39.3, 30.4, 29.0, 23.86, 23.84, 23.0, 14.0, 11.1; IR (neat) 3314, 2954, 2927, 2109, 1372, 1033, 481  $\text{cm}^{-1}$ .

## 22 の合成

反応はすべて三方コックを備えた耐圧反応管を用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。耐圧反応管をヒートガンで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  $\text{BH}_3 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$  0.47 mL (4.95 mmol) と乾燥 THF 1.5 mL を加え  $0^\circ\text{C}$  に冷却し、そこに (1S)-(-)- $\alpha$ -ピネン 1362.7 mg (10.00 mmol) を少しずつ加え、 $0^\circ\text{C}$  で 3 時間攪拌した。その後 30 mmHg に減圧し THF とジメチルスルフィドを完全に留去した。そこに再び (1S)-(-)- $\alpha$ -ピネンを 213.3 mg (1.5436 mmol) と乾燥 THF を 1.8 mL 加え、 $0^\circ\text{C}$  で 3 日間攪拌し、ジイソピノカンフェイルボランを調製した。調製した反応液を  $-35^\circ\text{C}$  に冷却し、**21** 3273.7 mg (7.50 mmol) を乾燥 THF 3.7 mL に溶解させた溶液を加え、 $0^\circ\text{C}$  で 6 時間攪拌した。その後アセトアルデヒド 3.0 mL (53.12 mmol) の乾燥 THF 2.0 mL 溶液をシリンジをドライアイスで冷却しながら加え、 $75^\circ\text{C}$  で 12 時間還流した。減圧下で溶媒を留去し、ピナコール 778.7 mg (6.59 mmol) に乾燥 THF 2.0 mL を加えた溶液を加え、室温で 12 時間攪拌し、減圧下で溶媒を留去し、黄褐色粘性液体を粗収量 4163.7 mg (粗収率 93%) 得た。その後、塩基性条件下のシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/トリエチルアミン/酢酸エチル = 50/1/1) により精製し、若干の不純物を含む茶褐色粘性液体の **22** を 1461.8 mg (収率 35%) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.69 (d,  $J = 18.6$  Hz, 1 H), 7.09 (s, 1 H), 7.06 (s, 1 H), 6.13 (d,  $J = 18.6$  Hz, 1 H), 3.86-3.60 (m, 4H), 1.81-1.72 (m, 2 H), 1.59-1.19 (m, 28 H), 0.99-0.84 (m, 12 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.3, 149.8, 143.4, 126.8, 117.9, 113.2, 111.2, 83.2, 77.2, 77.3, 77.2, 39.40, 39.35, 30.6, 30.5, 29.6, 29.0, 24.83, 24.79, 24.0, 23.9, 23.03, 22.98, 14.08, 11.16, 11.12.

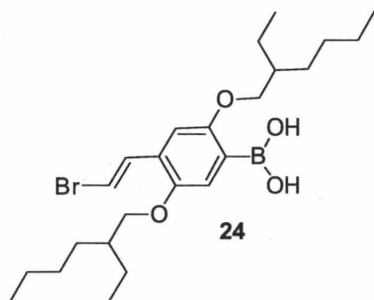
## 22 の重合

反応は三方コックを備えた 10 mL ナシフラスコ、10 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。10 mL ナシフラスコに 18-クラウン-6-エーテルを 114.9 mg (0.44 mmol) と **22** 28.6 mg (0.05 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこに乾燥 THF を 1.5 mL 加えダイアフラムポンプを用いてアルゴン置換した。別途用意した 10 mL ナスフラスコに **18** 1.2 mg ( $2.58 \times 10^{-3}$  mmol) を加え、脱気・アルゴン置換し、脱水 THF 0.5 mL を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気・アルゴン置換した。先ほどの 10 mL ナシフラスコの溶液をカヌーラを用いて **18** 溶液に加え、そこに水酸化カリウム 252.2 mg (4.55 mmol) を蒸留水 1.5 mL に溶かした水溶液を窒素バブリングした後にその内 0.075 mL を加えて 24 時間攪拌した。反応液を 5 M 塩酸にあげ、クロロホルムで抽出し、減圧下で溶媒を留去し、赤褐色固体の目的物を得た。同様の操作で反応温度を  $-20^\circ\text{C}$  にして行った。

## 24 の合成

反応は三方コックを備えた 100 mL ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。100 mL ナスフラスコをヒートガンで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。同様にシリンジ、針も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。100 mL ナスフラスコに **19** 2.7156 g (4.803 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換し、乾燥 THF を 24.0 mL 加え、氷浴を用いて  $0^\circ\text{C}$  に冷却した。そこに  $^i\text{PrMgCl}$  THF 溶液 (2.0 mol/L) を 2.4 mL (4.8 mmol) 加え、 $0^\circ\text{C}$  で 2.0 時間攪拌し、 $-78^\circ\text{C}$  に冷却した。別途用意した 30 mL ナシフラスコをヒートガンでフラスコを加熱しながら減圧乾燥し、窒素置換して室温に戻した。そこにトリイソプロポキシボレート 1.825 mg (9.704 mmol) を加え、脱気アルゴン置換し、脱水 THF 12.0 mL を加えた。この溶液を先ほどの 100 mL ナスフラスコの溶液にシリンジを用いてゆっくり滴下して加え、 $-78^\circ\text{C}$  で 2 時間攪拌した後、3 時間かけて室温までゆっくり昇温し、室温で 90 分攪拌した。反応液に 1 M 塩酸を加え、5 分攪拌した後にエーテルで抽出し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で洗浄した後に減圧下で溶媒を留去し、少量のヘキサンを用いて冷凍庫で再結晶を 3 回行い、白色固体の **24** ( $E = 100\%$ ) 1.413 g (収率 61%) 得た。

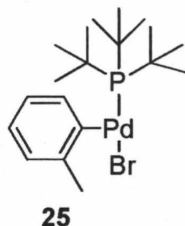
mp  $80.5\text{--}83.0^\circ\text{C}$



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.33 (s, 1 H), 7.31 (d,  $J = 14.0$  Hz, 1H), 7.02 (d,  $J = 14.0$  Hz, 1H), 6.79 (s, 1 H), 5.80 (s, 2H), 3.94-3.90 (m, 4 H), 1.78-1.72 (m, 2 H), 1.56-1.27 (m, 16 H), 0.97-0.88 (m, 12 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158.1, 150.5, 133.1, 128.3, 119.7, 110.0, 109.4, 71.4, 71.2, 39.54, 39.50, 30.73, 30.66, 29.08, 29.02, 24.10, 24.07, 23.01, 22.94, 14.05, 14.01, 11.16, 11.09.

## 25 の合成

反応は耐圧反応管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。耐圧反応管をヒートガンで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  $\text{Pd}[\text{P}(t\text{-Bu})_3]_2$  151.6 mg (0.296 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこに凍結脱気を 5 回行った蒸留ブロモベンゼン 1.5 mL (14.28 mmol) を加え、70 °C で 1 時間攪拌し、室温に戻した。その後、凍結脱気を 5 回行った脱水ペンタンを 15 mL 加え、30 秒間攪拌した後、30 分放置した。析出物を窒素気流下でろ取し、窒素気流下、ペンタンで洗浄し、乾燥させて黄色固体の **25** を 76.1 mg (収率 53%) 得た。目的物はシュレンク管に入れ、アルゴン置換して保存した。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  6.98 (dd,  $J = 2.6$  and 6.2 Hz, 2 H), 6.39 (t,  $J = 7.6$  Hz 2 H), 6.32 (t,  $J = 7.2$  Hz, 1 H), 0.56 (d,  $J = 12.7$  Hz, 27 H).

## 24 の重合

反応は三方コックを備えた 30 mL ナシフラスコ、30 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。30 mL ナシフラスコにフッ化セシウム 65.8 mg (0.433 mmol)、18-クラウン-6-エーテルを 215.9 mg (0.817 mmol) と **24** 48.1 mg (0.100 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこに蒸留水を 0.45 mL、乾燥 THF を 7.0 mL 加え、ダイアフラムポンプを用いてアルゴン置換した。別途用意した 30 mL ナスフラスコに **25**

2.5 mg (0.005 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換し、脱水 THF 5 mL を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気・アルゴン置換した。先ほどの 30 mL ナシフラスコの溶液をカヌーラを用いて **25** 溶液に加え、170 時間攪拌した。反応液を 5 M 塩酸にあげ、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した。減圧下で溶媒を留去し、赤褐色固体の目的物を得た。

同様の操作で塩基を水酸化カリウムに変更して行った。

## 第九節 参考文献

- 1) (a) T. Yokozawa, A. Yokoyama, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 5595-5619. (b) T. Yokozawa, Y. Ohta, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 8281-8310.
- 2) A. C. Grimsdale, K. L. Chen, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 897-1091.
- 3) (a) D. Strawser, A. Karton, O. V. Zenkina, M. A. Iron, L. J. W. Simon, J. M. L. Martin, M. E. van der Boom, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 9322-9323. (b) O. V. Zenkina, A. Karton, D. Freeman, L. J. W. Shimon, M. E. van der Boom, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 5114-5121.
- 4) R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17542-17547.
- 5) T. Yokozawa, R. Suzuki, M. Nojima, Y. Ohta, A. Yokoyama, *Macromol. Rapid Commun.*, **2011**, *32*, 801-806.
- 6) N. Yoshikita, H. Matsuda, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 15258-15259.
- 7) A. H. Roy, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 13944-13945.
- 8) S. Wen, J. Pei, Y. Zhou, P. Li, L. Xi, Y. Li, B. Xu, W. Tian, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 4977-4984.
- 9) E. P. Gillis, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 14084-14085.
- 10) R. Miyakoshi, K. Shimono, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 16012-16013.
- 11) B. N. Norris, T. Pan, T. Y. Meyer, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 5514-5517.
- 12) A. Operamollaa, O. H. Omarb, F. Babudria, M. Vitullia, G. M. Farinola, *Lett. Org. Chem.*, **2009**, *6*, 573-578.
- 13) E. L. Lanni, A. J. McNeil, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 16573-16579.
- 14) M. Wakioka, Y. Mutho, R. Takita, F. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2009**, *82*, 1292-1298.
- 15) T. Yokozawa, H. Kohno, Y. Ohta, A. Yokoyama, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 7095-7100.
- 16) 海老名 賢, 平成 20 年度神奈川大学工学部応用化学学科卒業論文.
- 17) T. Hanazawa, A. Koyama, T. Wada, E. Morishige, S. Okamoto, F. Sato, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 523-525.
- 18) (a) C. Amatore, A. Jutand, G. L. Duc, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 2492-2503. (b) B. P. Carrow, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 2116-2119.
- 24) (a) M. Jayakannan, J. L. J. van Dongen, R. A. J. Janssen, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 5386-5393. (b) M. Jayakannan, X. Lou, J. L. J. van Dongen, R. A. J. Janssen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2004**, *43*, 1454-1462.
- 25) 野間 恭子, 平成 19 年度神奈川大学工学部応用化学学科卒業論文.
- 26) Y. Nanashima, R. Shibata, R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2012**, *50*, 3628-3640.



### 第三章

溝呂木-Heck 反応を用いた触媒移動型連鎖縮合重合の検討

及びマクロ開始剤法による

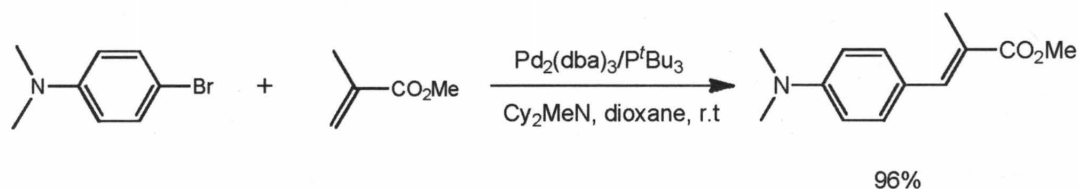
ジブロック  $\pi$  共役系高分子の合成

## 第一節 はじめに

### 第1節 はじめに

溝呂木-Heck カップリング反応は、他のクロスカップリング反応と異なり、オレフィンをメタル化する事無く、直接アリールハライドと反応して二置換アルケンを生成する原子効率の良いカップリング反応である。重合においては有機金属化したモノマーを調製する必要がないことからポリ(*p*-フェニレンビニレン) (PPV) の合成にも盛んに用いられている<sup>1)</sup>。

そこで本章では触媒移動型連鎖縮合重合 (CTCP) による PPV の合成における新たなアプローチとして、溝呂木-Heck 反応を検討する。溝呂木-Heck カップリング重合の利点としてモノマー合成および単離が容易な点が挙げられる。一方、欠点としては以下の点が考えられる。第一に、反応における *E/Z* 選択性は決して高くなくない。第二に、反応条件は温和ではなく、一般的に高温が必要である。しかしながら、Fu らは配位子に  $P^tBu_3$ 、塩基に *N,N*-ジシクロヘキシルメチルアミン ( $Cy_2MeN$ ) を用いると、驚くことに溝呂木-Heck 反応が室温で進行する事を報告している (Scheme 3-1-1)<sup>2)</sup>。

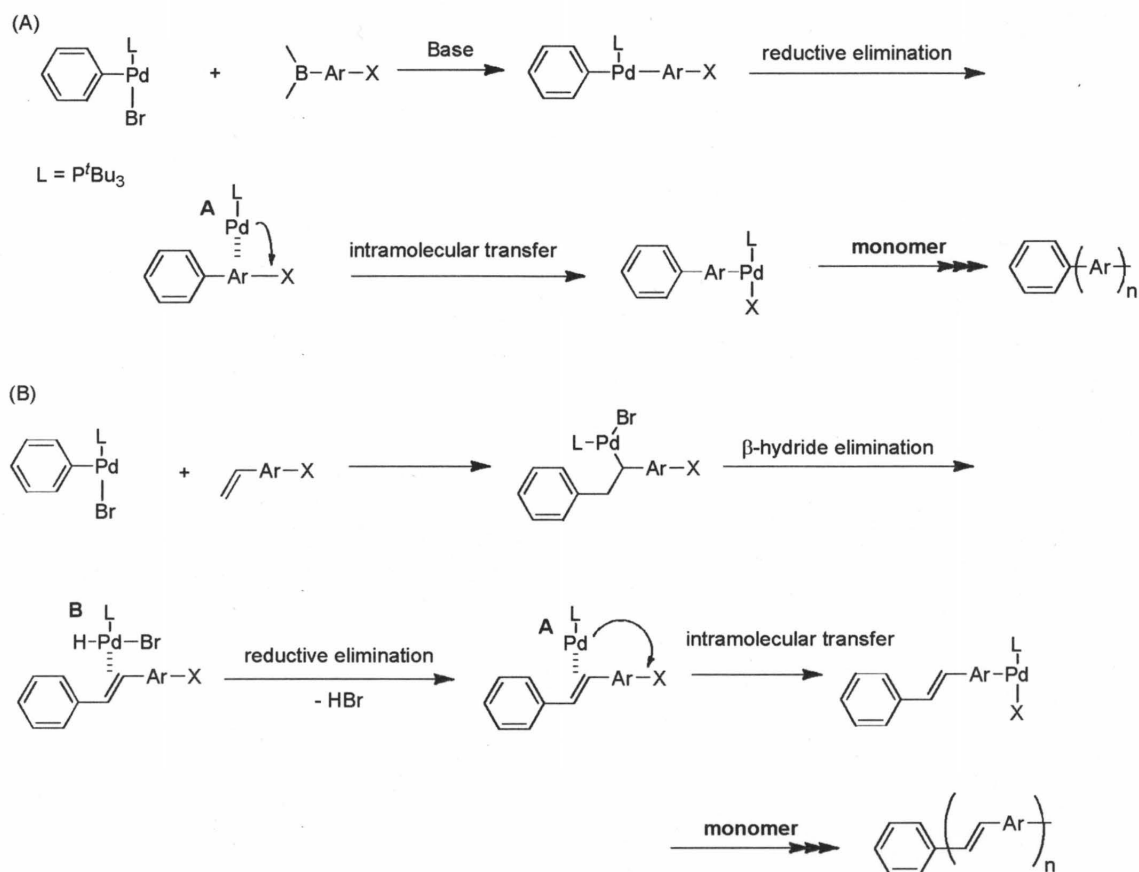


Scheme 3-1-1

また、Fu らはこの反応における真の触媒活性種は Pd に  $P^tBu_3$  配位子が一つだけ配位した  $PdP^tBu_3$  であると考察している。

諸言でも述べたように、 $PdP^tBu_3$  は  $\pi$  平面上における高い分子内移動能を有し、この触媒を用いた鈴木-宮浦カップリング反応による CTCP によってポリフェニレンなどの精密合成を達成している<sup>3)</sup>。よって、Fu らの条件を参考に Pd 開始剤を用いて AB 型フェニレンビニレンモノマーの重合を行えば CTCP が進行し、制御された PPV を合成できると考えた。

しかしながら、溝呂木-Heck カップリング反応は鈴木-宮浦カップリング反応など他のクロスカップリング反応とは反応機構が異なるために、触媒移動型連鎖縮合重合には適用できない可能性がある。このことについて以下に説明する。まず開始剤存在下、触媒移動型連鎖縮合重合で進行した場合の鈴木カップリング重合機構、Heck カップリング重合機構を以下に示す (Figure 3-1-1)。



Scheme 3-1-1

鈴木-宮浦カップリング反応では、還元的脱離後に配位子を 1 つしか有さない 0 価 Pd 錯体 **A** が生成し、この空の配位場を 3 つ有する不安定な **A** がポリマー主鎖  $\pi$  平面の配位を受けながら分子内移動し、成長末端の炭素-ハロゲン結合へ選択的に挿入して CTCP が進行すると考えられる。一方、溝呂木-Heck カップリング反応はトランスメタル化の過程がなく、オレフィンの挿入、 $\beta$ -水素脱離後に配位子を 3 つ有し、空の配位場を 1 つしか持たない比較的安定な 2 価 Pd 錯体 **B** が生成し、この錯体 **B** が  $\pi$  平面からの配位を受けず、系中に拡散すると重合は CTCP 機構ではなくなる。しかし、前章で述べた熊田-玉尾カップリング重合および鈴木-宮浦カップリング重合で制御された PPV が合成できなかったことを考えると、異なる反応機構の溝呂木-Heck カップリング反応による PPV 合成のための CTCP を検討する価値はある。

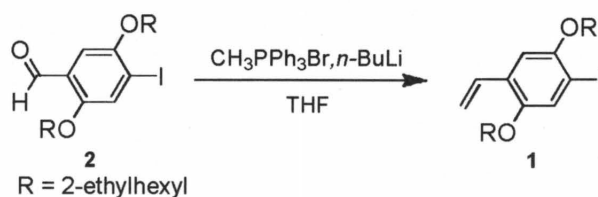
そこで本節で  $PdP^tBu_3$  を有する Pd 開始剤を用いてフェニレンビニレン型モノマーの重合を行い、溝呂木-Heck カップリング反応が CTCP に有効か検討した。

## 第二節 ヨードフェニルビニルモノマーの重合

溝呂木-Heck カップリング反応におけるアリールハライドの反応性は一般的に  $I > Br$  の順である。そこで本節では溶解性に優れる 2-エチルヘキシルオキシ側鎖を 2 つ有するヨードフェニルビニルモノマー **1** を設計し、Fu らの条件を参考に重合検討をおこなった。

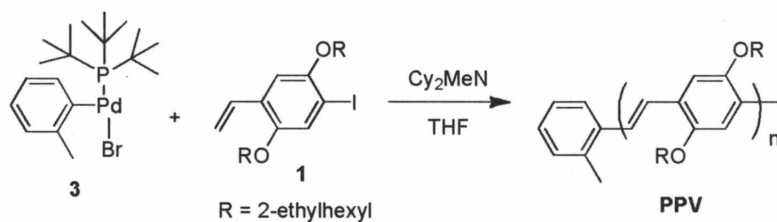
### 3-2-1 モノマー **1** の合成

前章で合成したヨードベンズアルデヒド誘導体 **2** とリンイリドとの Wittig 反応により **1** を合成した。論文<sup>4)</sup>を参考に **2** に対して 1.5 当量のメチルトリフェニルホスホニウムブロミドの THF 溶液中に 1.5 当量の *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液を加え、リンイリドを調製し、そこに **2** を加えて室温で攪拌し、**1** を得た (収率 81%)。



Scheme 3-2-1

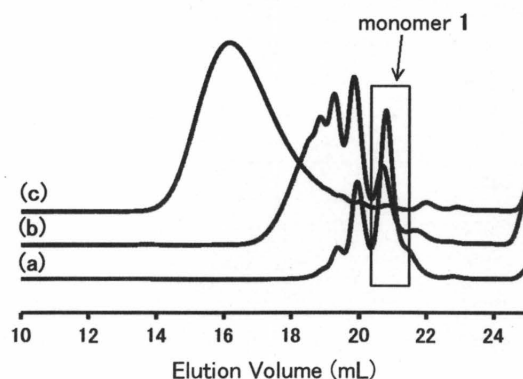
### 3-2-2 重合温度の検討



Scheme 3-2-2

本章においても前章の **24** の重合と同様に、末端構造の帰属が容易な開始剤 **3** を用いて **1** の重合を行った。

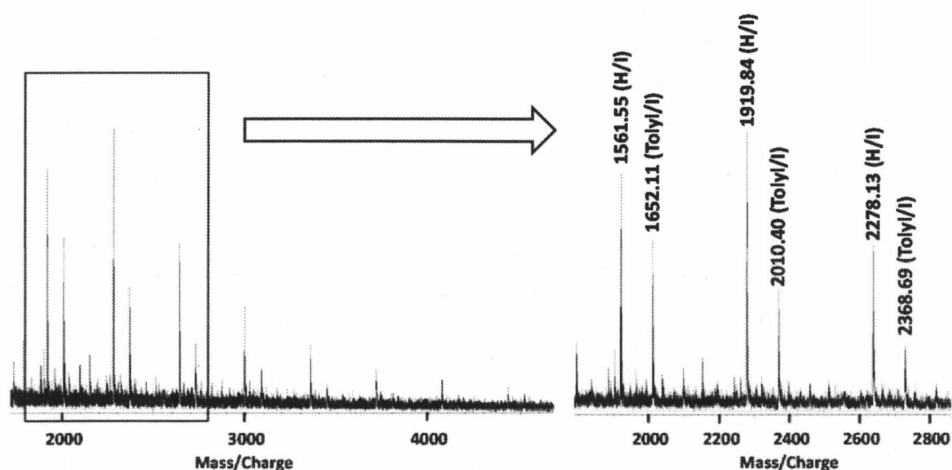
Fu らの報告<sup>2)</sup>を参考に、**1** (0.10 mmol) と 1.1 当量の  $\text{Cy}_2\text{NMe}$  を 2.0 mL の THF に溶かし、そこに **1** に対して 0.05 当量の開始剤 **3** を 2.0 mL の THF に溶かした溶液を加え、モノマー濃度 0.025 M、室温で 54 時間攪拌した。GPC で反応を追跡したところ、GPC 溶出曲線に大きな変化はなく、モノマーもあまり消費しなかった (Figure 3-2-1a)。



**Figure 3-2-1.** GPC profiles of products obtained by the polymerization of **1** in the presence of 1.1 equiv of  $\text{Cy}_2\text{NMe}$  and 5.0 mol% of **3** in THF (a) ( $[\mathbf{1}]_0 = 0.025 \text{ M}$ ) at room temperature for 54 h ( $M_n = 1630$ ,  $M_w/M_n = 1.08$ ), (b) ( $[\mathbf{1}]_0 = 0.25 \text{ M}$ ) at room temperature for 80.5 h ( $M_n = 2450$ ,  $M_w/M_n = 1.33$ ), and (c) ( $[\mathbf{1}]_0 = 0.25 \text{ M}$ ) at  $50^\circ\text{C}$  for 125 h ( $M_n = 11300$ ,  $M_w/M_n = 2.04$ ).

溝呂木-Heck カップリング反応を用いて PPV を合成している文献<sup>5,6)</sup>ではモノマー濃度をそれぞれ 0.22 M、1.32 M としており、今回の反応条件よりもかなり高い濃度で行っている。重合が進まなかった原因をモノマー濃度の低さと考え、次はモノマー濃度を先の重合より 10 倍濃くして 0.25 M とし、室温で 80.5 時間攪拌した。その結果、モノマーの消費量は増えたが、高分子量体を得ることはできなかった (Figure 3-2-1b)。濃度を濃くしたことでモノマーの消費量が増えたことから、さらに重合速度を上げれば高分子量体が得られると考え、同条件で反応温度を  $50^\circ\text{C}$  にしたところ、モノマーは消費したが、分子量分布の広い高分子量体が得られた (Figure 3-2-1c)。

次にこの条件で得られた PPV の末端構造を MALDI-TOF MS を用いて解析した (Figure 3-2-2)。



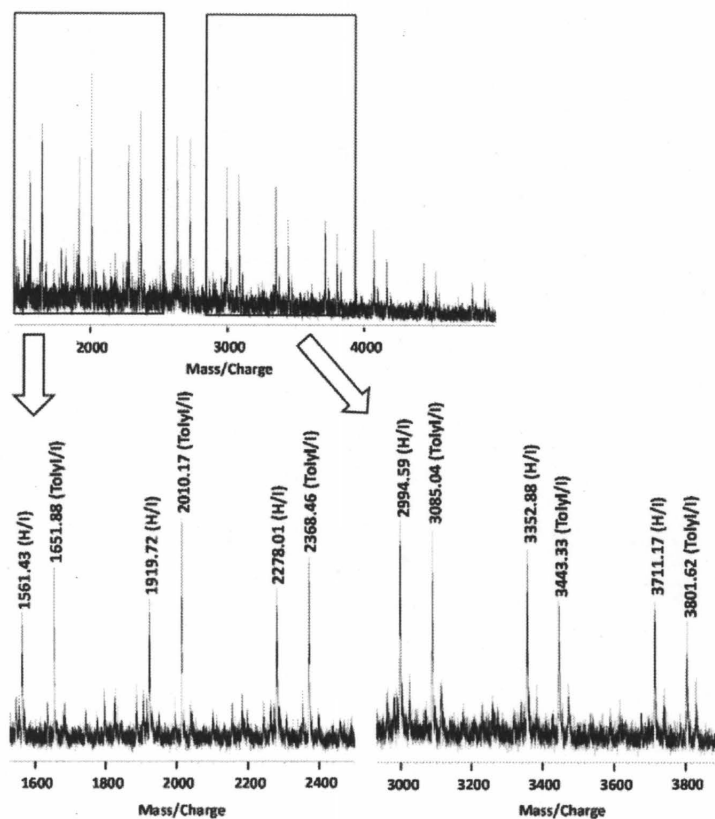
**Figure 3-2-2.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **1** in the presence of 1.1 equiv of Cy<sub>2</sub>NMe and 5.0 mol% of **3** in THF ([**1**]<sub>0</sub> = 0.25 M) for 125 h at 50 °C ( $M_n$  = 11300,  $M_w/M_n$  = 2.04).

その結果、同一の繰り返し単位を有するピークが複数観測された。重合が開始剤 **3** から始まり、CTCP の機構で重合が進行したならば PPV の開始末端に開始剤由来の Tolyl 基が導入されたピークがメインピークとして観測されるはずである。しかしながらメインピークの値は開始末端が **1** のビニル基の水素、もう片末端がヨウ素の H/I のポリマーの質量と一致した。その他のマイナーピークの値は PPV の片末端に 開始剤 **3** が導入した Tolyl/I と一致した。得られたポリマーの分子量分布が広いことと、MALDI-TOF mass スペクトルの解析結果から、Pd(0) 錯体は分子内移動せず系中に拡散し、逐次重合機構で重合が進行していると考えられる (Scheme 3-2-3)。



付加して逐次重合機構で進行していると考えられる。

しかし、重合が制御できない理由は反応温度が高すぎるためだったのではないかと考え、重合温度を 30 °C に下げて重合を行った (Table 3-2-1, Entry 4)。その結果、モノマーは完全には消費せず、50 °C の場合 (Table 3-2-1, Entry 3) に比べて分子量は低下したが、分子量分布は狭くなった。次に得られたポリマーの末端構造を MALDI-TOF MS により解析した (Figure 3-2-3)。



**Figure 3-2-3.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **1** in the presence of 1.1 equiv of Cy<sub>2</sub>NMe and 5.0 mol% of **3** in THF ([**1**]<sub>0</sub> = 0.25 M) at 30 °C for 288 h ( $M_n$  = 4850,  $M_w/M_n$  = 1.73).

その結果、低分子量側では 50 °C の重合の場合とは異なり、Tolyl/I 末端のポリマーがメインピークとして観測され、マイナーピークには H/I 末端構造を持つポリマーが観測された。高分子量側では 50 °C の場合と同様のピークが観測されたが、全体的に Tolyl/I 末端を有するポリマーのピーク強度が 50 °C の場合より強くなった。しかし、同程度の強度で H/I 末端構造と一致するピークが観測されており、ポリマーの分子量分布も広いことからこの重合も Scheme 3-2-3 に示したような逐次重合機構で進行したと考えられる。また、今回の MALDI-TOF mass スペクトルの結果と 50 °C の重合で得られたポリマーの分子量が **1** と **3** との仕込み比から算出した理論分子量よりもかなり高かったことから、50 °C では開



始剤 **3** が分解していることが示唆された。**3** が分解すると開始末端に導入される TolyI 基の量が少なくなり、両末端に反応性を有する H/I 末端構造のオリゴマーの量が増えるため、生成したポリマーの分子量も高くなったと考えられる。最後にこの項の結果を Table 3-2-1 にまとめる。

**Table 3-2-1.** Polymerization of **1** in the presence of Cy<sub>2</sub>NMe and **3**<sup>a)</sup>

Entry	[1] <sub>0</sub> /[3] <sub>0</sub>	Temp (°C)	[1] <sub>0</sub> (M)	Reaction Time (h)	M <sub>n</sub> <sup>b)</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>b)</sup>
1	20	26	0.025	54	1630 <sup>c)</sup>	1.08
2			0.25	80.5	2450 <sup>c)</sup>	1.33
3		50		125	11260	2.04
4		30		288	4850 <sup>c)</sup>	1.73

a) Polymerization of **1** was carried out in the presence of **3** and 1.1 equiv of Cy<sub>2</sub>NMe in THF.

b) Estimated by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF).

c) Monomer remained.

### 3-2-3 仕込み条件の検討

次に、50 °C においても開始剤 **3** を分解させずに重合を進行させるために、重合の仕込み方法を次のように変えた。すなわち、**1** と **3** を室温で先に反応させてから 50 °C に昇温し、その後に Cy<sub>2</sub>NMe 塩基を加えて重合を開始することにした。この方法だと、少なくとも **3** が **1** の C=C へ挿入するまでの反応は進行すると考えられ、1 度 C=C へ挿入されれば 50 °C でも開始剤が分解しないと期待した。

先ほどと同条件で最初に **1** と **3** の混合溶液を室温で 4 時間攪拌し、その後 1.1 当量の Cy<sub>2</sub>NMe を加えて重合を開始し、50 °C で 192 時間攪拌した。その結果、変更前の先の条件で得られたポリマー (Table 3-2-2, Entry1-3) に比べて最終生成物の分子量は約半分になった (Entry 4-6)。

**Table 3-2-2.** Polymerization of **1** in the presence of Cy<sub>2</sub>NMe and **3** <sup>a)</sup>

Entry	[1] <sub>0</sub> /[3] <sub>0</sub>	Temp (°C)	[1] <sub>0</sub> (M)	Reaction Time (h)	M <sub>n</sub> <sup>c)</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>c)</sup>
1	20	50	0.25	1	2010 <sup>d)</sup>	1.25
2				48	3220 <sup>d)</sup>	1.76
3				125	11300	2.04
4 <sup>b)</sup>				1	2170 <sup>d)</sup>	1.71
5 <sup>b)</sup>				48	3370 <sup>d)</sup>	1.91
6 <sup>b)</sup>				192	5360	2.14

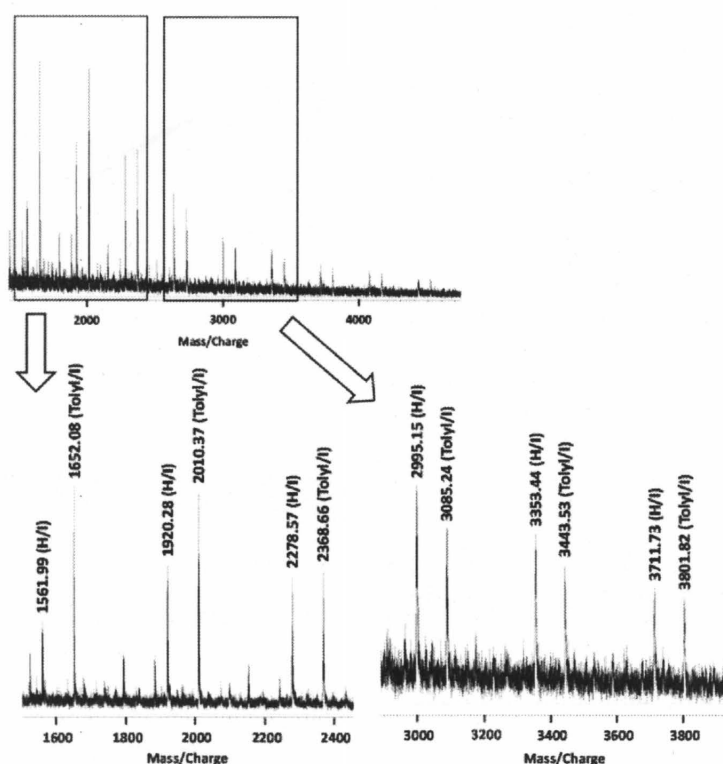
a) Polymerization of **1** was carried out in the presence of **3** and 1.1 equiv of Cy<sub>2</sub>NMe in THF..

b) **1** and **3** were stirred for 4 h before polymerization initiated by addition of Cy<sub>2</sub>NMe.

c) Estimated by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF).

d) Monomer remained.

次に得られたポリマーの末端構造を MALDI-TOF MS により解析した (Figure 3-2-4)。



**Figure 3-2-4.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **1** in the presence of 1.1 equiv of Cy<sub>2</sub>NMe and 5.0 mol% of **3** in THF ([**1**]<sub>0</sub> = 0.25 M) at 50 °C for 192 h (*M<sub>n</sub>* = 5360, *M<sub>w</sub>*/*M<sub>n</sub>* = 2.14) after the reaction of **1** and **3** at rt for 4 h.

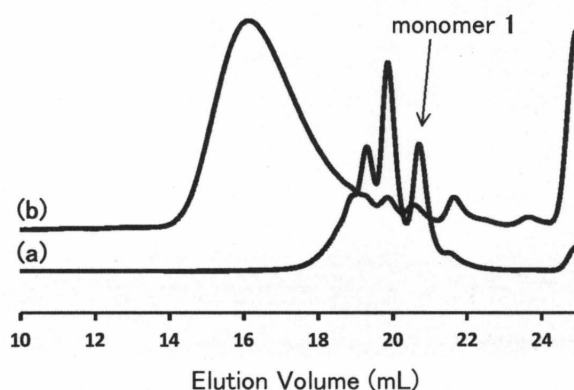
その結果、30 °C で重合した場合と同様に低分子量側では、メインピークとして Tolyl/I 末

端のポリマーのピーク、マイナーピークとして H/I 末端のポリマーのピークが観測され、高分子量側ではメインピークとマイナーピークが逆になった。この MALDI-TOF mass スペクトルの結果と、ポリマーの分子量が塩基を先に加える同条件の重合に比べ約半分になったことから、最初に室温で **1** と Pd 開始剤 **3** を反応させると、開始剤が分解しないで、より多くの Tolyl 基が開始末端に導入されたと思われる。

### 3-2-4 塩基量の検討

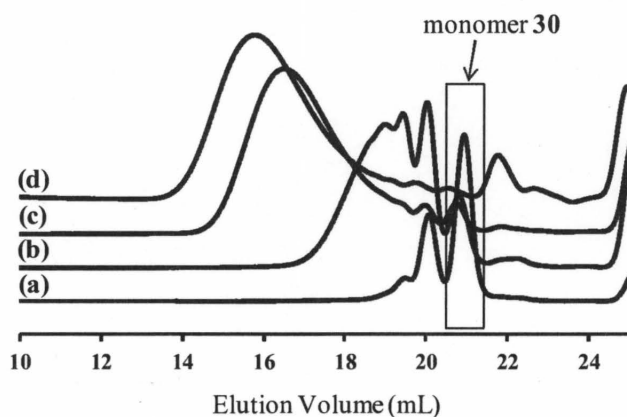
そこで次に重合速度をさらに上げるため、塩基量を増やした重合を行うことにした。この重合においては以下の二点を期待した。一つは、もし本重合における律速段階が Pd 錯体上のハロゲン化水素の還元的脱離ならば、塩基量を増やすことで律速段階を早め、結果として重合速度が速くなり、室温でも重合が進行するかもしれないことである。もう一つは、 $\beta$ -水素脱離後に生成する 2 価 Pd 錯体  $\text{HPdBr}(\text{P}^t\text{Bu}_3)$  **B** の配位能力が低く、ポリマーの  $\pi$  平面へ配位している時間が短いのであれば塩基量を増やし速やかに配位力の強い  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  **A** へと還元し、その後 **A** が分子内移動して CTCP が進行するかもしれないことである。

まずは塩基を 5 倍量の 5.5 当量にし、塩基を最初から入れる条件で 50 °C で重合を行った。その結果、重合開始 1 時間後の GPC 溶出曲線から塩基が 1.1 当量の同条件の重合 (Figure 3-2-5a) に比べて高分子量体が生成したことがわかった (Figure 3-2-5b)。これは塩基量を増やしたことで重合が飛躍的に速くなったことを示している。



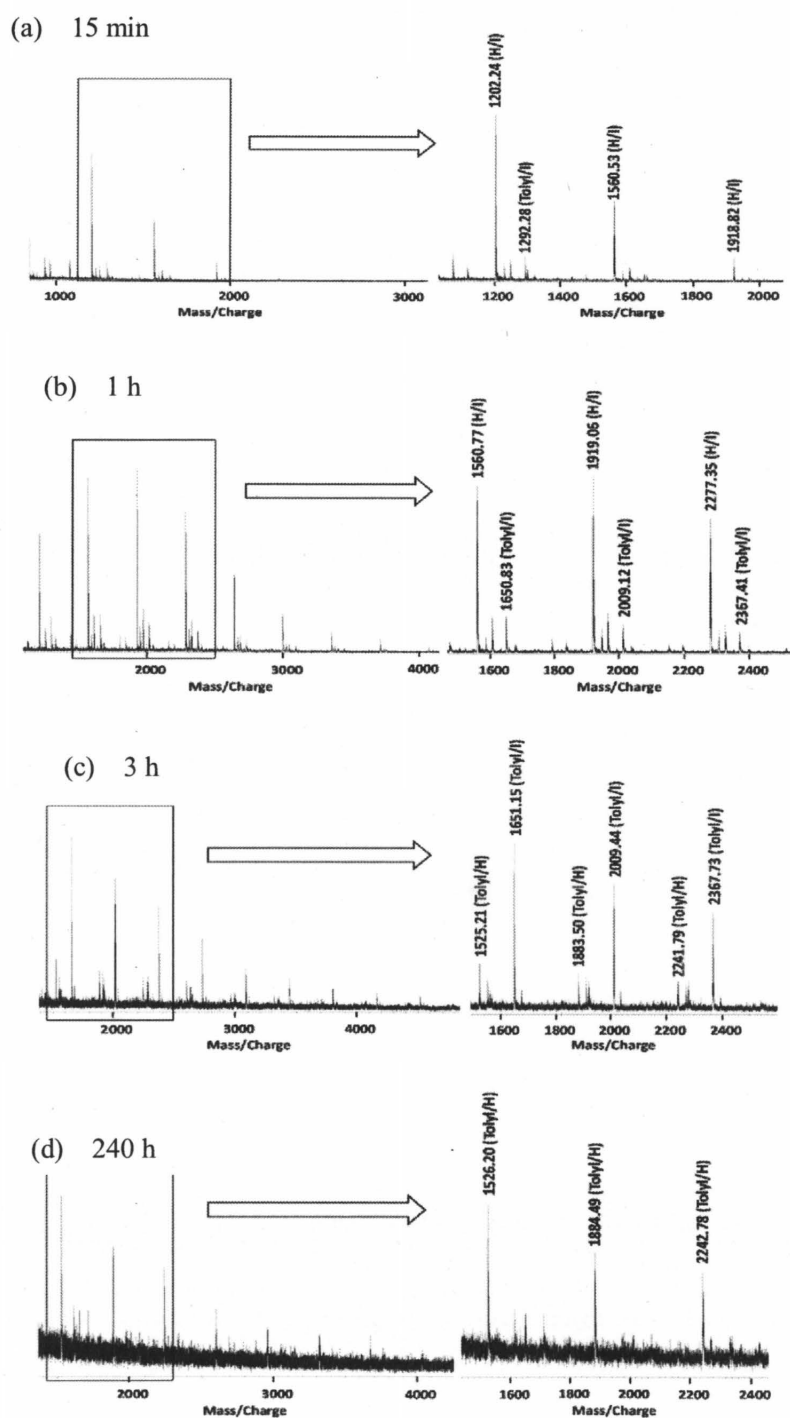
**Figure 3-2-5.** GPC profile of products obtained by the polymerization of **1** in the presence of (a) 1.1 or (b) 5.5 equiv of  $\text{Cy}_2\text{NMe}$  and 5.0 mol% of **3** in THF ( $[\mathbf{1}]_0 = 0.25 \text{ M}$ ) at 50 °C for 1 h: (a)  $M_n = 2010$ ,  $M_w/M_n = 1.25$ , (b)  $M_n = 10130$ ,  $M_w/M_n = 2.16$ .

従って、本重合における律速段階がハロゲン化水素の還元的脱離であることを明らかにした。このことから塩基を 5.5 当量用いれば室温でも重合が進行するのではないかと考え、重合を行った結果、驚くことに重合開始 15 分後にはオリゴマーが生成し (Figure 3-2-6a)、240 時間後には分子量分布の広い高分子量体が得られた (Figure 3-2-6d)。



**Figure 3-2-6.** GPC profiles of products obtained by the polymerization of **1** in the presence of 5.5 equiv of  $\text{Cy}_2\text{NMe}$  and 5.0 mol% of **3** in THF ( $[\text{1}]_0 = 0.25 \text{ M}$ ) at room temperature for (a) 15 min ( $M_n = 1570$ ,  $M_w/M_n = 1.25$ ), (b) 1 h ( $M_n = 2450$ ,  $M_w/M_n = 1.39$ ), (c) 3.5 h ( $M_n = 8280$ ,  $M_w/M_n = 2.07$ ), and (d) 240 h ( $M_n = 9700$ ,  $M_w/M_n = 2.51$ ).

このことから、塩基を 5.5 当量用いると室温においても重合が進行することを見出した。これまでに溝呂木-Heckカップリング重合が室温で進行した例はほとんど知られていない。しかし、得られたポリマーの分子量分布は広く、重合は制御できていない。そこで詳細な重合機構を解明するために、ポリマーの末端構造の経時変化を MALDI-TOF mass スペクトルで解析した (Figure 3-2-7)。



**Figure 3-2-7.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **1** in the presence of 5.5 equiv of  $\text{Cy}_2\text{NMe}$  and 5.0 mol% of **3** at room temperature in THF ( $[\mathbf{1}]_0 = 0.25 \text{ M}$ ) for (a) 15 min ( $M_n = 1570$ ,  $M_w/M_n = 1.25$ ), (b) 1 h ( $M_n = 2450$ ,  $M_w/M_n = 1.39$ ), (c) 3.5 h ( $M_n = 8280$ ,  $M_w/M_n = 2.07$ ), and (d) 240 h ( $M_n = 9700$ ,  $M_w/M_n = 2.51$ ).

その結果、重合初期 (15 分、1時間) のサンプル (a), (b) では、H/I 末端構造を持つポリマ

一の質量と一致するピークがメインピークとして観測され、Tolyl/I 末端構造を有するポリマーの質量と一致するピークはわずしか観測されなかった。重合が進行し、高分子量体になったサンプル (c) ではメインピークとして Tolyl/I 末端、マイナーピークとしてわずかに Tolyl/H 末端を有するポリマーのピークが観測され、最終生成物のサンプルでは Tolyl/H 末端構造のポリマーの質量と一致するピークしか観測されなかった。この結果より重合機構を次のように考察した。

まず、得られたポリマーの分子量分布が広いことから重合は逐次重合機構で進行し、Pd は分子内移動しないで系中に拡散していると考えられる。重合初期の MALDI-TOF mass スペクトルで H/I 末端がメインピークとして観測されたことから、Pd(0) 錯体へ酸化的付加するのは Tolyl 末端をもつオリゴマーの C-I 結合ではなく、モノマーもしくは H/I 末端のオリゴマーの C-I 結合が優先していると考えられる。その後、重合が進行して H/I 末端のオリゴマーと Tolyl/I 末端のオリゴマーのカップリングが起きることで分子量が高くなり、Tolyl/I 末端構造を有するポリマーのピークがメインピークとして観測され、最後に脱ヨウ素化反応が起きて H 末端となることで、ポリマーが Pd に酸化的付加できなくなり重合が終了すると考えられる。脱ヨウ素化の機構についてははっきりとは分らないが、塩基 1.1 当量を用いている際にポリマーの成長末端が H になったピークは観測されていないことから、過剰な塩基の影響で脱ヨウ素化したと思われる。しかしながら、ポリマーの成長末端が H になったピークは重合後期にしか観測されないことから、脱ヨウ素化よりも重合速度の方が十分速いと考えられる。

### 3-2-5 Pd(0) 触媒による重合および配位子の検討

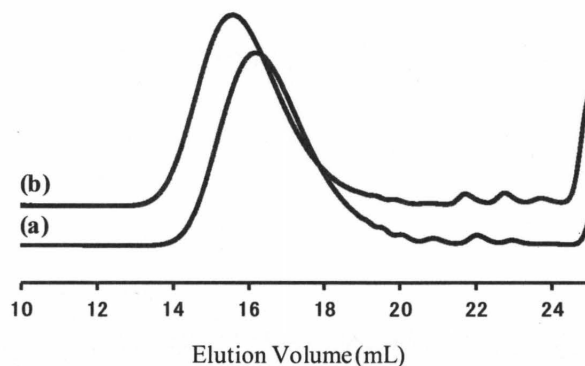
前項では室温で重合することで、最終的に開始末端に Tolyl 基を持つ PPV だけが生成したが、分子量分布は広く、CTCP 機構では進行していない。この結果から、連鎖重合にするためのアプローチとして以下の二つを考えた。

一つは、 $\beta$ -水素脱離後に生成する 2 価 Pd 錯体  $\text{HPdX}(\text{P}^t\text{Bu}_3) \mathbf{B}$  の配位能力を上げることである。 $\mathbf{B}$  の配位能力が上がれば  $\mathbf{B}$  から HX の還元的脱離が  $\pi$  平面上で進行し、CTCP の進行が期待できる。そのためには、配位子を検討する必要がある。

もう一つは、CTCP の機構にはならないが、より活性の高いアリールハライドを片末端停止剤として加えればいずれの PPV にも重合初期からアリール末端が導入され、分子量がある程度制御できると考えた。これらの重合を行うにはビス(トリ-*tert*-ブチルホスフィン)Pd(0) **4** を触媒に用いるため、**4** を用いた重合を検討して副反応などが起きないか検討する必要がある。

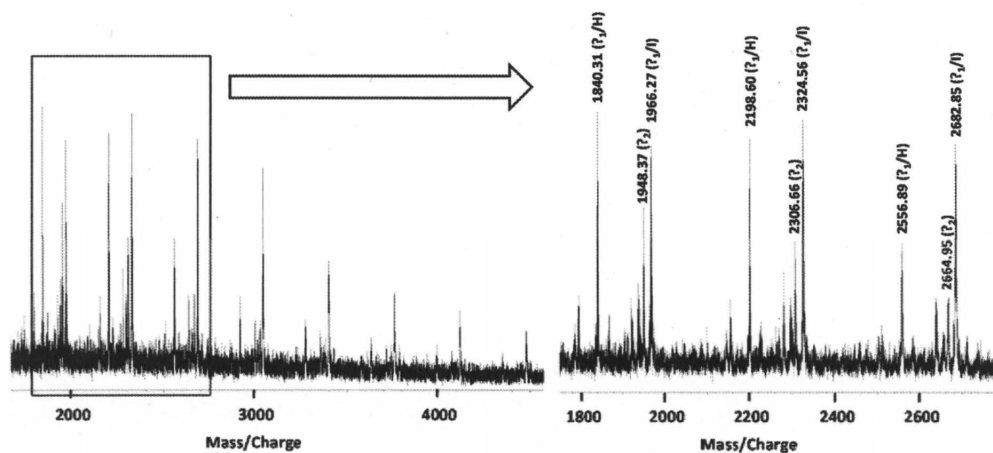
そこで **1** の重合において開始剤 **3** を用いずに Pd(0) 触媒 **4** を用いた重合挙動およびポリマーの末端構造を確認することにした。この場合のポリマーの片末端は常にビニル基由来の H 末端になるため、重合後期に高分子間のカップリング反応が起こり、より高分子量体が生成すると予想される。

触媒に **4** を用いて、50 °C、塩基 1.1 当量の条件で重合した結果、予想どおり開始剤 **3** を用いた同条件の重合の場合 (Figure 3-2-8a) よりポリマーの分子量は高くなった (Figure 3-2-8b)。



**Figure 3-2-8.** GPC profiles of products obtained by the polymerization of **1** in the presence of 1.1 equiv of  $\text{Cy}_2\text{NMe}$  and 5.0 mol% of (a) **3** in THF ( $[\mathbf{1}]_0 = 0.25 \text{ M}$ ) at 50 °C for 125 h ( $M_n = 11300$ ,  $M_w/M_n = 2.04$ ) and (b) **4** in THF ( $[\mathbf{1}]_0 = 0.25 \text{ M}$ ) at 50 °C for 123 h ( $M_n = 18300$ ,  $M_w/M_n = 1.98$ ).

次に末端構造を MALDI-TOF MS によって確認した (Figure 3-2-9)。

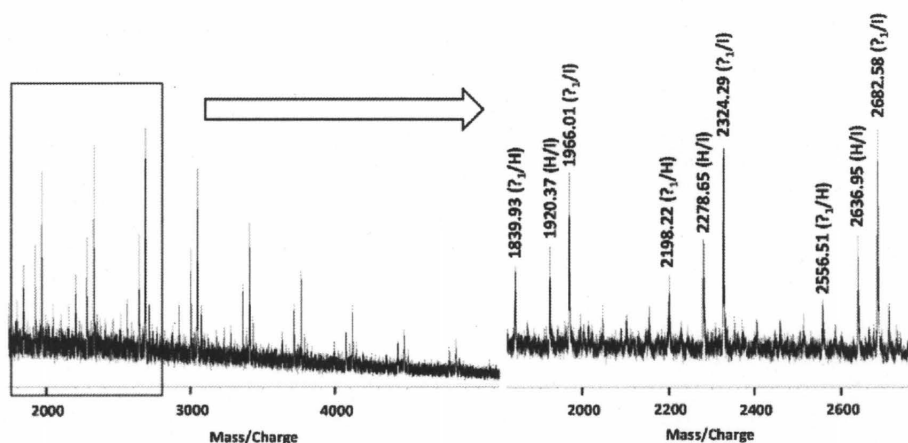


**Figure 3-2-9.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **1** in the presence of 1.1 equiv of  $\text{Cy}_2\text{NMe}$  and 5.0 mol% of **4** in THF ( $[\mathbf{1}]_0 = 0.25 \text{ M}$ ) at 50 °C for 123 h ( $M_n = 18300$ ,  $M_w/M_n = 1.98$ ).

その結果、末端構造が帰属できないポリマーのピークが複数観測された。Figure 3-2-9 より、開始末端に  $?_1$  をもつピーク、例えば 1966.27 と 1840.31 の質量差  $[1966.27 - 1840.31 = 125.96]$  が I と H の質量差  $[\text{Calcd. } 126.9 (\text{I}) - 1.008 (\text{H}) = 125.89]$  とほぼ一致したため、成長末端にそれぞれ H と I の末端をもち、もう片末端に構造不明な同一構造を有する  $?_1/\text{H}$  および  $?_1/\text{I}$  末端構造として帰属した。さらに両末端ともに帰属できない  $?_2$  末端構造も観測

された。4 を触媒として用いると開始末端が導入されないため、H/I 末端構造のポリマーが主に生成すると思われたが、今回の MALDI-TOF mass スペクトルからはその末端ポリマーピークは全く観測されなかった。これは今回用いた Pd(0) 触媒 4 には Pd に対して  $P^tBu_3$  配位子が 2 当量含まれているので、この過剰な配位子が不明な末端構造のポリマーを生成させていると思われる。

そこで次に開始剤 3 存在下、配位子である  $P^tBu_3$  を添加して同様に重合を行い、末端構造を MALDI-TOF によって確認した (Figure 3-2-10)。

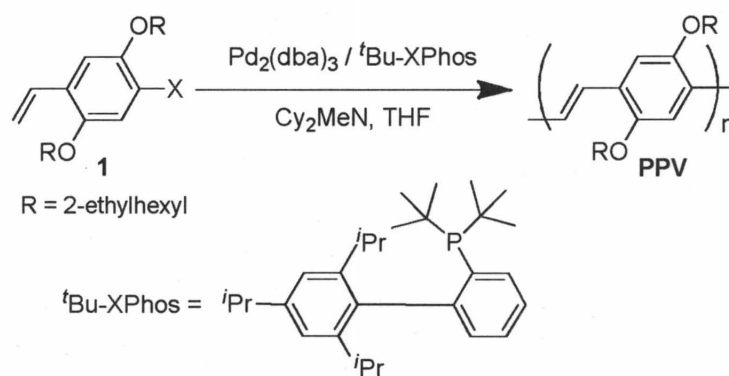


**Figure 3-2-10.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **1** in the presence of 1.1 equiv of  $Cy_2NMe$  and 5 mol% of  $P^tBu_3$  and 5.0 mol% of **3** in THF ( $[1]_0 = 0.25 M$ ) for 41 h at 50 °C ( $M_n = 5050$ ,  $M_w/M_n = 1.82$ ).

その結果、4 を用いた場合と同様な末端構造  $I/I$ 、 $I/H$  が観測され、その他のマイナーピークに H/I 末端のポリマーの質量と一致するピークが観測された。よってやはり過剰の  $P^tBu_3$  配位子がポリマー末端と何等かの副反応を起こしている事が明らかになった。

次に配位子を  $P^tBu_3$  から Buckwald 配位子に変えて **1** の重合を検討した。Buckwald 配位子を用いた Heck 反応は報告されていないが、鈴木カップリング反応においては活性の高い配位子として報告されている<sup>7)</sup>。従って、Buckwald 配位子を Heck 反応に応用し、重合速度が速くなればさらに穏和な条件で重合検討できる可能性があるだけでなく、 $\beta$ -水素脱離後に生成する 2 価 Pd 錯体  $HPdBr(L)$  の配位能力を上げることもできるかもしれない。そこで配位子に  $tBu-XPhos$  を用いて重合を検討した (Scheme 3-2-4)。





Scheme 3-2-4

まず室温、塩基 5.5 当量で重合を行った。その結果、重合は進行せず、モノマーもあまり消費しなかった (Table 3-2-3, Entry 1-3)。そこで反応温度を 50 °C に上げた結果、分子量分布の広い高分子量体を得られた (Entry 4-6)。

Table 3-2-3. Polymerization of **1** in the presence of  $\text{Cy}_2\text{NMe}$  and  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/t\text{Bu-XPhos}$ <sup>a)</sup>

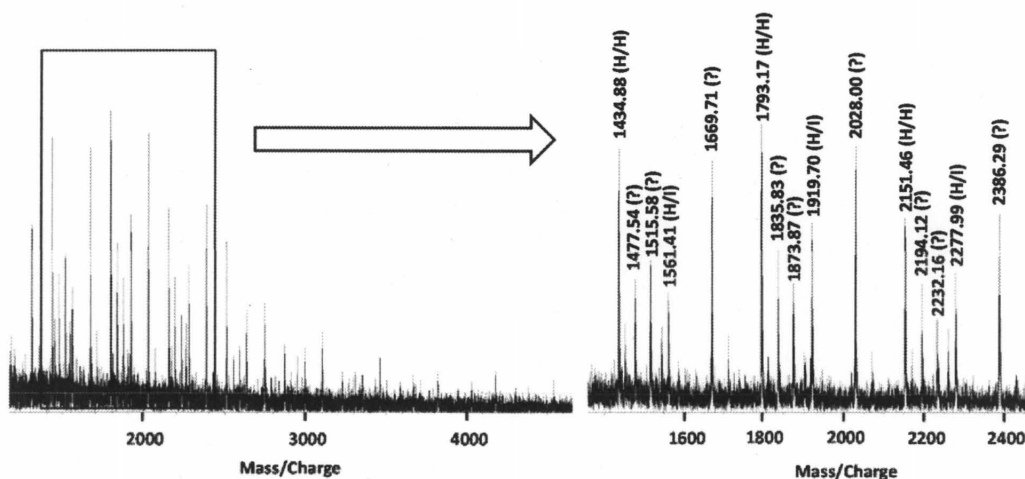
Entry	$[\mathbf{1}]_0/[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]_0$	Temp (°C)	$[\mathbf{1}]_0$ (M)	Reaction Time (h)	$M_n^{b)}$	$M_w/M_n^{b)}$
1	20	23	0.25	1	1080 <sup>c)</sup>	2.61
2				70	1070 <sup>c)</sup>	1.67
3				240	1250 <sup>c)</sup>	1.32
4		50		1.5	1030 <sup>c)</sup>	1.23
5				67	4270 <sup>c)</sup>	2.25
6				336	6840	2.15

a) Polymerization of **1** was carried out in the presence of 5 mol% of  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/t\text{Bu-XPhos}$  and 5.5 equiv of  $\text{Cy}_2\text{NMe}$  in THF.

b) Estimated by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF).

c) Monomer remained.

しかしながら 開始剤 **3** を用いた同条件の重合に比べて重合は遅く、最終生成物の分子量も低くなった。次に MALDI-TOF MS によってポリマーの末端構造を解析した (Figure 3-2-11)。



**Figure 3-2-11.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **1** in the presence of 5.5 equiv of Cy<sub>2</sub>NMe and 5.0 mol% of Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>/<sup>t</sup>Bu-XPhos in THF ([**1**]<sub>0</sub> = 0.25 M) for 336 h at 50 °C (*M*<sub>n</sub> = 6840, *M*<sub>w</sub>/*M*<sub>n</sub> = 2.15).

その結果、H/I, H/H 末端のポリマーの質量と一致するピークとその他に複数の帰属不明な末端構造を有するポリマーのピークが観測された。これまでの重合において H/H 末端構造を有するピークが観測されていないことから、<sup>t</sup>Bu-XPhos を用いると重合途中で脱ヨウ素化反応が起きることがわかった。さらに不明な末端構造も複数観測されたことから、脱ヨウ素化以外の副反応も起きたと考えられる。これらの副反応が起きることで、末端の反応性がなくなり、ポリマーの分子量がそれほど高くならなかったと説明できる。

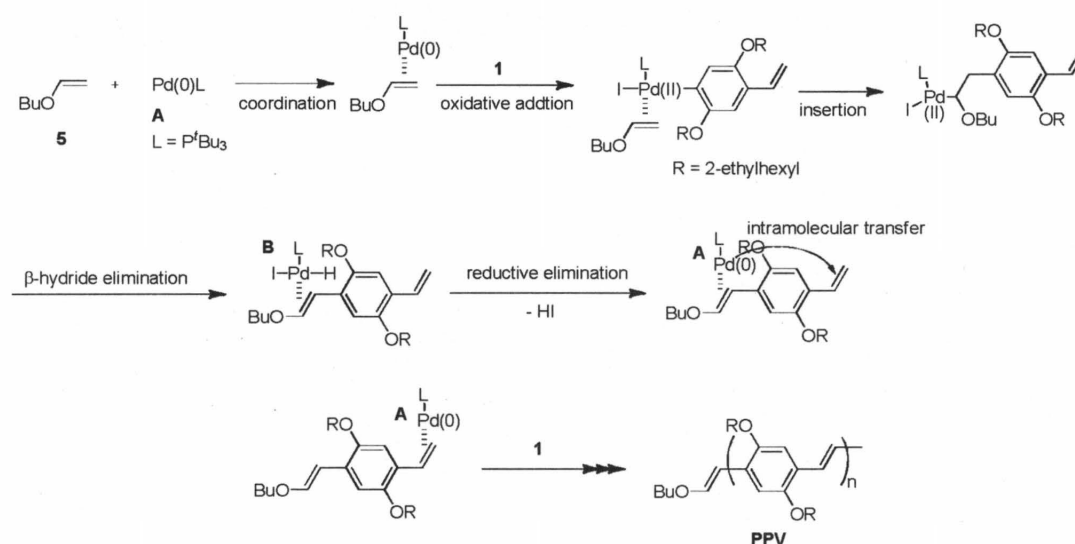
これらの結果より、Buckwald 配位子を用いると重合の詳細な検討ができないこと、および穏和な条件では重合が進行しないことから、これ以上の検討を行なわなかった。従って、配位子を検討するより重合途中で副反応の起きないことが分かっている P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> 配位子を用いて重合を検討した方が良いと考え、配位子以外の条件を変えて重合の制御を検討することにした。

### 第三節 開始種を添加した重合検討

前節でヨウ素置換モノマー **1** の重合条件を種々検討した結果、室温でも高分子量の PPV を得る条件を見出したが、重合途中に生成する 2 価 Pd 錯体 HPdBr(P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>) **B** のポリマー  $\pi$  平面への配位が弱いため **B** が系中へと拡散し、CTCP 機構で重合が進行しない事が示唆された。本節では逐次重合機構を抑制するため、開始種を添加した 2 つのアプローチを試みた。

#### 3-3-1 プチルビニルエーテルを添加した重合

1 つ目のアプローチとして、プチルビニルエーテル **5** を添加した重合を行った。この目的について以下に説明する (Scheme 3-3-1)。



Scheme 3-3-1

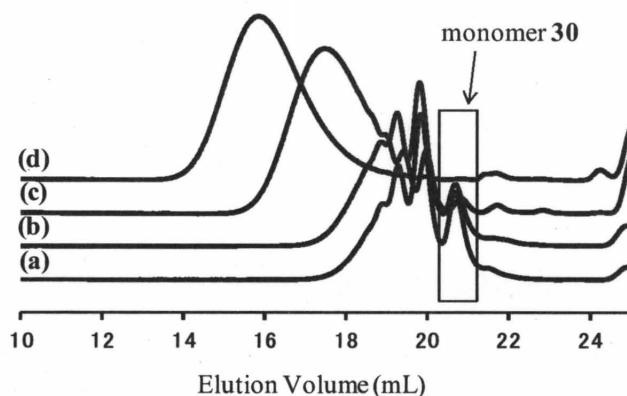
ビニルエーテルはドナー性の強いオレフィンなので、はじめにプチルビニルエーテル **5** が 0 価 Pd 錯体 **A** に配位し、その後 **1** の C-I 結合が酸化的付加後に **5** が挿入し、 $\beta$ -水素脱離を経て 2 価 Pd 錯体 HPdI(P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>) **B** が生成する。次にこの 2 価 Pd 錯体 **B** のヨウ化水素の還元的脱離がオレフィン上で起こり、その後に生成する 0 価 Pd 錯体 **B** が系中に拡散せずポリマーの  $\pi$  平面上を移動し、ポリマーの成長末端のオレフィンに配位したままモノマーと溝呂木-Heck 反応が起きると CTCP 機構で進行すると期待した。すなわち、上記の機構では、開始末端にプチルビニルエーテルが導入され、成長末端がビニル基になるために開始剤 **3** を用いた重合とは開始末端と成長末端が逆になる。

前節でも述べたように、**3** を用いた **1** の重合において重合初期に H/I 末端のポリマーがメインピークとして観測され、Tolyl/I 末端を有するポリマーのピークはわずかし観測されなかったことから、Pd が系中に拡散したことから、2 価 Pd 錯体 **B** の配位能力が低いこ

とが示唆された。しかしながら、もし錯体 **B** のハロゲン化水素の還元的脱離がオレフィン上で起き、その後に錯体 **A** が系中に拡散しているならば、成長末端を Pd への配位力の高い C=C 構造にすれば選択的に **A** が成長末端へと分子内移動し、CTCP が進行すると期待した。

一方、2 価 Pd 錯体  $\text{HPdX}(\text{P}^t\text{Bu}_3)$  **B** の配位能力が低い場合、この手法でも重合は制御できないと考えられる。前節でも述べたように、Pd に対して配位子が過剰な Pd(0) 触媒 **4** を用いて重合を行うと、MALDI-TOF mass スペクトルより不明な末端を持つポリマーのピークが観測される可能性はあるが、重合が進行することはわかっている。そこでまず 50 °C で **4** に **5** を添加して重合を行った。また今回の重合から内標準物質としてナフタレンを添加して、モノマーの転化率 (Conv.) をガスクロマトグラフィー (GC) によって算出した。

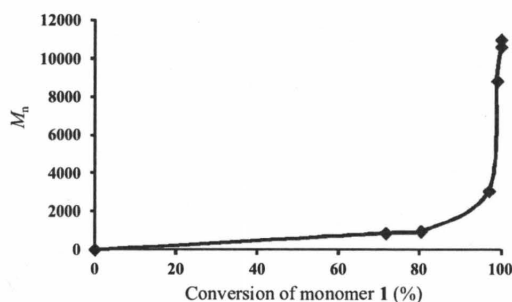
**1** に対して 0.05 当量の Pd(0) 触媒 **4** を 0.2 mL の THF に溶かした溶液に、0.05 当量のブチルビニルエーテル **5** を 0.1 mL の THF に溶かした溶液を加え、室温で 30 分撹拌した。この溶液を **1** (0.10 mmol) と 1.1 当量の  $\text{Cy}_2\text{NMe}$  と 2.5 当量のナフタレンを 0.1 mL の THF に溶かした溶液に加え、50 °C で 264 時間撹拌した。その結果、**3** を用いた重合 (Figure 3-3-1a) および **4** のみを用いた重合 (Figure 3-3-1b) に比べてモノマーの消費は速く、3 時間でほぼ消費した (Figure 3-3-1c)。しかし、得られたポリマーの分子量分布は広がった (Figure 3-3-1d)。



**Figure 3-3-1.** GPC profiles of products obtained by the polymerization of **1** in the presence of 1.1 equiv of  $\text{Cy}_2\text{NMe}$  and 5.0 mol% of Pd catalyst in THF ( $[\mathbf{1}]_0 = 0.25 \text{ M}$ ) at 50 °C: (a) **3** for 3 h ( $M_n = 2130$ ,  $M_w/M_n = 1.23$ ), (b) **4** for 3.5 h ( $M_n = 2360$ ,  $M_w/M_n = 1.28$ ), (c) **4** and **5** for 3 h (Conv. of **1** = 97%,  $M_n = 3070$ ,  $M_w/M_n = 1.87$ ), and (d) 264 h (Conv. of **1** = 100%,  $M_n = 11000$ ,  $M_w/M_n = 1.93$ ).

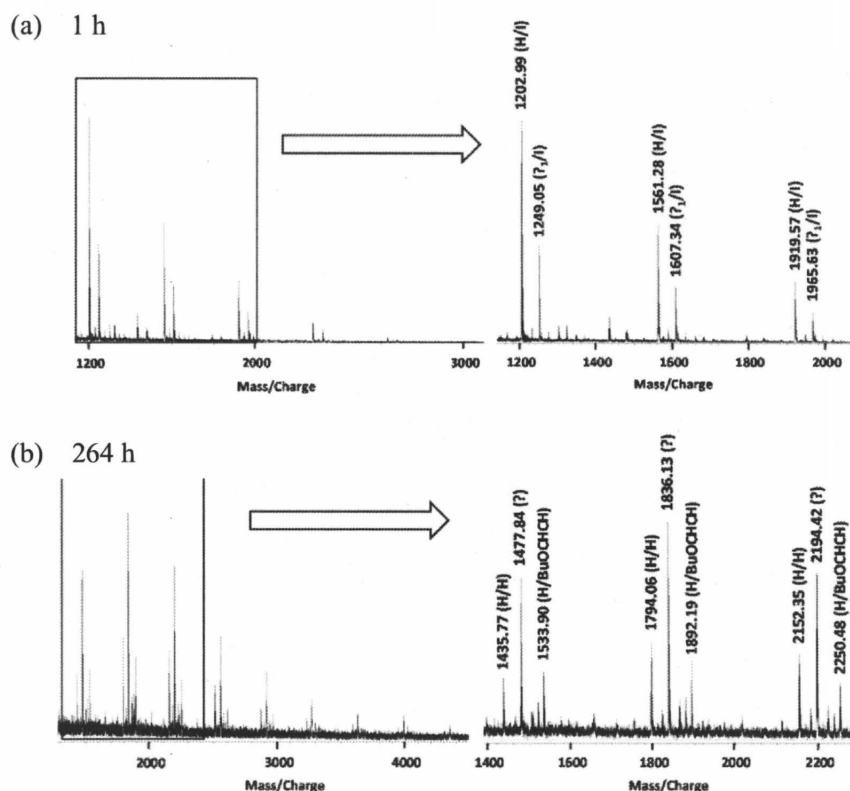
また、モノマーの消費率に対する生成物の分子量の関係を調べた結果、モノマーの消費率が 80% 程度までは消費率に対して生成物の分子量が少しずつ増加し、モノマーがほぼ消費した後に分子量が劇的に増加することが明らかになった (Figure 3-3-2)。これは本重合が逐

次重合機構で進行していることを示している。



**Figure 3-3-2.**  $M_n$  values of products as a function of monomer conversion in the polymerization of **1** with 1.1 equiv of  $\text{Cy}_2\text{NMe}$  and 5.0 mol% of **4** and **5** in THF ( $[\mathbf{1}]_0 = 0.25 \text{ M}$ ) at  $50^\circ\text{C}$ .

**5** を添加しても重合が進行してポリマーが得られたので、次に MALDI-TOF MS を測定し、ポリマーの末端構造を解析した (Figure 3-3-3)。



**Figure 3-3-3.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **1** in the presence of 1.1 equiv of  $\text{Cy}_2\text{NMe}$  and 5.0 mol% of **4** and **5** in THF ( $[\mathbf{1}]_0 = 0.25 \text{ M}$ ) at  $50^\circ\text{C}$  for (a) 1 h (Conv. of **1** = 80%,  $M_n = 960$ ,  $M_w/M_n = 1.21$ ) and (b) 264 h (Conv. of **1** = 100%,  $M_n = 11000$ ,  $M_w/M_n = 1.93$ ).

その結果、重合初期のサンプル (a) ではメインピークとして H/I 末端のオリゴマーの質量と一致するピークが観測され、マイナーピークとして Pd に対して配位子が過剰に存在する場合に観測される  $\eta^1$ /I 末端を持つオリゴマーのピークが観測された。最終生成物のサンプル (b) では、マイナーピークとして H/H 末端を有するポリマーの質量と一致するピークおよび **5** 由来の H/BuOCHCH 末端を有するポリマーのピークが観測されたが、メインピークには両末端とも不明な構造のポリマーピークが観測された。

重合初期のサンプル (a) において H/I 末端を有するオリゴマーのピークが観測され、**5** 由来の末端が全く観測されなかったことから、モノマー **1** の C-I 結合が酸化的付加した後に **5** は挿入せず、多く存在している **1** の C=C が挿入して重合が開始したと考えられる。さらにサンプル (a) ではモノマーの消費率が 80% であるにもかかわらず、分子量は 960 と低かった。このことから、モノマー同士のカップリングが選択的に起きていることが示唆された。

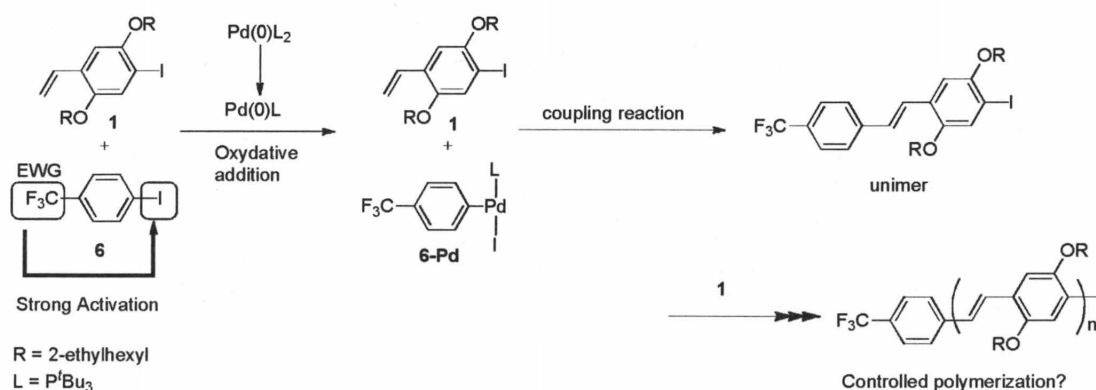
次に最終生成物のサンプル (b) では H/BuOCHCH 末端と H/H 末端構造を有するポリマーのピークがマイナーピークとして観測された。この結果から、**5** は最終的には H/I 末端の高分子量体と反応したと考えられる。またこれらのピークのほかにメインピークとして不明な末端を持つポリマーのピークが観測されたため重合の詳細な機構は分からない。**5** を添加することでモノマーの消費速度が速くなった理由は **5** が Pd に配位する事によって触媒活性が変化したのかもしれない。

これらの結果をまとめると、ブチルビニルエーテル **5** を添加しても重合初期における MALDI-TOF mass スペクトルからブチルビニルエーテル末端を有するオリゴマーのピークが観測されないこと、およびモノマーの消費率と分子量の関係よりモノマーがある程度消費した後に生成物の分子量が高くなることから、モノマー同士のカップリングが選択的に起きることが示唆された。すなわち、Scheme 3-3-1 のような機構では重合が進行しないことがわかった。

### 3-3-2 活性ハライドを開始種とした重合

ここまでの結果から、溝呂木-Heck 重合では触媒が分子間移動する事がわかった。また、開始剤 **3** 由来のトリル基は重合初期では末端に導入されていなかったことから、溝呂木-Heck 重合においては **3** による開始反応が遅い事も考えられる。そこで次に、0価 Pd 触媒と、片末端封止材に活性の高いアリールハライド **6** を用いて重合を行うことにした。

**6** の C-I 結合は **1** の C-I よりも活性が高い事から、Pd(0)L は速やかに **6** に挿入したのちに **1** と反応し、その結果重合初期から CF<sub>3</sub>Ph 末端のポリマーが生成すると考えられる (Scheme 3-3-2)。この方法ならば Pd の分子間移動が起きても PPV の分子量分布が多少狭くなることを期待した。



Scheme 3-3-2

室温で高分子量体を得た条件を参考に、**1** に対して 5.5 当量の  $\text{Cy}_2\text{MeN}$  と 0.05 当量の **6** を添加し、触媒に **4** を用いて室温で重合を行った。その結果、**3** や **4** を用いた重合よりも重合速度は遅くなり、モノマーは完全には消費せず、高分子量体は生成しなかった (Table 3-3-1)。重合が遅い原因は活性なハライドが Pd に何らかの影響を与えているかもしれないが、よくわからない。

Table 3-3-1. Polymerization of **1** in the presence of  $\text{Cy}_2\text{NMe}$  and **4** and **6**<sup>a)</sup>

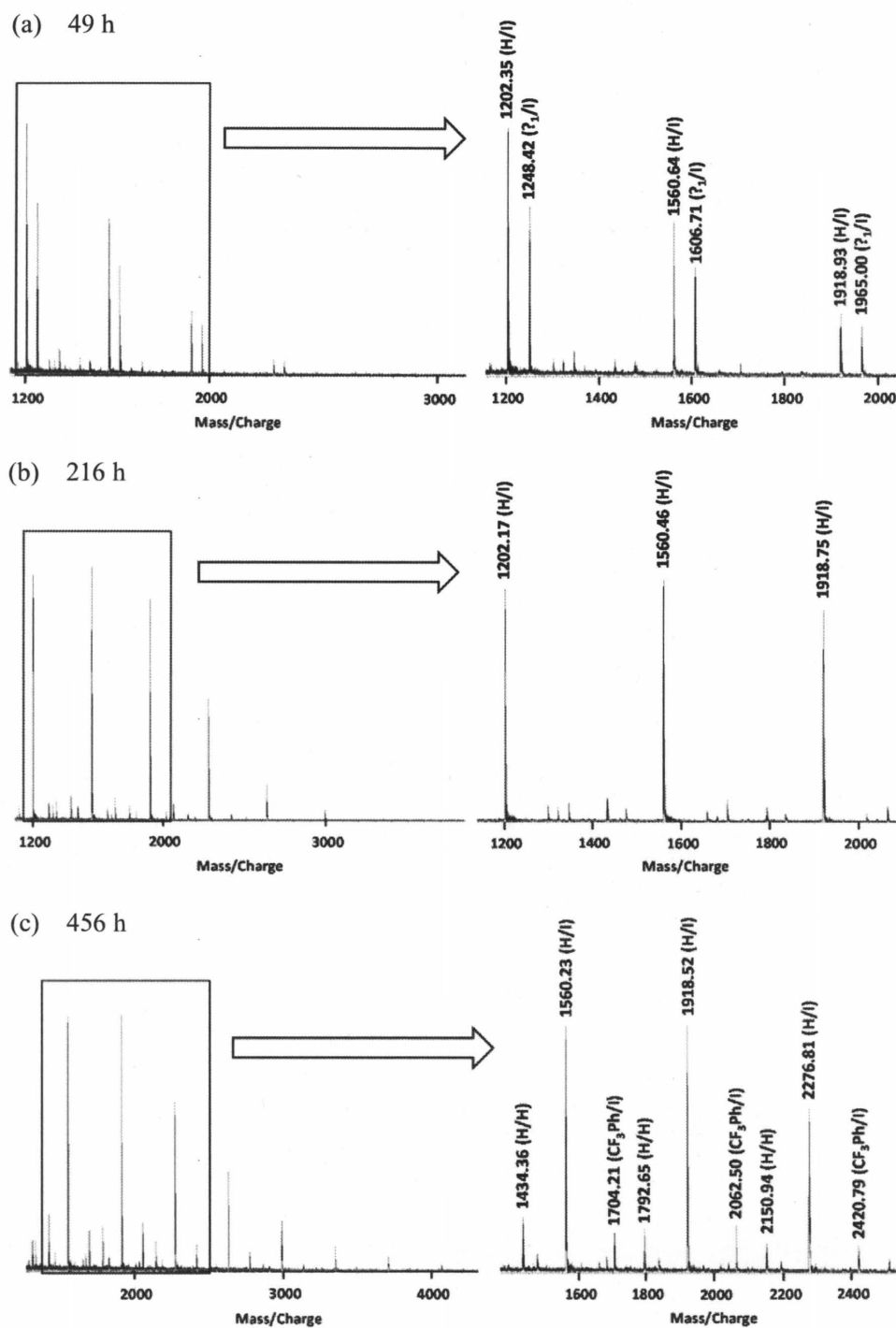
Entry	$[\mathbf{1}]_0/[\mathbf{4}]_0$	Temp (°C)	Reaction Time (h)	Conv. of <b>1</b> <sup>b)</sup> (%)	$M_n$ <sup>c)</sup>	$M_w/M_n$ <sup>c)</sup>
1	20	22	49	53	990	1.22
2			216	82	1370	1.22
3			456	96	1370	1.40

a) Polymerization of **1** was carried out in the presence of 5 mol% of **4** and **6** and 5.5 equiv of  $\text{Cy}_2\text{NMe}$  in THF ( $[\mathbf{1}]_0 = 0.25 \text{ mol/L}$ ).

b) Estimated by GC using naphthalene as an internal standard substance.

c) Estimated by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF).

次に各時間における末端構造をMALDI-TOF mass から明らかにした (Figure 3-3-4)。



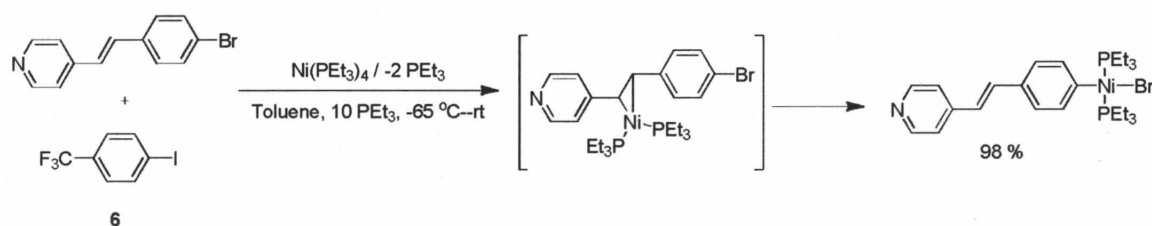
**Figure 3-3-4.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **1** in the presence of 5.5 equiv of  $\text{Cy}_2\text{NMe}$  and 5.0 mol% of **4** and **6** in THF ( $[\mathbf{1}]_0 = 0.25 \text{ M}$ ) at room temperature for (a) 49 h (Conv. of **1** = 53%,  $M_n = 990$ ,  $M_w/M_n = 1.22$ ), (b) 216 h (Conv. of **1** = 82%,  $M_n = 1370$ ,  $M_w/M_n = 1.22$ ) and (c) 456 h (Conv. of **1** = 96%,  $M_n = 1370$ ,  $M_w/M_n = 1.40$ ).

その結果、転化率 53% のサンプル (a) ではメインピークとして H/I 末端のオリゴマーの



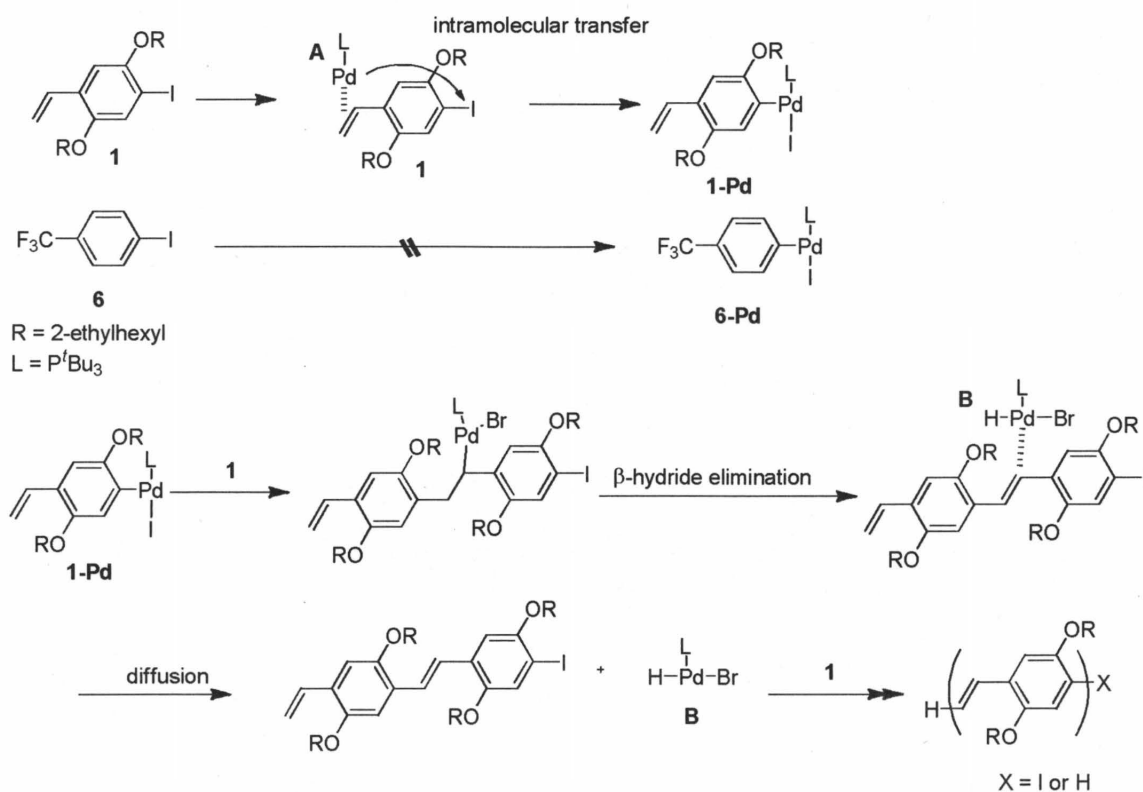
質量と一致するピークが観測され、さらに Pd に対して配位子を過剰に用いた際に観測される  $\eta^1/I$  末端を有するオリゴマーのピークが観測された。転化率 82% のサンプル (b) では、H/I 末端のオリゴマーの質量と一致するピークのみが観測され、最終生成物 (c) のサンプルでは、マイナーピークとして  $CF_3Ph/I$  および H/H 末端を有するオリゴマーのピークが得られ、メインピークは H/I 末端のままであった。従って、**4** が系中に存在しても、選択的にモノマー同士のカップリングが起きることが示唆された。この結果について以下に考察する。

van der Boom らは、アリール-臭素結合を有するスチルベン誘導体および非常に活性の高い C-I 結合をもつ **6** の混合溶液に低温で Ni 錯体を加えると、選択的にスチルベンの二重結合へ配位し、その後に分子内移動してスチルベンのアリール-臭素結合が酸化的付加した生成物が選択的に得られることを報告している<sup>8)</sup> (Scheme 3-3-3)。



Scheme 3-3-3

この結果は、活性なアリール-ハロゲン結合が Ni 錯体に酸化的付加するより、二重結合が配位する反応の方が速く、配位した後に Ni 錯体の分子内移動が起きることを明らかにしている。Pd 錯体に関する同様の報告はないが、これと同様のことが Pd 錯体においても起これば、**6** を添加しても選択的にモノマーカップリングが起きる理由は、以下のように説明できる (Scheme 3-3-4)。



Scheme 3-3-4

まず Pd (0) 触媒 A に対して 6 の活性な C-I 結合が酸化的付加して 6-Pd 形成するよりも速くモノマー 1 の二重結合が配位し、配位した Pd 触媒が分子内移動することで、1 の C-I 結合が選択的に酸化的付加して 1-Pd が形成する。次に 1-Pd と他の 1 との溝呂木-Heck 反応が起こり 2 価 Pd B が生成するが、この錯体 B は配位能力が低いために系中に拡散して次の分子内触媒移動が起きない。このような反応を繰り返してモノマーカップリングが選択的に起きていると思われる。そして、重合後期に 1 が少なくなると、6 の C-I 結合の酸化的付加が起きるようになり、その結果、最終生成物 (c) のサンプルにわずかに  $\text{CF}_3\text{Ph}$  末端が観測されたと思われる。

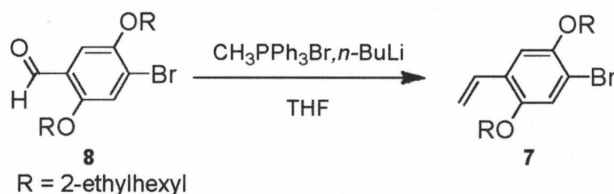
以上、4-ヨードベンゾトリフルオリド 6 を添加した重合の結果をまとめると、電子吸引基を有する活性な芳香族ハライドを添加しても、Pd 触媒に対してモノマーの二重結合の配位力が強く、モノマーの C-I 結合が選択的に Pd へ酸化的付加して他の 1 との溝呂木-Heck 反応が始まり、その反応途中に生成する 2 価 Pd 錯体 B は配位能力が低いので系中に拡散後、塩基によって脱 HX 反応が起きて Pd(0) が生成し、これがまたモノマーの二重結合に配位するということを重合初期から中期まで繰り返されてモノマー同士のカップリングが起こることが示唆された。

#### 第四節 ブロモフェニルビニルモノマーモノマーの重合

2 節および 3 節では Pd との反応性がより高いと思われるヨウ素置換モノマー **1** を用いて重合を行ってきたが、いずれも連鎖重合は起こらずに分子量分布が 2.0 以上のポリマーしか得られなかった。本節では、ハロゲンを臭素に変えた臭素置換モノマー **7** を用いることで、重合初期における生成物の末端構造や分子量分布の変化など重合挙動に差異が出ると考え、重合を検討することにした。

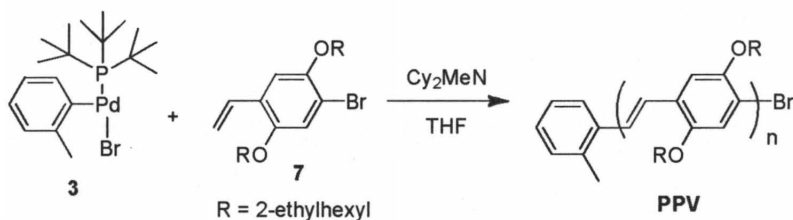
##### 3-4-1 モノマー **7** の合成

**1** と同様にブロモベンズアルデヒド誘導体 **8** とリンイリドとの Wittig 反応により **7** を合成した。**8** に対して 1.5 当量のメチルトリフェニルホスホニウムブロミドの THF 溶液中に 1.5 当量の *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液を加え、リンイリドを調製し、そこに **8** を加え、室温で攪拌して **7** を得た (収率 82%)。



Scheme 3-4-1

##### 3-4-2 モノマー **7** の重合検討



Scheme 3-4-2

まず、ヨウ素置換モノマー **1** を用いた重合において、高分子量体を得られる最も穏和な条件の室温、塩基 5.5 当量の条件で **7** の重合を行った。しかしながら、**1** の重合 (Figure 4-5-1c) とは異なり、モノマーはほとんど消費せず重合は進行しなかった (Table 3-4-1, Entry 1-3)。そこで、同条件で反応温度を 50 °C に変更した結果、**1** の重合の場合より分子量は低い、分子量分布の広いポリマーが生成した (Entry 4-6)。

**Table 3-4-1.** Polymerization of **7** in the presence of Cy<sub>2</sub>NMe and **3** <sup>a)</sup>

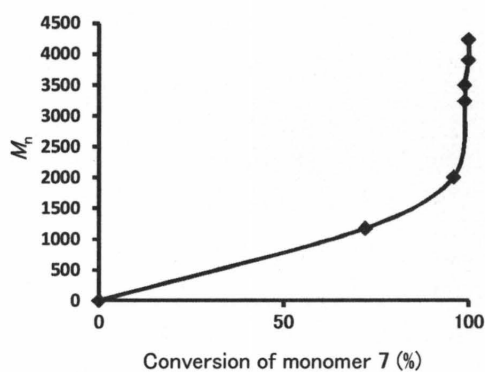
Entry	[ <b>7</b> ] <sub>0</sub> /[ <b>3</b> ] <sub>0</sub>	Temp (°C)	Reaction Time (h)	Conv. of <b>7</b> <sup>b)</sup> (%)	<i>M</i> <sub>n</sub> <sup>c)</sup>	<i>M</i> <sub>w</sub> / <i>M</i> <sub>n</sub> <sup>c)</sup>
1	20	24	0.5	11	860	1.67
2			3	31	940	1.27
3			168	40	1060	1.24
4		50	0.5	85	1620	1.74
5			3	99	3270	1.98
6			312	100	4230	1.99

a) Polymerization of **7** was carried out in the presence of 5 mol% of **3** and 1.1 equiv of Cy<sub>2</sub>NMe in THF ([**7**]<sub>0</sub> = 0.25 mol/L).

b) Estimated by GC using naphthalene as an internal standard substance.

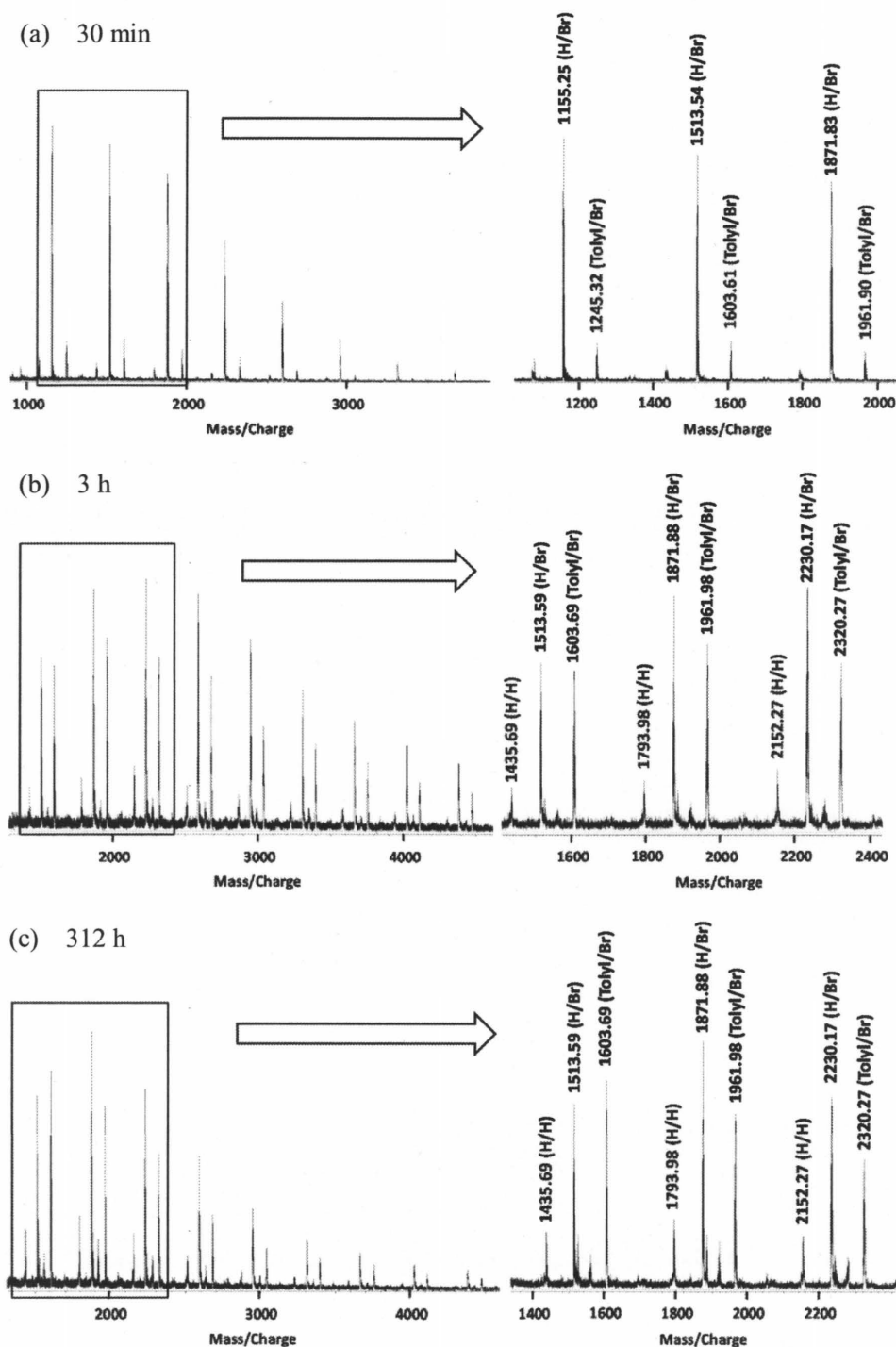
c) Estimated by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF)

また、モノマーの消費率と生成物の分子量の関係を調べた結果、モノマーがほぼ消費するまでは、消費率に対して分子量は直線的に増加し、モノマー消費後に分子量が急激に増加することがわかった (Figure 3-4-1)。



**Figure 3-4-1.** *M*<sub>n</sub> values of products as a function of monomer conversion in the polymerization of **7** in the presence of 5.5 equiv of Cy<sub>2</sub>NMe and 5.0 mol% of **3** in THF ([**7**]<sub>0</sub> = 0.25 M) at 50 °C.

次に生成物の末端構造の経時変化を MALDI-TOF MS によって解析した (Figure 3-4-2)。



**Figure 3-4-2.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **7** in the presence of 5.5 equiv of  $\text{Cy}_2\text{NMe}$  and 5.0 mol% of **3** at 50 °C in THF ( $[\text{7}]_0 = 0.25 \text{ M}$ ) for (a) 30 min (Conv. of **7** = 85%,  $M_n = 1620$ ,  $M_w/M_n = 1.74$ ), (b) 3 h (Conv. of **7** = 99%,  $M_n = 3270$ ,  $M_w/M_n = 1.98$ ), and (c) 312 h (Conv. of **7** = 100%,  $M_n = 4230$ ,  $M_w/M_n = 1.99$ ).

その結果、重合初期の転化率 85% のサンプル (a) ではメインピークとして H/Br 末端を

持つオリゴマーの質量と一致するピークが観測され、マイナーピークとして TolyI/Br 末端を有するオリゴマーのピークが観測された。重合中期の転化率 99% のサンプル (b) では、TolyI/Br 末端構造のピーク強度が強くなったことに加え、新たにマイナーピークとして H/H 末端を持つポリマーの質量と一致するピークが観測され、最終生成物 (c) のポリマーの末端構造は (b) と同様であった。この結果より予想される重合機構は以下の通りである。

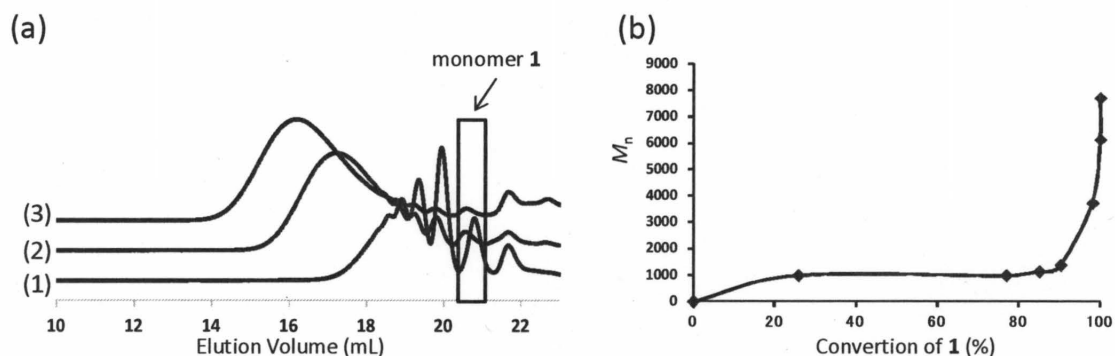
まず、ポリマーの分子量分布が広いことから、重合は **1** を用いた場合と同様に逐次重合機構で進行して Pd は分子内移動せず、系中に拡散していると考えられる。重合初期も **1** を用いた場合と同様にポリマーの片末端がビニル基由来の H になったピークが観測されていることから、Pd が系中に拡散した後にモノマーもしくは H/Br 末端のオリゴマーが酸化的付加しやすいことが示唆される。今回の重合では最終生成物 (c) の MALDI-TOF mass スペクトルから開始末端に H を有するポリマーのピークが観測され、さらに成長末端が脱臭素化したポリマーのピークも観測された。このことから、ハロゲンとして臭素を用いると酸化的付加が遅くなり、その結果、重合速度が遅くなることで長い反応時間中に Pd が失活して重合が停止したと考えられる。また成長反応が遅くなったために、**1** を用いた際に重合終期にしか観測されなかった、成長末端が脱ハロゲン化したポリマーのピークが重合中期のサンプル (b) から観測されたと考えられる。

以上の結果より、モノマーのハロゲン部位に臭素を用いた場合はヨウ素を用いた場合に比べて酸化的付加が遅くなるために、TolyI/Br 末端と H/Br 末端のオリゴマーのカップリングが終わる前に Pd が失活して重合が停止すると考えられる。その結果、最終生成物の MALDI-TOF mass スペクトルから H/Br 末端のポリマーのピークが観測され、さらに生成物の分子量も低くなったと考えられる。従って、Heck 反応を用いた PPV の合成には、臭素置換モノマー **7** よりヨウ素置換モノマー **1** の方が適していることを明らかにした。

## 第五節 重合挙動および重合機構の考察

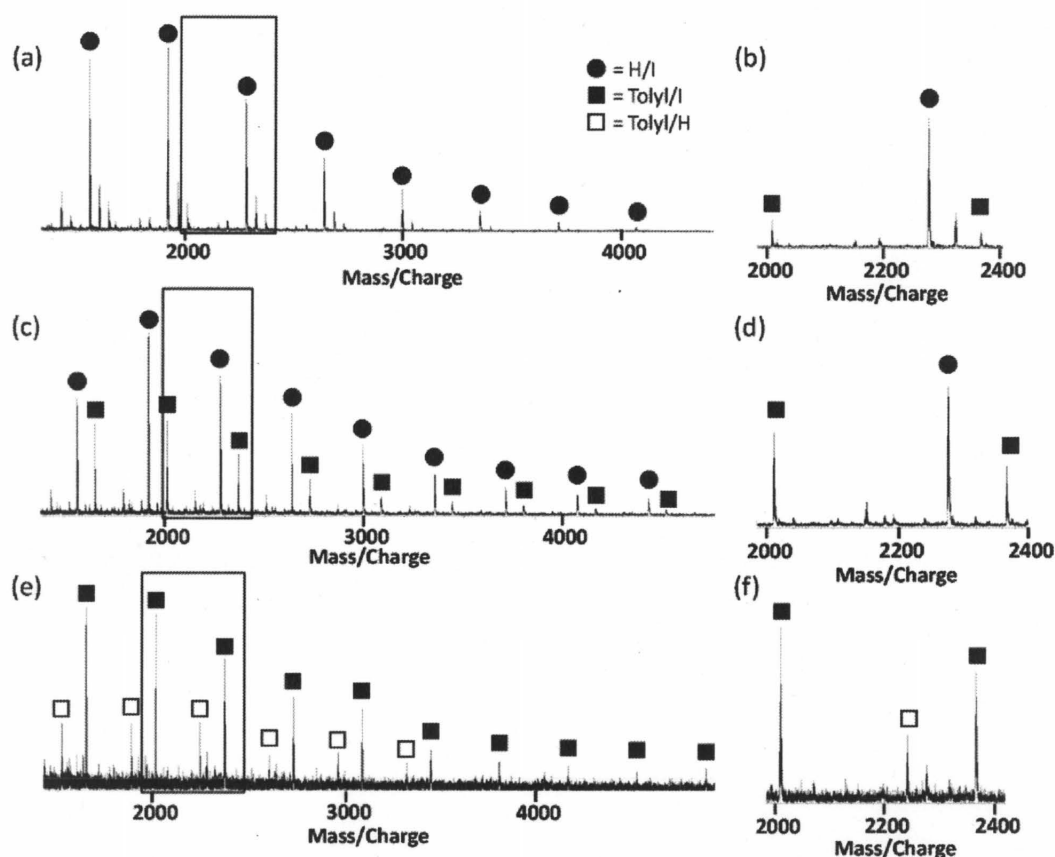
本節ではこれまでの中で最も良い条件における重合挙動および重合機構をより詳細に検討するために、ヨウ素置換モノマー **1** を用いて、室温、塩基 5.5 当量で再度重合を行い、モノマーの消費率と生成物の分子量および末端構造の関係を調べた。

2 節で述べた同条件の重合の場合は 3.5 時間で生成物の分子量が 8000 程度だったが、今回の重合では 5.5 時間で分子量が 1380 となり、重合が遅くなった (Figure 3-5-1a)。これは、今回の重合を行った際の室温 (22 °C) が 2 節の重合の室温 (28 °C) より低く、重合速度が遅くなったためと思われる。モノマーの消費率に対する生成物の分子量の関係を調べたところ、モノマーの消費率が 90% 程度までは生成物の分子量がほとんど増加せず、モノマーが完全消費した後に生成物の分子量は急激に増加した (Figure 3-5-1b)。



**Figure 3-5-1** Polymerization of **1** in the presence of 5.5 equiv of  $\text{Cy}_2\text{NMe}$  and 5.0 mol% of **3** in THF ( $[\text{1}]_0 = 0.25 \text{ M}$ ) at 22 °C: (a) GPC profiles of products obtained for (1) 5.5 h (Conv. of **1** = 90%,  $M_n = 1380$ ,  $M_w/M_n = 1.43$ ), (2) 144 h (Conv. of **1** = 100%,  $M_n = 3730$ ,  $M_w/M_n = 1.95$ ), and (3) 312 h (Conv. of **1** = 100%,  $M_n = 7690$ ,  $M_w/M_n = 2.16$ ); (b)  $M_n$  values of products as a function of monomer conversion.

続いて生成物の末端構造の経時変化を MALDI-TOF mass スペクトルによって解析した (Figure 3-5-2)。



**Figure 3-5-2.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by polymerization of **1** in the presence of 5.5 equiv of  $\text{Cy}_2\text{NMe}$  and 5.0 mol% of **3** in THF ( $[\mathbf{1}]_0 = 0.25 \text{ M}$ ) at room temperature for (a, b) 5.5 h (conversion of **1** = 90%,  $M_n = 1380$ ,  $M_w/M_n = 1.43$ ), (c, d) 6 days (conversion of **1** = 100%,  $M_n = 3730$ ,  $M_w/M_n = 1.95$ ), and (e, d) 13 days (conversion of **1** = 100%,  $M_n = 7690$ ,  $M_w/M_n = 2.16$ ). (b), (d), and (f) are enlargement of (a), (c), and (e), respectively.

その結果、転化率 90% のサンプル (a) および (b) では H/I 末端を有するオリゴマーのピークがメインピークとして観測され、転化率 100% の 144 時間後のサンプル (c) および (d) では、TolyI/I 末端のポリマーのピーク強度が強くなった。312 時間後の最終生成物 (e) および (f) はメインピークとして TolyI/I 末端を持つポリマーの質量と一致するピークが観測され、マイナーピークとして TolyI/H 末端を持つポリマーのピークが観測された。この結果より予想される重合機構を以下に考察する。

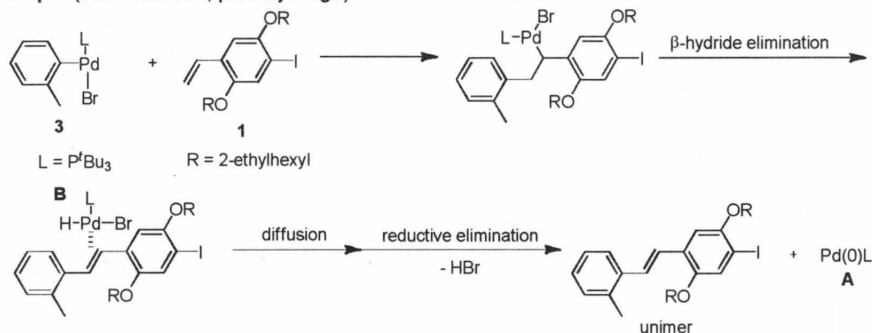
まず、転化率－分子量曲線の結果から重合は逐次重合機構で進行し、Pd は分子内移動ではなく、系中に拡散していると考えられる。実際に、重合初期のサンプル (a) および (b) の MALDI-TOF mass スペクトルでは TolyI/I 末端のピークはわずかであり、Pd がモノマーに移動して生成する H/I 末端のポリマーが生成している。次にモノマーを消費した後のサンプル (c) および (d) では TolyI/I 末端のポリマーのピーク強度が強くなっていることから、重合中期においては H/I 末端構造のオリゴマーと TolyI/I 末端のオリゴマーのカップリン



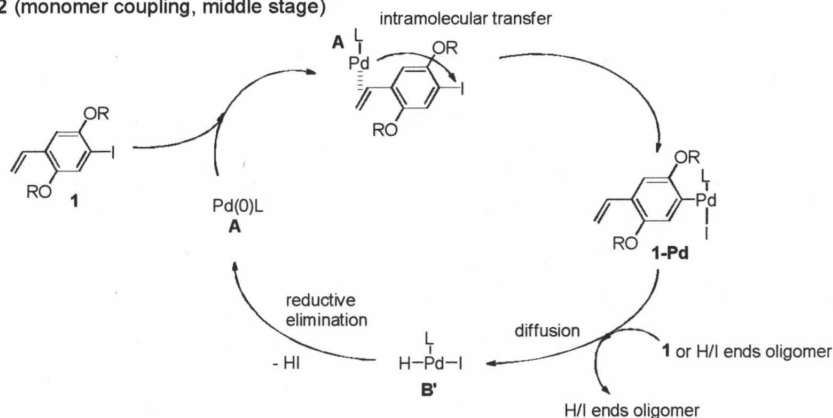
グにより、生成物の分子量が高くなると同時に開始末端に反応性のない TolyI 基が導入された末端構造へと収束していく。そして最終的に脱ヨウ素化反応が起きることで重合が停止し、最終生成物のサンプル (e) および (f) で観測された成長末端が H になったポリマーが生成したと考えられる。

以上、上記の結果とこれまでの重合結果より、PPV の合成における溝呂木-Heck カップリング重合の重合機構を総合的に考えると次のように説明できる (Scheme 3-5-1)。

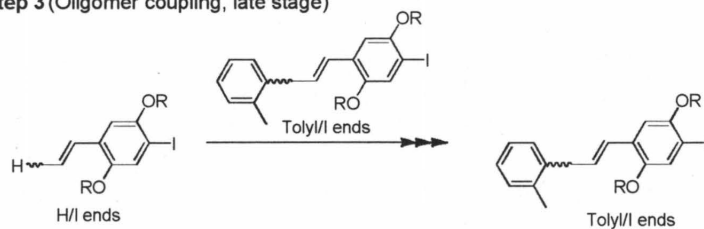
**Step 1 (Heck reaction, primary stage)**



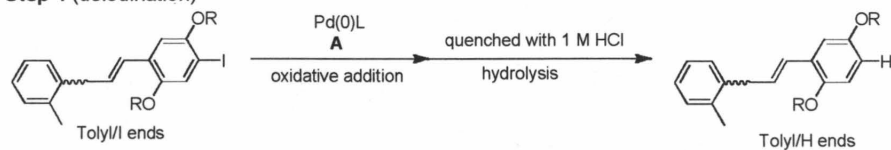
**Step 2 (monomer coupling, middle stage)**



**Step 3 (Oligomer coupling, late stage)**



**Step 4 (deiodination)**



**Scheme 3-5-1**

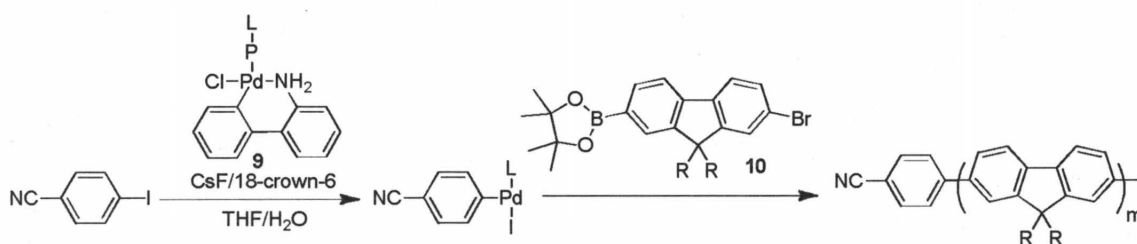
まず **1** は開始剤 **3** と反応後、 $\beta$ -水素脱離を経て 2 価 Pd 錯体  $\text{HPdBr}(\text{P}^t\text{Bu}_3)$  **B** が生成するが、この錯体 **B** は配位能力が低いために系中に拡散し、拡散した後でハロゲン化水素の還元的脱離が起こり、開始剤 **3** と **1** との 1:1 反応物 (ユニマー) と 0 価 Pd 錯体 **A** が生成する (Scheme 3-5-1, Step 1, 重合初期)。次に、錯体 **A** に対してユニマーではなく、系中に多量に存在するモノマー **1** の二重結合が配位し、分子内移動後、**1** の C-I 結合へ挿入して他の **1** と反応し、ダイマーができる。その後、通常の逐次重合と同様に、系中に多量に存在するものと高確率で反応するために、H/I 末端のオリゴマーが得られ、**1** も消費されていく (Step 2, 重合中期)。**1** を消費した後は、H/I 末端構造のオリゴマーと TolyI/I 末端構造のオリゴマーのカップリングが繰り返されることで、TolyI/I 末端構造を有する高分子量体を得られる (Step 3, 重合終期)。最後に錯体 **A** へポリマーの C-I 結合が酸化的付加した状態でクエンチされることで、C-Pd-I 結合が加水分解されて脱ヨウ素化が起こり、開始末端・成長末端ともに反応性がなくなり、重合が停止すると考えられる (Step 4)。

以上の重合検討の結果から **1** の重合を制御できない主な原因は以下の二点が考えられる。一点目は、前章および 2-2-6 でも述べたように、溝呂木-Heck カップリング重合途中に生成する 2 価Pd 錯体  $\text{HPdX}(\text{P}^t\text{Bu}_3)$  **B** の高分子主鎖  $\pi$  共役平面への配位能力が低く、重合系中に拡散してからハロゲン化水素の還元的脱離が起きるため、Pd の分子内移動が起きないことである。二点目は、2-2-6 で述べたように系中に拡散した 0 価 Pd 錯体 **A** に対して C=C が配位した後、分子内移動して C-I 結合へ挿入するために、モノマーへの移動が起こりやすく、逐次重合が起きてしまうことである。これらのことが原因で重合が制御できなかったと考えられる。

## 第六節 ヨウ素末端 PPV の合成及びマクロ開始剤法によるジブロック $\pi$ 共役高分子の合成

前節までの結果から、溝呂木-Heck 反応は CTCP に用いる事ができないが明らかになった。しかしながら、見出した重合条件は一般的な溝呂木-Heck カップリング重合よりも温和であり、室温においても高分子量 PPV が得られた。さらにこの条件において得られる PPV の片末端は反応中期までは完全にヨウ素末端であった。これまでに高分子量 PPV の末端構造を制御した報告はない。

一方、我々は市販の Pd プレ触媒 **9** を *p*-シアノヨードベンゼンに作用させて系中で開始種を発生させ、その後フルオレンモノマー **10** を CTCP 条件で重合することによって末端にシアノ基を持つポリフルオレンを合成している (Figure 3-6-1)<sup>9)</sup>。

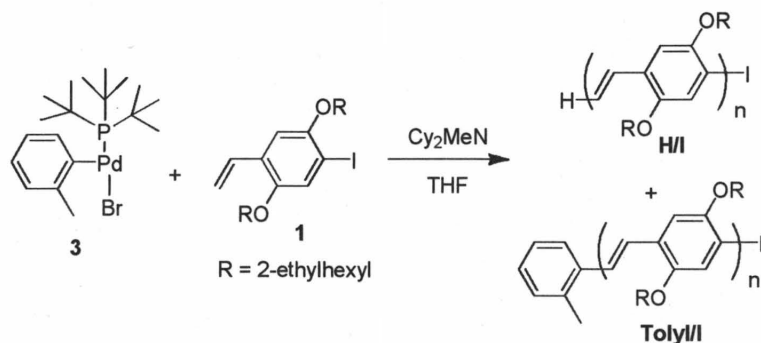


Scheme 3-6-1

この報告を参考にヨウ素末端を有する PPV から系中で PPV-Pd-I 型のマクロ開始剤を調製し、他のモノマーの CTCP を行えば PPV と他の共役高分子との明確なジブロック共重合体が合成可能であると考えた。この方法では PPV セグメントの分子量を制御できないが、もう一方のセグメントはモノマーと PPV マクロ開始剤との仕込み比を調整すれば制御できる。これまでに高分子量 PPV と他の共役高分子との明確なブロック共重合体の合成例はなく、この検討は挑戦的である。

### 3-6-1 プレ触媒によるヨウ素末端 PPV の合成

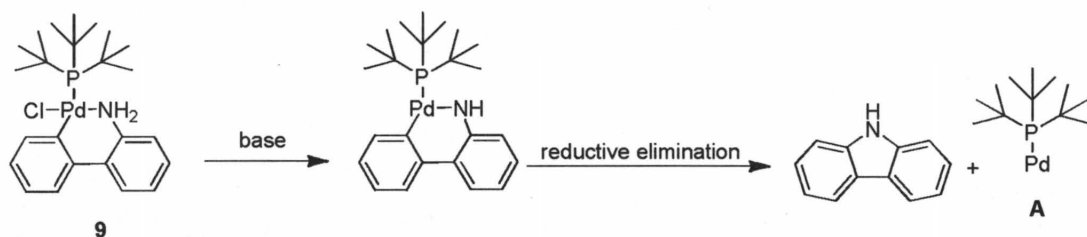
前節までは ヨウ素置換フェニレンビニレン型モノマー **1** 重合に Pd 開始剤 **3** を用い、片末端がヨウ素の PPV を得ている。しかしながら、PPV のもう片末端は重合時間によって異なった。重合初期では **1** のビニル基に由来する水素末端 (H/I) であり、重合後期では **3** に由来するトリル基構造 (Tolyl/I) である (Scheme 3-6-2)。



Scheme 3-6-2

ビニル基型の末端構造は付加反応などによってさらなる官能基化が可能である。そこで本節では片末端がビニル基由来の水素、もう片末端がヨウ素の H/I 末端 PPV のみが生成する条件を検討した。

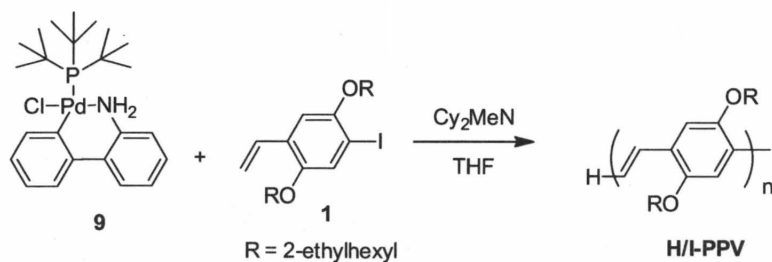
P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> 配位子を有する 0 価 Pd 触媒を用いて重合を行えば開始末端が導入されないため、選択的に H/I 末端 PPV が得られるはずである。しかし、3 節で述べたように、P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> 配位子を 2 つ有する Pd(0) 触媒 4 を用いて 1 の重合を行うと過剰な配位子によって帰属不能な末端が形成されしまう事が明らかになっている。そこで溝呂木-Heckカップリングの触媒として 9 を用いる事にした。9 は系中で塩基によってアミノ基から脱プロトン化後、Pd 上の塩化物イオンと置換し、最後に C-N 結合の還元的脱離によって P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> 配位子を 1 つ有する Pd 活性種 A とカルバゾールが生成することが報告されている (Scheme 3-6-3)<sup>10)</sup>。



Scheme 3-6-3

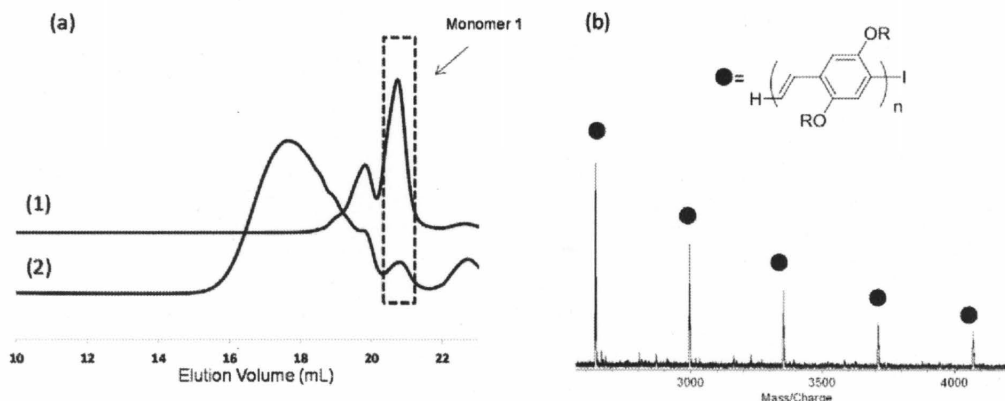
A は前節までに検討した溝呂木-Heckカップリング重合の活性種である。そこで 9 を用いても 3 を用いた時と同様に 1 の溝呂木-Heckカップリング重合が進行するか、すなわち Cy<sub>2</sub>MeN によって 9 から A が生成し、1 の重合が進行するかを確かめた。

3 節で明らかにした 1 の最適な重合条件を参考に、1 0.1 mmol に対して 0.05 等量の 9 と 5.5 当量の Cy<sub>2</sub>MeN を用いて、THF 中、モノマー濃度 0.25 M で重合を行った。5 節の結果から重合速度は実験時の室温が少し低いと遅くなる事が明らかになったので、重合はオイルバスを用いて 30 °Cで行った (Scheme 3-6-4)。



Scheme 3-6-4

GPC で重合を追跡したところ、20 時間後にはモノマーはほとんど消費され、高分子が生成した (Figure 3-6-1a)。MALDI TOF-MS によって末端構造を確認したところ、期待した通りすべての PPV が H/I 末端を有している事が明らかになった (Figure 3-6-1b)。さらに  $^1\text{H}$  NMR における末端のビニル基と主鎖の積分比から重合度を算出した結果、平均重合度  $\text{DP} = 11$  であった。



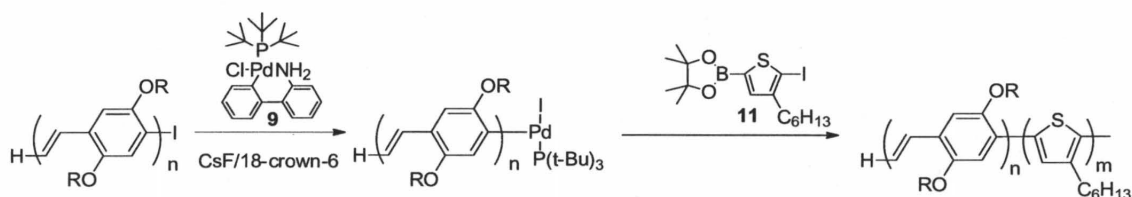
**Figure 3-6-1.** (a) GPC profiles of products obtained by the polymerization of **1** in the presence of 5.5 equiv of  $\text{Cy}_2\text{NMe}$  and 5.0 mol% of **9** in THF ( $[\text{1}]_0 = 0.25 \text{ M}$ ) at room temperature for (1) 1 h ( $M_n = 1010$ ,  $M_w/M_n = 1.08$ ) and (2) 20 h ( $M_n = 2680$ ,  $M_w/M_n = 1.81$ ), (b) MALDI-TOF mass spectrum of products obtained by the polymerization of **1** for 20 h.

### 3-6-2 末端 Pd 開始剤化 PPV と P3HT とのブロック共重合 - Pd プレ触媒量の検討 -

PPV マクロ開始剤を用いてチオフェンモノマー **11** の鈴木-宮浦カップリング反応を用いた CTCP を行い、PPV とポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) のブロック共重合体 PPV-*b*-P3HT の合成を試みた。

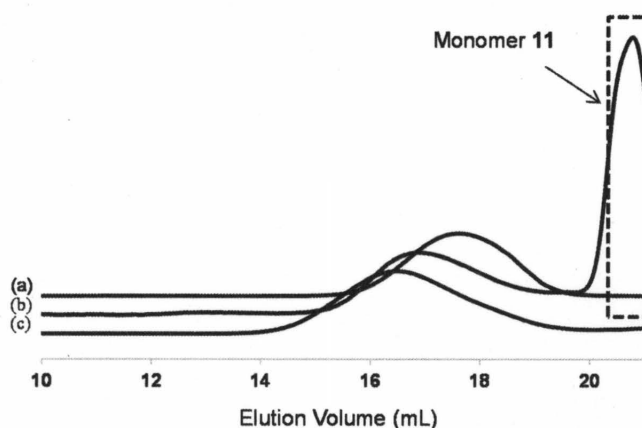
まずは **9** を用いた系中発生開始剤の調製条件<sup>9)</sup>を参考に、H/I 末端 PPV ( $\text{DP} = 11$ ) に対して Pd プレ触媒 **9** を 1.5 当量と、塩基としてフッ化セシウムを 100 当量と 18-クラウン-6-エーテルを 170 当量を加え、室温で 1 時間攪拌して PPV マクロ開始剤を調製した。そこに Pd 開始剤による **11** の重合を参考に<sup>3c)</sup>  $0^\circ\text{C}$  で **11** を加えて、24 時間攪拌した。**11** は PPV から 21 量体が生成するように仕込んだ (PPV 末端開始剤がチオフェンモノマーに対

して4.7 mol %) (Scheme 3-6-5)。



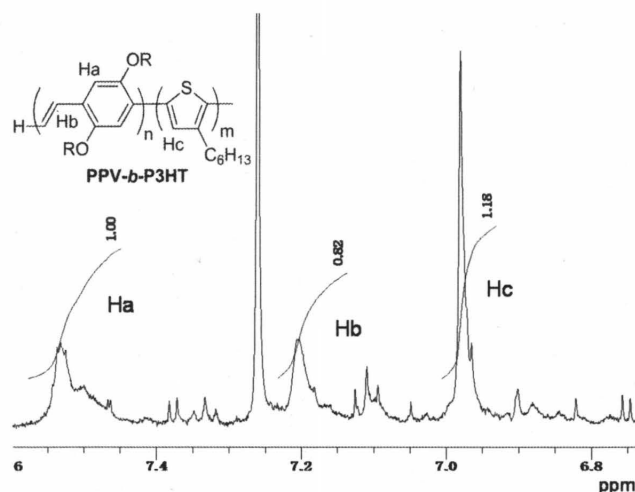
Scheme 3-6-5

重合の進行を GPC で追跡した結果、PPV のピーク (Figure 3-6-2a) はモノマーの消費と共に高分子量側へ移動し (Figure 3-6-2b)、24 時間後にはモノマーピークは消失して高分子側に PPV とは異なる単峰性のピークが見られた (Figure 3-6-2c)。



**Figure 3-6-2.** GPC profiles of (a) starting PPV ( $M_n = 3900$ ,  $M_w/M_n = 1.49$ ) and of products obtained by the polymerization of **11** in the presence of CsF (4.5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 4.7 mol% of PPV-Pd initiator, generated from **PPV** and 1.5 equiv of **9**, in THF ( $[11]_0 = 8.33 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 6/0.45, v/v) at 0 °C for (b) 1.5 h ( $M_n = 4140$ ,  $M_w/M_n = 1.90$ ) and (c) 24 h ( $M_n = 5920$ ,  $M_w/M_n = 2.14$ ).

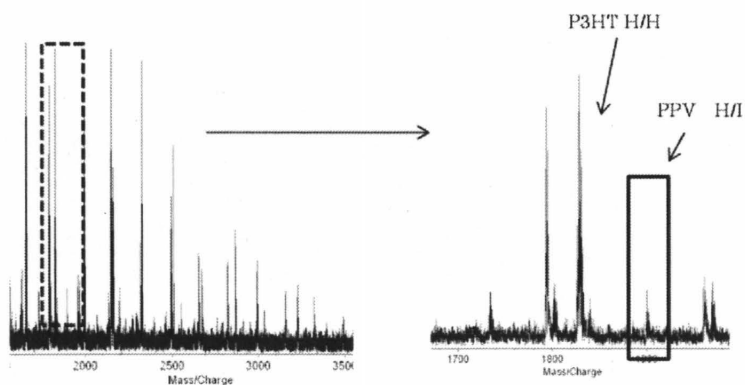
次に  $^1\text{H}$  NMR スペクトルによって仕込み比から求めた理論組成値と生成物の組成値を比較した (Figure 3-6-3)。



**Figure3-6-3.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of block copolymer in  $\text{CDCl}_3$  25  $^\circ\text{C}$ .

PPVに由来する Ha と Hb に対する P3HT 由来の Hc との積分比から組成比を求めた結果、PPV:P3HT=31:69 となった。PPV の重合度  $\text{DP}=11$  であり、**11** の仕込み量から計算した P3HT の理論重合度は 21 であり、その理論組成は PPV:P3HT=34:66 となり、実測値と良い一致をした。また、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルからブロック共重合体中の P3HT の重合度を算出すると  $\text{DP}=24$  となり、これも仕込み量からの理論重合度 21 とほぼ一致した。すなわち、仕込んだチオフェンモノマー **11** はほぼすべて消費してブロック共重合体が生成したと考えられる。

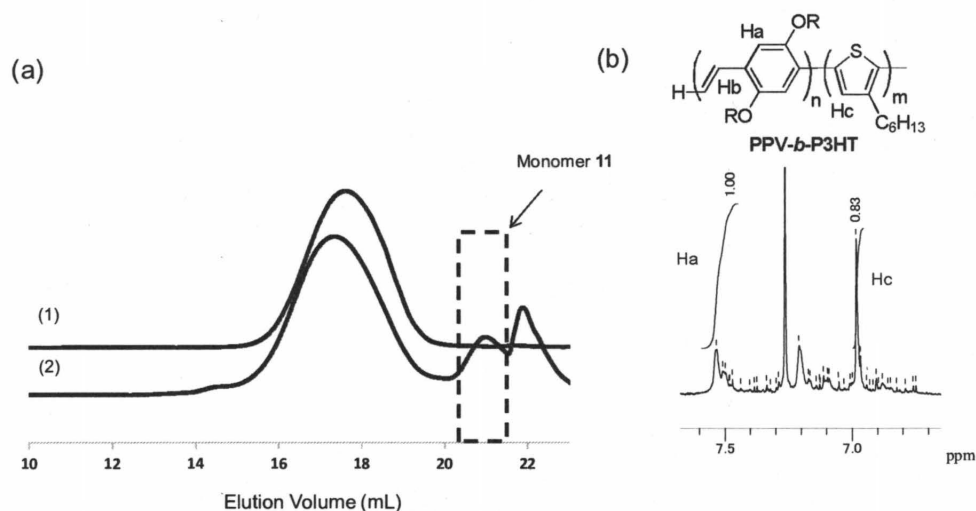
次に、MALDI TOF-MS を用いて PPV の H/I 末端が消費されているかを確認することにした (Figure 3-6-4)。



**Figure 3-6-4.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **11** in the presence of CsF (4.5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 6.0 mol% of PPV-Pd initiator, generated from PPV and 1.5 equiv of **9**, in THF ( $[\text{11}]_0 = 8.33 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) and water (THF/water = 6/0.45, v/v) at 0  $^\circ\text{C}$  for 24h ( $M_n = 5920$ ,  $M_w/M_n = 2.14$ ).

その結果、PPV の H/I 末端がわずかに確認された。また、同一の繰り返し単位を有する主要ピークの値は P3HT の両末端が水素のピークと一致した。しかし、これは GPC において PPV の溶出曲線が、チオフェンモノマーの重合後、肩もなく高分子側に移動した結果と矛盾する。これまでの我々の経験から、P3HT は PPV に比べて MALDI-TOF MS の感度が非常に高い事がわかっている。従って少量生成した P3HT 単独重合体を主要ピークとして認識していると思われる。

それでも Pd プレ触媒を過剰に用いたことによって P3HT の自己重縮合が進行した可能性を排除できないので、次に PPV に対するプレ触媒 **9** の仕込み比を 1.2 当量まで減らし、PPV マクロ開始剤を調製し、これに 20 当量のチオフェンモノマー **11** を加えて重合を行った。その結果、モノマーの消費と共にピークは高分子量側へ移動したが、先の実験と比べるとシフト幅は小さく、モノマーも残存した (Figure 3-6-5a)。先ほどと同様の方法で  $^1\text{H}$  NMR から P3HT の平均重合度を算出した結果  $\text{DP} = 17$  となり、仕込み時の理論重合度 20 より小さかった (Figure 3-6-5b)。これは GPC 溶出曲線でモノマーが残存していた結果と一致する。



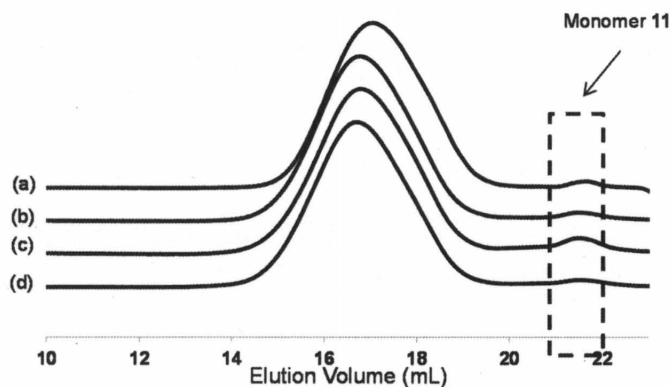
**Figure 3-6-5.** (a) GPC profiles of (1) starting PPV ( $M_n = 3900$ ,  $M_w/M_n = 1.49$ ) and (2) products obtained by the polymerization of **11** in the presence of CsF (4.5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of PPV-Pd initiator, generated from PPV and 1.2 equiv of **9**, in THF ( $[\textbf{11}]_0 = 8.33 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) and water (THF/water = 6/0.45, v/v) at 0 °C. for 24 h ( $M_n = 4180$ ,  $M_w/M_n = 1.93$ ), (b)  $^1\text{H}$  NMR spectrum of block copolymer in  $\text{CDCl}_3$  at 25 °C.

また MALDI-TOF MS から H/I 末端の PPV が残存している事が確認された。よって、PPV マクロ開始剤を調製する際、PPV と Pd プレ触媒 **9** との反応時間が短く、完全にマクロ開始剤を調製できていないと判断した。



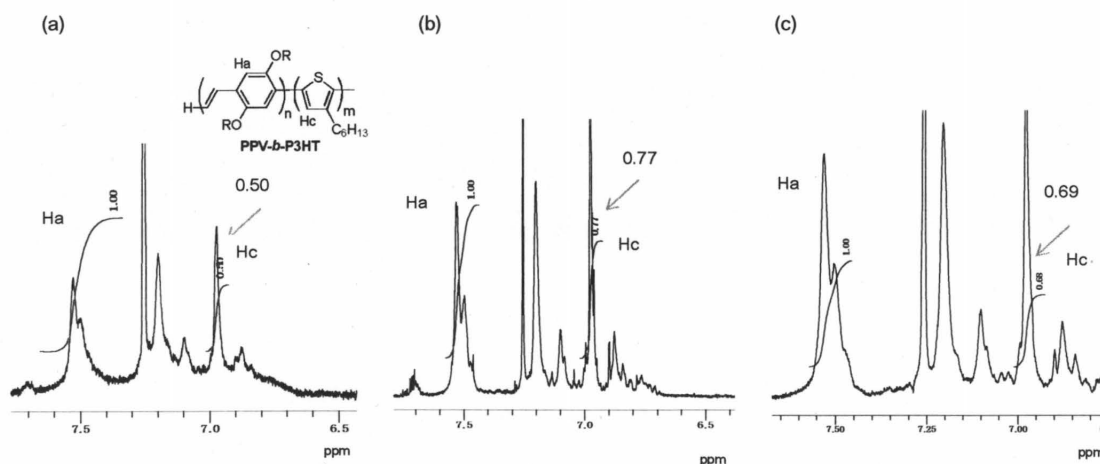
### 3-6-3 ヨウ素末端PPVとプレ触媒の反応時間の検討

ヨウ素末端 PPV に対するプレ触媒 **9** の量を 1.2 当量に固定し、PPV を完全に Pd 開始剤化できる時間を検討した。すなわち、PPV (DP = 16) と **9** との反応時間をそれぞれ 2, 4, 6 時間とし、その後、チオフェンモノマー **11** の重合を開始した。その結果、いずれの場合も GPC 溶出曲線は、高分子両側へ移動したが、モノマーがごく少量残存していた (Figure 3-6-6)。



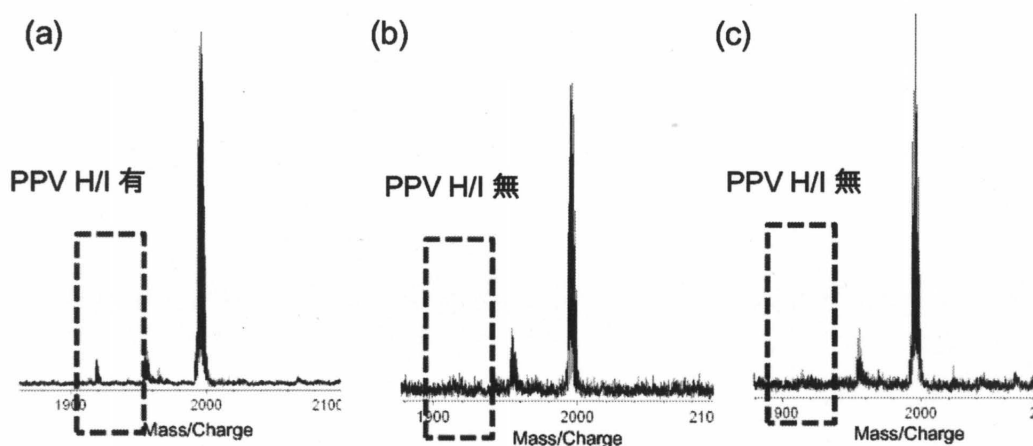
**Figure 3-6-6.** GPC profiles of (a) PPV ( $M_n = 4640$ ,  $M_w/M_n = 1.59$ ) and products obtained by the polymerization of **11** in the presence of CsF (4.5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of PPV-Pd initiator, generated from PPV and 1.2 equiv of **9** at rt for (b) 2 h, (c) 4 h, and (d) 6 h, in THF ( $[\mathbf{11}]_0 = 8.33 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 6/0.45, v/v) at 0 °C for 24 h: (b)  $M_n = 5730$ ,  $M_w/M_n = 1.74$ , (c)  $M_n = 5870$ ,  $M_w/M_n = 1.79$ , (d)  $M_n = 6000$ ,  $M_w/M_n = 1.80$ .

次にそれぞれのサンプルの PPV と P3HT の組成値を  $^1\text{H}$  NMR から求めた (Figure 3-6-7)。



**Figure 3-6-7**  $^1\text{H}$  NMR spectra of block copolymer obtained from PPV-Pd initiator generated by the reaction of PPV-I and **9** for (a) 2 h, (b) 4 h, and (c) 6 h, in  $\text{CDCl}_3$  at 25 °C.

各サンプルの P3HT 組成比は 2 時間が 50% (DP=16)、4 時間が 60% (DP=24)、そして 6 時間が 58% (DP=22) となり、2 時間のサンプルのみが理論値 (DP=20) を下回る結果となった。次に MALDI TOF-MS を用いて各反応時間による H/I 末端の消費を確認した (Figure 3-6-8)。

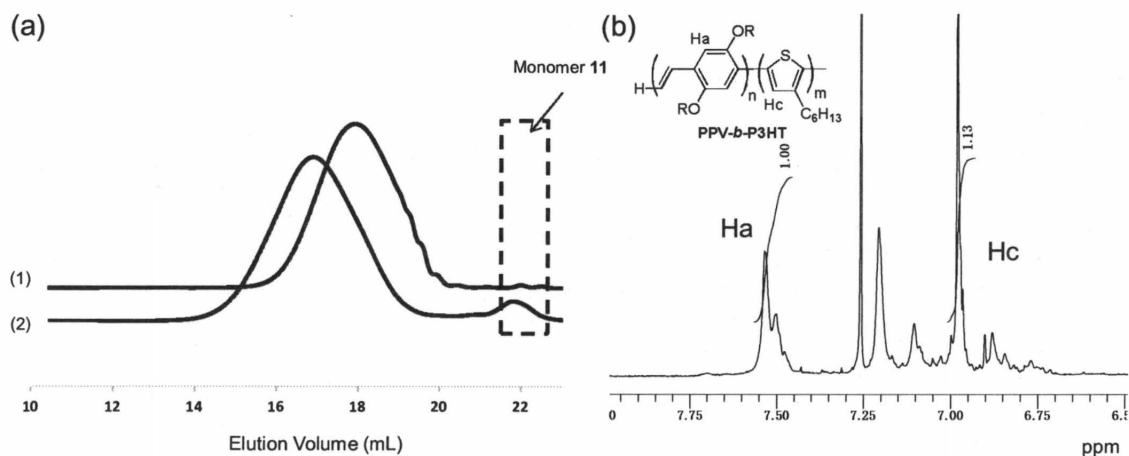


**Figure 3-6-8.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **11** in the presence of CsF (4.5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of PPV-Pd initiator, generated from PPV-I and 1.2 equiv of **9** at rt for (a) 2 h, (b) 4 h, and (c) 6 h, in THF ( $[\mathbf{11}]_0 = 8.33 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 6/0.45, v/v) at 0 °C for 24 h: (a)  $M_n = 5730$ ,  $M_w/M_n = 1.74$ , (b)  $M_n = 5870$ ,  $M_w/M_n = 1.79$ , (c)  $M_n = 6000$ ,  $M_w/M_n = 1.80$ .

その結果、2 時間では H/I 末端が残存していたが、4 時間以降は消費されていることが確認できた。これらすべてのサンプルの主要ピークの値は P3HT H/H 末端 と一致してしまった。しかし、今回も高分子量側へシフトしており、GPCのピークが単峰性ということより少量生成した P3HT 単独重合体を主要ピークとして認識していると考察した。

次に、PPV マクロ開始剤に対するチオフェンモノマー **11** の仕込み比を変え、P3HT セグメントがより長いブロック共重合体が合成できるか確かめた。先ほどの条件から **11** の量を 1.5 倍に増やし、P3HT セグメントが DP=30 になるようにした。

その結果、GPCの溶出曲線は、単峰性のまま、これまでより大きく高分子量側へ移動した (Figure 3-6-9a)。

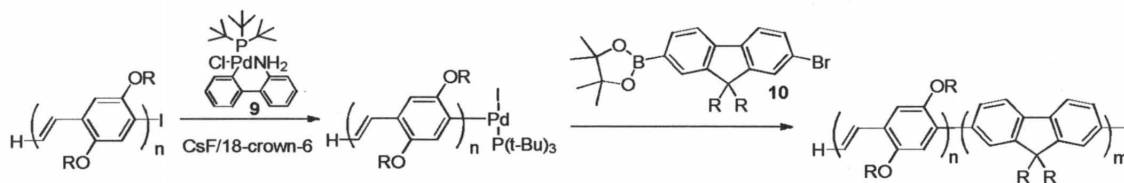


**Figure 3-6-9.** (a) GPC profiles of (1) PPV ( $M_n = 4640$ ,  $M_w/M_n = 1.59$ ) and (2) products obtained by the polymerization of **11** in the presence of CsF (4.5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 3.3 mol% of PPV-Pd initiator, generated from PPV-I and 1.2 equiv of **9** at rt for 4 h in THF ( $[11]_0 = 12.5 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 6/0.45, v/v) at 0 °C for 24 h: ( $M_n = 6960$ ,  $M_w/M_n = 1.67$ ), (b) <sup>1</sup>H NMR spectrum of block copolymer in CDCl<sub>3</sub> at 25 °C.

さらに <sup>1</sup>H NMR から P3HT の重合度を求めた結果  $DP = 34$  となり、理論値と良い一致を示した。従って、チオフェンモノマー **11** の当量を変えることによってPPVから様々な重合度のP3HTが合成できることを明らかにした。

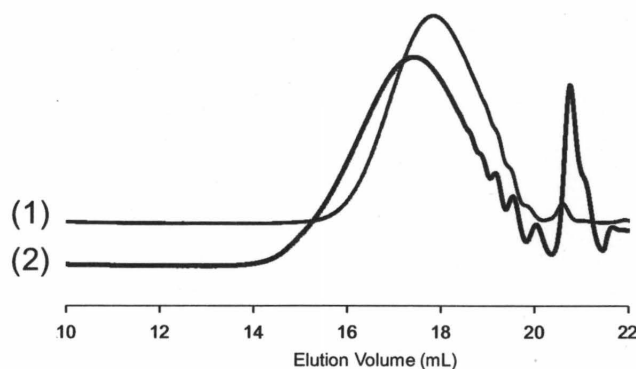
#### 3-6-4 PPV-*b*-PF の合成

前項で見出した条件に基づき、PPV とポリフルオレン (PF) のブロック共重合体 (PPV-*b*-PF) の合成を試みた。ヨウ素末端 PPV ( $DP = 16$ ) に対して 1.2 当量の **9** を CsF/18-crown-6 存在下作用させ、その後 4 時間攪拌して PPV 開始剤を調製した。そこにフルオレンモノマー **10** を加え、室温で 2 時間攪拌した (Scheme 3-6-6)。



**Scheme 3-6-6**

その結果、先に述べた **11** の重合と同様に GPC 溶出曲線は高分子量側へシフトし、目的のブロック共重合体が合成できた事が示唆された (Figure 3-6-10)。



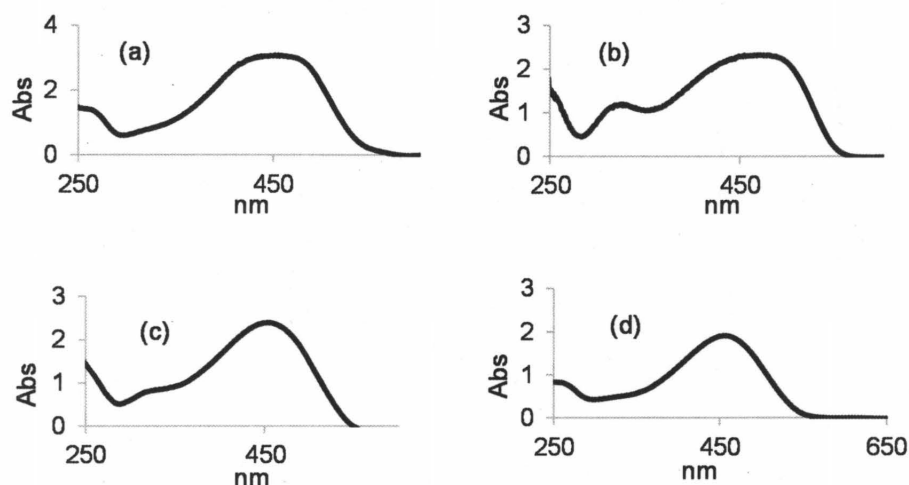
**Figure 3-6-10.** GPC profiles of (1) PPV ( $M_n = 4640$ ,  $M_w/M_n = 1.59$ ) and (2) products obtained by the polymerization of **10** in the presence of CsF 4.5 (equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of PPV-Pd initiator, generated from PPV-I and 1.2 equiv of **9** at rt for 4 h, in THF ( $[10]_0 = 12.5 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 6/0.45, v/v) at rt for 2 h: ( $M_n = 7130$ ,  $M_w/M_n = 1.89$ ).

よってこの手法を用いることによって PPV を含む様々な  $\pi$  共役高分子のジブロック共重合体が合成できることを明らかにした。

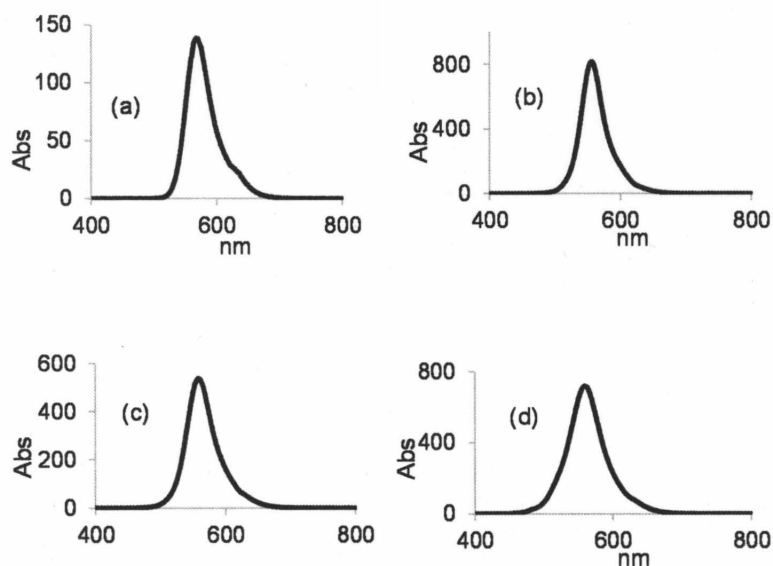
### 3-6-5 PPV-*b*-P3HT および PPV-*b*-PF の光学的特徴

$\pi$  共役高分子のブロック共重合体は異なる性質の  $\pi$  共役高分子同が共有結合を介して繋がっており、それぞれのセグメント間での励起子のエネルギー移動が起こると考えられる。そのため、それらの単独重合体の混合物とは異なる光学特性を示す事が期待できる。例えば、片方のセグメントを光励起すればもう一方のセグメントからの蛍光発光が観測される事が考えられる。

そこでまず (a) P3HT、(b) PPV、(c) ブロック共重合体、(d) P3HT と PPV の混合物の UV-vis 吸収スペクトルと蛍光スペクトルを比較検討した (Figure 3-6-11, 3-6-12)。



**Figure 3-6-11.** UV-vis spectra in  $\text{CHCl}_3$ : (a) P3HT ( $\lambda_{\text{max}} = 452 \text{ nm}$ ), (b) PPV ( $\lambda_{\text{max}} = 469 \text{ nm}$ ), (c) block copolymer **14**, ( $\lambda_{\text{max}} = 456 \text{ nm}$ ) (d) mixture of PPV and P3HT ( $\lambda_{\text{max}} = 457 \text{ nm}$ ).

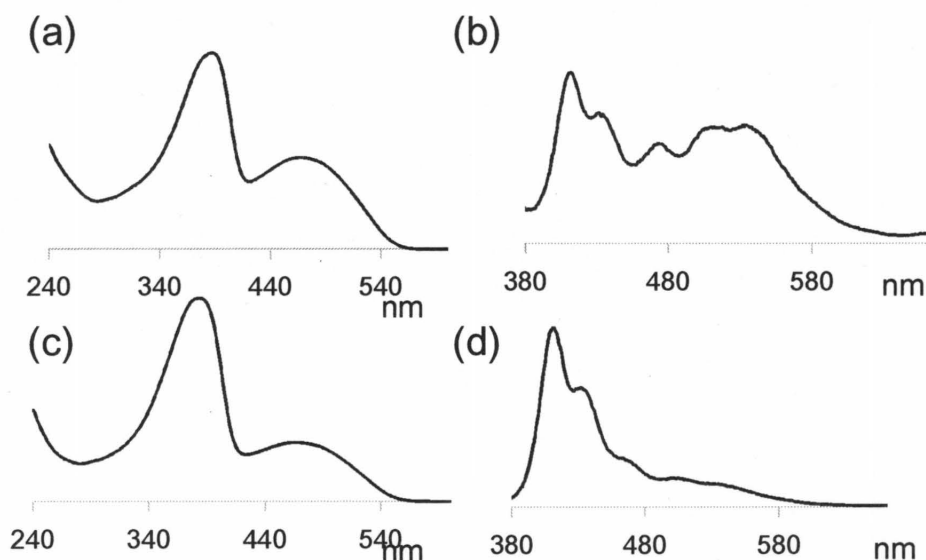


**Figure 3-6-12.** PL spectra of products (excited at  $450 \text{ nm}$ ) in  $\text{CHCl}_3$  (a) P3HT ( $\lambda_{\text{max}} = 567 \text{ nm}$ ), (b) PPV ( $\lambda_{\text{max}} = 556 \text{ nm}$ ), (c) block copolymer **14** ( $\lambda_{\text{max}} = 558 \text{ nm}$ ), (d) mixture of PPV and P3HT ( $\lambda_{\text{max}} = 561 \text{ nm}$ ).

その結果、残念ながら PPV と P3HT の吸収波長と蛍光波長がほとんど同じであり、ブロック共重合体特有の吸収スペクトルと蛍光スペクトルは観測できなかった。

一方、ポリフルオレンは紫外領域に強い吸収波長を有し、蛍光発光が可視スペクトルの青色領域内に存在する事が知られている。さらに、Figure 3-6-11a から明らかなように、PPV は紫外領域にほとんど吸収を有さない。そこで、PPV-*b*-PF とそれぞれのホモポリマーの混合

物をそれぞれ紫外領域で励起し、蛍光発光スペクトルを比較する事にした。そこで、溶媒をクロロホルムから使用可能短波長限界がより広いジエチルエーテルに変更して測定を行った。PPV-*b*-PF のUV-vis 吸収スペクトル (a) と励起波長 250 nm における蛍光スペクトル (b)、P3HT と PPV の混合物のUV-vis 吸収スペクトル (c) と励起波長 250 nm 蛍光スペクトル (d) をそれぞれ比較した (Figure 3-6-13)。



**Figure 3-6-13.** UV-vis spectra in Et<sub>2</sub>O (a) PPV-*b*-PF, (c) mixture of PPV and PF, and PL spectra (excited at 250 nm) in Et<sub>2</sub>O (b) PPV-*b*-PF, (d) mixture of PPV and PF.

ブロック共重合体と混合物どちらの UV 吸収波形に大きな差はないが、蛍光発光スペクトルが大きく異なった。すなわち、ブロック共重合体においては PPV セグメントの吸収が存在しない 250 nm で励起したにもかかわらず PPV セグメントに由来する 550 nm 近辺の蛍光発光が確認された (Figure 3-6-13b)。一方、これらの単独重合体の混合物ではこのような現象は観測されず、ポリフルオレンに由来する 400 nm 付近の蛍光発光のみが観測された (Figure 3-6-13d)。すなわち、ブロック共重合においては PF セグメントにおいて発生した励起子が PPV セグメントまで移動し、PPV からの発光も観測された。この結果から、PPV-*b*-PF の生成が強く示唆された。

## 第七節 まとめ

本章では、触媒移動型連鎖縮合重合 (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検討した。

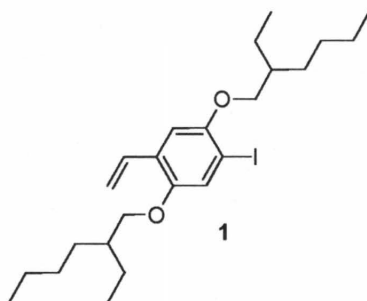
ヨードフェニルビニルモノマー **1** の重合を Pd 開始剤 **3** および塩基に  $\text{Cy}_2\text{MeN}$  存在下で検討した結果、モノマー濃度および反応温度を高くすることで高分子量体を得られ、さらに塩基を過剰量用いて重合を行うと、重合速度が飛躍的に向上し、室温でも重合が進行する事を見出した。しかしながら、いずれの条件においても得られるポリマーの分子量分布は広く、重合初期の MALDI-TOF MS スペクトルより、Pd 触媒は系中に拡散していることが示唆された。そこで、Pd の拡散を抑制するために、配位子を変えた重合および開始種を添加した重合を検討したが、分子量分布の広いポリマーしか得られず、Pd の拡散は抑制できなかった。さらに開始種を添加した重合の結果より、重合は逐次重合様式で進行し、Pd が系中に拡散するのは、反応途中に生成する 2 価 Pd 錯体の高分子主鎖  $\pi$  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。さらにモノマーの消費率と  $M_n$  の関係からも逐次重合機構が裏付けられ、Heck 反応を触媒移動型連鎖縮合重合に適用するのは困難であることを明らかにした。しかし、重合条件を選ぶと、PPV の末端構造が制御できることを見出した。

次に末端が制御された PPV をマクロ開始剤として用い、他の共役系高分子とのブロック共重合体の合成を行った。まず Pd プレ触媒を用いて片末端がビニル基、もう片末端がヨウ素の PPV を合成した。次に PPV と Pd プレ触媒を用いて PPV マクロ開始剤を調製し、そこにチオフェンモノマーを加えて鈴木-宮浦カップリング反応型 CTCP を行い、PPV とポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) とのブロック共重合体 PPV-*b*-P3HT を合成した。P3HT セグメントは PPV マクロ開始剤とチオフェンモノマーとの比で制御できた。さらに同条件でフルオレンモノマーを用いて、PPV とポリフルオレン (PF) とのブロック共重合体 P3HT-*b*-PF も合成できた。

## 第八節 実験項

### 1 の合成

反応は三方コックを備えた 300 mL ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。300 mL ナスフラスコをヒートガンで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。メチルトリフェニルホスホニウムブロミド 2.176 g (6.09 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこへ乾燥 THF 34 mL を加え 0 °C にした後に *n*-ブチルリチウム (1.65 mol/L in hexane) 3.7 mL (6.1 mmol) を加え、0 °C で 20 分間攪拌した。そこに前章で合成した **2** 1.954 g (4.00 mmol) を乾燥 THF 41 mL に溶かした溶液を加え、室温で 21 時間攪拌した。反応液に水 200 mL を注ぎ、ジエチルエーテルで抽出し、有機層を水で洗浄した後、有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後乾燥剤をろ過し、減圧下で溶媒を留去してシリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン) を行なった後にシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で精製して、黄色粘性液体の **1** を 1.571 g (収率 81 %) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.25 (s, 1 H), 6.97 (dd,  $J = 11.0$  and  $17.9$  Hz, 1 H), 6.90 (s, 1 H), 5.74 (dd,  $J = 1.03$  and  $17.9$  Hz, 1 H), 5.26 (dd,  $J = 1.03$  and  $11.0$  Hz, 1 H), 3.89-3.85 (m, 2 H), 3.82-3.78 (m, 2 H), 1.77-1.70 (m, 2 H), 1.59-1.28 (m, 16 H), 0.97-0.88 (m, 12 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  152.1, 151.1, 131.3, 127.6, 123.3, 114.5, 109.5, 85.8, 72.1, 71.6, 39.6, 39.5, 30.59, 30.56, 29.10, 29.06, 23.99, 23.96, 23.05, 23.02, 14.11, 14.06, 11.24, 11.16; IR (neat) 2958, 2927, 2872, 1624, 1488, 1464, 1208, 1032  $\text{cm}^{-1}$ .

### 1 の重合 (モノマー 濃度 0.025 M)

反応は三方コックを備えた 10 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。10 mL ナスフラスコをヒートガンで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。**1** 48.9 mg (0.101 mmol) と *N,N*-ジシクロヘキシルメチルアミン 24.2 mg (0.124 mmol)、乾燥 THF 2 mL を加え、ダイヤフラムポンプを用いて脱気・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加熱しながら減圧乾燥し、窒素置換して室温に戻した。そこに開始剤 **3** を 2.4 mg (0.0050 mmol) 加えて脱気・アルゴン置換し、乾燥 THF 2 mL を加え、ダイヤフラムポンプを用いて脱気・アルゴン置換した。



この溶液をシリンジを用いて 10 mL ナスフラスコに加え、室温で 54 時間攪拌した。反応液に 1 M 塩酸を加えてクロロホルムで抽出した後、有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後、乾燥剤をろ過し、減圧下で溶媒を留去して暗赤色固体 47.0 mg (粗収率 131 %) を得た ( $M_n = 1630$ ,  $M_w/M_n = 1.08$ )。

#### 1 の重合 (モノマー 濃度 0.25 M)

反応は三方コックを備えた 10 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。10 mL ナスフラスコをヒートガンで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。1 48.2 mg (0.0991 mmol) と *N,N*-ジシクロヘキシルメチルアミン 21.8 mg (0.112 mmol)、乾燥 THF 0.1 mL を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気・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加熱しながら減圧乾燥し、窒素置換して室温に戻した。そこに開始剤 3 を 2.4 mg (0.0050 mmol) 加えて脱気・アルゴン置換し、乾燥 THF 0.3 mL を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気アルゴン置換した。この溶液をシリンジを用いて 10 mL ナスフラスコに加え、室温で 80.5 時間攪拌した。反応液に 1 M 塩酸を加えてクロロホルムで抽出した後、有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後、乾燥剤をろ過し、減圧下で溶媒を留去して暗赤色固体 16.5 mg (粗収率 46 %) を得た ( $M_n = 2450$ ,  $M_w/M_n = 1.33$ )。

同様の操作で反応温度 30, 50 °C でそれぞれ行い、50 °C においては トリ-*tert*-ブチルホスフィン 10 mg (0.0494 mmol) を添加した重合も行なった。また同様の操作で、塩基を 5.5 当量用いて、反応温度を室温、50 °C にしてそれぞれ行なった。また同様の操作で、触媒としてビス(トリ-*tert*-ブチルホスフィン)パラジウム(0) ( $\text{Pd}[\text{P}(t\text{-Bu})_3]_2$ ) 4 を用いて、50 °C で重合を行なった。

#### 1 の重合 (仕込み方法の変更)

反応は三方コックを備えた 10 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。10 mL ナスフラスコをヒートガンで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。1 48.4 mg (0.0995 mmol) と乾燥 THF 0.1 mL を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気・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加熱しながら減圧乾燥し、窒素置換して室温に戻した。そこに開始剤 3 2.4 mg (0.0050 mmol) を加えて脱気・アルゴン置換し、乾燥 THF 0.3 mL を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気・アルゴン置換した。この溶液をシリンジを用いて 10 mL ナスフラスコに加え、室温で 4 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 *N,N*-ジシクロヘキシルメチルアミン 25.1 mg (0.128 mmol) を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気・アルゴン置換した。これをシリンジを用いて、10 mL ナスフラスコに加え、50 °C で 192 時間攪拌した。反応液に 1 M 塩酸を加えてクロロホルムで抽出した後、有機層に硫酸マグネシウムを加え、

乾燥した。その後、乾燥剤をろ過し、減圧下で溶媒を留去して暗赤色固体 30.2 mg (粗収率 84 %) を得た ( $M_n = 5360$ ,  $M_w/M_n = 2.14$ )。

#### 1 の重合 ( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ + 2-ジ-*tert*-ブチルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルビフェニル)

反応は三方コックを備えた 10 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。10 mL ナスフラスコをヒートガンで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。149.2 mg (0.101 mmol) と *N,N*-ジシクロヘキシルメチルアミン 110.9 mg (0.568 mmol)、乾燥 THF 0.1 mL を加え、ダイヤフラムポンプを用いて脱気・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加熱しながら減圧乾燥し、窒素置換して室温に戻した。そこにトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) ( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ) 2.3 mg (0.0025 mmol) と 2-ジ-*tert*-ブチルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルビフェニル 2.3 mg (0.0054 mmol) を加えて脱気アルゴン置換し、乾燥 THF 0.3 mL を加え、ダイヤフラムポンプを用いて脱気・アルゴン置換した。この溶液をシリンジを用いて 10 mL ナスフラスコに加え、室温で 240 時間攪拌した。反応液に 1 M 塩酸を加えてクロロホルムで抽出した後、有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後、乾燥剤をろ過し、減圧下で溶媒を留去して暗赤色固体 53.6 mg (粗収率 150 %) を得た ( $M_n = 1250$ ,  $M_w/M_n = 1.32$ )。

同様の操作で、反応温度を 50 °C にして行った。

#### 1 の重合 (ブチルビニルエーテル 5 添加)

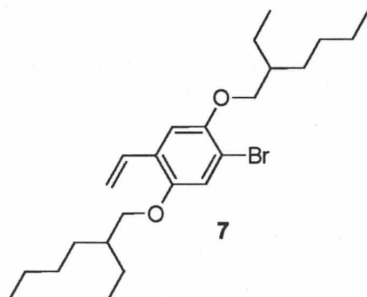
反応は三方コックを備えた 10 mL ナスフラスコを用いて純アルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。10 mL ナスフラスコをヒートガンで加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻した。149.4 mg (0.102 mmol) と *N,N*-ジシクロヘキシルメチルアミン 21.4 mg (0.110 mmol)、ナフタレン 32.5 mg (0.254 mmol)、乾燥 THF 0.1 mL を加え、ダイヤフラムポンプを用いて脱気・アルゴン置換した。別途用意した 10 mL ナスフラスコをヒートガンを用いて加熱しながら減圧乾燥し、窒素置換して室温に戻した。そこにビス(トリ-*tert*-ブチルホスフィン)パラジウム(0) ( $\text{Pd}[\text{P}(t\text{-Bu})_3]_2$ ) 4.26 mg (0.0051 mmol) を加えて脱気・アルゴン置換し、乾燥 THF 0.2 mL を加え、ダイヤフラムポンプを用いて脱気・アルゴン置換した。この溶液に 5.0303 g (0.303 mmol) を乾燥 THF 6.0 mL に溶かした溶液のうちの 0.1 mL (0.0050 mmol) を加え、室温で 30 分攪拌した。この溶液をシリンジを用いて 10 mL ナスフラスコに加え、50 °C で 264 時間攪拌した。反応液に 1 M 塩酸を加えてクロロホルムで抽出した後、有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後、乾燥剤をろ過し、減圧下で溶媒を留去して暗赤色固体 18.2 mg (粗収率 51 %) を得た ( $M_n = 11000$ ,  $M_w/M_n = 1.93$ )。

#### 1 の重合 (4-ヨードベンゾトリフルオリド 6 開始種を系中発生後、添加)

反応は三方コックを備えた 10 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。10 mL ナスフラスコをヒートガンで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。149.0 mg (0.101 mmol) と *N,N*-ジシクロヘキシルメチルアミン 112.2 mg (0.574 mmol)、ナフタレン 32.5 mg (0.254 mmol)、乾燥 THF 0.1 mL を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気・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を用いて加熱しながら減圧乾燥し、窒素置換して室温に戻した。そこにビス(トリ-*tert*-ブチルホスフィン)パラジウム(0) (Pd[P(*t*-Bu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>) **4** 13.4 mg (0.0262 mmol)、**6** 7.1 mg (0.0261 mmol) を加えて脱気・アルゴン置換し、乾燥 THF 1.0 mL を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気・アルゴン置換し、室温で 24 時間攪拌した。この溶液のうちの 0.2 mL (0.0052 mmol) を 10 mL ナスフラスコに加え、室温で 384 時間攪拌した。反応液に 1 M 塩酸を加えてクロロホルムで抽出した後、有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後、乾燥剤をろ過し、減圧下で溶媒を留去して暗赤色固体 29.9 mg (粗収率 83 %) を得た ( $M_n = 3350$ ,  $M_w/M_n = 2.07$ )。

## 7 の合成

反応は三方コックを備えた 300 mL ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。300 mL ナスフラスコをヒートガンで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。メチルトリフェニルホスホニウムブロミド 1.645 g (4.60 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこへ乾燥 THF 26 mL を加え 0 °C にした後に *n*-ブチルリチウム (1.65 mol/L in hexane) 2.8 mL (4.6 mmol) を加え、0 °C で 20 分間攪拌した。そこに **8** 1.326 g (3.00 mmol) を乾燥 THF 31 mL に溶かした溶液を加え、室温で 21 時間攪拌した。反応液に水 150 mL を注ぎ、ジエチルエーテルで抽出し、有機層を水で洗浄した後、有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後、乾燥剤をろ過し、減圧下で溶媒を留去してシリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン) を行なった後にシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で精製して、無色粘性液体の **7** を 1.078 g (収率 82 %) 得た。



<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.05 (s, 1 H), 7.00 (s, 1 H), 6.97 (dd, *J* = 11.0 and 17.8 Hz, 1 H), 5.72 (dd, *J* = 1.1 and 17.8 Hz, 1 H), 5.27 (dd, *J* = 1.1 and 11.0 Hz, 1 H), 3.90-3.85 (m, 2 H), 3.83-3.78 (m, 2 H), 1.77-1.71 (m, 2 H), 1.58-1.29 (m, 16 H), 0.96-0.89 (m, 12 H); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ

150.8, 149.7, 131.1, 126.6, 117.4, 114.4, 111.9, 111.2, 72.4, 71.6, 39.52, 39.51, 30.59, 30.49, 29.08, 29.06, 23.98, 23.89, 23.04, 23.01, 14.08, 14.06, 11.18, 11.15, IR (neat) 2959, 2928, 2873, 1625, 1491, 1465, 1208, 1033  $\text{cm}^{-1}$ .

## 7 の重合

反応は三方コックを備えた 10 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。10 mL ナスフラスコをヒートガンで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。743.8 mg (0.0997 mmol) と乾燥 THF 0.1 mL を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気・アルゴン置換した。別途用意した 10 mL ナシフラスコをヒートガンで加熱しながら減圧乾燥し、窒素置換して室温に戻した。そこに開始剤 **3** 2.4 mg (0.0050 mmol) を加えて脱気・アルゴン置換し、乾燥 THF 0.3 mL を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気・アルゴン置換した。この溶液をシリンジを用いて 10 mL ナスフラスコに加え、室温で 4 時間攪拌した。別途用意した 10 mL ナシフラスコをヒートガンで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 *N,N*-ジシクロヘキシルメチルアミン 109.0 mg (0.558 mmol) を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気・アルゴン置換した。これをシリンジを用いて 10 mL ナスフラスコに加えて 50 °C で 312 時間攪拌した。反応液に 1 M 塩酸を加えてクロロホルムで抽出した後、有機層に硫酸マグネシウムを加え乾燥した。その後、乾燥剤をろ過し、減圧下で溶媒を留去して赤色固体 37.6 mg (粗収率 105 %) を得た ( $M_n = 4230$ ,  $M_w/M_n = 1.99$ )。

## Pdプレ触媒 **9** を用いた 1 の重合

反応は三方コックを備えた 10 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。10 mL ナスフラスコをヒートガンで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。148.4 mg (0.0995 mmol) と乾燥 THF 0.1 mL を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気・アルゴン置換した。別途用意した 10 mL ナシフラスコをヒートガンで加熱しながら減圧乾燥し、窒素置換して室温に戻した。そこに **9** 2.5 mg (0.0050 mmol) を加えて脱気・アルゴン置換し、乾燥 THF 0.3 mL を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気・アルゴン置換した。この溶液をシリンジを用いて 10 mL ナスフラスコに加えた。別途用意した 10 mL ナシフラスコ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 *N,N*-ジシクロヘキシルメチルアミン 108 mg (5.5 mmol) を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気・アルゴン置換した。これをシリンジを用いて、10 mL ナスフラスコに加え、室温で 24 時間攪拌した。反応液に 1 M 塩酸を加えてクロロホルムで抽出した後、有機層に硫酸マグネシウムを加え乾燥した。その後、乾燥剤をろ過し、減圧下で溶媒を留去して大量のメタノール中にごく少量のクロロホルムに溶かして加え朱色固体 48 mg (収率 98 %) を得た ( $M_n = 3900$ ,  $M_w/M_n = 1.49$ )。

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.25 (s, 1 H), 7.55-7.30 (m, 32 H), 7.24-7.01 (m, 32 H), 5.76-5.73 (m,

1 H), 5.26-5.23 (m, 1 H), 4.00-3.59 (m, 64 H), 1.83-1.71 (m, 32 H), 1.57-1.25 (m, 256 H), 1.02-0.80 (m, 192 H); IR (KBr) 2958, 2926, 2858, 1602, 1500, 1458, 1200, 1035  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 末端開始剤化ブロック共重合体の合成

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 ナスフラスコをヒートガンで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。PPV 14 mg ( $M_n = 3900$  (DP = 11),  $M_w/M_n = 1.49$ , 0.0024 mmol)、**9** 0.0014 g (0.0028 mmol)、CsF 0.035 g (0.24 mmol)、18-crown-6 0.109 g (0.41 mmol)、蒸留水 0.23 ml を加えてアルゴン置換した。THF 7 mL 加え、アルゴン置換をし、室温で 4 時間攪拌した後、0 °C に冷却した。別途用意した 10 mL ナシフラスコをヒートガンで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。チオフェンモノマー **11** 0.032 g (0.075 mmol) を THF 2.5 mL に溶かし、アルゴンで置換後、0 °C に冷却した。窒素気流下でナシフラスコの溶液をナスフラスコに加え、脱気・アルゴン置換をし、0 °C で 24 時間攪拌した。反応溶液に 6 M 塩酸を加え、クロロホルムで 3 回抽出後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を留去して得られた固体をクロロホルムに溶かし、大量のメタノールに加えて沈殿精製を行い、赤黒固体 0.028 g (収率 86 %) を得た ( $M_n = 6960$ ,  $M_w/M_n = 1.67$ )。同様の操作でフルオレモノマー **10** の重合を行った。

## 第九節 参考文献

- 1) Y. Pang, In *Design and Synthesis of Conjugated Polymers*; M. Leclerc, J. F. Morin, Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2010**; pp 147-170.
- 2) A. F. Littke, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 6989-7000.
- 3) (a) A. Yokoyama, H. Suzuki, Y. Kubota, K. Ohuchi, H. Higashimura, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7236-7237. (b) T. Yokozawa, H. Kohno, Y. Ohta, A. Yokoyama, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 7095-7100. (c) T. Yokozawa, R. Suzuki, M. Nojima, Y. Ohta, A. Yokoyama, *Macromol. Rapid Commun.*, **2011**, *32*, 801-806.
- 4) S. Wen, J. Pei, Y. Zhou, P. Li, L. Xi, Y. Li, B. Xu, W. Tian, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 4977-4984.
- 5) J. Hou, B. Fan, L. Huo, C. He, C. Yang, Y. Li, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2006**, *44*, 1279-1290.
- 6) D. Lee, B. Chang, G. M. Morales, Y. A. Jang, M. Ng, S. T. Heller, L. Yu, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 1849-1856.
- 7) (a) K. W. Anderson, R. E. Tundel, T. Ikawa, R. A. Altman, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 6523-6527. (b) K. Billingsley, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 3358-3366.
- 8) O. V. Zenkina, A. Karton, D. Freeman, L. J. W. Shimon, M. E. van der Boom, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 5114-5121.
- 9) 安江 晃, 平成 24 年度神奈川大学工学部物質生命化学科卒業論文.
- 10) (a) T. Kinzel, Y. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 14073-14075. (b) M. R. Biscoe, B. P. Fors, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 6686-6687.

## 第四章

炭素-炭素二重結合上における  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  触媒の

分子内移動の必要条件

## 第一節 はじめに

$\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  触媒は様々な骨格のモノマーの触媒移動型連鎖縮合重合 (CTCP) に有効であり、Ni 触媒を用いた CTCP がモノマーと Ni 触媒の最適な組み合わせを探索しなければいけないのと対照的である<sup>1)</sup>。この Pd 触媒の特徴は、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が高い触媒活性と様々な  $\pi$  共役平面上における優れた分子内移動能を持ち合わせているためと考えられる。

しかしながら、2 章において、炭素-炭素二重結合 ( $\text{C}=\text{C}$ ) を有するモノマーの CTCP を達成する目的で  $\text{ArPd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)\text{Br}$  型開始剤を用いたフェニレンビニレン型モノマーの鈴木-宮浦カップリング重合を検討したが、得られるポリ(*p*-フェニレンビニレン) (PPV) の分子量分布は広く、重合における以下の問題点を明らかにした。

① 重合反応の他に副反応として脱ハロゲン化や不均化反応が起き、重合の成長反応が妨げられた。

② PPV 骨格上、すなわち  $\text{C}=\text{C}$  上を  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  触媒が分子内移動できない可能性が示唆された。

この二点において、② は ① が原因のため連鎖移動しているのか (副反応がおきなければ CTCP が進行した)、あるいは ① の問題を改善したとしても  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  は  $\text{C}=\text{C}$  上を分子内移動できない (副反応がなくても CTCP が進行せずに逐次重合が起こる) のかはわからなかった。

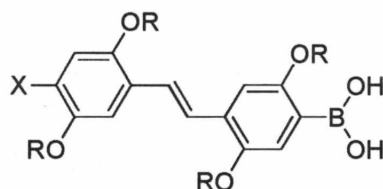
そこで、すでに CTCP を達成しているポリ(*p*-フェニレン) (PPP)<sup>2)</sup> と同じ素反応、すなわちベンゼン環同士のカップリング反応にすれば ① は問題なく、② の分子内移動だけを議論できると考えた。そこでスチルベンに着目した。スチルベンは 2 つのベンゼン環に挟まれた  $\text{C}=\text{C}$  を有する。よって  $\text{C}=\text{C}$  のパラ位の位置のベンゼン環上に反応点を導入すれば、素反応はベンゼン環のクロスカップリング反応になる。ベンゼン環上を  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が分子内移動するのは PPP の重合から明らかであるので、 $\text{C}=\text{C}$  上で分子内移動が起きるかどうかの議論が可能である。

そこで、本章ではスチルベン誘導体の重合およびモデル反応の 2 点から、 $\text{C}=\text{C}$  上を  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が分子内移動する条件を検討した。



## 第二節 ボロン酸ブロモスチルベンモノマーの重合

本節では以下に示す AB 型スチルベンモノマーを設計した (Chart 4-1-1)。ポリスチルベン は PPV と比較すると繰り返し単位あたりの側鎖の密度が高い事から、分岐側鎖を用いなくとも十分溶解性は良いと考え、側鎖を *n*-オクチルオキシ基にした。さらに、側鎖を直鎖構造にした事によって本章で合成した化合物はほぼすべて再結晶によって簡便かつ純度よく精製を行いことができた。



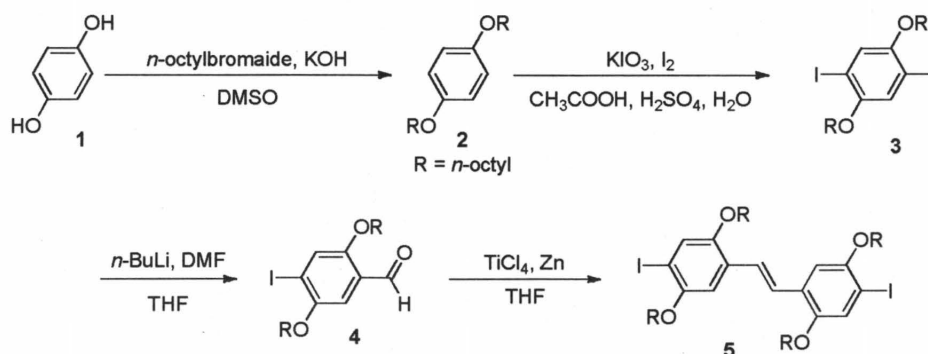
X = Br or I  
R = octyl

Chart 4-1-1

### 4-2-1 McMurry カップリングを用いたモノマーの合成検討

CTCP による PPP の合成において、ハロゲンが臭素よりもヨウ素の方が連鎖重合性が高い事が明らかにされている<sup>2)</sup>。そこでまず、ジヨードスチルベン誘導体の片方のヨウ素をホウ素化してヨウ素-ボロン酸型モノマーの合成を試みた。

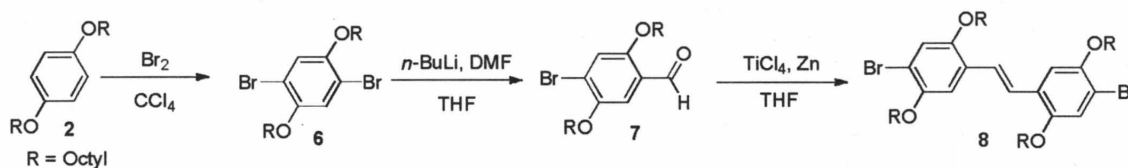
まず論文<sup>3,4)</sup>を参考に Scheme 4-2-1 に従ってジヨードスチルベン **5** の合成を検討した。**1** に水酸化カリウム存在下で *n*-オクチルブロマイドを反応させ、オクチルオキシ側鎖を導入した **2** を合成した (収率 94%)。次にヨウ素及び過ヨウ素酸カリウムを用いてジヨード体 **3** を合成した (収率 27%)。続いて **3** の片方のヨウ素を *n*-BuLi と DMF を用いてホルミル化し、**4** を得た (収率 57%)。その後、論文<sup>4)</sup>を参考に **4** の 2 分子間の McMurry カップリング反応による **5** の合成を試みた。THF 中で亜鉛粉末と四塩化チタンを反応させ、そこに **4** の THF 溶液を加え、加熱還流した。得られた粗生成物の <sup>1</sup>H NMR 解析から、生成物は目的の **5** と、その他に **5** の片方または両方のヨウ素が水素に置き換わった還元体との混合物であった。この結果から、McMurry 反応条件下ではヨウ素が反応条件に耐えられず、Ti によって還元されると判断した。



Scheme 4-2-1

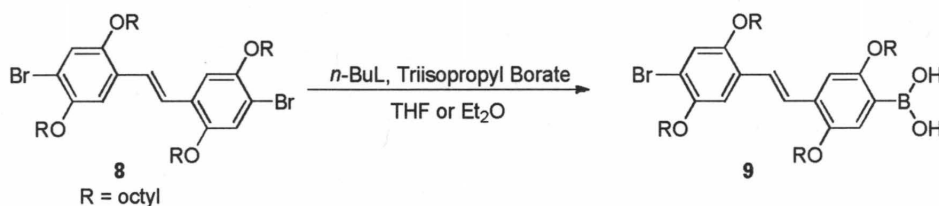
そこでハロゲンをより還元しにくい臭素に変更したジプロモスチルベン誘導体 **8** を合成し、片方の臭素をホウ素化した臭素-ボロン酸型モノマーの合成を試みた。

まず論文<sup>5)</sup>を参考に Scheme 4-2-2 に従って **8** の合成を行った。先ほど合成した **2** に臭素を作用させ、オクチルオキシ側鎖を 2 つ有するジプロモ体 **6** を得た (収率 82%)。続いて **6** の片方の臭素を *n*-BuLi と DMF を用いてホルミル化した (収率 82%)。その後、**5** の合成と同条件で McMurry カップリング反応を行った。その結果、臭素は還元されずに定量的に目的の **8** が得られた。この **8** は *E/Z* の幾何異性体の混合物であったが、再結晶によって *E* 体のみを得る事ができた (収率 66%)。



Scheme 4-2-2

次に論文<sup>6)</sup>を参考に **8** の片方の臭素をリチオ化後にホウ素化して **9** の合成を試みた (Scheme 4-2-3)。THF または ジエチルエーテル中、*n*-BuLi を用いて **8** をリチオ化し、その後トリイソプロピルボレートを加え、最後に塩酸で反応を止めた。しかしながら **8** の選択的なモノリチオ化はできず、複雑な生成物が得られた。

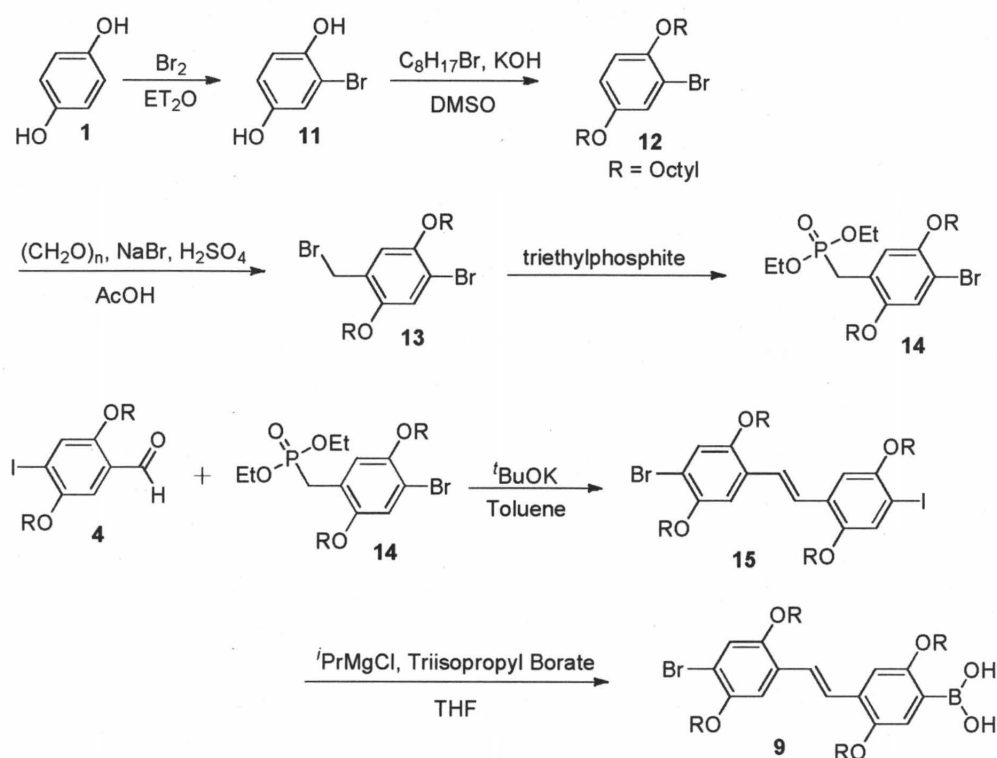


Scheme 4-2-3

#### 4-2-2 WHE オレフィン化反応を用いたモノマーの合成

ジプロモスチルベン誘導体 **8** のモノボロン酸化による **9** の合成は困難であったので、次にプロモベンゼンホスホン酸エステル誘導体とヨードベンズアルデヒド誘導体の Horner-Wadsworth-Emmons (WHE) オレフィン化反応によってプロモヨードスチルベン **15** を合成し、ヨウ素側のみを選択的に Grignard 化した後にホウ素化して **9** を合成する事にした。WHE オレフィン化反応の生成物は一般に *E/Z* の幾何異性体の混合物になるが、**8** の合成時にスチルベン誘導体の幾何異性体は再結晶によって分離可能なことを明らかにしており、**9** が単離できると考えた。

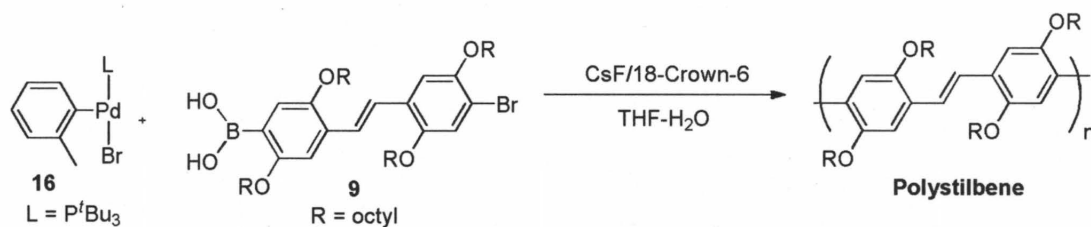
そこで論文を参考に<sup>7)</sup> Scheme 4-2-4 に従って **9** を合成した。まず論文を参考に **1** に対して 0.9 当量の臭素を反応させて、モノ臭素体 **11** を合成した。この反応で生成物は原料 **1** と目的物 **11** とジプロモ体との混合物であり、さらにシリカゲルカラムクロマトグラフィーでの単離も困難であったため収率が低下した (収率 27%)。次に **11** に水酸化カリウム存在下で *n*-オクチルブロマイドを反応させ、オクチルオキシ側鎖を導入した **12** を合成した (収率 100%)。続いて酸性条件下でパラホルムアルデヒドと臭化ナトリウムを用いて **12** の臭素の *p* 位をプロモメチル化し、**13** を得た (収率 71%)。次に **13** を大過剰の亜リン酸トリエチル存在下で加熱し、**14** を得た (収率 71%)。最後に **14** と先ほど合成したヨードベンズアルデヒド誘導体 **4** をトルエン中、<sup>t</sup>BuOK 存在下、加熱還流し、**15** を得た。この生成物は幾何異性体の混合物であったが、予想通り再結晶によって *E* 体の **15** のみを単離できた (収率 65%)。最後に **15** に対して等量の <sup>i</sup>PrMgCl を反応させてヨウ素側のみを Grignard 化し、その後ホウ酸トリイソプロピルを加え、塩酸でクエンチして **9** を得た (収率 44%)。



Scheme 4-2-4

#### 4-2-3 重合検討

前にも述べたように、ポリスチルベンの成長反応は PPP の合成と同様にベンゼン環同士のクロスカップリング反応である。そこで、PPP の合成と同条件<sup>2)</sup>でスチルベン型モノマー **9** の重合を Pd 開始剤 **16** 存在下、塩基に CsF/18-crown-6 を用いて行った (Scheme 4-2-5)。

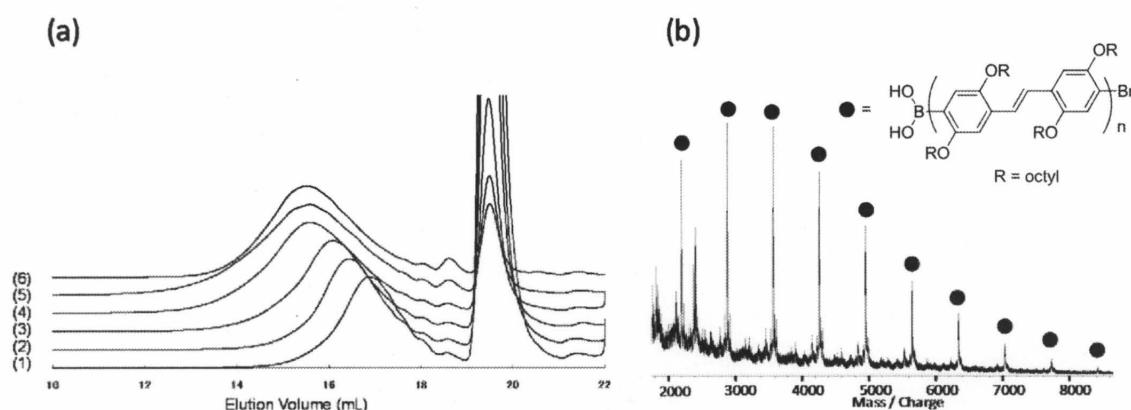


Scheme 4-2-5

**9** (0.1 mmol) と塩基として 4.5 当量のフッ化セシウム、8 当量の 18-crown-6 を THF 7.0 mL と蒸留水 0.45 mL に溶かし、**10** に対し 0.05 当量の開始剤 **16** と THF 5 mL が入ったフラスコに加え、室温で 48 時間攪拌した。GPC により反応を追跡したところ、反応開始 5 分で高分子量体の生成が確認された (Figure 4-2-1a-1)。2 章で報告したようにフェニレンビニレン型モノマーは同条件下において重合はほとんど進行しなかったことから、C=C を有するモノマーは C=C の電子供与効果によってホウ素部位がポレート化しにくいと考察した。

しかしながら、モノマーをスチルベン構造にすると重合が進行したことは、モノマーの共役の広がりが大きくなり、その結果、ホウ素の求電子性が上昇し、CsF/18-crown-6 でも十分にボレートが形成して重合が進行したと説明できる。温和な条件で重合が進行したことから脱ハロゲン化などの重合の副反応の問題は改善できたと考えられるが、重合時間と共にポリマーの分子量分布は広くなり、最終的に分子量分布が 2 以上のポリスチルベンを得た (Figure 4-2-1a-6)。よって重合は CTCP 機構ではなく、一般的な逐次重合で進行した事が示唆された。

次に得られたポリマーの末端構造を確認するため、重合初期のサンプルの末端構造を MALDI-TOF MS によって調べた (Figure 4-2-1b)。

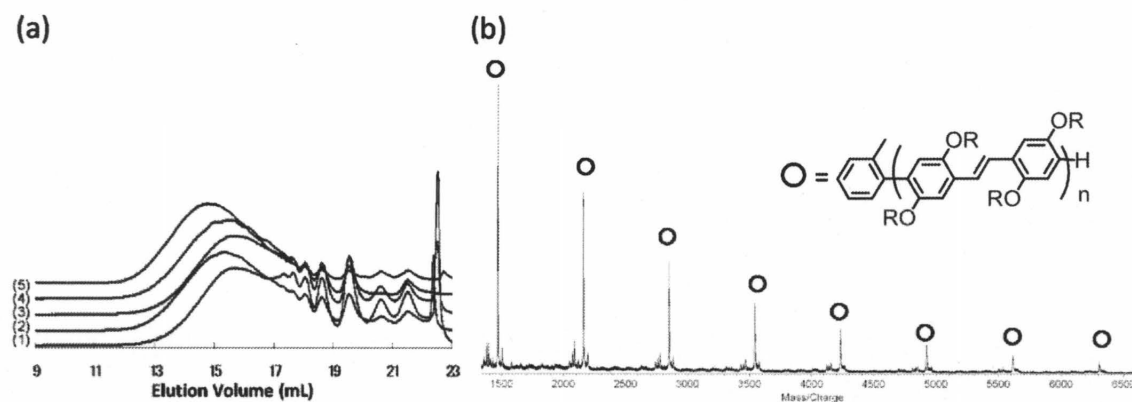


**Figure 4-2-1.** (a) GPC profile of products obtained by the polymerization of **9** in the presence of CsF (4.5 equiv) /18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of **16** at room temperature in THF ( $[9]_0 = 3.88 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) for (1) 5 min ( $M_n = 6360$ ,  $M_w/M_n = 1.44$ ), (2) 30 min ( $M_n = 8250$ ,  $M_w/M_n = 1.53$ ), (3) 1 h ( $M_n = 10400$ ,  $M_w/M_n = 1.88$ ), (4) 3 h ( $M_n = 12870$ ,  $M_w/M_n = 2.46$ ), (5) 6 h ( $M_n = 12850$ ,  $M_w/M_n = 2.95$ ), and (6) 24 h ( $M_n = 11600$ ,  $M_w/M_n = 2.16$ ), (b) MALDI-TOF mass spectra of polystilbene at 5 min ( $M_n = 6360$ ,  $M_w/M_n = 1.44$ ).

その結果、同一の繰り返し単位を有するピークが一種類観測され、このピークは [Calcd.  $M_r = 691.1n$  (repeat unit) + 44.8 (B(OH)<sub>2</sub>) + 79.9 (Br)] (以下 B(OH)<sub>2</sub>/Br と表記する) と一致し、ポリマーの開始末端は **16** に由来する Toly 基ではなくモノマー **9** の B(OH)<sub>2</sub> 構造であった。よって本重合は触媒の分子間移動を伴って進行した事が明らかになった。すなわち、PdP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> は C=C 上を分子内移動することなく系中へと拡散し、**9** の C-Br 結合に挿入して重合が開始される、逐次重合機構で進行した事が明らかになった。

次にフェニレンビニレン型モノマーの最適な塩基であった KOH/18-crown-6 を用いて **9** の重合を行った。その結果、重合速度はさらに早くなり、同様に分子量分布の広いポリスチルベンが生成した (Figure 4-2-2a)。重合 5 分におけるポリマーの末端構造を MALDI-TOF MS で分析した結果、先ほどとは異なり、末端構造が Ph/H の分子量ピークのみが観測さ

れた (Figure 4-4-2b)。この結果から、本重合においても塩基に KOH/18-crown-6 を用いると 2 章のフェニレンビニレン型モノマーと同様に、触媒の分子間移動と成長末端の脱ヨウ素化によって Ph/H 末端構造への収束が起きている事が分かった。

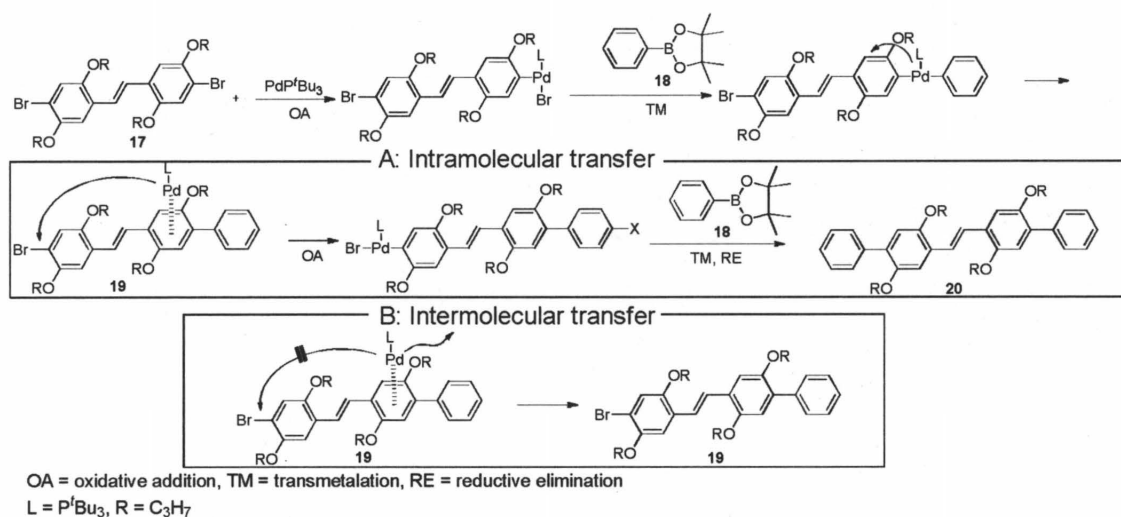


**Figure 4-2-2.** (a) GPC profile of products obtained by the polymerization of **9** in the presence of KOH/18-crown-6 and 5.0 mol% of **16** at room temperature in THF ( $[9]_0 = 3.88 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) for (1) 2.5 min ( $M_n = 6620$ ,  $M_w/M_n = 3.27$ ), (2) 5 min ( $M_n = 9550$ ,  $M_w/M_n = 3.41$ ), (3) 30 min ( $M_n = 7730$ ,  $M_w/M_n = 3.30$ ), (4) 1 h ( $M_n = 10460$ ,  $M_w/M_n = 3.22$ ), and (5) 3 h ( $M_n = 14910$ ,  $M_w/M_n = 3.30$ ), (b) MALDI-TOF mass spectra of polystilbene at 5 min ( $M_n = 9550$ ,  $M_w/M_n = 3.41$ ).

### 第三節 鈴木-宮浦カップリング反応を用いたジプロモスチルベン誘導体のモデル反応

前節のスチルベンモノマーの重合結果から、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  は  $\text{C}=\text{C}$  上を分子内移動しない事が明らかになった。本節ではなぜ  $\text{C}=\text{C}$  上を  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が分子内移動しないか、さらに条件次第では分子内移動するのかどうかをモデル反応から調査した。

McCullough らは 2,5-ジプロモチオフェンと 0.5 当量のアリール Grignard 試薬との熊田-玉尾反応において、触媒に  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  を用いると二置換チオフェンが選択的に生成する事を報告している<sup>8)</sup>。この理由は  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  触媒がチオフェン環上を優先的に分子内移動して反応が進行するためである。この実験を参考にして、ジプロモスチルベン誘導体 **17** を用いてモデル反応を行い、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が  $\text{C}=\text{C}$  を含む共役  $\pi$  平面上を分子内移動できるか検討した。モデル反応のメカニズムを以下に示す (Scheme 4-3-1)。

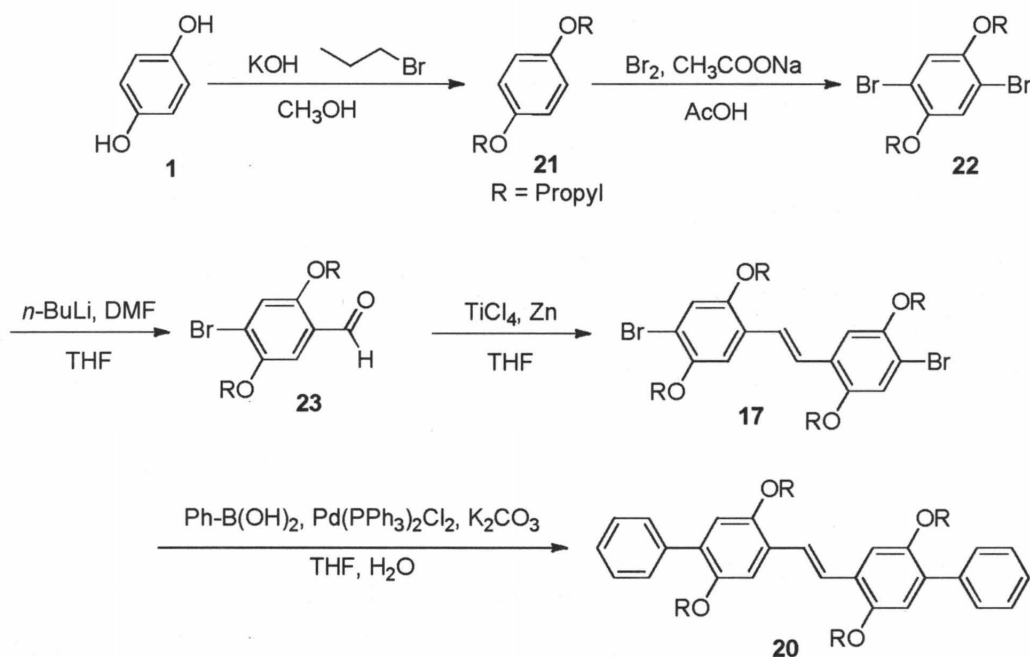


Scheme 4-3-1

ジプロモスチルベン誘導体 **17** に対し、等量のフェニルボロン酸エステル **18** を加えて、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  触媒存在下、鈴木-宮浦カップリング反応を行う。この反応ではまず、**17** の一方の  $\text{C}-\text{Br}$  結合へ  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が挿入し、**18** とのトランスメタリ化および  $\text{C}-\text{C}$  結合の還元的脱離を経て、一置換体 **19** と  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が生成する。このとき、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が **19** の  $\pi$  平面に配位しながら分子内移動し、 $\text{C}=\text{C}$  の反対側にあるもう一方の  $\text{C}-\text{Br}$  結合へ挿入して再び **18** と反応すると二置換体 **20** が得られる (Scheme 4-3-1A)。一方、**19** が生成した後に  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が **19** が分子内移動することなく系中に拡散し、他の **17** へ分子間移動すると一置換体 **19** が主生成物になる (Scheme 4-3-1B)。すなわち、**19** と **20** の生成比から、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が分子間移動または分子内移動したかを判断できる。

#### 4-3-1 モデル化合物の合成

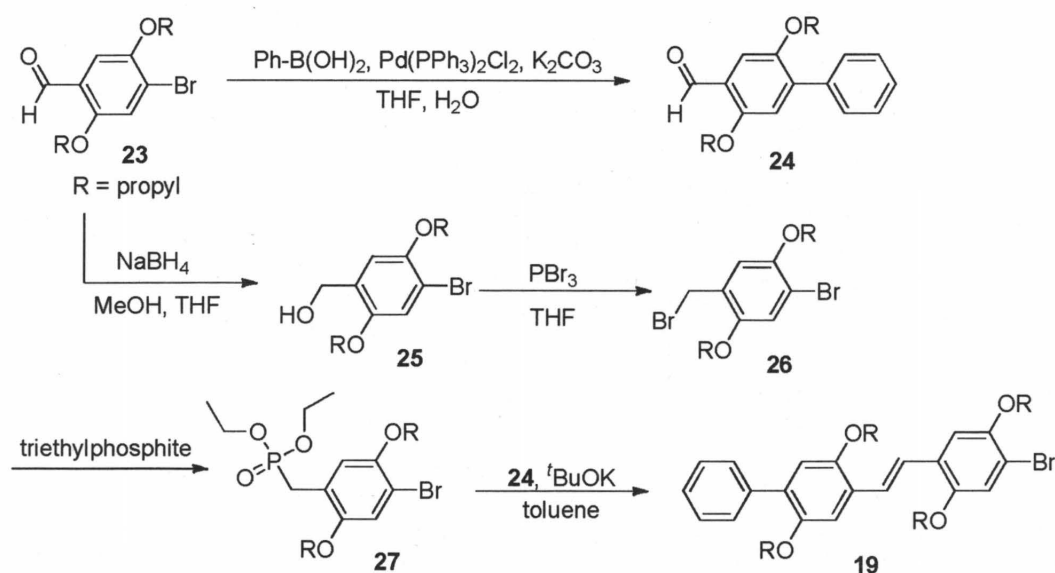
モデル反応における生成物の溶解性を高めるために、propoxy 基を 4 つ導入したジプロモスチルベン **17** をモデル化合物として用いる事にした。また、一置換体 **19** と二置換体 **20** の生成比を  $^1\text{H NMR}$  スペクトルから算出するため、**19** および **20** もあらかじめ合成した。まず **17** および **20** を論文<sup>9)</sup>を参考に Scheme 4-3-2 に従って合成した。まず **1** に水酸化カリウム存在下で 1-ブロモプロパンを反応させ、プロポキシ側鎖を導入した **21** を合成した (収率 73%)。その後 **21** に臭素を作用させ、ジプロモ体 **22** を得た (収率 91%)。続いて **22** の片方の臭素を  $n\text{-BuLi}$  と DMF を用いてホルミル化して **23** を得た (収率 25%)。最後に、2 節の **8** の合成と同条件で McMurry カップリング反応を行い、モデル化合物 **17** を合成し、再結晶によって *E* 体のみを単離した (収率 64%)。次に論文を参考に<sup>10)</sup> **17** に対して 10 当量のフェニルボロン酸と 5 当量のリン酸カリウム、5 mol% の  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  を用いて鈴木-宮浦カップリング反応を行い、二置換体 **20** を得た (収率 80%)。



Scheme 4-3-2

一置換体 **19** は Scheme 4-3-3 に示す以下のルートによって合成した。まず **20** の合成と同条件でプロモベンズアルデヒド誘導体 **23** とフェニルボロン酸の鈴木-宮浦カップリング反応を行い、フェニルベンズアルデヒド誘導体 **24** を合成した (粗収率 105%)。同時に、**23** を水素化ホウ素ナトリウムで還元して **25** を合成し (収率 100%)、ヒドロキシ基を三臭化リンで臭素化して **26** を得た (収率 99%)。次に **26** を大過剰の垂リン酸トリエチル存在下で加熱し、**27** を得て (収率 90%)、最後に前節と同条件で **24** と **27** の WHE オレフィン化反応を行い、精製操作後に *E* 体の **19** を得た (収率 65%)。

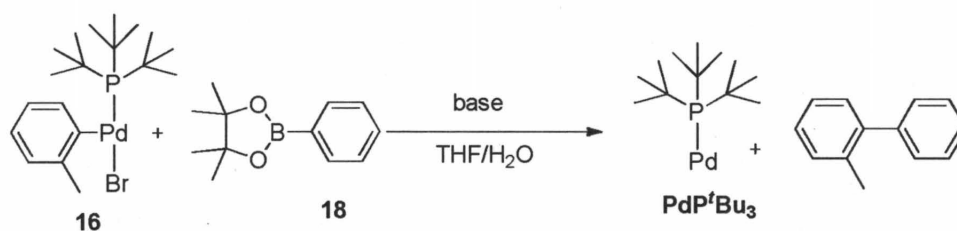




Scheme 4-3-3

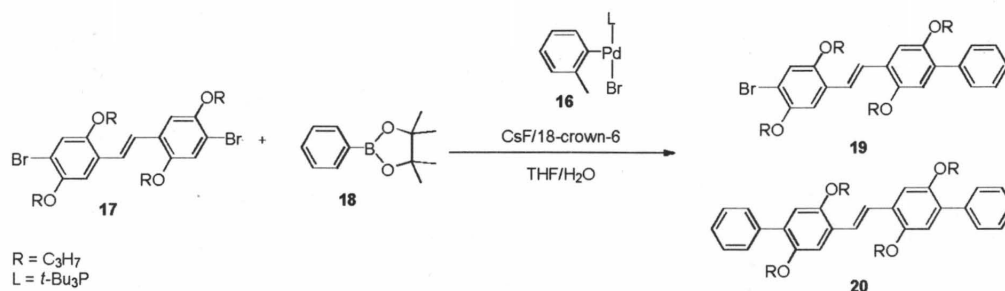
#### 4-3-2 モデル反応

モデル反応の触媒には CTCP の検討で用いた  $P^tBu_3$  配位子を有する Pd (II) 錯体 **16** を用いた。この化合物はモデル反応においては系中で触媒量の **18** との鈴木-宮浦カップリング反応によって高活性で CTCP に有効な  $PdP^tBu_3$  とビアリールを形成する (Scheme 4-3-4)<sup>11)</sup>。本モデル反応では、この  $PdP^tBu_3$  が C=C 上を分子内移動するかを検討する。



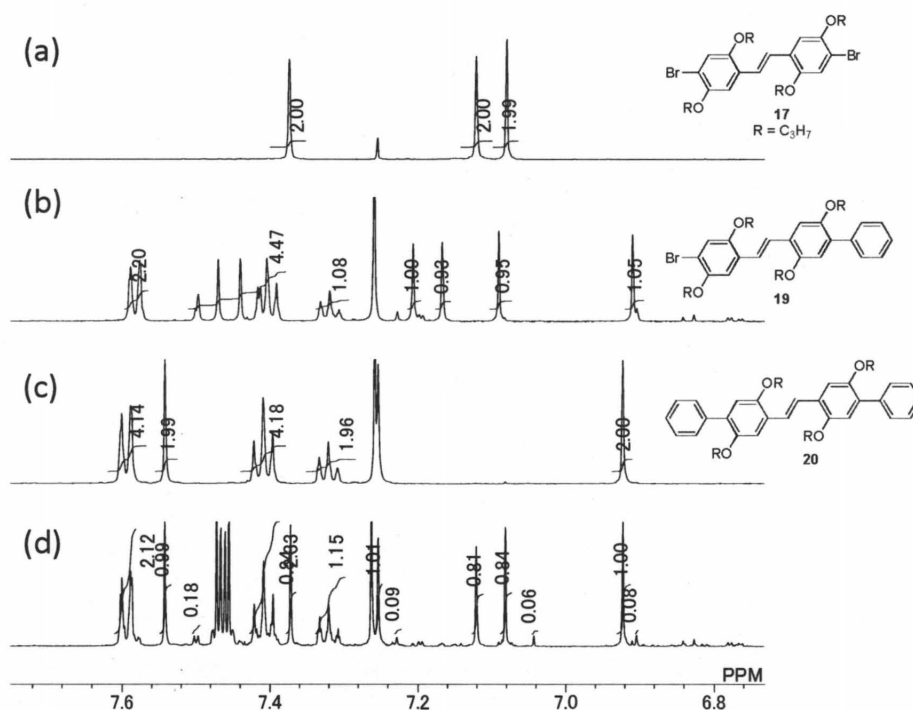
Scheme 4-3-4

モデル反応は **17** (0.1 mmol) と **17** に対して 1.05 当量の **18**、塩基として 4.5 当量のフッ化セシウム、8 当量の 18-crown-6 を THF 2.5 mL と蒸留水 0.15 mL に溶かし、**17** に対し 0.05 当量の **16** と THF 1.5 mL が入ったフラスコに加え、室温で行った (Scheme 4-3-5)。GC から **18** は 6 時間以内に完全に消費した事を確認した。



Scheme 4-3-5

同条件におけるスチルベンモノマー **9** の重合では分子量分布の広いポリマーが得られた事から、本モデル反応においても  $PdP^tBu_3$  触媒は分子間移動し、**19** が優先的に生成する事が予想される。そこで反応後に得られた生成物の  $^1H$  NMR から、**19** と **20** の生成比を求めた (Figure 4-3-1)。



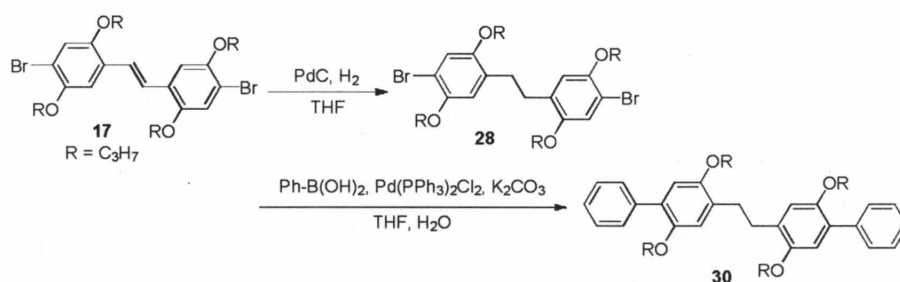
**Figure 4-3-1.**  $^1H$  NMR spectra of (a) **17**, (b) **19**, (c) **20** and (d) products obtained by the model reaction of **17** with 1.05 equiv of **18** in the presence of CsF (4.5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of **16** at room temperature in THF ( $[17]_0 = 0.025$  M) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) for 6 h ( $CDCl_3$  at 25 °C).

驚くべきことに、反応後に得られた生成物は主に原料 **17** と二置換体 **20** であり、一置換体 **19** に特徴的 7.09 ppm、7.17 ppm、7.21 ppm 付近のシグナルは全く観測されなかった

(Figure 4-3-1d, Table 4-3-1, Entry 1)。17 と 18 はほぼ当量を用いているため、選択的に 20 が生成すると未反応の 17 が残存する。この結果から、予想外に  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  はスチルベン上を分子内移動して反応が進行し、20 のみが生成した事が示唆された。

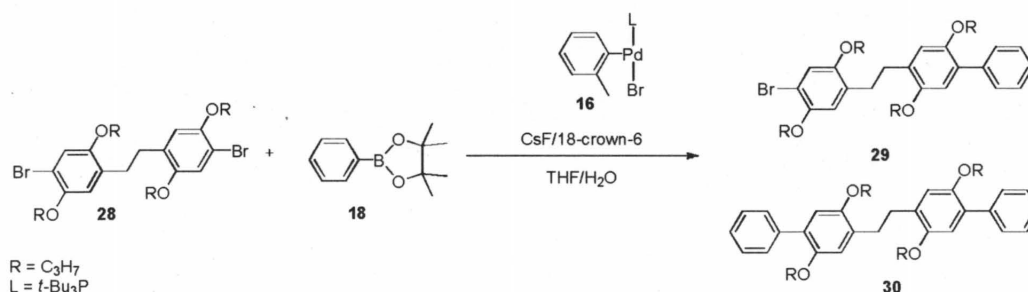
同条件で塩基を  $\text{KOH}/18\text{-crown-6}$  に変更すると 18 の消費が早くなり、2 時間以内に反応が終了した。この場合も選択的に 20 のみが生成し、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  は塩基の種類にかかわらず分子内移動した (Table 4-3-1, Entry 2)。

次に、本モデル反応で 20 が選択的に生成した理由は本当に  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が  $\text{C}=\text{C}$  を含むスチルベンの  $\pi$  平面上を分子内移動したのかを明らかにするため、17 の  $\text{C}=\text{C}$  を水素還元したジフェニルエタン誘導体 28 を用いて同様のモデル反応を行う事にした。まず、論文<sup>12)</sup>を参考に  $\text{Pd}$  炭素触媒によって、17 を水素雰囲気下で還元し、28 を得た (収率 80%)。二置換体 30 は 20 の合成と同条件で 28 とフェニルボロン酸との鈴木-宮浦カップリング反応によって合成した (収率 80%) (Scheme 4-3-6)。

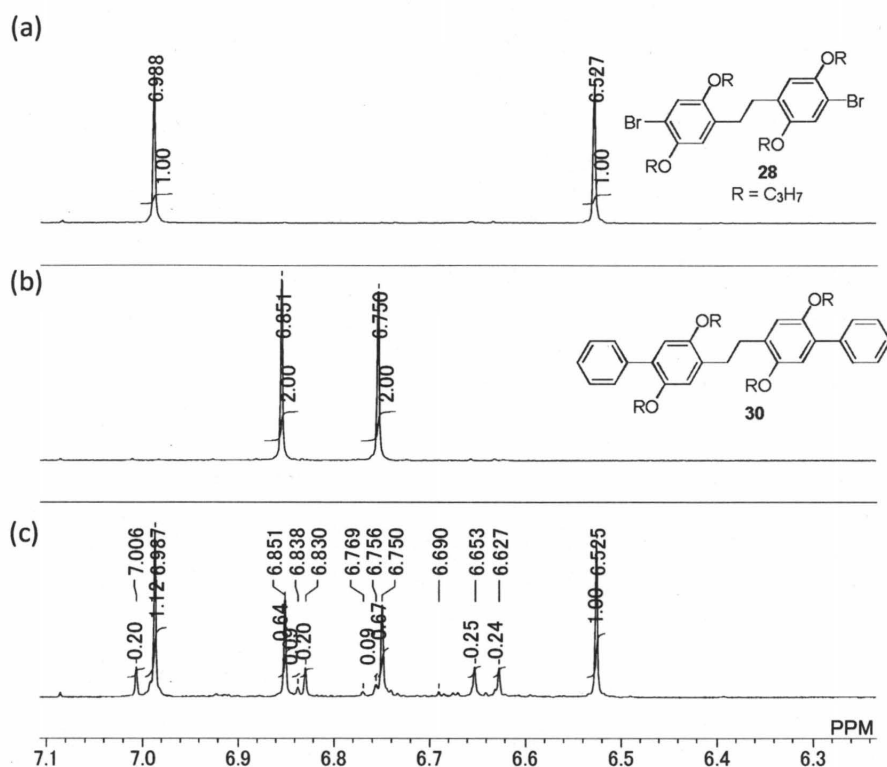


Scheme 4-3-6

次に 28 を用いて 17 と同条件でモデル反応を行い、生成物中の 29 と 30 の比を  $^1\text{H}$  NMR スペクトルから算出した (Scheme 4-3-7) (Figure 4-3-7)。



Scheme 4-3-7



**Figure 4-3-7.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) **28**, (b) **30** and (c) products obtained by the model reaction of **28** with **18** in the presence of  $\text{CsF}$  (4.5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of **16** at room temperature in THF ( $[\text{28}]_0 = 0.025 \text{ M}$ ) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) for 2 h ( $\text{CDCl}_3$  at  $25^\circ\text{C}$ ).

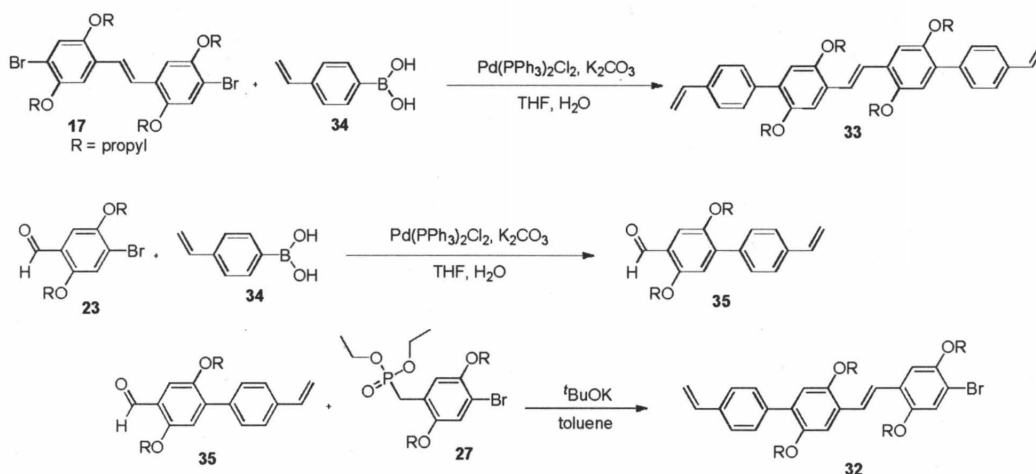
アルコキシ基を有するベンゼン環上の  $^1\text{H}$  NMR 解析の結果、生成物中には原料 **28**、二置換体 **30** の他にほぼ等しい積分地のシグナルが 4 種類観測され、これらのシグナルを一置換体 **29** と帰属し、一置換体 **29** と二置換体 **30** が 42 : 58 の比率で生成していることが明らかになった (Table 4-3-1, Entry 3)。すなわち、**28** の 2 つのベンゼン環が  $\text{sp}^3$  混成軌道からなるジメチレン基を介して繋がっている場合は  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が分子内移動できない事が示された。この結果は **17** のモデル反応では  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  は **17** の芳香環と共役している  $\text{C}=\text{C}$  の  $\pi$  平面に配位しながら分子内移動している事を強く支持する。

しかし、この結果は 2 および 3 章におけるフェニレンビニレンモノマー及び本章 2 節で検討したスチルベンモノマーの重合結果と矛盾する。特に、スチルベンモノマーの重合では温和な条件で重合が進行した事から、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  がモデル反応のように分子内移動するならば CTCP が進行して分子量分布の狭いポリスチルベンが生成するはずだが、重合は逐次重合で進行した。よって、**17** と **18** を用いたモデル反応はスチルベンモノマーの重合を精確に再現できていない可能性がある。

そこで、重合とモデル反応の相違を以下のように考察した。重合では AB 型モノマーを用いているので、求電子種であるアリールハライド (ポリマー成長末端) だけでなく、求核

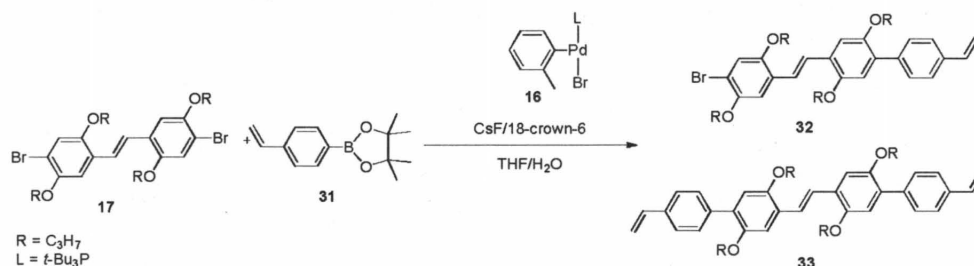
種であるフェニルボロン酸エステル (モノマー) 側にも C=C がある事である。そこで、モデル反応を重合条件へとより近づけるため、モデル反応の求核種をフェニルボロン酸エステル **18** から 4-ビニルフェニルボロン酸ピナコールエステル **31** へと変更した。

そこで、**31** に対応する一置換体 **32** と二置換体 **33** を Scheme 4-3-8 に従って合成した。まずは **17** と 4-ビニルフェニルボロン酸 **34** を **20** の合成と同条件で鈴木-宮浦カップリング反応を行い、二置換体 **33** を得た (収率 22%)。一置換体 **32** は **19** の合成と同様の方法で合成した。まずプロモベンズアルデヒド誘導体 **23** と **34** との鈴木-宮浦カップリング反応を行い、4-ビニルフェニルベンズアルデヒド誘導体 **35** を合成し (粗収率 114 %), その後 **27** との WHE オレフィン化反応を行い、精製操作後に *E* 体の **32** を得た (収率 55%)。

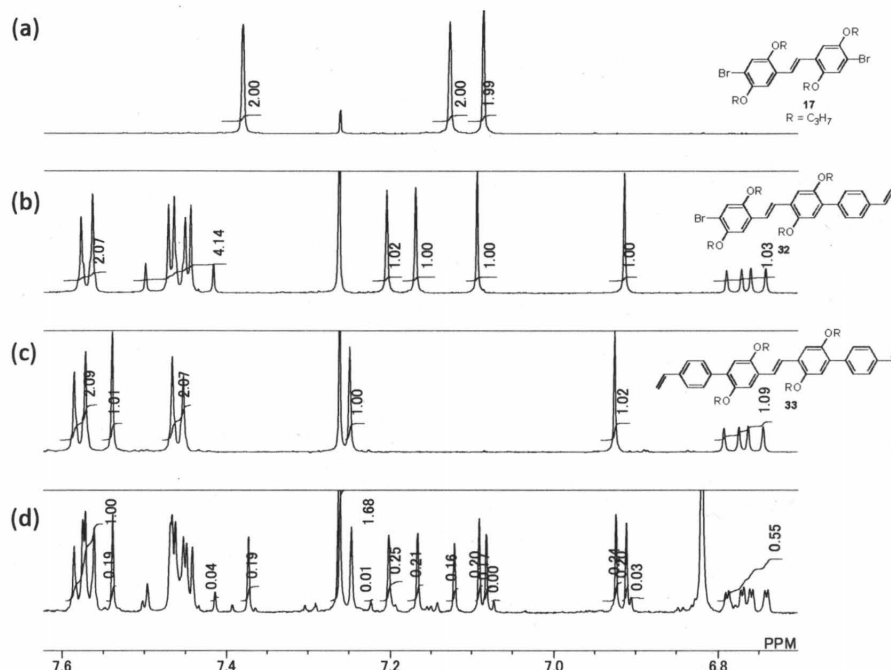


Scheme 4-3-8

**31** を用いたモデル反応は、塩基に CsF/18-crown-6 を用いると反応がほとんど進行しなかった。これはフェニレンビニレンモノマーの重合と同様に **31** から真の活性種であるボレートが生成しなかったためと考えられる。そこで KOH/18-crown-6 を用いてモデル反応を行い、生成物中の **32** と **33** の比を  $^1\text{H NMR}$  から算出した (Scheme 4-3-9) (Figure 4-3-8)。

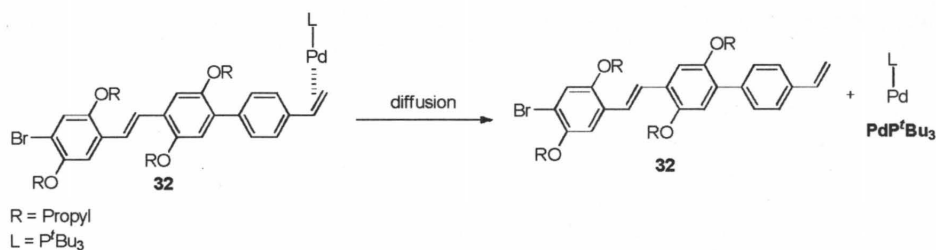


Scheme 4-3-9



**Figure 4-3-8.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) **17**, (b) **32**, (c) **33** and (d) products obtained by the model reaction of **17** with **31** in the presence of KOH (4.5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of **16** at room temperature in THF ( $[\text{17}]_0 = 0.025 \text{ M}$ ) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) for 2 h ( $\text{CDCl}_3$  at  $25^\circ\text{C}$ ).

その結果、反応の選択性は劇的に変化し、**32** と **33** が 66 : 33 の比率で生成した (Table 4-3-1, Entry 4)。すなわち、ボロン酸エステルを **17** から **31** へと変更した事によって、触媒の分子間移動が引き起こされた事がわかった。この理由を考察すると、一置換体 **32** が生成後、ボロン酸エステル試薬 **31** に由来する **32** の C=C 上に触媒が配位した状態が不安定であり、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が系中へと拡散していると考えられる (Scheme 4-3-10)。



**Scheme 4-3-10**

ここまでの結果を Table 4-3-1 にまとめる。

**Table 4-3-1.** Model Reaction of **17** or **28** and **18** or **31** with 5 mol% of **16** and base.<sup>a</sup>

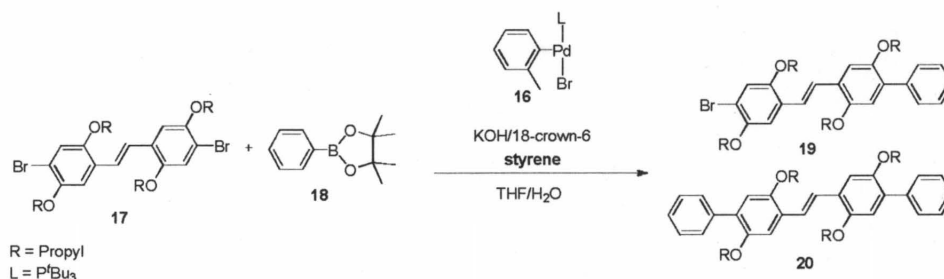
entry	substrate	boronic acid ester	base	monosubstituted : disubstituted <sup>b</sup> product product
1	<b>17</b>	<b>18</b>	CsF/18-crown-6	0 : 100
2	<b>17</b>	<b>18</b>	KOH/18-crown-6	0 : 100
3	<b>28</b>	<b>18</b>	CsF/18-crown-6	42 : 58
4	<b>17</b>	<b>31</b>	KOH/18-crown-6	66 : 33

<sup>a</sup>Model reaction of **17** or **28** and **18** was carried out in the presence of base (4.5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of **16** in THF ([**17** or **28**]<sub>0</sub> = 0.025 M) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) at rt for 2-6 h.

<sup>b</sup>Determined by <sup>1</sup>H NMR spectra.

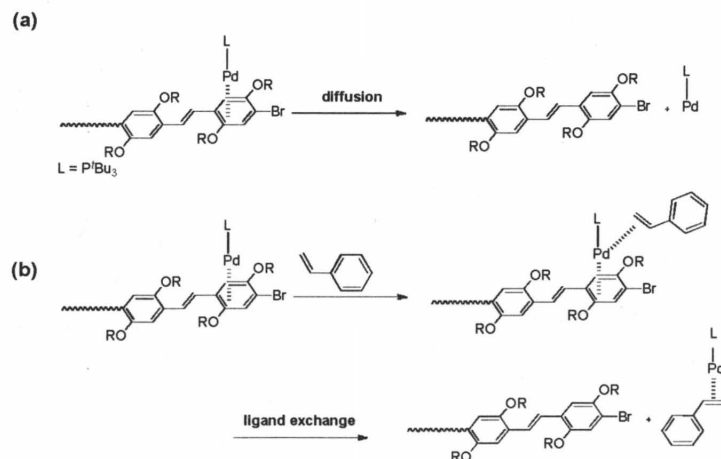
#### 4-3-3 スチレンおよびスチルベンを添加したモデル反応

Scheme 4-3-10 に示した考察を裏付けるために、**17** と **18** を用いたモデル反応において **17** と等量のスチレンを添加して行った (Scheme 4-3-11)。添加したスチレンの C=C は一置換体 **19** の分子内に導入されないで、PdP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> は分子内移動し、二置換体 **20** のみが生成するはずである。

**Scheme 4-3-11**

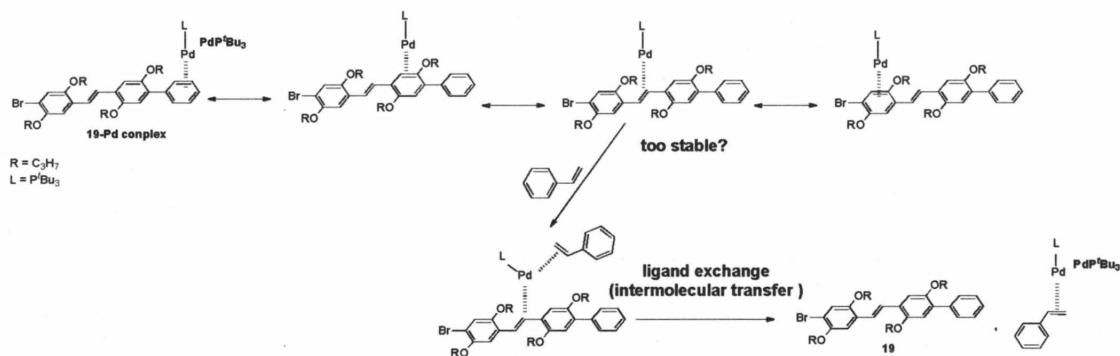
その結果、驚くべきことに **19** が主生成物となった (Table 4-3-2, Entry 2)。すなわち、**17** と **18** を用いたモデル反応において何も添加しない場合は PdP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> は分子内移動するが、スチレンを添加する事によって PdP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> が分子間移動することがわかった。この結果から添加したスチレンの C=C が PdP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> の分子内移動を妨げている事が明らかになった。また、4-ビニルフェニルボロン酸エステル **31** を用いた際も **31** の C=C が分子内移動を妨げたと考えられる。

これまで、CTCP における触媒の分子間移動の機構は、触媒がまず系中へと拡散し、その後他のモノマーまたはポリマーが再び配位する二段階の機構であると考えられていた (Scheme 4-3-12a)。しかし、上記の結果から触媒の分子間移動は Pd 触媒の配位子交換過程で一段階的に進行している事が示唆された (Scheme 4-3-12b)。



Scheme 4-3-12

同様のスチレンを添加したモデル反応を 2,5-ジブロモチオフェンを用いて行くと、若干一置換体が生成したものの、主生成物は二置換体であった (Table 4-3-2, Entry 3)。この結果から、17 を用いたモデル反応における分子間移動は、一置換体 19 の C=C 上で起こると考えた。すなわち、19 が生成後、 $PdP^tBu_3$  は 19 上を分子内移動する際、C=C が Pd へと  $\eta^2$  配位した遷移状態が比較的安定であるため、この状態で添加剤のスチレンの C=C が近づき、Pd 中心に C=C が 2 つ配位した中間体を経てスチレン側の C=C へと Pd 触媒が分子間移動していると考えられる (Scheme 4-3-13)。



Scheme 4-3-13

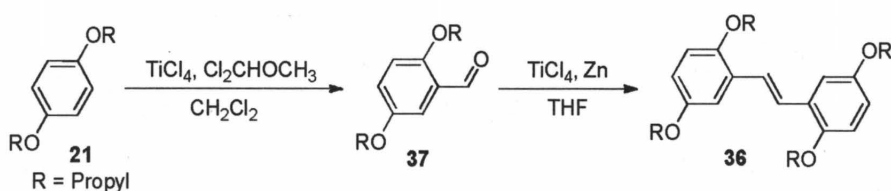
しかし、すべての C=C が Scheme 4-3-13 の機構で  $PdP^tBu_3$  の分子間移動を引き起こすならば、ジブロモスチルベン 17 と、モデル反応の結果生成する 19 または 20 の C=C も同様に  $PdP^tBu_3$  の分子間移動を引き起こすはずである。しかしながら添加剤を用いないモデル反応では二置換体だけが生成していたことから、これらの C=C は  $PdP^tBu_3$  の分子間移動を引き起こしていないのは明らかである。よってスチレンのような一置換アルケンが分子間移動を引き起こすが、スチルベンのような二置換アルケンが分子間移動を引き起こさ



ないと考え、次にスチルベンを添加してモデル反応を行った (Table 4-3-2, Entry 4)。その結果、**20** の生成比は向上したが、予想に反して **19** も生成し、スチルベンの C=C も PdP'Bu<sub>3</sub> の分子間移動を引き起こす事が明らかになった。

この結果から、**17** のプロポキシ側鎖が何等かの理由で PdP'Bu<sub>3</sub> の分子間移動を抑制しているのではないかと考え、**17** と同じ位置にプロポキシ側鎖を有する **36** を添加してモデル反応を行うことにした。

まず Scheme 4-3-14 に従い **36** を合成した。文献<sup>13)</sup>を参考に **21** と四塩化チタンの混合溶液にジクロロメチルメチルエーテルを滴下して加え、その後、塩酸で反応を止め **37** を得た (収率 60%)。その後 **37** の McMurry カップリング反応によって **36** を合成した (収率 37%)。



Scheme 4-3-14

モデル反応に **36** を添加して行った結果、二置換体 **20** のみが生成した (Table 4-3-2, Entry 5)。よって、スチルベン型の二置換アルケンにおいても触媒の分子内移動を阻害する C=C と阻害しない C=C の二種類がある事を明らかにした。

Table 4-3-2. Model Reaction of **17** or dibromothiophene and **18** in the presence of additives.<sup>a</sup>

entry	substrate	additives	monosubstituted : disubstituted	
			product	product
1	<b>17</b>	-	0 : 100 <sup>b</sup>	
2	<b>17</b>	styrene	60 : 40 <sup>b</sup>	
3	2,5-dibromothiophene	styrene	8 : 92 <sup>c</sup>	
4	<b>17</b>	stilbene	41 : 59 <sup>b</sup>	
5	<b>17</b>	<b>36</b>	0 : 100 <sup>b</sup>	

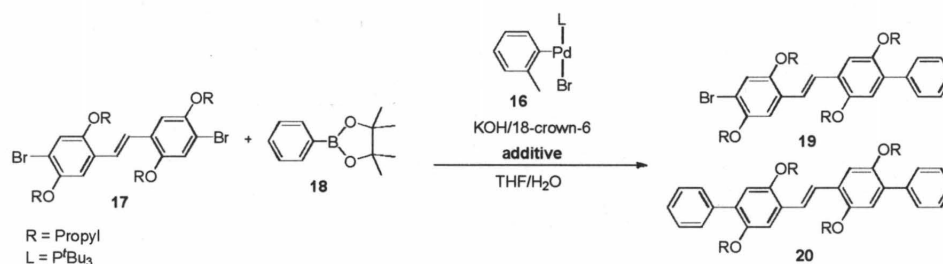
<sup>a</sup>Model reaction of **17** or 2,5-dibromothiophene and **18** was carried out in the presence of KOH (4.5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of **16** in THF ([**17** or 2,5-dibromothiophene]<sub>0</sub> = 0.025 M) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) at r.t. for 2 h.

<sup>b</sup>Determined by <sup>1</sup>H NMR spectra.

<sup>c</sup>Determined by GC.

#### 第四節 触媒の分子内および分子間移動における添加剤の効果

前節の結果から、スチルベン の  $C=C$  が  $PdP^tBu_3$  の分子間移動を引き起こすが、アルコキシ側鎖を有するスチルベン誘導体は分子間移動を引き起こさない事が明らかになった。本節では Chart 4-4-1 に示したように、芳香環上の置換基が異なる種々のスチルベンを **17** と **18** とのモデル反応の添加剤として用い、どのようなスチルベン誘導体の  $C=C$  が  $PdP^tBu_3$  の分子間移動を引き起こすのかを調査した (Scheme 4-4-1)。



Scheme 4-4-1

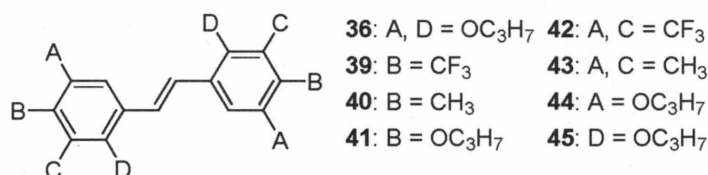


Chart 4-4-1

本節で用いたスチルベン誘導体はすべて対応するベンズアルデヒド誘導体の McMurry カップリング反応によって合成した。

##### 4-4-1 添加剤の電子的効果

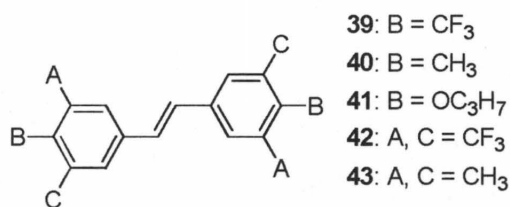
まずスチルベン の  $C=C$  に対して  $p$  位に  $CF_3$ 、 $CH_3$ 、 $OC_3H_7$  が置換したスチルベン誘導体 **39**、**40**、**41** を添加してモデル反応を行い、 $PdP^tBu_3$  の分子間移動と  $C=C$  の電子密度の関係を調べた (Table 4-4-1, Entry 1-4)。

その結果、どの添加剤を用いても一置換体 **19** が生成したことから、添加したスチルベンが  $PdP^tBu_3$  の分子間移動を引き起こした事は明らかである。しかしながら、**19** と **20** の生成比は添加スチルベンの置換基によって異なった。置換基が電子吸引基である  $CF_3$  基の場合は **19** が多く生成し (Table 4-4-1, Entry 1)、置換基の電子供与性が高くなる程二置換体 **20** の選択制が向上した (Entry 2-4)。この結果から添加したスチルベンの  $C=C$  の電子密度が低い程  $PdP^tBu_3$  の分子間移動を促進する事が明らかになった。この理由は、電子不足な  $C=C$  が  $PdP^tBu_3$  の  $d$  電子逆供与を強く受けるためと考えた。この結果に関連して中村らはアレ

ー-Ni または Pd の  $\pi$  錯体は、金属中心の  $d$  電子逆供与が強い Ni の方が解離しにくい事を報告している<sup>14)</sup>。すなわち、触媒の分子内移動には触媒から  $\pi$  平面への逆供与が非常に重要な役割を担っている。今回のモデル反応では Scheme 4-3-13 に示した触媒の分子間移動の遷移状態において、添加剤の C=C の電子密度が低いほど  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  と添加剤の C=C との配位結合が強くなるため 19 から  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  を引き剥がす力が強くなったと考えられる。

次に C=C の  $m$  位に  $\text{CF}_3$  および  $\text{CH}_3$  を導入したスチルベンを添加して比較した。その結果、置換基が異なるにもかかわらず 19 と 20 の生成比に変化はなかった (Table 4-4-1, Entry 5 and 6)。しかしながら、20 の生成比は  $p$  位に置換基を導入したスチルベンを添加したの場合よりも高い。すなわち、 $m$  位の置換基において電子的効果よりも立体的効果が大きく影響していると考えた。これは、スチルベン上に 4 つの置換基を導入し、かつ  $m$  位の置換基は  $p$  位の置換基よりも C=C により近いため、立体的効果によって分子間移動を引き起こしにくかったと考察した。

TABLE 4-4-1. Model Reaction of 17 and 18 with 5 mol% of 16 in the presence of additive 39-42.<sup>a</sup>



Entry	additives	19 : 20 <sup>b</sup>
1	39 (B = $\text{CF}_3$ )	55 : 45
2	stilbene (B = H)	41 : 59
3	40 (B = $\text{CH}_3$ )	31 : 69
4	41 (B = $\text{OC}_3\text{H}_7$ )	25 : 75
5	42 (A, C = $\text{CF}_3$ )	22 : 78
6	43 (A, C = $\text{CH}_3$ )	22 : 78

<sup>a</sup>Model reaction of 17 and 18 was carried out in the presence of KOH (4.5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv), 5.0 mol% of 16 and 1 equiv of additives in THF ( $[\text{17}]_0 = 0.025 \text{ M}$ ) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) at r.t. for 2 h.

<sup>b</sup>Determined by  $^1\text{H}$  NMR spectra.

#### 4-4-2 添加剤の立体的効果

電子的効果よりも立体的効果の方が重要であることが示唆されたことから、C=C の  $o$ ,  $m$ ,  $p$  位にそれぞれアルコキシ基を導入したスチルベン 45、44、41 を添加剤として用いてモデル反応を行い、19 と 20 の生成比から添加剤の立体効果を調べた。その結果、 $o$  位にアルコキシを有するスチルベンを添加した場合は 20 のみが生成した。(Table 4-4-2, Entry 1 and 2)。一方、アルコキシ基が  $m$  位の 44 または  $p$  位の 41 を添加した場合は 19 も生成

した (Entry 3 and 4)。

従って、触媒の分子間移動を抑制するには C=C に対して *o* 位 のアルコキシ基が必要である事が明らかになった。この理由を考察すると、**19** と添加剤のどちらの C=C の *o* 位にもアルコキシ基があるため、立体的な要因によって 2 分子が近づき、Scheme 4-3-13 で示した触媒が分子間に移動するような中間体が生成しないためと考えられる (Figure 4-4-1)。

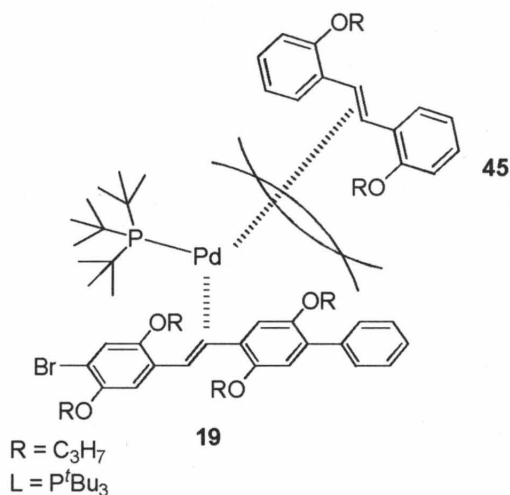
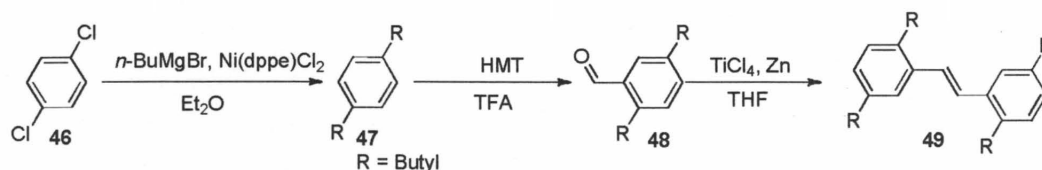


Figure 4-4-1

また、この結果から、添加剤を用いないモデル反応で二置換体 **20** のみが生成した理由もアルコキシ基間の立体反発によって PdP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> の分子間移動が抑制されたためであることが明らかになった。

この 2 分子間の反発は単なる側鎖間の立体障害か、またはアルコキシ基の酸素の電子対間の電子的反発のどちらかであると予想した。そこで次に添加剤の側鎖をアルコキシ基からアルキル基へと変更した **49** を添加してモデル反応を行った。

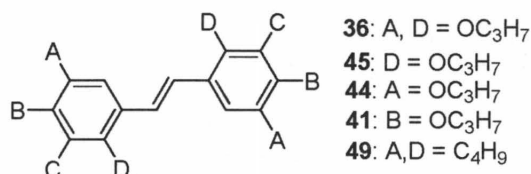
まず、Scheme 4-4-2 に従って **49** を合成した。文献<sup>15)</sup>を参考に **46** とブチルマグネシウムプロマイドとの熊田-玉尾反応によってブチル基を 2 つ有する **47** を合成した (収率 74%)。その後、酸性条件下で **47** とヘキサメチレンテトラミンとを反応させ、ベンズアルデヒド誘導体 **48** を合成し (収率 28%)、最後に **48** の McMurry カップリング反応によって **49** を得た (収率 32%)。



Scheme 4-4-2

次に **49** を添加して **17** のモデル反応を行った結果 **20** のみが生成し、**49** は  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  の分子間移動を引き起こさなかった (Table 4-4-2, Entry 5)。よって、分子間移動は単なる側鎖間の立体反発によって抑制できる事が明らかになった。

**Table 4-4-2.** Model Reaction of **17** and **18** with 5 mol% of **16** in the presence of additive **36**, **41**, **44**, **45**, and **49**.<sup>a</sup>

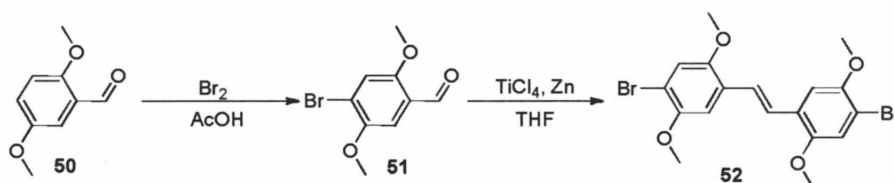


entry	additives	<b>19</b> : <b>20</b> <sup>b</sup>
1	<b>36</b> (A, D = $\text{OC}_3\text{H}_7$ )	0 : 100
2	<b>45</b> (D = $\text{OC}_3\text{H}_7$ )	0 : 100
3	<b>44</b> (A = $\text{OC}_3\text{H}_7$ )	32 : 67
4	<b>41</b> (B = $\text{OC}_3\text{H}_7$ )	25 : 75
5	<b>49</b> (A, D = $\text{C}_4\text{H}_9$ )	0 : 100

<sup>a</sup>Model reaction of **17** and **18** was carried out in the presence of KOH (4.5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv), 5.0 mol% of **16** and 1 equiv of additives in THF ( $[\text{17}]_0 = 0.025 \text{ M}$ ) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) at r.t. for 2 h.

<sup>b</sup>Determined by  $^1\text{H}$  NMR spectra.

次により小さい側鎖でも立体障害として働き、分子間移動を抑制するかを調べた。まず Scheme 4-4-3 に従い、**50** の臭素化 (収率 18%)、McMurry カップリング反応によってメトキシ側鎖を 4 つ有するジプロモスチルベン誘導体 **52** を得た (収率 52%)。



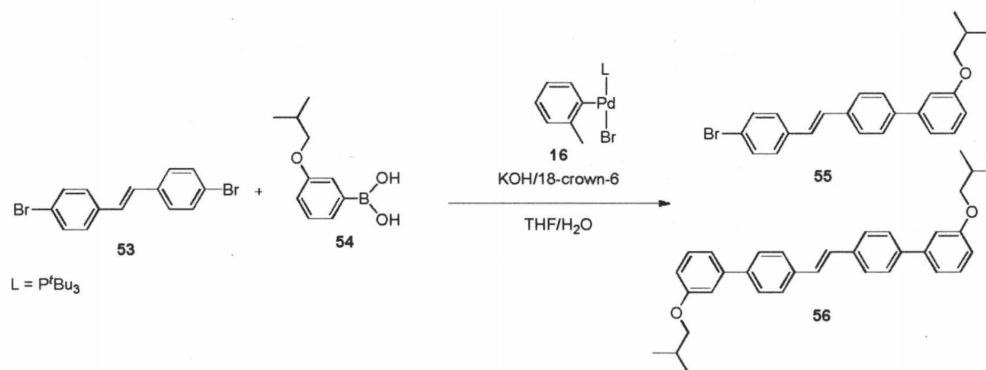
**Scheme 4-4-3**

この **52** を用いて **17** と同条件でモデル反応を行い、生成物を **19** と **20** のケミカルシフトを参考に帰属した結果、二置換体のみが生成した事が明らかになった。すなわち、メトキシ基でも分子間移動を抑制する立体障害として働く事が明らかになった。

#### 4-4-3 無置換ジプロモスチルベンを用いたモデル反応

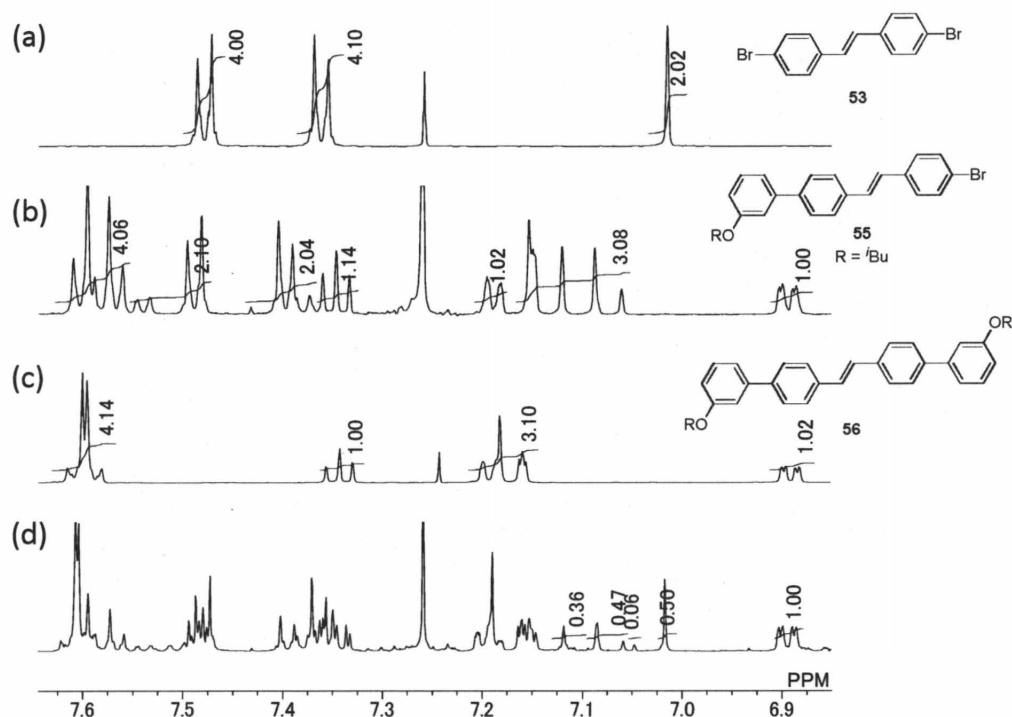
側鎖による分子間移動の抑制の考察を裏付けるために、 $\text{C}=\text{C}$  のオルト位に置換基がない

ジブロモスチルベン **53** を用いたモデル反応を検討した。**53** を用いた場合、**53** および反応の結果生成する一置換体と二置換体の C=C のオルト位に置換基がないため、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  の分子間移動によって一置換体が主生成物になることが予想される。このモデル反応ではスチルベン部位に側鎖がないため生成物の溶解性に問題があった。そこでアリールボロン酸に 3-イソブトキシフェニルボロン酸 **54** を用い、生成物の溶解性の向上を図った (Scheme 4-4-4)。



Scheme 4-4-4

**17** と同条件で **53** のモデル反応を行い、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルから反応の進行を確認した (Figure 4-4-2d)。**53** と生成した **55**、**56** はアルコキシ側鎖の数に由来してそれぞれ極性が十分に異なったため、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる単離が可能であり、それぞれの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを得る事ができた (Figure 4-4-2b and c)。そのスペクトルに基づき、生成物中の **55** と **56** の生成比を求めた結果、64:36 の比率で予想通り **55** が主生成物であり、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  は分子間移動した。



**Figure 4-4-2.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) **53**, (b) **55**, (c) **56** and (d) products obtained by the model reaction of **53** with **54** in the presence of KOH (4.5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of **16** at room temperature in THF ( $[\text{53}]_0 = 0.025 \text{ M}$ ) and water (THF/water = 26.7/1 v/v,) for 2h ( $\text{CDCl}_3$  at  $25^\circ\text{C}$ ).

これらの結果に基づき 2 章におけるフェニレンビニレンモノマーの重合を考察すると、モノマーの  $\text{C}=\text{C}$  周りの嵩高さが不十分であり、ポリマー上の  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  がモノマーの  $\text{C}=\text{C}$  へと頻繁に分子間移動するため、CTCP が進行しなかったと考えられる。よって、フェニレンビニレン型モノマーの CTCP は困難であるが、スチルベン型モノマーにおいてはモノマーの  $\text{C}=\text{C}$  の *o* 位に置換基を導入すれば CTCP が進行するはずである。

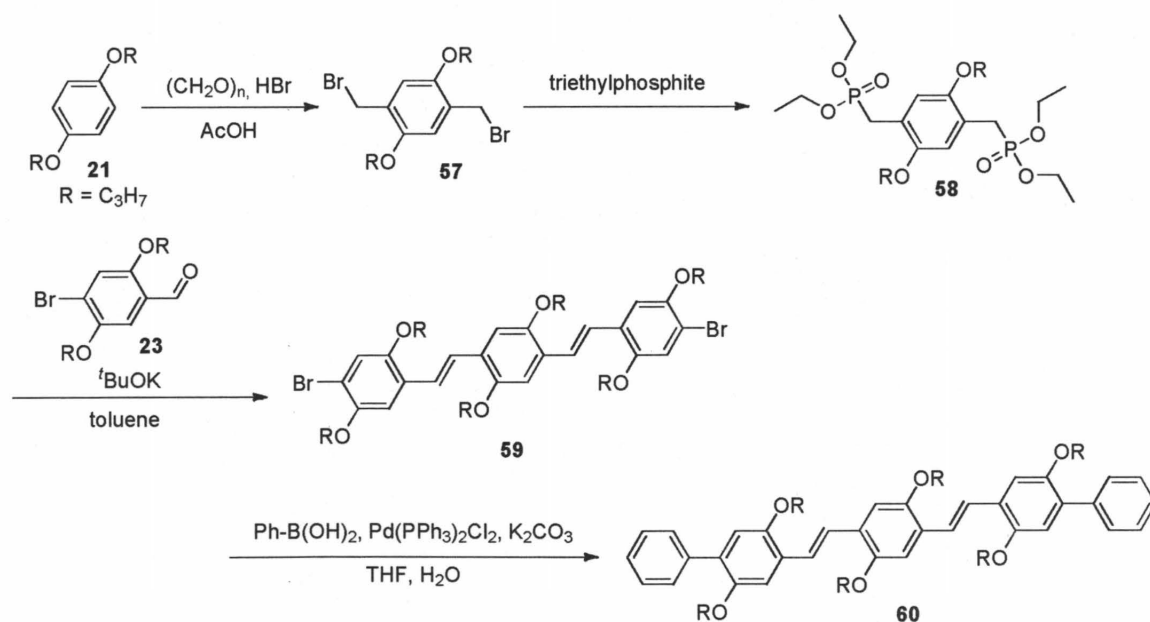
## 第五節 より長い共役長における触媒の分子内移動

前節において  $C=C$  の  $o$  位の側鎖によって  $PdP^tBu_3$  の分子間移動が抑制できる事が明らかになった。しかしながら、2 節で重合検討を行ったスチルベンモノマー **9** は  $C=C$  の  $o$  位にオクチルオキシ側鎖があるにもかかわらず  $PdP^tBu_3$  の分子間移動が示唆された。そこで、モデル化合物 **17** のような  $C=C$  を含む短い共役平面においては  $PdP^tBu_3$  は分子内移動可能だが、ポリスチルベンのように  $C=C$  を数多く含む長い共役平面においては  $PdP^tBu_3$  が分子内移動できないのではないかと考えた。そこで、本節ではスチルベン単位よりも長い共役平面における  $PdP^tBu_3$  の分子内移動を検討した。

### 4-5-1 オリゴフェニレンビニレンの合成

まず、ジプロモスチルベンからフェニレンビニレンユニットが 1 つ増えたジプロモオリゴフェニレンビニレン **59** を用いたモデル反応を検討することにした。

まず論文<sup>16)</sup>を参考に Scheme 4-5-1 に従って **59** と対応する二置換体 **60** を合成した。**21** を酸性条件下でパラホルムアルデヒドと臭化ナトリウムを用いてジプロモメチル化し、**57** を得た (収率 16%)。続いて **57** を大過剰の亜リン酸トリエチル存在下で加熱し、リン酸ジエステル体 **58** を得た (粗収率 101%)。その後 **58** と **58** に対して 2 当量のプロモベンズアルデヒド誘導体 **23** の WHE オレフィン化反応を行い、ジプロモオリゴフェニレンビニレン **59** を得た (収率 46%)。最後に **59** とフェニルボロン酸の鈴木-宮浦カップリング反応によって二置換体 **60** を得た (収率 91%)。

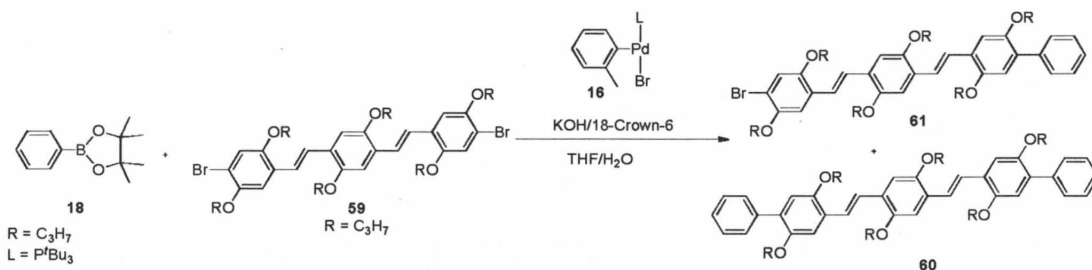


Scheme 4-5-1

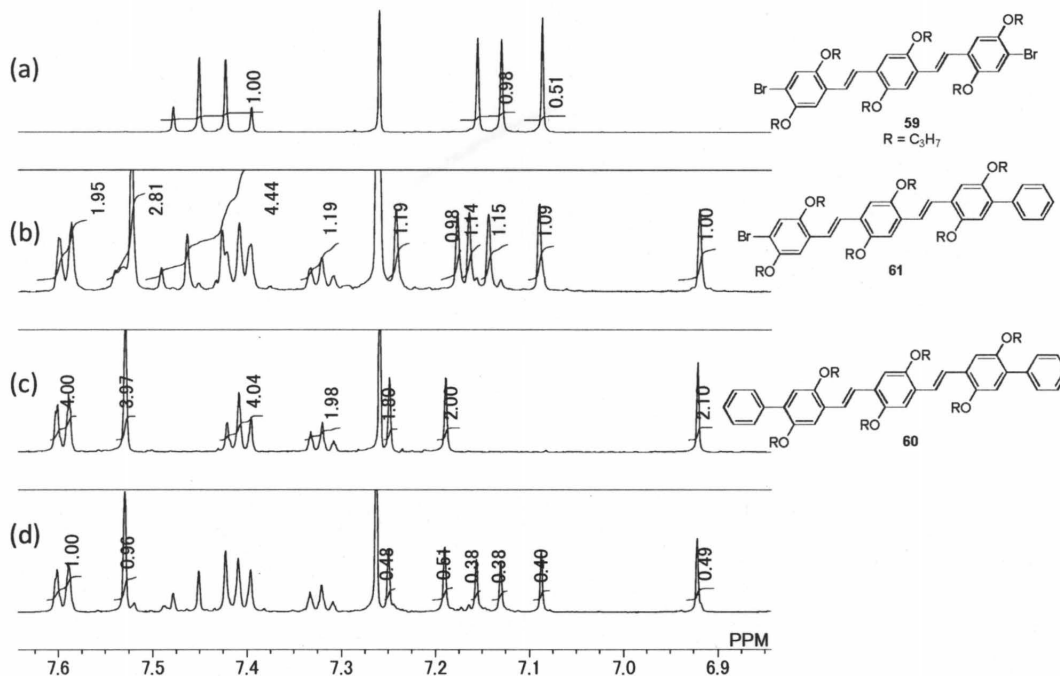


#### 4-5-2 オリゴフェニレンビニレンを用いたモデル反応

前節と同様に、**59** に対して 1.05 当量の **18** と 0.05 当量の **16** 存在下、塩基に KOH/18-crown-6 を用いてモデル反応を行い (Scheme 4-5-2)、生成物中の一置換体 **61** と二置換体 **60** の比を  $^1\text{H}$  NMR スペクトルから算出した (Figure 4-5-1)。**59** の 2 つの C=C のどちらにも *o* 位にアルコキシ基があることから、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が 2 つの C=C 上をも分子内移動可能ならば二置換体 **60** が主生成物になるはずである。



Scheme 4-5-2



**Figure 4-5-1.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) **59**, (b) **61**, (c) **60** and (d) products obtained by the model reaction of **59** with **18** in the presence of KOH (4.5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of **16** at room temperature in THF ( $[\text{59}]_0 = 0.025 \text{ M}$ ) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) for 2 h ( $\text{CDCl}_3$  at 25 °C).

モデル反応の結果得たサンプルの  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (Figure4-5-1d) には原料 **59**

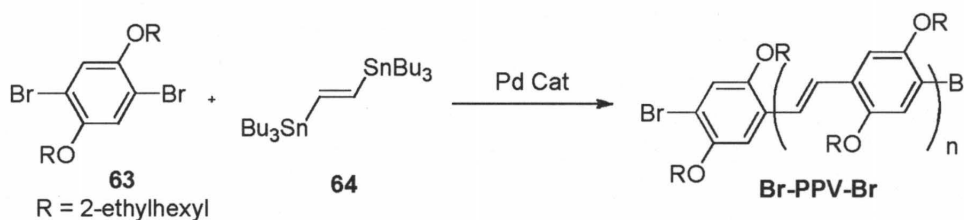
(Figure 4-5-1a) および二置換体 **60** (Figure 4-5-1c) と一致するシグナルが観測された。

次に一置換体 **61** が含まれていない事を明らかにするため、同条件で  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  を分子間移動させるためスチルベンを添加してモデル反応を行い、得られた粗生成物から **61** を単離した (Figure 4-5-1b)。

先ほどのモデル反応の生成物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルと比較した結果、**61** に由来する 7.13 ppm 付近のシグナルが観測されなかつたことから、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  は 2 つの  $\text{C}=\text{C}$  上を分子内移動している事がわかった。

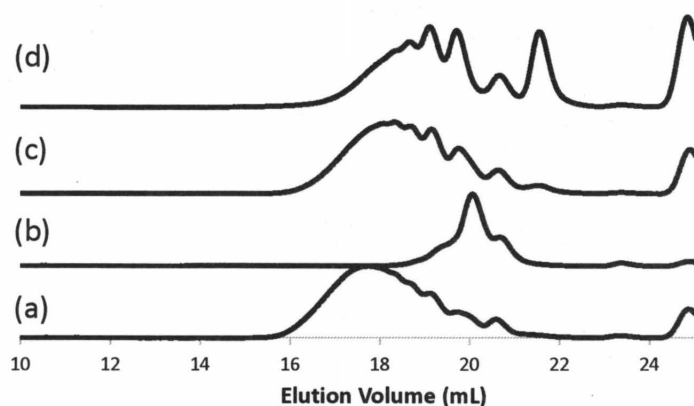
#### 4-5-3 Stille カップリング重合による $\alpha,\omega$ -ジブロモ PPV の合成検討

さらに長い  $\text{C}=\text{C}$  を含む  $\pi$  共役平面においても  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が分子内移動するかどうかを明らかにするため、主鎖に  $\text{C}=\text{C}$  を有し、両末端が臭素の共役ポリマーを合成し、モデル反応を行う事にした。そこで Stille カップリング重合に注目した。Stille カップリング重合は PPV の合成に用いられており<sup>17)</sup>、2 章で合成したジブロモベンゼン誘導体 **63** と市販のジスタニルエテン **64** との共重合において、**63** を過剰量用いれば両末端が **63** に由来する臭素を有する  $\alpha,\omega$ -ジブロモ PPV (**Br-PPV-Br**) が得られると考えた (Scheme 4-5-2)。この **Br-PPV-Br** はすべての  $\text{C}=\text{C}$  に連結した芳香環の *o* 位に側鎖を有するため、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が分子内移動する条件を満たす。



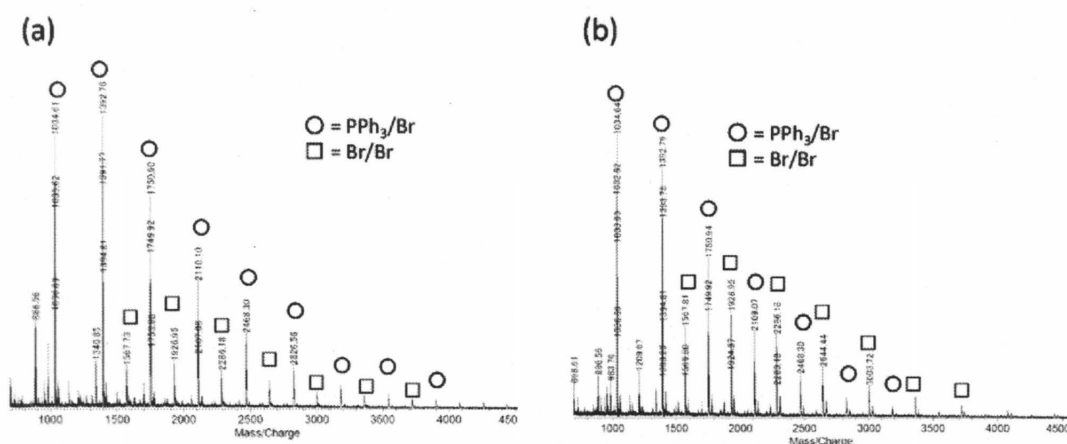
Scheme 4-5-2

一般に Stille カップリング重合による PPV の合成ではトルエン溶媒中、触媒にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ) を用いて加熱還流条件下で行われている<sup>17)</sup>。この条件に基づき、**64** 0.1 mmol と **64** に対して **63** を 1.1 当量、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  を 0.05 当量を用いてトルエン 1.0 mL 中、110 °C または 80 °C で重合を行い、反応の進行を GPC で確認した (Figure 4-5-2a and b)。さらに触媒をビストリフェニルホスフィンパラジウムジクロライド ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ) に変更して同様に重合を行った (Figure 4-5-2c and d)。



**Figure 4-5-2.** GPC profile of products obtained by the polymerization of **63** and **64** ( $63/64 = 1.1$ ) in toluene ( $[63]_0 = 0.1$  M) for 12.5 h in the presence of 5.0 mol% of (a)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  at  $110^\circ\text{C}$  ( $M_n = 3040$ ,  $M_w/M_n = 1.70$ ), (b)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  at  $80^\circ\text{C}$  ( $M_n = 800$ ,  $M_w/M_n = 1.20$ ), (c)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  at  $110^\circ\text{C}$  ( $M_n = 2420$ ,  $M_w/M_n = 1.64$ ) and (d)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  at  $80^\circ\text{C}$  ( $M_n = 1990$ ,  $M_w/M_n = 1.52$ ).

その結果、どちらの触媒を用いても温度が高い程高分子量体が得られた。そこで重合温度  $110^\circ\text{C}$  における PPV をメタノール中に沈殿した後、MALDI-TOF mass によって末端構造を確認した (Figure 4-5-3)。

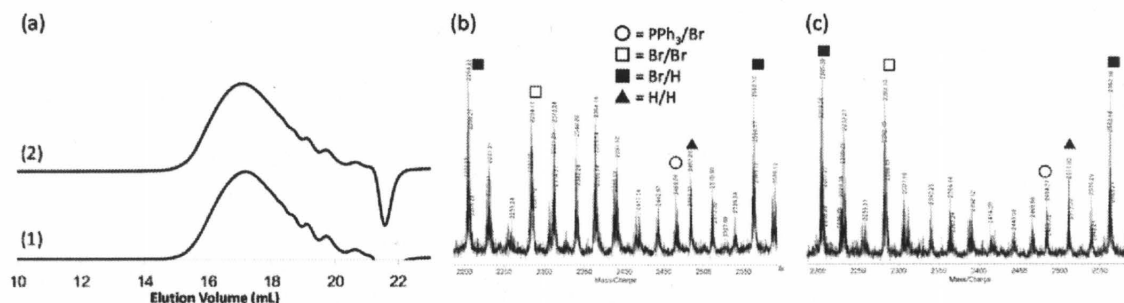


**Figure 4-5-3.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **63** and **64** ( $63/64 = 1.1$ ) in toluene ( $[63]_0 = 0.1$  M) at  $110^\circ\text{C}$  for 12.5 h in the presence of 5.0 mol% of (a)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  ( $M_n = 3040$ ,  $M_w/M_n = 1.70$ ) and (b)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  ( $M_n = 2420$ ,  $M_w/M_n = 1.64$ ).

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  を用いた重合では、片末端が配位子のトリフェニルホスフィン、もう片末端が Br の分子量に一致するピーク ( $\text{PPh}_3/\text{Br}$ ) がメインピークとして観測され、両末端が臭素のピーク ( $\text{Br}/\text{Br}$ ) がサブピークであった (Figure 4-5-3a)。これは過剰に含まれる  $\text{PPh}_3$  配位子が PPV 末端に反応したためと考えた。しかし、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  よりも Pd に対する  $\text{PPh}_3$  の量

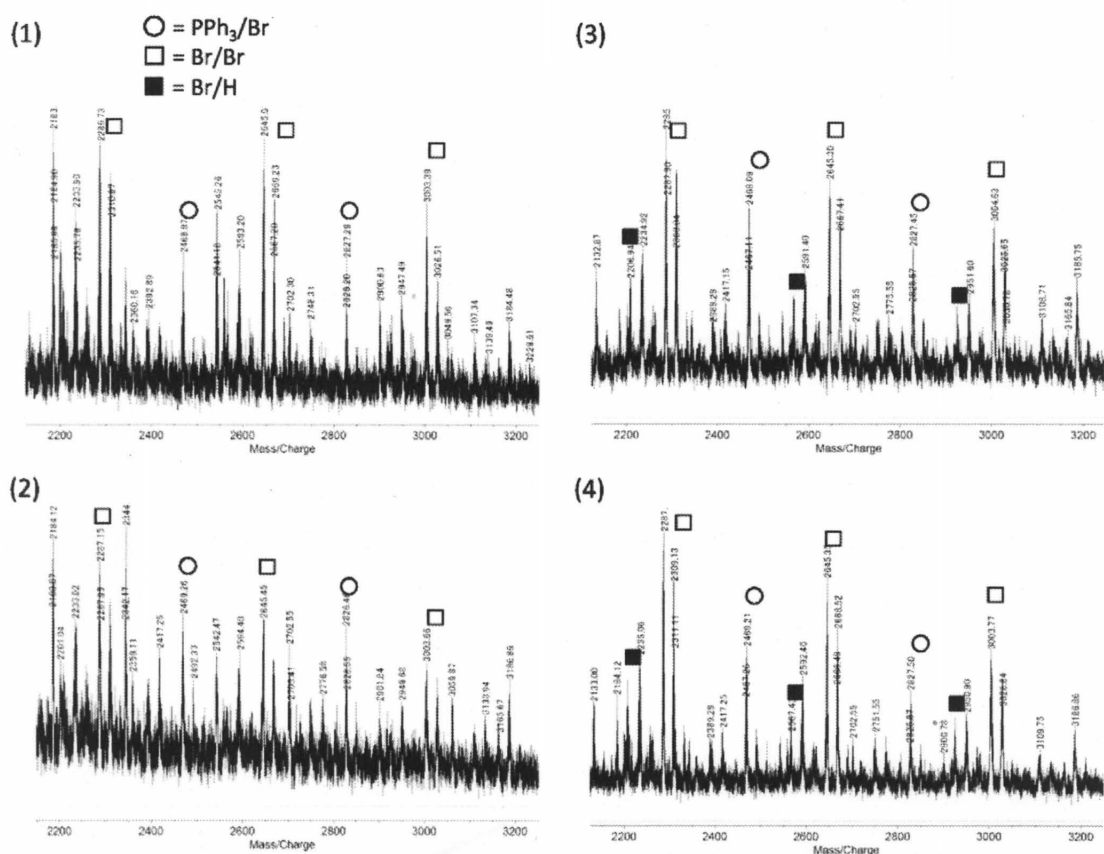
が少ない  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  を用いても場合も同様の末端構造が観測された (Figure 4-5-3b)。

Br/Br 末端の PPV も観測されていることから、触媒量を減らせば  $\text{PPh}_3$  末端が減少すると期待し、次に  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  の量を **63** に対して 0.025 または 0.01 当量まで減らして重合を行った。その結果、先ほどの条件と同程度の分子量の PPV が得られた (Figure 4-5-4a)。



**Figure 4-5-4.** (a) GPC profile of products obtained by the polymerization of **63** and **64** (**63/64** = 1.1) in toluene ( $[\text{63}]_0 = 0.1$  M) at  $110^\circ\text{C}$  for 12 h in the presence of (1) 2.5 mol% of  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  ( $M_n = 3460$ ,  $M_w/M_n = 1.98$ ) and (2) 1.0 mol% of  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  ( $M_n = 3630$ ,  $M_w/M_n = 2.01$ ). (b, c) MALDI-TOF mass spectra of products obtained under (b) conditions (1) and (c) conditions (2).

次に得られたサンプルを後処理を行わずに MALDI-TOF mass スペクトルを測定した結果、 $\text{PPh}_3/\text{Br}$ 、Br/Br、Br/H、H/H の他に、末端構造が不明の数多くのピークが確認された (Figure 4-5-4b and c)。触媒量を減らす事によって末端構造が複雑になるのは考えにくく、今回のサンプルはメタノール中への沈殿操作を行っていないためと考えた。よって、重合の後処理法によって MALDI-TOF mass によって観測されるピークが変化すると考え、再び 1 mol % の  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  を用いて重合を行い、後処理法を (1) 反応液をメタノール中に沈殿、(2) 反応液を水でクエンチ後、同様に沈殿、(3) 反応液を過酸化水素水でクエンチ後、同様に沈殿、(4) 1 M 塩酸でクエンチ後、同様に沈殿の 4 通り行い、それぞれのサンプルの MALDI-TOF mass スペクトルを比較した (Figure 4-5-5)。



**Figure 4-5-5.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **63** and **64** (**63/64** = 1.1) in toluene ( $[\mathbf{63}]_0 = 0.1$  M) for 12 h at 110 °C in the presence of 5.0 mol% of  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  ( $M_n = 8270$ ,  $M_w/M_n = 2.22$ ) followed by (a) precipitation to MeOH, (b) precipitation to MeOH after quenching with  $\text{H}_2\text{O}$ , (c) precipitation to MeOH after quenching with  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and (d) precipitation to MeOH after quenching with 1 M HCl.

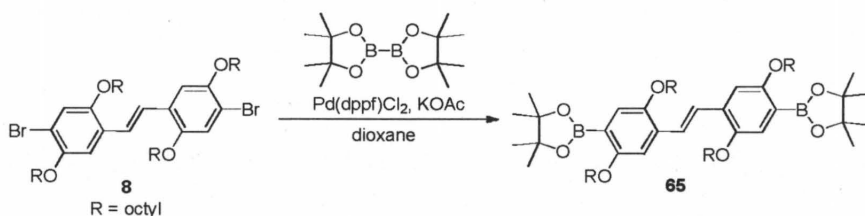
その結果、どのサンプルも目的の Br/Br 末端の分子量と一致するピークが最も強い強度で観測されたが、Br/ $\text{PPh}_3$  に由来するピークも二番目の強度で観測された。(3) と (4) のサンプルにおいてはさらにBr/H も観測された。また、どのサンプルも強度は小さいものの、末端構造が帰属できないピークが複数観測された。以上の結果から、Stille カップリング重合による  $\alpha,\omega$ -ジブロモ PPV の合成を諦めた。

#### 4-5-4 $\alpha,\omega$ -ジブロモポリスチルベン合成

前項の結果から、反応がより温和な鈴木-宮浦カップリング重合なら目的の両末端が臭素のポリマーが得られると考えた。しかし 2 章の結果から、 $\text{C}=\text{C}$  上のホウ素は強い塩基存在下でないとボレート化されず、さらに強い塩基によって脱ハロゲン化が起きる事を明らかにしている。そのため鈴木-宮浦カップリング重合による  $\alpha,\omega$ -ジブロモ PPV の合成は困難であると考えた。一方 2 節における AB 型スチルベンモノマーの重合では CsF/18-crown-6

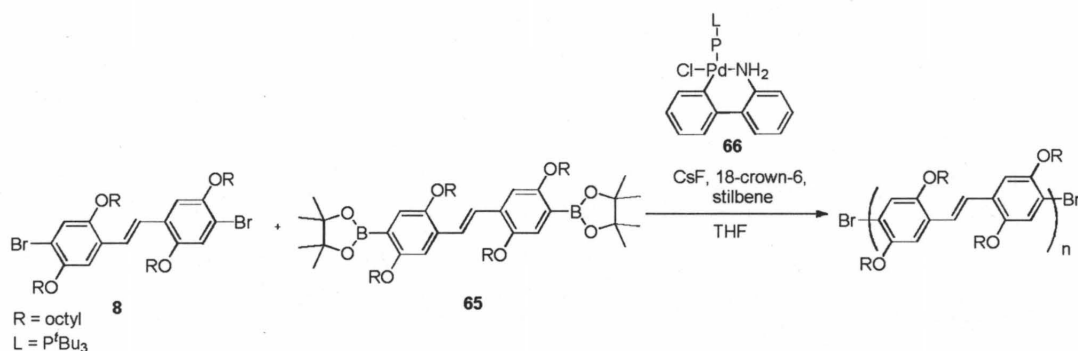
の温和な条件で反応が進行し、成長末端側が Br のポリマーを得ている。そこで、同条件で  $A_2B_2$  型重縮合による  $\alpha,\omega$ -ジブロモポリスチルベン合成を試みた。

まずジブロスチルベンモノマー **8** から宮浦ホウ素化反応によるジボロン酸エステル型スチルベンモノマー **65** の合成を行った。論文<sup>18)</sup>を参考にジブロモスチルベン誘導体とピナコールジボランとの宮浦ホウ素化反応を触媒に  $Pd(dppf)Cl_2$ 、塩基に酢酸カリウムを用いて検討した (Scheme 4-5-3)。反応溶媒を種々検討した結果、1,4-ジオキサンを用いる反応が進行した。再結晶によって精製を行い、**65** を得た (収率 15%)。



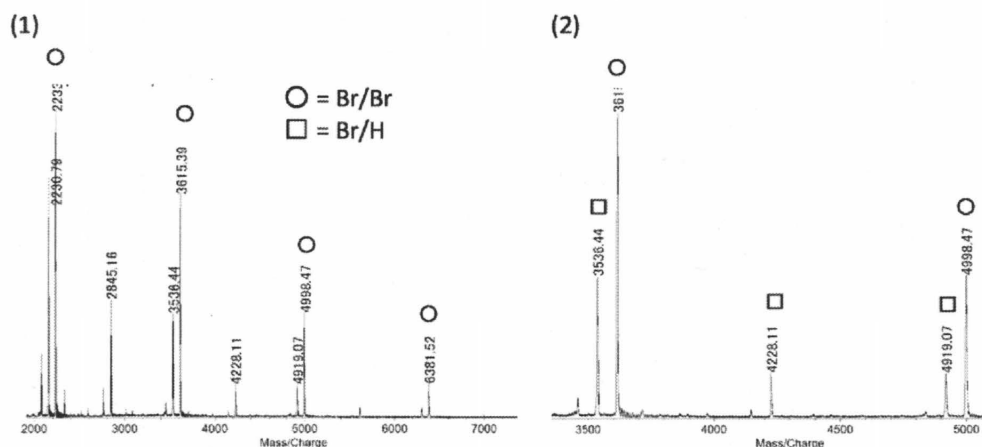
Scheme 4-5-3

次に  $\alpha,\omega$ -ジブロモポリスチルベンの合成条件を検討した。種々反応条件を検討した結果、**65** と **65** に対して 1.7 当量の **8** と、触媒に Pd プレ触媒 **66**、塩基にフッ化セシウム/18-crown-6、添加剤に 5 当量のスチルベンを用いる条件が最適である事を見出した (Scheme 4-5-4)。この重合の詳細とスチルベンを添加した理由については 6 章で詳しく述べる。重合後の粗生成物をメタノール中に沈殿し、 $M_n = 4010$ ,  $M_w/M_n = 1.66$  のポリスチルベンを得た。



Scheme 4-5-4

得られたポリスチルベンの末端構造を MALDI-TOF MS によって解析した結果、メインピークは両末端が臭素 (Br/Br)、マイナーピークが片末端が臭素、もう片末端が水素の Br/H であった (Figure 4-5-6)。

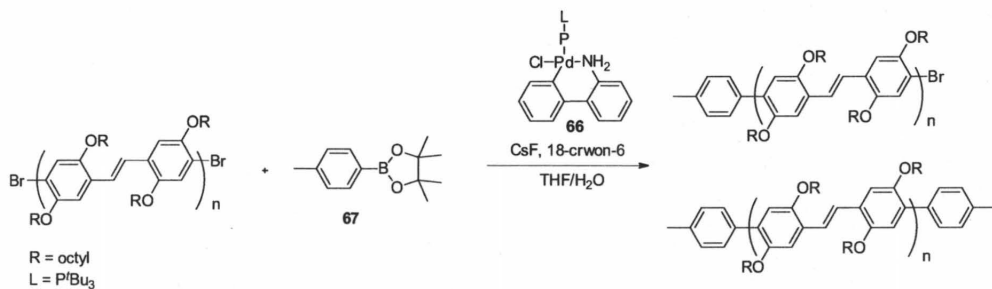


**Figure 4-5-6.** MALDI-TOF mass spectra of  $\alpha,\omega$ -dibromo polystyrene obtained by the polymerization of **8** and **65** (**8/65** = 1.7) in the presence of CsF (4.7 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of **66** at room temperature in THF ( $[8]_0 = 2.4 \times 10^{-2}$  M) and water (THF/water = 17.5/1, v/v) for 3 h ( $M_n = 4010$ ,  $M_w/M_n = 1.66$ ); (1) whole spectrum, (2) enlargement of the spectrum between  $m/z = 3500$ -5000.

#### 4-5-5 $\alpha,\omega$ -ジブロモポリスチレンを用いたモデル反応

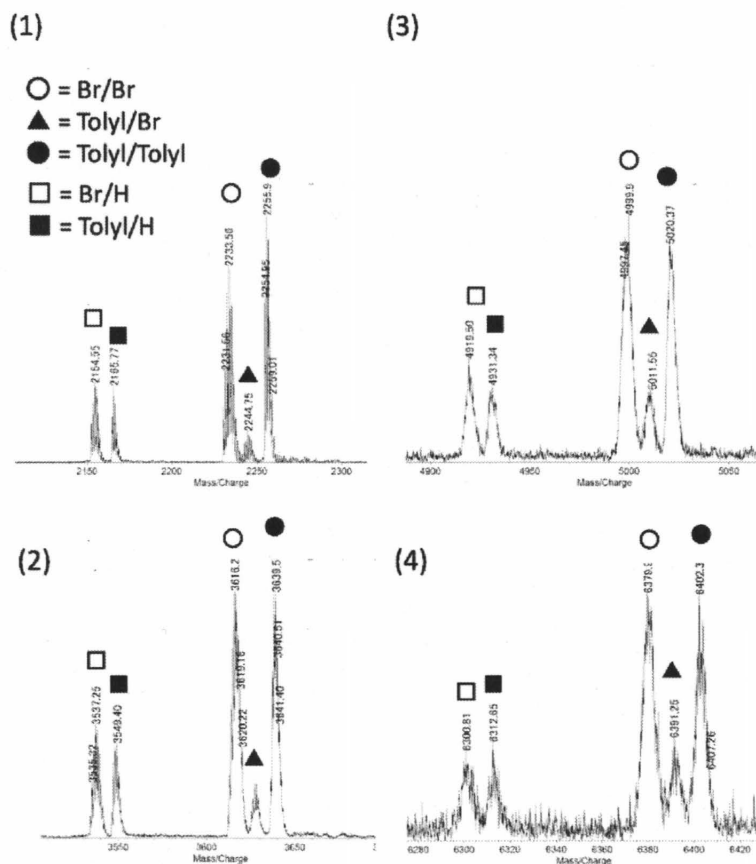
ポリマー末端における反応をこれまでのように  $^1\text{H}$  NMR スペクトルから判断するのは困難であるので、本モデル反応は MALDI-TOF MS を用いた末端構造の解析によって一置換体または二置換体のどちらが生成したのかを判断した。Ph 基と臭素の分子量の差は 1.88 と近いので、MALDI-TOF MS によってどちらの構造かを判断するのは困難であるので、今回のモデル反応にはトリルボロン酸ピナコールエステル **67** を用いた。すなわち、Br/Br 末端のポリスチレンに対して Pd が分子内移動して両末端が反応したならば Toly/Toly 末端のポリスチレンが、分子間移動したならば Toly/Br 末端のポリスチレンが主に生成する。Pd 触媒に **16** を用いるとポリマーの Pd-Br 末端との不均化反応によって **16** 由来の tolyl 基が導入される可能性があるため、Pd プレ触媒として 3 章で用いた **66** を用いた。

モデル反応はポリスチレンの分子量を GPC から求めた数平均分子量 4010 と仮定し、ポリスチレンに対して等量の **67** と 10 mol% の **66** 存在下、塩基として CsF/18-crown-6、溶媒に THF と水の混合溶液中、室温で行った (Scheme 4-5-4)。



Scheme 4-5-5

GC から **67** の転化率 (Conv.) を追跡した結果、反応開始 1 時間で Conv. = 83%、7.5 時間後には Conv. = 99% に達した。次に反応 1 時間のサンプルのポリマー末端構造を MALDI-TOF MS から解析した (Figure 4-5-7)。(1)、(2)、(3)、(4) にそれぞれ 3、5、7、9 量体のポリスチルベンの拡大図を示す。



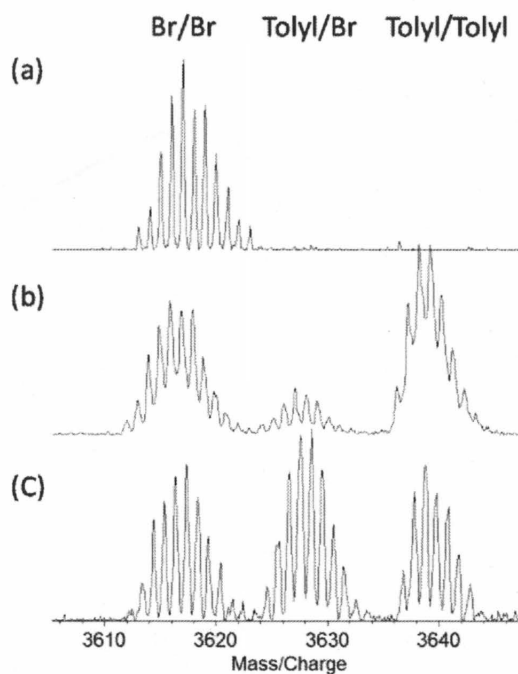
**Figure 4-5-7.** Enlarged MALDI-TOF mass spectra of products ( $M_n = 4290$ ,  $M_w/M_n = 1.65$ ) obtained by reaction of  $\alpha,\omega$ -dibromo polystilbene ( $M_n = 4010$ ,  $M_w/M_n = 1.66$ ) with equimolar **67** in the presence of CsF (4.7 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 10 mol% of **66** in THF/H<sub>2</sub>O (17.5/1, v/v) at room temperature for 1 h ( $M_n = 4290$ ,  $M_w/M_n = 1.65$ ): (1) 3 mer, (2) 5 mer, (3) 7 mer, and (4) 9



mer.

その結果、メインピークに Br/Br と Toly/Toly 末端が観測され、Br/Toly 末端は観測されたものの、ピークの強度は Toly/Toly と比較して十分に小さかった。よって PdP'Bu<sub>3</sub> が非常に長い  $\pi$  共役平面 (Figure 4-5-7d の場合は 18 個のベンゼン環と 9 個の C=C) においても優先的に分子内移動して反応が進行する事が明らかになった。しかしポリマーの分子量が高い程、すなわち共役長が長いほど Toly/Br の強度が少し増加していたことから、一定の割合で PdP'Bu<sub>3</sub> の分子間移動も起きている事も明らかになった。

次に同条件において、ポリスチルベンと等量 (ポリマー中の C=C に対しては過少量) のスチルベンを添加して再びモデル反応を行った。その結果、スチルベンによって PdP'Bu<sub>3</sub> の分子間移動が促進され、Toly/Br 末端の強度が大きく増加した (Figure 4-5-8c)。この対比実験の結果から、Toly/Br 末端のピークが Toly/Toly 末端ピークに比べて特に感度が小さくて (b) の場合に小さく出ているわけではないことが明らかになり、ポリスチルベン上における PdP'Bu<sub>3</sub> の分子内移動が裏付けられた。

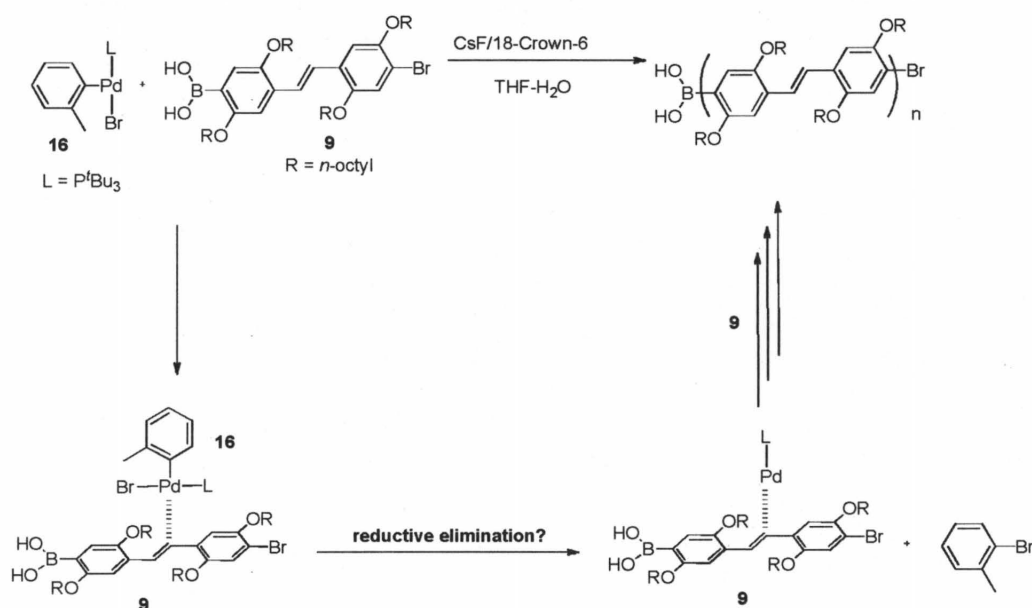


**Figure 4-5-8.** MALDI-TOF mass spectra of products of (a)  $\alpha,\omega$ -dibromo polystilbene ( $M_n = 4010$ ,  $M_w/M_n = 1.66$ ), (b) polystilbene ( $M_n = 4290$ ,  $M_w/M_n = 1.65$ ) obtained by reaction of  $\alpha,\omega$ -dibromo polystilbene with **67** in the presence of CsF/18-crown-6 and 10 mol% of **66** in THF/H<sub>2</sub>O at room temperature for 7.5 h, and (c) polystilbene ( $M_n = 6650$ ,  $M_w/M_n = 1.60$ ) obtained by reaction of  $\alpha,\omega$ -dibromo polystilbene with **67** under the same conditions of (b) in the presence of 1 equiv of stilbene.

## 第六節 重合開始剤の検討

前節までの結果から、C=C の *o* 位に側鎖が存在すればポリスチルベンのような非常に長い共役長においても  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が分子内移動する事が明らかになった。これらの結果は 2 節で検討した Pd 開始剤 **16** を用いたスチルベンモノマー **9** の重合が CTCP 様式で進行する事を支持しているのにもかかわらず、得られるポリマーの分子量分布は広がった。すなわち、重合結果とモデル反応の結果に矛盾がある。

そこでこの原因を以下のように考えた。重合系中において、モノマー **9** に開始剤 **16** を加えると開始反応よりも先に **16** の Pd 中心に対して **9** の C=C が配位することによって **16** の C-Br 結合が還元的脱離を起こし、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  と 2-ブロモトルエンが生成していると考えた (Scheme 4-6-1)。



Scheme 4-6-1

その結果、重合初期に **16** に由来する Toly 末端が導入されず、ポリマー両末端が常に反応性を有するため重合は CTCP 機構で進行したにもかかわらず分子量分布の広いポリマーが生成したと考えられる。

そこで、4 節の結果から、開始剤の Pd 周りの置換基を嵩高くすれば上記の副反応が抑えられ、開始剤からの CTCP が進行すると予想し、Chart 4-6-1 に示すスチルベン型開始剤 **68-Pd** を設計した。この開始剤は 4 つのプロポキシ基を有しており、**16** よりも **9** の C=C に近づきにくいと考えた。この開始剤を単離するのは困難である事が予想されるため、3 章で報告したヨウ素末端ポリフェニレンビニレンからの Pd マクロ開始剤の調製を参考に、Pd プレ触媒 **66** と **68** から系中で発生させることにした。また、ハロゲンに Pd の挿入反応を早くするためにヨウ素にした。

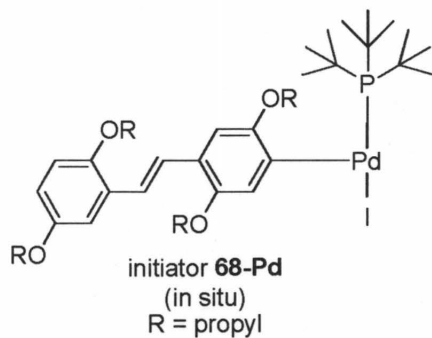
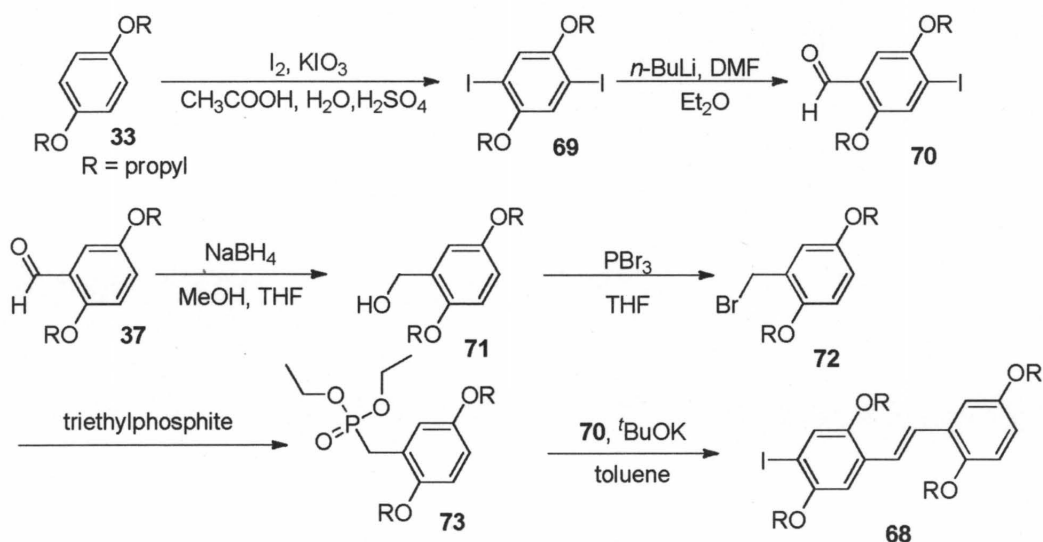


Chart 4-6-1

#### 4-6-1 アルコキシ基を有する開始剤前駆体の合成

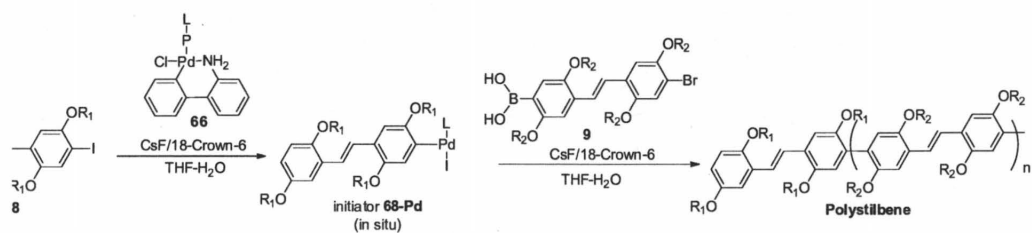
Scheme 4-6-2 に示したルートで **68** を合成した。まずプロポキシ基を 2 つ有する **33** をヨウ素と過ヨウ素酸カリウムを用いてジヨード化して **69** を得た (収率 54%)。続いて **69** の片方のヨウ素を *n*-BuLi と DMF を用いてホルミル化し **70** を合成した (収率 70%)。同時にベンズアルデヒド **37** を水素化ホウ素ナトリウムで還元し **71** を合成し (収率 98%)、ヒドロキシ基を三臭化リンで臭素化して **72** を得た (収率 85%)。続いて **72** を大過剰の亜リン酸トリエチルと反応させ、**73** を合成した (粗収率 103%)。最後に、**73** と先ほどの **70** との WHE オレフィン化反応を行い、精製操作後に *E* 体の **68** を得た (収率 35%)。



Scheme 4-6-2

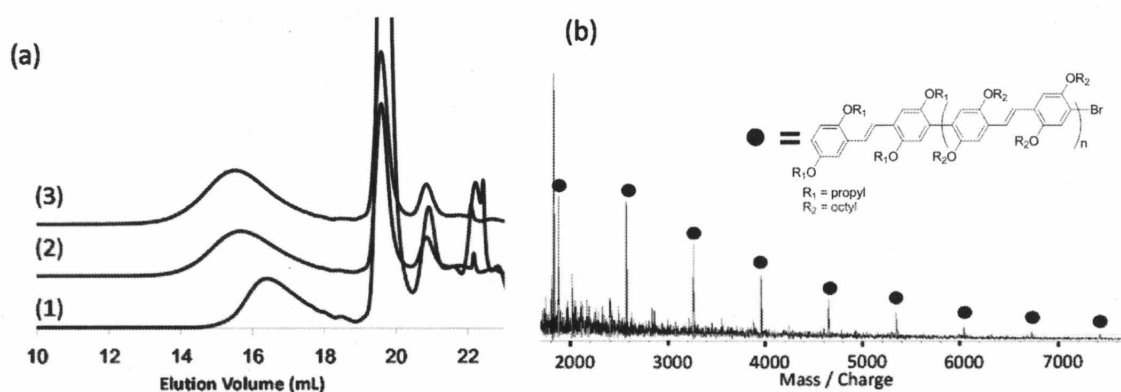
#### 4-6-2 系中発生によるアルコキシ側鎖を有する開始剤の調製およびそれを用いた重合

まず **66** と **68** を用いて **68-Pd** を系中で開始剤を発生させ、その後 **9** の重合を行った (Scheme 4-3-9)。



Scheme 4-6-3

まず 3 章の PPV マクロ開始剤の調製を参考に、THF/水混合溶媒中、**68** と **68** に対して等量の **66**、塩基として 92 当量のフッ化セシウム と 162 当量の 18-crown-6 存在下で 1 時間攪拌し、**68-Pd** を調製した。そこに **68-Pd** に対して 20 当量の スチルベンモノマー **9** を加え、室温で 24 時間攪拌した。その結果、開始剤に **16** を用いた重合よりも重合速度が大幅に向上し、重合開始 5 分後に  $M_n = 15750$  のポリスチルベンが得られた。これは開始剤がモノマーの C=C に配位しなかったために開始反応が早くなったためと考えられ、重合初期から **68** に由来する末端構造のポリスチルベンが生成した事が期待された。しかしながら、分子量が大きすぎるために MALDI-TOF MS による末端構造の確認ができなかった。そこで、次に **68-Pd** に対する **9** の仕込み比を半分にし、さらに重合温度を  $0^\circ\text{C}$  に下げ、重合速度を遅くした (Figure 4-6-1a)。



**Figure 4-6-1.** (a) GPC profiles of products obtained by the polymerization of **9** in the presence of CsF (4.5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of **68-Pd**, generated from **68** and 1.0 equiv of **66** at rt for 1 h, at  $0^\circ\text{C}$  in THF ( $[9]_0 = 8.33 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) for (1) 2.5 min ( $M_n = 6880$ ,  $M_w/M_n = 1.30$ ), (2) 5 min ( $M_n = 9260$ ,  $M_w/M_n = 1.44$ ) and (3) 24h ( $M_n = 14840$ ,  $M_w/M_n = 1.99$ ), (b) MALDI-TOF mass spectra of polystilbene at 5 min ( $M_n = 9260$ ,  $M_w/M_n = 1.44$ ).

その結果、重合初期に得られるポリマーの分子量分布は狭かったことから、開始剤からの CTCP の進行が期待された (Figure 4-6-1a-1, 2)。次に重合開始 5 分で得られたポリマーの末

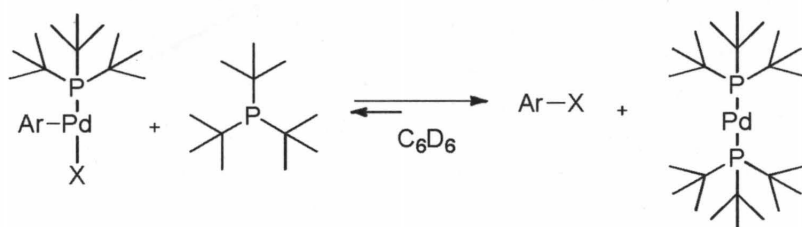
端構造を MALDI-TOF MS から確認した結果、開始末端が **68** 由来、もう片末端が臭素のポリマーのピークがメインピークに観測された (Figure 4-6-1b)。この結果から、期待通りに開始剤 **68-Pd** が分解せずに機能した事が示唆される。しかし、重合時間の増加と共に分子量分布は増加し、最終的に  $M_n=14840$ ,  $M_w/M_n=1.99$  となり、**68** と **9** の仕込み比から算出した理論分子量 ( $M_n=7000$ ) より分子量が高いポリマーが生成した (Figure 4-6-1a-3)。

この結果から、重合は **68-Pd** からの CTCP 機構で進行したものの、系中発生する **68-Pd** の調製が定量的に行えず、重合後期に残存する **66** から生じた  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  によって **9** の重合が進行するため、最終生成物の分子量分布が広がったと考えた。

#### 4-6-3 ヨードベンゼン型開始剤の合成

前項ではモノマー **9** の C=C による開始剤の分解は防げたが、開始種を完全に調製できていない可能性があった。したがって、**9** の CTCP には C=C によって分解せず、かつ単離可能な開始剤を用いる必要がある。

ところで、Hartwig らは CTCP の開始剤として機能する Pd(II) 錯体は過剰 (20 当量) のリン配位子存在下ベンゼン中で加熱すると 0 価 Pd 錯体とアリールハライドへと分解する事を報告している (Scheme 4-6-4)<sup>20)</sup>。



Scheme 4-6-4

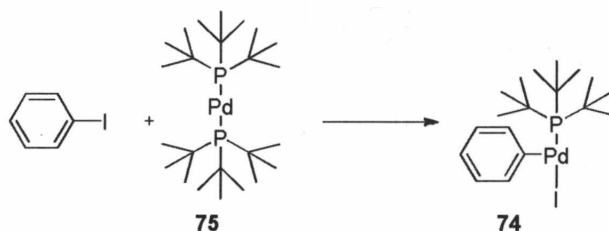
さらに上記の反応の平衡速度  $K_{eq}$  は Pd(II) 錯体のハロゲンやアリール基によって大きく変化する事を明らかにしている。例えば、二節で **9** の重合に用いた **16** と比較してアリール基がフェニル基、ハロゲンがヨウ素の **74** の  $K_{eq}$  は  $1/60$  以下である (Table 4-6-1)。

Table 4-6-1. Values of  $K_{eq}$  for the Reactions in Scheme 4-6-4

Substrate	$K_{eq}$
<b>16</b> (x = Br, Ar = <i>o</i> -Tol)	$32.7 \times 10^{-1}$
<b>74</b> (x = I, Ar = Ph)	$0.51 \times 10^{-1}$

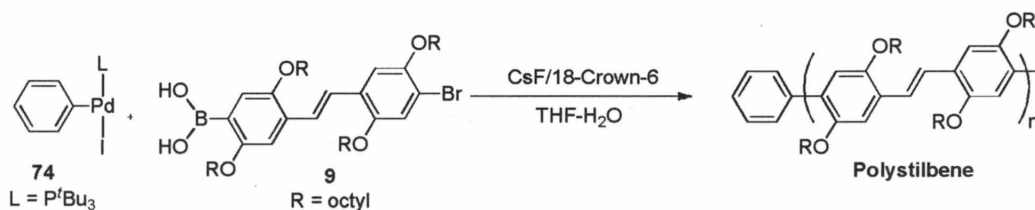
仮にモノマーの C=C による Pd 触媒の分解の速度が上記の過剰な配位子による分解速度と同じ傾向ならば、**74** をスチルベンモノマー **9** の開始剤として用いれば重合が **74** からの CTCP で進行する事が期待できる。

まず文献<sup>21)</sup>を参考に **74** の合成を行った。 **75** と **75** に対して 48 当量の蒸留ヨードベンゼンを 70 °C で一時間攪拌し、その後ペンタンを加えて **74** を沈殿させ、析出した固体を窒素気流化でろ取し、**74** を得た (収率56 %) (Scheme 4-6-5)。



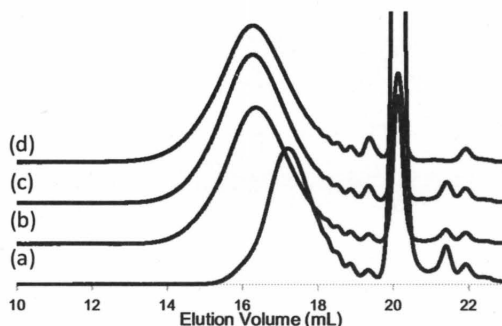
Scheme 4-6-5

#### 4-6-4 ヨードベンゼン型開始剤を用いた重合



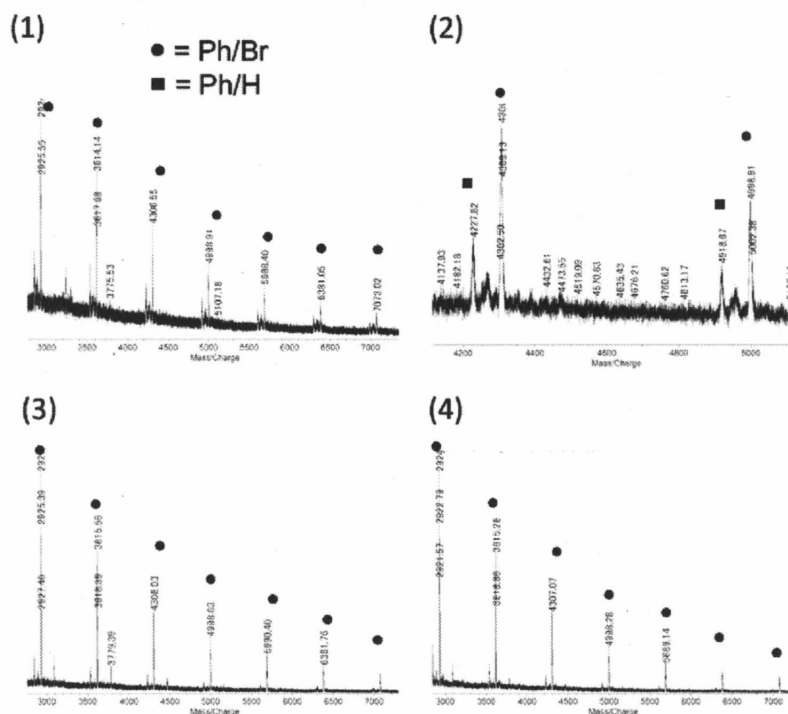
Scheme 4-6-6

開始剤に **16** を用いた条件と同様に、**9** (0.1 mmol) と塩基として 4.5 当量のフッ化セシウム、8 当量の 18-crown-6 を THF 7.0 mL と蒸留水 0.45 mL に溶かし、**9** に対し 0.05 当量の開始剤 **74** と THF 5 mL が入ったフラスコに加え、室温で 24 時間攪拌し、反応を GPC を用いて追跡した (Scheme 4-6-6, Figure 4-6-2)。



**Figure 4-6-2.** GPC profile of products obtained by the polymerization of **9** in the presence of CsF (4.5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of **74** at room temperature in THF ( $[9]_0 = 3.88 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) for (a) 5 min ( $M_n = 8570$ ,  $M_w/M_n = 1.37$ ), (b) 30 min ( $M_n = 14560$ ,  $M_w/M_n = 1.75$ ), (c) 1 h ( $M_n = 14820$ ,  $M_w/M_n = 1.85$ ) and (d) 24 h ( $M_n = 13850$ ,  $M_w/M_n = 2.14$ ).

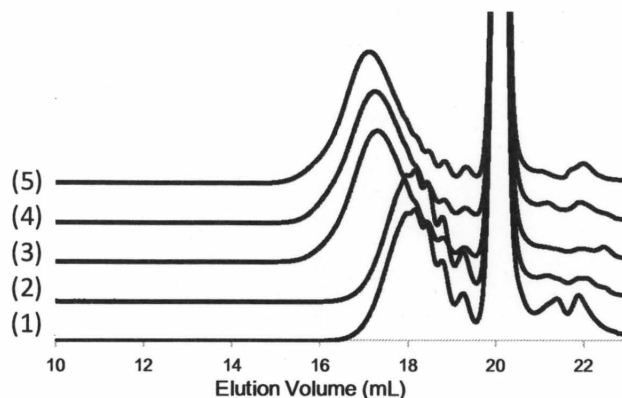
その結果、反応開始 5 分から高分子量体の生成が確認され、その分子量分布は比較的狭かった (Figure 4-6-2a)。しかしながら重合時間の増加と共に分子量分布は広くなり、最終的に  $M_n = 13850$ ,  $M_w/M_n = 2.14$  のポリスチルベンが得られた (Figure 4-6-2d)。続いて生成物の末端構造の経時変化を MALDI-TOF mass スペクトルによって解析した (Figure 4-6-3)。



**Figure 4-6-3.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **9** in the presence of CsF (4.5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of **74** at room temperature in THF ( $[9]_0 = 3.88 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 26.7/1, v/v) for (1, 2) 5 min ( $M_n = 8570$ ,  $M_w/M_n = 1.37$ ), (3) 30 min ( $M_n = 14560$ ,  $M_w/M_n = 1.75$ ), (4) 1 h ( $M_n = 14820$ ,  $M_w/M_n = 1.85$ ). (2) is enlargement of (1).

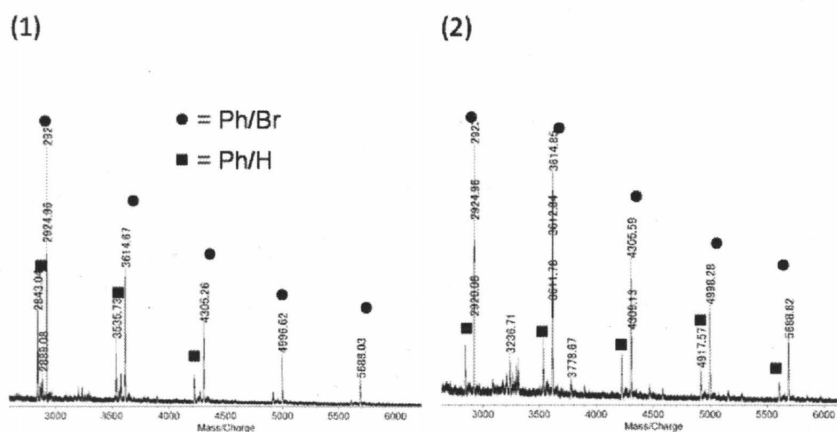
すべての時間のサンプルにおいてメインピークは **74** に由来する Ph 基、もう片末端が臭素の Ph/Br 末端の一致するピークであった。よって **74** が期待通り開始剤として機能した事がわかった。しかし、重合が **74** からの CTCP 機構で進行しているにもかかわらず、重合時間の増加と共に分子量分布が広がった事から、本重合においては **74** の分解を防ぐ事は出来たものの、**74** と **9** との開始反応に比べてポリマーの成長反応が十分に速いため、分子量分布の広いポリマーが生成したと考えられる。

次に重合が連鎖重合機構で進行している事を証明するため、重合の終了後にモノマーの再添加を行い、再添加前後で GPC 溶出曲線が高分子量側へとシフトするかを検討した。まず先ほどと同条件で **74** と **74** に対して 10 当量の **9** を用いて重合を行い、その後再び 10 当量の **9** を加え、反応を GPC を用いて追跡した (Figure 4-6-4)。



**Figure 4-6-4.** GPC profile of products (1) obtained by the polymerization of **9** in the presence of CsF (4.5 equiv) /18-crown-6 (8.0 equiv) and 10 mol% of **74** at room temperature in THF ( $[9]_0 = 7.88 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 30/1, v/v) for 30 min ( $M_n = 4900$ ,  $M_w/M_n = 1.22$ ), (2) 1 h ( $M_n = 4880$ ,  $M_w/M_n = 1.22$ ), and obtained by addition of equimolar monomer **9** followed by polymerization ( $[9]_0 = 9.44 \times 10^{-3}$  M) for (3) 15 min ( $M_n = 8280$ ,  $M_w/M_n = 1.32$ ), (4) 30 min ( $M_n = 8420$ ,  $M_w/M_n = 1.37$ ) and (5) 24h min ( $M_n = 9050$ ,  $M_w/M_n = 1.40$ )

GPC 溶出曲線は **9** の再添加前の (1) と (2) において変化はないが、**9** を再添加した後の (3) では比較的狭い分子量分布を維持したまま高分子量側へとシフトした。次にモノマーの再添加前後におけるポリマーの末端構造の変化をMALDI-TOF mass スペクトルによって解析した (Figure 4-6-5)。



**Figure 4-6-5.** MALDI-TOF mass spectra of products (1) obtained by the polymerization of **9** in the presence of CsF/18-crown-6 and 10 mol% of **74** at room temperature in THF ( $[9]_0 = 7.88 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 30/1, v/v) for 1 h ( $M_n = 4880$ ,  $M_w/M_n = 1.22$ ) and obtained by addition of equimolar monomer **9** followed by polymerization ( $[9]_0 = 9.44 \times 10^{-3}$  M) for (2) 15 min ( $M_n = 8280$ ,  $M_w/M_n = 1.32$ ).



モノマー再添加前後どちらにおいてもメインピークは Ph/Br であり、マイナーピークは Ph/H であった。いずれも開始剤由来のフェニル基が導入されており、H 末端は Pd 成長末端のクエンチ時の加水分解で生成したものと思われる。従って、これらの結果から重合は 74 からの CTCP 機構で進行している事が強く示唆された。

## 第七節 まとめ

本章では、様々な骨格のモノマーの触媒移動型連鎖縮合重合 (CTCP) に有効である  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  触媒が炭素-炭素二重結合 ( $\text{C}=\text{C}$ ) 上を分子内移動する条件を見出すため、スチルベン誘導体の重合およびモデル反応を検討した。

まず、臭素とボロン酸を有するスチルベンモノマー **19** の鈴木-宮浦カップリング重合を  $o\text{-TolylPd}(\text{P}^t\text{Bu})_3\text{Br}$  開始剤 **16** を用いて行った結果、重合初期に開始末端が **16** に由来しないポリマーのみが生成したことから、この重合条件では  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  は  $\text{C}=\text{C}$  上を分子内移動しない事が示唆された。

次にジプロモスチルベンとアリールボロン酸を用いたモデル反応から  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が  $\text{C}=\text{C}$  上を分子内移動する条件を検討したところ、予想外に上記の重合と同条件で  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が分子内移動している事を明らかにした。さらに  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  の分子内移動はスチレンなどの  $\text{C}=\text{C}$  によって阻害され、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  は 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分子間移動している事が示唆された。さらに、 $\text{C}=\text{C}$  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  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  の分子間移動を抑制できる事を見出した。さらに  $\alpha,\omega$ -ジプロモポリスベンを用いたモデル反応から、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  は長い共役長のポリスチルベン上をも選択的に分子内移動する事を見出した。

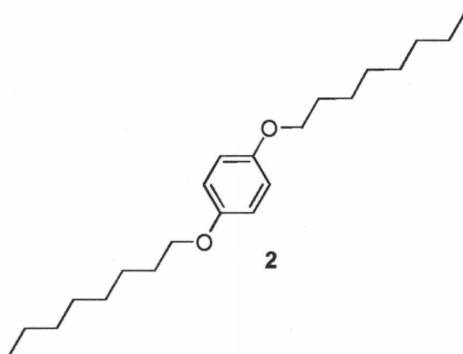
これらの結果に基づき、開始剤 **16** を用いた重合は CTCP 機構で進行しているが、**16** がモノマーと反応する前にモノマーの  $\text{C}=\text{C}$  によって分解した事が示唆された。そこでモノマーの  $\text{C}=\text{C}$  によって分解されない開始剤の検討を行った。まず、アルコキシ側鎖を有する開始種 **68-Pd** を系中で発生させ、**9** の重合を検討した結果、重合初期から開始末端が **68-Pd** に由来の構造になり、側鎖によって開始種の分解が防げる事が示唆された。次に、論文を参考に **16** よりも  $\text{C}=\text{C}$  による分解が遅いであろう  $\text{PhPd}(\text{P}^t\text{Bu})_3\text{I}$  **74** を用いて **9** の重合を行った。その結果、**16** を用いた重合とは対照的に重合初期から後期にかけて常にポリマーの開始末端 **74** に由来する Ph 基であった。しかしながら最終的に得られるポリマーの分子量分布は広いことから、重合は **74** からの CTCP 機構で進行しているが、**74** と **9** との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、分子量分布が広がったと考えられる。

## 第八節 実験項

### 2 の合成

反応は三方コックを備えた 1000 mL ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。1000 mL ナスフラスコをヒートガンで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 1 23.62 g (211.24 mmol) と  $K_2CO_3$  141.10 g (1064.36 mmol) と 1-ブロモオクタンを加え、脱気・アルゴン置換した。そこへ乾燥 DMF 280 mL を加え、80 °C で 22 時間攪拌した。DMF を減圧留去した後に残渣をエーテルで希釈し、水で 3 回洗浄し、硫酸マグネシウムを加え、乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去した後にメタノールに希釈し、ヘキサンで抽出した。減圧下で溶媒を留去し、ヘキサンを用いて再結晶で 3 回精製し、褐色鱗片状結晶の 2 を 43.71 g (収率 61 %) 得た。

mp 56.0-56.6 °C

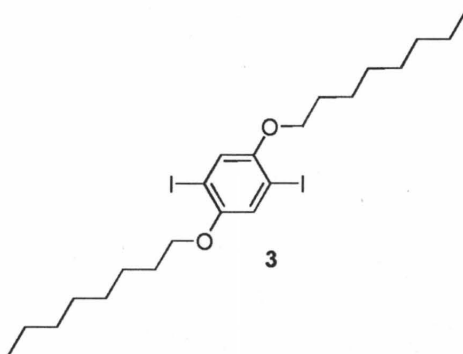


$^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  6.82 (s, 4 H), 3.90 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 4 H), 1.78-1.72 (m, 4 H), 1.47-1.42 (m, 4 H), 1.41-1.25 (m, 16 H), 0.90-0.87 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 6 H);  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  153.2, 115.4, 68.6, 31.8, 29.40, 29.38, 29.2, 26.1, 22.6, 14.1.

### 3 の合成

酢酸 195 mL、96% 硫酸 3.5 mL、水 14.6 mL が入った 500 mL ナスフラスコに 2 38.79 g (115.95 mmol)、 $KIO_3$  9.95 g (46.50 mmol)、 $I_2$  32.60 g (128.44 mmol) を加え、80 °C で 24 時間攪拌した。その後室温に戻し、20%  $Na_2SO_3$  水溶液を系中のヨウ素の色がなくなるまで加えた。反応液を氷浴へ注ぎ、塩化メチレンで 5 回抽出し、水と飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去した後、ヘキサンを用いて再結晶で 3 回精製し、白色固体の 3 を 57.89 g (収率 85 %) 得た。

mp 49.4-51.0 °C

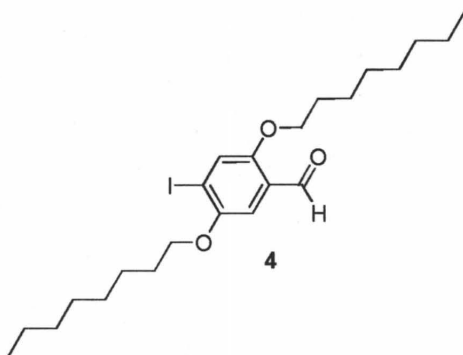


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.17 (s, 4 H), 3.92 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H), 1.81-1.77 (m, 4 H), 1.52-1.47 (m, 4 H), 1.38-1.25 (m, 16 H), 0.90-0.88 (t,  $J = 6.8$  Hz, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  152.8, 122.8, 86.3, 70.4, 31.8, 29.23, 29.20, 29.1, 26.0, 22.7, 14.1.

#### 4 の合成

反応は三方コックを備えた 1000 mL ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。1000 mL ナスフラスコをヒートガンで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。3 30.10 g (51.34 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこへ乾燥  $\text{Et}_2\text{O}$  310 mL を加え、 $0^\circ\text{C}$  に冷却し、*n*-ブチルリチウム (1.63 mol/L in hexane) 37.8 mL (61.6 mmol) を少しずつ滴下し、30 分間攪拌した。そこに、乾燥 DMF 7.2 mL (92.6 mmol) を乾燥  $\text{Et}_2\text{O}$  26 mL に溶かした溶液を窒素気流下で少しずつ滴下し、2 時間攪拌した。反応液に飽和塩化アンモニウム水溶液を注ぎ、ジエチルエーテルで 3 回抽出し、水で一回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去して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 = 5/1) で精製し、黄色固体の 4 を 14.33 g (収率 57%) 得た。

mp  $71.5\text{--}72.2^\circ\text{C}$

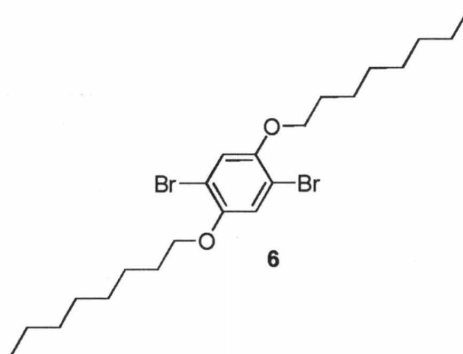


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.42 (s, 1 H), 7.46 (s, 1 H), 7.19 (s, 1 H), 4.01 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H), 1.83-1.79 (m, 4 H), 1.52-1.44 (m, 4 H), 1.38-1.26 (m, 16 H), 0.90-0.88 (m, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  189.2, 155.8, 152.1, 125.2, 124.6, 108.9, 96.8, 69.9, 69.5, 31.78, 31.76, 29.24, 29.22, 29.20, 29.18, 29.09, 29.01, 26.02, 25.99, 22.64, 22.63, 14.10, 14.07.

## 6 の合成

2 28.36 g (82.6 mmol)、四塩化炭素 46 mL が入った 200 mL ナスフラスコに臭素 8.9 mL (193.2 mmol) を加え、70 °C で 12 時間攪拌した。室温に戻し、飽和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  水溶液を注いでクエンチし、クロロホルムで 3 回抽出し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去した後、ヘキサンを用いて再結晶し、淡褐色固体の 6 を 39.27 g (収率 94 %) 得た。

mp 49.4-51.0 °C

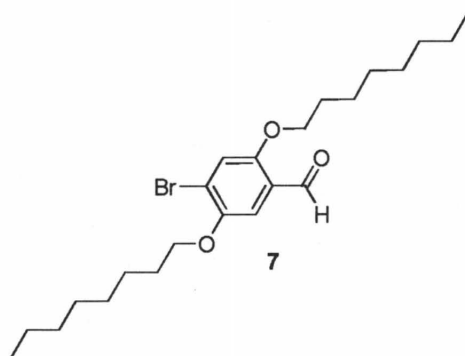


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.08 (s, 2 H), 3.94 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 4 H), 1.83-1.77 (m, 4 H), 1.55-1.42 (m, 4 H), 1.38-1.24 (m, 16 H), 0.90-0.87 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  150.0, 118.4, 111.1, 70.3, 31.8, 29.3, 29.2, 29.1, 25.9, 22.7, 14.1.

## 7 の合成

反応は三方コックを備えた 30 mL ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。30 mL ナスフラスコをヒートガンで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。6 262.9 mg (0.534 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこへ乾燥  $\text{Et}_2\text{O}$  8.0 mL を加え、10 °C に冷却し、*n*-ブチルリチウム (2.66 mol/L in hexane) 0.2 mL (0.532 mmol) を少しずつ滴下して加えて 15 分間攪拌した。そこに、乾燥 DMF 0.1 mL (0.67 mmol) を窒素気流下で少しずつ滴下して加えて 2 時間攪拌した。反応液に 1 規定塩酸を注ぎ、ジエチルエーテルで 3 回抽出し、水で一回洗浄し、硫酸マグネシウムを加え乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去して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 = 6/1) で精製し、黄色固体の 7 を 191.7 mg (収率 82 %) 得た。

mp 71.0-71.6 °C

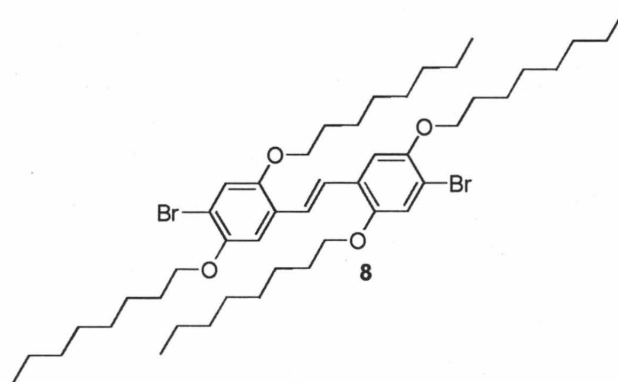


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.41 (s, 1 H), 7.31 (s, 1 H), 7.22 (s, 1 H), 4.02 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H), 1.85-1.79 (m, 4 H), 1.57-1.44 (m, 4 H), 1.36-1.24 (m, 16 H), 0.90-0.88 (m, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  188.8, 155.7, 149.8, 124.2, 120.8, 118.4, 110.5, 69.7, 69.4, 31.7, 29.1, 29.0, 25.9, 22.6, 14.0.

## 8 の合成

反応は三方コックおよびジムロートを備えた 500 mL 四つ口ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。500 mL 四つ口ナスフラスコをヒートガンで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。亜鉛粉末 4.79 g (73.2 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこへ乾燥 THF 190 mL を加え、 $-10^\circ\text{C}$  に冷却し攪拌した後に四塩化チタン 4.0 mL (36.76 mmol) を少しずつ滴下して低原子価チタニウムを調製した。そこに乾燥 THF 60 mL に溶かした **7** 5.75 g (13.1 mmol) を少しずつ滴下して加えて 5 時間還流した。反応液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を注ぎ、ジエチルエーテルで 3 回抽出し、水で一回洗浄し、硫酸マグネシウムを加え、乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去してヘキサンで再結晶を行い、淡緑色固体の **8** を 3.70 g (収率 66 %) 得た。

mp  $58.4\text{--}59.4^\circ\text{C}$



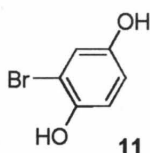
$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.36 (s, 2 H), 7.11 (s, 2H), 7.04 (s, 2H), 4.02 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4 H), 3.89 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4 H), 1.86-1.79 (m, 8 H), 1.54-1.40 (m, 8 H), 1.40-1.21 (m, 32 H), 0.90-0.85 (tm, 12 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.0, 149.8, 126.9, 123.7, 117.8, 111.8, 111.7, 70.2, 69.8, 31.82, 31.81, 29.35, 29.34, 29.31, 29.29, 29.24, 26.1, 26.0, 22.65, 22.64, 14.08, 14.06; IR (KBr)

2954, 2925, 2862, 2850, 1498, 1467, 1386, 1308, 1241, 1207  $\text{cm}^{-1}$ .

## 11 の合成

1 75.0 g (861 mmol)、乾燥ジエチルエーテル 450 mL が入った 1000 mL ナスフラスコに臭素 35.1 mL (631 mmol) を加え、室温で 2 時間攪拌した。チオ硫酸ナトリウム水溶液を注ぎクエンチし、ジエチルエーテルで 3 回抽出し、水で一回洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去してシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル = 3/1) で精製し、白色固体の **11** を 35.2 g (収率 27 %) 得た。

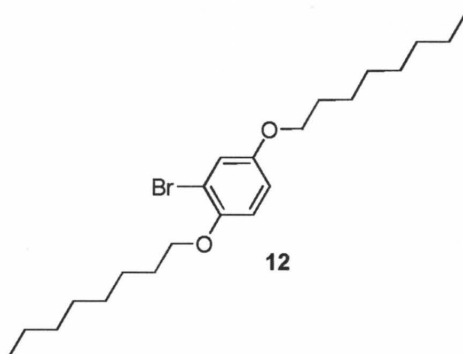
mp 112.0-116.0 °C



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.37 (s, 1 H), 9.07 (s, 1 H), 6.86 (d,  $J = 2.7$  Hz, 1 H), 6.76 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1 H), 6.60 (dd,  $J = 2.7$  and 8.6 Hz, 1 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  150.8, 146.9, 119.2, 117.1, 115.7, 109.3.

## 12 の合成

反応は三方コックを備えた 20000 mL ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。2000 mL ナスフラスコをヒートガンで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 **11** 28.0 g (148.4 mmol) と水酸化カリウム 78.4 g (1.437 mol) を加えて脱気・アルゴン置換した。そこへ乾燥ジメチルスルホキシド 500 mL を加え、室温で 1 時間攪拌した。そこに 1-ブロモオクタン 100 mL (565.6 mmol) を加え、室温で 24 時間攪拌した。反応液に水を注ぎクエンチし、ヘキサンで 3 回抽出し、水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去した後、加熱減圧下で未反応の 1-ブロモオクタンを留去し、黄色粘性液体の **12** を 61.6 g (収率 100 %) 得た。

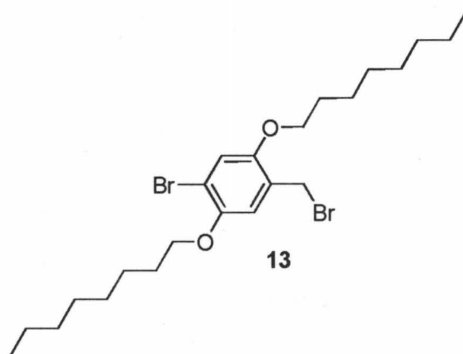


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.10 (d,  $J = 3.1$  Hz, 1 H), 6.82 (d,  $J = 6.2$  Hz, 1 H), 6.76 (dd,  $J = 3.1$

and 6.2 Hz, 1 H), 3.95 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2 H), 3.88 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 1.83-1.77 (m, 4 H), 1.51-1.40 (m, 4 H), 1.37-1.25 (m, 16 H), 0.90-0.87 (t,  $J = 7.2$  Hz, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  153.8, 150.0, 119.7, 114.9, 114.6, 130.0, 70.4, 69.0, 32.0, 29.6, 29.51, 29.48, 26.2, 22.9, 14.3.

### 13 の合成

**12** 20.67 g (50.0 mmol)、パラホルムアルデヒド 11.01 g (365.0 mmol)、臭化ナトリウム 14.25 g (133.5 mmol) と酢酸 435 mL が入った 1000 mL ナスフラスコを 70 °C に加熱し、そこに硫酸 35.0 g と酢酸 37.5 g の混合液を滴下し、78 °C で 8 時間攪拌した。反応液を 0 °C に冷却した後に水 250 mL を加えて攪拌した。析出した固体をろ取り、ヘキサンに溶解させ炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去して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) で精製し、不純物を含む褐色固体の **13** を 23.54 g (収率 93 %) 得た。

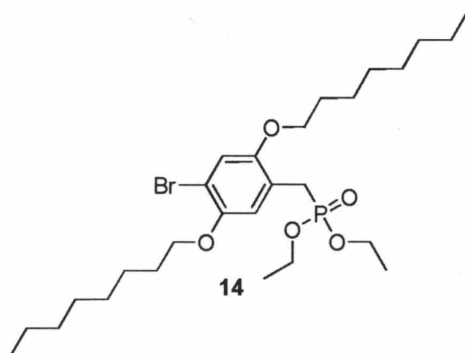


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.05 (s, 1 H), 6.89 (s, 1 H), 4.50 (s, 2 H), 3.99-3.95 (m, 4 H), 1.83-1.80 (m, 4 H), 1.51-1.46 (m, 4 H), 1.40-1.22 (m, 16 H), 0.90-0.87 (m, 6 H).

### 14 の合成

精留塔を備え付けた 50 mL ナスフラスコに **13** 21.757 g (43.0 mmol) とトリエチルホスファイト 12.970 g (78.0 mmol) を加え、160 °C で 3 時間攪拌した。その後減圧下 180 °C で過剰のトリエチルホスファイトを留去した後、室温まで冷ました。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル = 5/2) で精製し、完全に単離できていない淡黄色粘性液体の **14** を 17.113 g (収率 71 %) 得た。

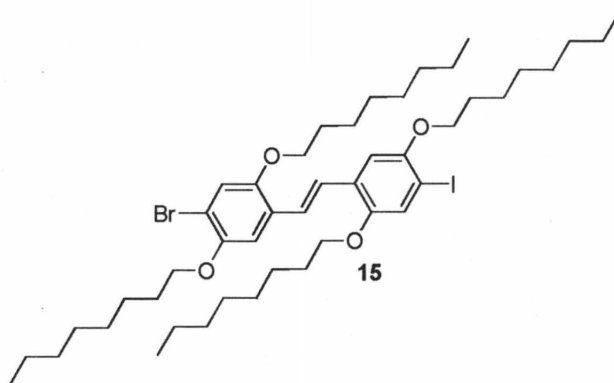




$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.03 (s, 1 H), 6.96 (s, 1H), 4.07-4.00(m, 4H), 3.93 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 3.89 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 3.18 (d,  $J = 21.6$  Hz, 2 H), 1.82-1.79 (m, 4 H), 1.54-1.40 (m, 4 H), 1.40-1.21 (m, 16 H), 0.90-0.85 (m, 12 H).

### 15 の合成

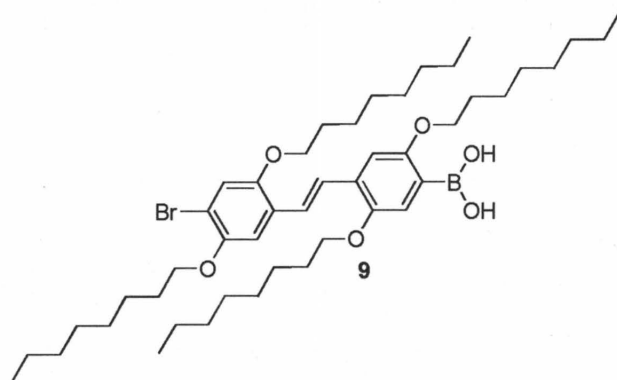
ジムロートを備え付けた 1000 mL 四つ口フラスコにカリウム *tert*-ブトキシド 2.705 g (24.11 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換し、乾燥トルエン 160 mL を加え攪拌した。そこへ乾燥トルエン 64 mL に溶かした **4** 6.790 g (12.05 mmol) と **14** 5.870 g (12.02 mmol) を窒素気流下に加え、3 時間還流条件下で攪拌した。反応液に 1 規定塩酸水溶液を注いでクエンチし、トルエンで 3 回抽出し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去した後、ヘキサンを用いて再結晶を行い、淡黄色針状結晶の **15** を 7.613 g (収率 70 %) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.37 (d,  $J = 16.9$  Hz, 1 H), 7.34 (d,  $J = 16.6$  Hz, 1 H), 7.26 (s, 1 H), 7.11 (s, 1H), 7.07 (s, 1H), 7.02 (s, 1H), 4.03-3.93 (m, 8H), 1.86-1.79 (m, 8 H), 1.56-1.45 (m, 8 H), 1.40-1.19 (m, 32 H), 0.90-0.85 (m, 12 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  152.2, 151.3, 151.0, 149.8, 127.9, 126.9, 123.86, 123.81, 123.7, 117.8, 111.8, 111.7, 85.7, 70.18, 70.13, 69.56, 69.50, 31.83, 31.81, 29.35, 29.34, 29.32, 29.31, 29.30, 29.29, 29.25, 29.24, 26.13, 26.12, 26.0, 22.66, 22.64, 14.11, 14.10, 14.08.

## 9 の合成

反応は三方コックを備えた 10 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。10 mL ナスフラスコをヒートガンで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。同様にシリンジ、針もヒートガンで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。10 mL ナスフラスコに **15** 179.7 mg (0.200 mmol) を加え脱気・アルゴン置換し、乾燥 THF を 1.0 mL 加え、氷浴を用いて 0 °C に冷却した。そこに <sup>i</sup>PrMgCl THF 溶液 (2.0 mol/L) を 0.1 mL (0.2 mmol) 加え、0 °C で 1 時間攪拌し、-20 °C に冷却した。脱水 THF 0.5 mL に溶かしたトリイソプロピルボレート 75.4 mg (0.400 mmol) をゆっくり滴下して加え、-20 °C で 2 時間攪拌した後 90 分かけて室温までゆっくり昇温し、室温で 1.5 時間攪拌した。反応液に 1 M 塩酸を加え、5 分攪拌した後にジエチルエーテルで抽出し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で洗浄した後に減圧下で溶媒を除去し、ヘキサンを用いて再結晶し、淡緑色固体の **9** を 29.8 g (収率 18%) 得た。



<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.46 (d, *J* = 16.5 Hz, 1 H), 7.42 (d, *J* = 16.5 Hz, 1 H), 7.35 (s, 1 H), 7.14 (s, 1H), 7.10 (s, 1H), 7.08 (s, 1H), 5.82 (s, 2H), 4.10-3.95 (m, 8H), 1.89-1.79 (m, 8 H), 1.52-1.54 (m, 8 H), 1.41-1.21 (m, 32 H), 0.90-0.85 (m, 12 H); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 158.3, 151.1, 150.9, 149.8, 130.8, 126.9, 124.5, 124.2, 120.1, 117.8, 112.0, 111.7, 108.8, 70.2, 69.5, 69.2, 68.9, 31.85, 31.84, 31.82, 31.76, 29.5, 29.40, 29.36, 29.35, 29.32, 29.31, 29.29, 29.25, 29.17, 26.18, 26.12, 26.10, 26.04, 22.66, 22.65, 22.63, 14.10, 14.07.

## 16 を用いた 9 の重合

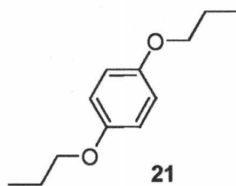
反応は三方コックを備えた 30 mL ナシフラスコ、30 mL ナスフラスコを用いて純アルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。30 mL ナシフラスコにフッ化セシウム 69.5 mg (0.46 mmol)、18-クラウン-6-エーテルを 209.8 mg (0.79 mmol) と **9** 81.4 mg (0.10 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこに蒸留水を 0.45 mL、乾燥 THF を 7.0 mL 加え、ダイアフラムポンプを用いてアルゴン置換した。別途用意した 30 mL ナスフラスコに **16** 2.5 mg (0.005 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換し、脱水 THF 5 mL を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気・アルゴン置換した。先ほどの 30 mL ナシフラスコの溶液をカヌーラを用いて **16** 溶液に加え、48 時間攪拌した。反応液を 1 M 塩酸にあげ、塩化メチレンで抽

出し、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。減圧下で溶媒を留去し、黄緑色固体の目的物を得た。

同様の操作で塩基を水酸化カリウムに変更して行った。

## 21 の合成

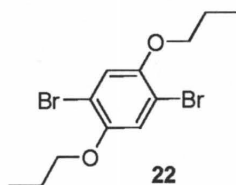
1000 mL ナスフラスに 160.0 g (0.53 mol) と乾燥エタノール 240 mL を加え、攪拌した。そこへ KOH 73.6 g (1.38 mol) を加え、アルゴン置換して 20 分間還流した。そこへ 1-ブロモペンタン 190 mL (2.12 mol) を加え、2 時間還流した。減圧下でエタノールと未反応の 1-ブロモペンタンを留去し、残渣に水を加え、クロロホルムで 3 回抽出し、硫酸マグネシウムを加え、乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去した。粗生成物をメタノールを用いて再結晶し、無色透明鱗片状結晶の **21** を 77.6 g (収率 73%) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.82 (s, 4 H), 3.86 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H), 1.81-1.75 (m, 4 H), 1.02 (t,  $J = 7.6$  Hz, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  153.1, 115.4, 70.1, 22.7, 10.5.

## 22 の合成

**21** 48.72 g (0.251 mol)、酢酸ナトリウム 41.05 g (0.500 mol)、酢酸 300 mL が入った 1000 mL ナスフラスコに滴下ロートを用いて臭素 27.4 mL (0.530 mol) を 3 時間かけてゆっくり加え、室温で 12 時間攪拌した。反応液に飽和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  水溶液を注いでクエンチし、クロロホルムで 3 回抽出し、水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去した後、メタノールを用いて再結晶し、無色透明固体の **22** を 79.39 g (収率 91%) 得た。

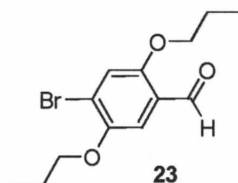


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.09 (s, 2 H), 3.92 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H), 1.86-1.80 (m, 4 H), 1.06 (t,  $J = 7.6$  Hz, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  150.0, 118.5, 111.1, 71.7, 22.5, 10.5.

## 23 の合成

反応は三方コックを備えた 30 mL ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。30 mL ナスフラスコをヒートガンで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。乾燥 THF 12.0 mL に 溶かした 22 705.3 mg (2.00 mmol) を加え、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却した。そこへ *n*-ブチルリチウム (2.66 mol/L in hexane) 0.8 mL (2.152 mmol) を少しずつ滴下して加えて 30 分間攪拌した。その後  $-30^{\circ}\text{C}$  へ昇温し、乾燥 DMF 0.24 mL (3.00 mmol) を少しずつ滴下して加えて 1.5 時間攪拌し、さらに室温で 4 時間攪拌した。反応液に飽和塩化アンモニウム水溶液を注ぎ、ジエチルエーテルで 3 回抽出し、水で 1 回洗浄し、硫酸マグネシウムを加え、乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、メタノールを用いた再結晶によって精製し、淡褐色固体の **23** を 150.5 mg (収率 25 %) 得た。

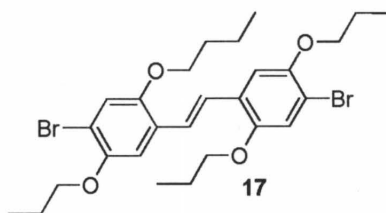


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.42 (s, 1 H), 7.32 (s, 1 H), 7.23 (s, 1 H), 4.00-1.97 (m, 4 H), 1.89-1.82 (m, 4 H), 1.06 (t,  $J = 7.6$  Hz, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  188.9, 155.8, 149.8, 124.3, 120.1, 118.5, 110.7, 71.3, 70.9, 22.46, 22.44, 10.5.

#### 17 の合成

**8** の合成と同様の操作で、22 146.4 mg (0.49 mmol) から淡褐色固体の **17** を 89.3 mg (収率 64 %) 得た。

mp  $95.0\text{--}96.8^{\circ}\text{C}$



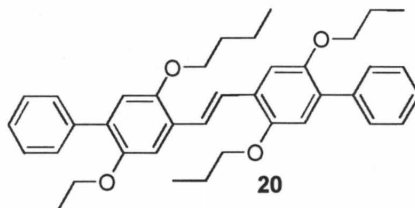
$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.32 (s, 2 H), 7.12 (s, 2 H), 7.08 (s, 2 H), 4.00 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H), 3.93 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H), 1.89-1.82 (m, 8 H), 1.10-1.06 (m, 12 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.0, 149.8, 127.0, 123.8, 117.8, 111.85, 111.80, 71.7, 71.0, 22.7, 10.7, 10.6; IR (KBr) 3058, 2967, 2930, 2873, 2754, 1500, 1464, 1389, 1332,  $1288\text{ cm}^{-1}$ .

#### 20 の合成

反応は耐圧反応管を用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。**17** 56.4 mg (0.10 mmol)、フェニルボロン酸 121.3 mg (1.00 mmol)、ビストリフェニルホスフィンパラジウムジクロリド 3.7 mg (0.005 mmol)、炭酸カリウム 69.5 mg (0.50 mmol) の入った耐圧反応管を脱気・アルゴン置換し、乾燥 THF 3.5 mL と蒸留水 1.5 mL を加え、アルゴン置換し、 $70^{\circ}\text{C}$  で 3 時間攪拌した。反応液に 1 M HCl を注ぎ、塩化メチレンで 3 回抽出し、水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、ク

ロホルムとメタノールを用いた再結晶で精製し、黄褐色鱗片状結晶の **20** を 44.7 mg (収率 80%) 得た。

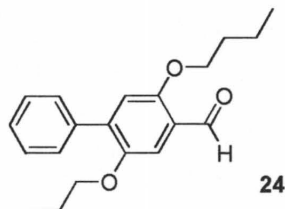
mp 147.1-180.1 °C



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.60 (d,  $J = 7.6$  Hz, 4 H), 7.55 (s, 2 H), 7.41 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4 H), 7.32 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2 H), 7.26 (s, 2H), 6.92 (s, 2H), 3.99 (t,  $J = 6.2$  Hz, 4 H), 3.92 (t,  $J = 6.2$  Hz, 4 H), 1.91-1.85 (m, 4 H), 1.77-1.71 (m, 4 H), 1.10 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4 H), 0.96 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.1, 150.3, 138.5, 131.1, 129.5, 127.8, 127.1, 126.9, 123.7, 115.9, 111.5, 71.2, 71.1, 22.9, 22.7, 10.8, 10.7; IR (KBr) 3064, 2965, 2922, 2866, 2730, 1963, 1944, 1600, 1513  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 24 の合成

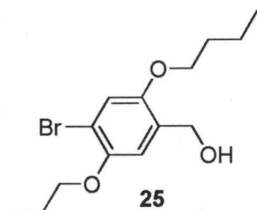
反応は耐圧反応管を用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。**23** 449.2 mg (1.49 mmol)、フェニルボロン酸 857.3 mg (7.03 mmol)、ビストリフェニルホスフィンパラジウムジクロリド 52.65 mg (0.075 mmol)、炭酸カリウム 1105.0 mg (8.00 mmol) の入った耐圧反応管を脱気アルゴン置換し、乾燥 THF 50.0 mL と蒸留水 10.0 mL を加え、アルゴン置換し、70 °C で 6 時間攪拌した。反応液に 1 M HCl を注ぎ、塩化メチレンで 3 回抽出し、水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。減圧下で溶媒を留去した後にシリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン) を用いて精製し、黄色固体の **24** を 466.6 mg (収率 105%) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.50 (s, 1 H), 7.56 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 7.43 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 7.37 (t,  $J = 6.2$  Hz, 1 H), 6.97 (s, 1 H), 4.04 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 3.92 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 1.88-1.70 (m, 4 H), 1.07 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3 H), 0.94 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  189.3, 156.1, 150.1, 138.9, 137.6, 129.4, 128.0, 127.8, 124.1, 115.8, 110.6, 70.7, 70.6, 22.6, 22.5, 10.59, 10.55.

#### 25 の合成

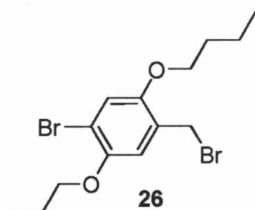
24 459.0 mg (1.52 mmol)、乾燥メタノール 4.6 mL、乾燥 THF 4.6 mL が入った 30 mL ナスフラスコを氷浴をもちいて 0 °C に冷却し、水素化ホウ素ナトリウム 56.8 mg (1.50 mmol) を加え、10 分攪拌した。氷浴を取り除き、室温でさらに 1 時間攪拌し、反応液に 1 M HCl を注ぎ、塩化メチレンで 3 回抽出した。無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、減圧下で溶媒を留去して白色固体の **25** を 462.5 mg (収率 100%) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.04 (s, 1 H), 6.91 (s, 1 H), 4.64 (d,  $J = 6.2$  Hz, 2 H), 3.95 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 3.91 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 2.26 (bs, 1 H), 1.86-1.78 (m, 4 H), 1.06 (t,  $J = 6.5$  Hz, 3 H), 1.03 (t,  $J = 6.5$  Hz, 3 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.0, 149.6, 129.3, 116.5, 114.6, 111.2, 71.8, 70.4, 61.7, 22.7, 22.6, 10.6, 10.5.

## 26 の合成

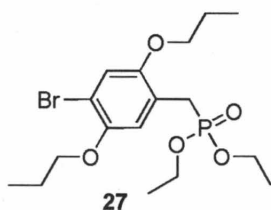
三臭化リン 406.1 mg (1.50 mmol) 乾燥塩化メチレン 10.0 mL が入った 30 mL ナスフラスコを氷浴をもちいて 0 °C に冷却し、5.5 mL の塩化メチレンに溶かした **25** 453.6 mg (1.50 mmol) を加え、0 °C で 1 時間攪拌した。反応液に水を注ぎ、塩化メチレンで 3 回抽出した。無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、減圧下で溶媒を留去して淡褐色白色固体の **26** を 539.5 mg (収率 100%) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.06 (s, 1 H), 6.89 (s, 1 H), 4.51 (s, 2 H), 3.95-3.92 (m, 4 H), 1.87-1.80 (m, 4 H), 1.09-1.05 (m, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.2, 149.5, 126.1, 117.4, 116.1, 113.2, 71.7, 70.7, 28.4, 22.6, 10.6, 10.5.

## 27 の合成

精留塔を備え付けた 10 mL ナスフラスコに **26** 531.2 mg (1.45 mmol) とトリエチルホスファイト 441.6 g (3.23 mmol) を加え、160 °C で 3 時間攪拌した。その後減圧下 180 °C で過剰のトリエチルホスファイトを留去した後、室温まで冷ました。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル = 7/3) で精製し、淡黄色粘性液体の **27** を 551.1 mg (収率 90%) 得た。

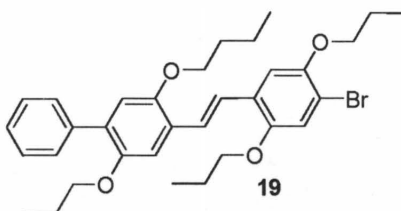


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.03 (s, 1 H), 6.97 (d,  $J = 2.7$  Hz, 1 H), 4.06–4.07 (m, 4 H), 3.94 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 3.87 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 3.20 (d,  $J = 21.7$  Hz, 2 H), 1.84–1.78 (m, 4 H), 1.25 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6 H), 1.05 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H), 1.04 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.08, 151.02, 149.29, 149.27, 120.5, 120.3, 116.91, 116.90, 116.76, 116.73, 110.69, 110.66, 71.5, 70.7, 61.96, 61.92, 22.65, 22.60, 16.36, 16.32, 10.58, 10.51.

### 19 の合成

**15** の合成と同様の操作で、**24** 545.2 mg (1.29 mmol) と **27** 387.8 mg (1.30 mmol) から黄色固体の **19** を 482.4 mg (収率 65 %) 得た。

mp 86.1–86.8 °C



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.58 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 7.48 (d,  $J = 16.5$  Hz, 1 H), 7.43 (d,  $J = 16.5$  Hz, 1 H), 7.41 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2 H), 7.32 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1 H), 7.21 (s, 1 H), 7.17 (s, 1 H), 7.10 (s, 1 H), 6.91 (s, 1 H), 4.01 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 3.99 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 3.94 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 3.90 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 1.88–1.85 (m, 6 H), 1.74–1.71 (m, 2 H), 1.11–1.05 (m, 9 H), 0.95 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.06, 151.04, 150.3, 149.8, 138.4, 131.3, 129.4, 127.98, 127.4, 126.9, 126.8, 124.2, 123.3, 117.9, 115.8, 111.8, 111.6, 111.5, 71.7, 71.3, 71.12, 71.09, 22.8, 22.70, 22.68, 10.72, 10.68, 10.65, 10.56; IR (KBr) 2967, 2935, 2905, 2875, 2756, 1497, 1459, 1389, 1336, 1278  $\text{cm}^{-1}$ .

### モデル反応

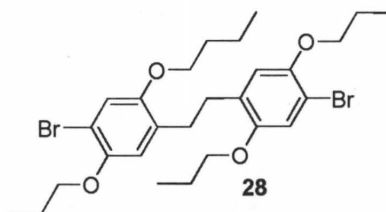
反応は三方コックを備えた 10 mL ナシフラスコ、10 mL ナスフラスコを用いて純アルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。10 mL ナシフラスコに塩基 0.45 mmol、18-クラウン-6-エーテル 0.8 mmol、ジブromoアレーン誘導体 0.10 mmol、アーリルボロン酸誘導体 0.105 mmol、内標として アントラセンまたは 1,4-ジブトキシベンゼン 0.1 mmol を加え、脱気・アルゴン置換した。そこに蒸留水を 0.15 mL、乾燥 THF を 2.5 mL 加え、ダイアフラムポンプを用いてアルゴン置換した。別途用意した 10 mL ナスフラスコに **16** 0.005

mmol を加え、脱気・アルゴン置換し、乾燥 THF 1.5 mL を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気・アルゴン置換した。先ほどの 10 mL ナスフラスコの溶液をカヌーラを用いて 10 mL ナスフラスコ の溶液に加え、室温で 2-9 時間攪拌した。反応液を 1 M 塩酸にあげ、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した。減圧下で溶媒を留去し、得られた粗生成物の一部を重クロロホルムに溶かし、水で 5 回洗浄し、大過剰の 18-クラウン-6-エーテルを取り除いた後に  $^1\text{H}$  NMR を測定した。

## 28 の合成

17.2851 g (5.0 mmol)、10% Pd-C 227.5 mg、乾燥 THF 110.0 mL が入った 300 mL ナスフラスコをダイアフラムポンプを用いて減圧した後に水素置換した。室温で 12 時間攪拌し、TLC にて **65** の消費を確認した後にセライトを用いてろ過した。ろ液を減圧下で溶媒を留去し、メタノールとクロロホルムを用いた再結晶によって精製して白色針状結晶の **28** を 1.782 g (収率 72 %) 得た。

mp 77.0-77.5 °C

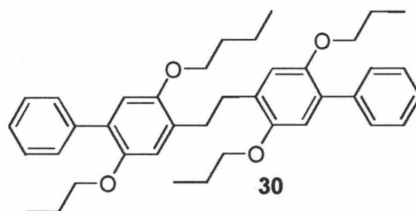


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.99 (s, 2 H), 6.53 (s, 2 H), 3.84 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H), 3.81 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H), 2.81 (s, 4 H), 1.83-1.73 (m, 8 H), 1.05 (t,  $J = 7.6$  Hz, 6 H), 1.04 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.5, 149.1, 130.6, 116.6, 116.4, 109.4, 71.8, 70.3, 30.6, 22.7, 22.6, 10.7, 10.5.

## 30 の合成

**20** の合成と同様の操作で、**28** 285.74 mg (0.50 mmol) から白色針状結晶の **30** を 227.0 mg (収率 80 %) 得た。

mp 103.7-104.2 °C



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.55 (d,  $J = 7.2$  Hz, 4 H), 7.39 (t,  $J = 7.7$  Hz, 4 H), 7.30 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4 H), 6.85 (s, 2 H), 6.75 (s, 2 H), 3.93 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H), 3.76 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H), 2.96 (s, 4 H),

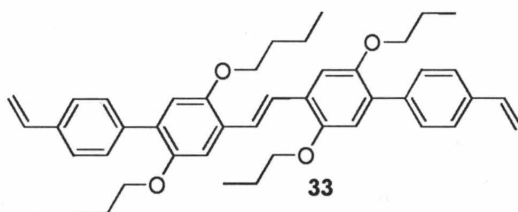


1.85-1.81 (m, 4 H), 1.67-1.62 (m, 4 H), 1.08 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6 H), 0.90 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  115.3, 149.6, 138.9, 131.0, 129.5, 129.2, 127.8, 126.6, 116.3, 114.4, 71.2, 70.4, 31.0, 22.9, 22.7, 10.8, 10.6.

### 33 の合成

**20** の合成と同様の操作で、**17** 59.7 mg (0.11 mmol) と **34** 147.9 mg (0.95 mmol) から黄色固体の **33** を 14.1 mg (収率 22 %) 得た

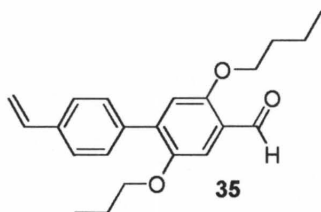
mp 144.0-145.2 °C



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.58 (d,  $J = 8.2$  Hz, 4 H), 7.54 (s, 2 H), 7.46 (d,  $J = 8.2$  Hz, 4 H), 7.25 (s, 2H), 6.77 (dd,  $J = 11.0$  and 17.9 Hz, 2 H), 5.80 (d,  $J = 17.5$  Hz, 2 H) 5.27 (d,  $J = 11.0$  Hz, 2 H), 4.00 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4 H), 3.93 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4 H), 1.89-1.85 (m, 4 H), 1.77-1.55 (m, 4 H), 1.10 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6 H), 0.98 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.0, 150.4, 138.0, 136.6, 136.1, 130.6, 129.6, 127.2, 125.8, 123.7, 115.6, 113.6, 114.4, 71.22, 71.20, 22.9, 22.7, 10.8, 10.7; IR (KBr) 3064, 2963, 2923, 2868, 2739, 2691, 1654, 2629, 1519, 1496  $\text{cm}^{-1}$ .

### 35 の合成

**24** の合成と同様の操作で、**23** 150.8 mg (0.50 mmol) と **34** 215.7 mg (1.46 mmol) から黄褐色固体の **35** を 184.7 mg (収率 114%) 得た。

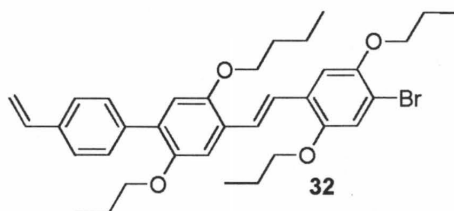


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.49 (s, 1 H), 7.54 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2 H), 7.46 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H), 7.40 (s, 1 H), 6.97 (s, 1 H), 6.76 (dd,  $J = 17.5$  and 10.9 Hz, 1 H), 5.82 (dd,  $J = 17.5$  and 0.7 Hz, 1 H), 5.30 (dd,  $J = 10.9$  and 0.9 Hz, 1 H), 4.04 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2 H), 3.92 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2 H), 1.90-1.69 (m, 4 H), 1.07 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3 H), 0.96 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  189.3, 156.2, 150.2, 138.4, 137.1, 136.4, 132.1, 129.6, 125.8, 124.1, 116.6, 114.3, 110.5, 70.7, 70.6, 22.6, 22.5, 10.7, 10.6.

### 32 の合成

15 の合成と同様の操作で、**35** 162.5 mg (0.50 mmol) と **27** 183.0 mg (0.43 mmol) から黄色針状結晶の **32** を 140.2 mg (収率 55 %) 得た。

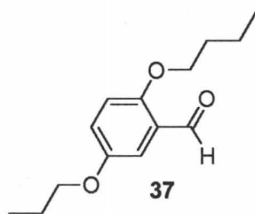
mp 117.8-118.7 °C



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.57 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H), 7.48 (d,  $J = 16.5$  Hz, 1 H), 7.46 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H), 7.43 (d,  $J = 16.5$  Hz, 1 H), 7.20 (s, 1 H), 7.17 (s, 1 H), 7.10 (s, 1 H), 6.91 (s, 1 H), 6.76 (dd,  $J = 17.9$  and 10.7 Hz, 1 H), 5.80 (d,  $J = 17.8$  Hz, 1 H), 5.26 (d,  $J = 11.3$  Hz, 1 H), 4.01 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 3.99 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 3.94 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 3.91 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 1.90-1.83 (m, 6 H), 1.77-1.72 (m, 2 H), 1.11-1.07 (m, 9 H), 0.97 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.04, 151.03, 150.3, 149.8, 137.9, 136.6, 136.2, 130.8, 129.6, 127.3, 126.8, 125.8, 124.2, 123.3, 117.9, 115.5, 113.6, 111.8, 111.6, 111.5, 71.7, 71.12, 71.11, 71.06, 22.8, 22.71, 22.70, 22.68, 10.74, 10.71, 10.70, 10.58; IR (KBr) 3066, 2965, 2930, 2870, 2727, 2696, 1654, 1627, 1560, 1543  $\text{cm}^{-1}$ .

### 37 の 合成

滴下ロートを備えた 100 mL ニ口ナスフラスコに **21** 4.859 g (25.01 mmol) を加え、アルゴン置換した。そこに乾燥塩化メチレン 63 mL に溶かした四塩化チタン 6.5 mL (65.2 mmol) を窒素気流下で加え、0 °C に冷却し、滴下ロートを用いてジクロロメチルメチルエーテルの乾燥塩化メチレン溶液を 3 時間かけて滴下した。室温で 30 分間攪拌し、12 規定塩酸 2 mL と水 75 g を加え、室温で 2 時間攪拌した。反応液をジエチルエーテルで 3 回抽出し、水で 3 回洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去した後、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 = 5/1) で精製し、淡黄色粘性液体の **37** を 3.309 g (収率 60 %) 得た。



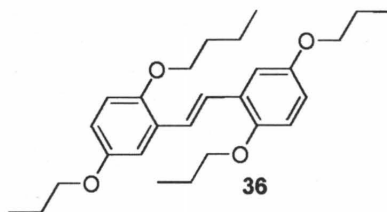
$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.48 (s, 1 H), 7.32 (d,  $J = 3.2$  Hz, 1 H), 7.32 (dd,  $J = 9.2$  and 3.2 Hz, 1 H), 6.93 (d,  $J = 9.2$  Hz, 1 H), 4.01 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2 H), 3.91 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2 H), 1.87-1.77 (m, 4 H), 1.06 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3 H), 1.03 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  190.0, 156.5,

153.2, 125.3, 124.3, 114.6, 111.1, 70.9, 70.4, 22.8, 22.7, 10.8, 10.7.

### 36 の合成

8 の合成と同様の操作で、37 0.867 g (3.90 mmol) から無色透明針状結晶の 36 を 0.299 g (収率 37 %) 得た。

mp 80.0-81.0 °C

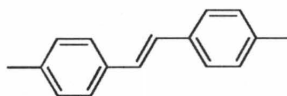


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.46 (s, 2 H), 7.17 (d,  $J = 3.1$  Hz, 2 H), 6.82 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2 H), 6.76 (dd,  $J = 8.6$  and  $3.2$  Hz, 2 H), 3.94-3.91 (m, 8 H), 1.88-1.78 (m, 8 H), 1.10-1.06 (m, 12 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  153.1, 150.9, 128.2, 124.0, 114.3, 113.8, 112.5, 71.0, 70.1, 22.8, 22.7, 10.7, 10.5; IR (KBr) 3087, 3054, 2965, 2934, 2877, 1828, 1605, 1579, 1496, 1468, 1436  $\text{cm}^{-1}$ .

### 40 の合成

8 の合成と同様の操作で、4-メチルベンズアルデヒド 0.381 g (3.17 mmol) から無色透明鱗片状結晶の 40 を 0.243 g (収率 90 %) 得た

mp 180.0-180.7 °C

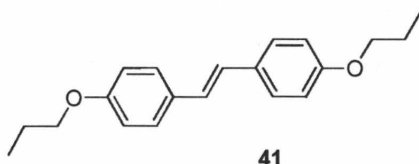


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.39 (d,  $J = 8.2$  Hz, 4 H), 7.15 (d,  $J = 7.6$  Hz, 4 H), 7.03 (s, 4 H), 2.35 (s, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  137.2, 134.7, 129.3, 127.6, 126.3, 21.7; IR (KBr) 3049, 3020, 2912, 2854, 2282, 1910, 1848, 1832, 1701, 1686  $\text{cm}^{-1}$ .

### 41 の合成

8 の合成と同様の操作で、4-プロポキシベンズアルデヒド (866.5 mg, 3.90 mmol) から無色透明鱗片状結晶の 41 を 1.19 g (収率 74%) 得た。

mp 191.9-192.5 °C

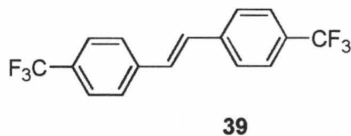


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.41 (d,  $J = 8.8$  Hz, 4 H), 6.92 (s, 1 H), 6.88 (d,  $J = 8.9$  Hz, 4 H), 3.93 (t,  $J = 6.3$  Hz, 4 H), 1.84-1.78 (m, 4 H), 1.04 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158.5, 130.3, 127.3, 126.1, 114.7, 69.5, 22.6, 10.5; IR (KBr) 3066, 3040, 3012, 2965, 2930, 2874, 1654, 1604, 1574, 1513  $\text{cm}^{-1}$ .

### 39 の合成

**8** の合成と同様の操作で、4-トリフルオロベンズアルデヒド (475.0 mg, 2.73 mmol) から、無色透明鱗片状結晶の **39** を 0.243 g (収率 90 %) 得た。

mp 131.1-132.0  $^{\circ}\text{C}$

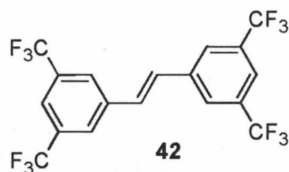


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.63 (s, 8 H), 7.21 (s, 2 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  140.05, 140.04, 130.0, 129.8, 129.6, 126.9, 125.77, 125.74, 125.72, 125.69, 125.0, 123.2; IR (KBr) 3039, 2924, 2855, 2640, 2079, 1921, 1871, 1847, 1831, 1802  $\text{cm}^{-1}$ .

### 42 の合成

**8** の合成と同様の操作で、3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンズアルデヒド (2400.0 mg, 9.91 mmol) から無色透明柱状結晶の **42** を 1.122 g (収率 50 %) 得た。

mp 153.1-153.4  $^{\circ}\text{C}$

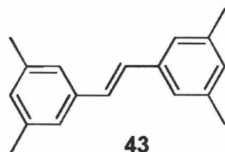


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.98 (s, 4 H), 7.83 (s, 4 H), 7.31 (s, 4 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  138.1, 132.7, 132.5, 132.3, 132.1, 129.3, 126.59, 126.57, 125.9, 124.1, 122.3, 121.96, 121.94, 121.92, 121.89, 120.5; IR (KBr) 3102, 2933, 2557, 1808, 1617, 1472, 1386, 1281, 1130, 1001  $\text{cm}^{-1}$ .

### 43 の合成

**8** の合成と同様の操作で、3,5-ジメチルベンズアルデヒド (1344 mg, 10.01 mmol) から無色透明柱状結晶の **43** を 0.658 g (収率 56 %) 得た。

mp 139.3-140.5 °C

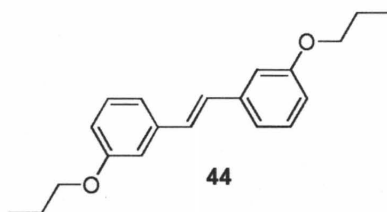


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.13 (s, 4 H), 7.02 (s, 2 H), 6.89 (s, 2 H), 2.33 (s, 12 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  138.0, 137.4, 129.2, 128.5, 124.3, 21.3; IR (KBr) 3023, 2971, 2914, 2859, 2730, 2540, 1774, 1752, 1735, 1686  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 44 の合成

**8** の合成と同様の操作で、3-プロポキシベンズアルデヒド (1627 mg, 9.91 mmol) から白色固体の **44** を 0.675 g (収率 46 %) 得た。

mp 65.1-65.8 °C

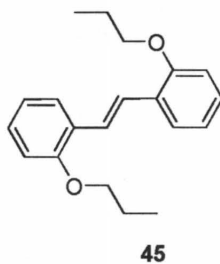


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.26 (t,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 7.08 (d,  $J = 4.1$  Hz, 2 H), 7.06-7.05 (m, 4 H), 6.81 (dd,  $J = 8.2$  and 2.1 Hz, 2 H), 3.97 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H), 1.86-1.72 (m, 4 H), 1.06 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.4, 138.7, 129.6, 128.8, 119.1, 113.9, 112.4, 69.5, 22.6, 10.6; IR (KBr) 3060, 3032, 2964, 2937, 2879, 1592, 1441, 1289, 1159, 1026  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 45 の合成

**8** の合成と同様の操作で、2-プロポキシベンズアルデヒド (1790 mg, 10.90 mmol) から無色透明柱状結晶の **45** を 0.733 g (収率 45 %) 得た。

mp 52.0-53.0 °C

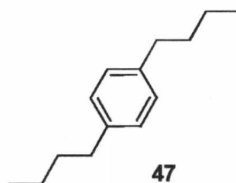


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.61 (dd,  $J = 7.9$  and 1.5 Hz, 2 H), 7.52 (s, 2 H), 7.20 (dt,  $J = 8.2$  and 1.3 Hz, 2 H), 6.95 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2 H), 6.88 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H), 3.98 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4 H), 1.90-1.85 (m, 4 H), 1.08 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  156.4, 128.2, 127.3, 126.6, 123.9,

120.5, 112.0, 69.9, 22.7, 10.8; IR (KBr) 3055, 3033, 2960, 2934, 2874, 1655, 1598, 1579, 1494, 1472  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 47 の合成

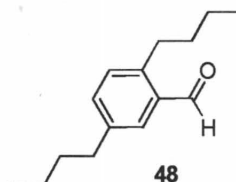
三方コックおよびジムロートを備えた 100 mL ナスフラスコに **46** 2.844 g (19.35 mmol)、 $\text{Ni(dppe)Cl}_2$  0.089 g (0.17 mmol) を加え、アルゴン置換した。そこに窒素気流化で乾燥ジエチルエーテル 20 mL を加え、その後 *n*-ブチルマグネシウムブロマイドのジエチルエーテル溶液 (1.10 mol/L) を 45 mL (49.5 mmol) 加え、室温で 20 分間攪拌した。一晚還流し、反応液を氷浴を用いて 0  $^{\circ}\text{C}$  に冷却し、反応液に 1 M 塩酸を注ぎ、反応を止めた。ジエチルエーテルで 3 回抽出し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で一回洗浄し、硫酸マグネシウムを加え乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、減圧蒸留 (62-63  $^{\circ}\text{C}$ /0.25 mmHg) によって精製し、無色透明液体の **47** を 2.719 g (収率 74 %) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.08(s, 4 H), 2.57 (t,  $J = 7.7$  Hz, 4 H), 1.61-1.56 (m, 4 H), 1.35 (sext,  $J = 7.4$  Hz, 4 H), 0.92 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  140.0, 128.2, 35.2, 33.8, 22.4, 13.9.

#### 48 の合成

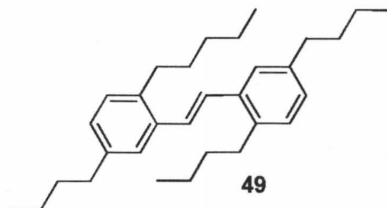
耐圧反応管に **47** 1.140 g (5.99 mmol)、ヘキサメチレンテトラミン 0.843 g (6.01 mmol)、トリフルオロ酢酸 8.0 mL を加え一晚加熱還流した。反応終了後、反応液を減圧化で留去し、水を 32 mL 加え、炭酸水素ナトリウムを加えて中和した。ジエチルエーテルで 3 回抽出し、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/塩化メチレン = 5/1) で精製し、無色透明液体の **48** を 0.367 g (収率 28 %) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.28 (s, 1 H), 7.64 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1 H), 7.30 (dd,  $J = 7.8$  and 2.4 Hz, 1 H), 7.17 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2 H), 2.98 (t,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 2.64 (t,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 1.64-1.55 (m, 4 H), 1.43-1.34 (m, 4 H), 0.96-0.91 (m, 6 H).

#### 49 の合成

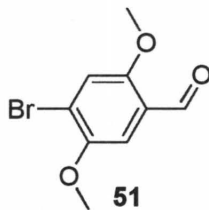
8 の合成と同様の操作で、48 0.311 g (1.42 mmol) から無色透明液体の 49 を 0.089 g (収率 32%) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.38 (d,  $J = 1.3$  Hz, 2 H), 7.20 (s, 2 H), 7.09 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2 H), 7.04 (dd,  $J = 7.9$  and 1.7 Hz, 2 H), 2.71 (t,  $J = 7.9$  Hz, 4 H), 2.62 (t,  $J = 7.9$  Hz, 4 H), 1.66-1.54 (m, 8 H), 1.43-1.36 (m, 8 H), 0.96-0.93 (m, 12 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  140.6, 137.9, 136.2, 129.5, 127.9, 127.6, 125.9, 35.3, 33.7, 33.5, 32.9, 22.7, 22.4, 13.99, 13.98.

#### 51 の合成

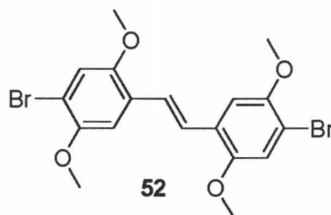
50 9.98 g (60.04 mmol) 酢酸 60 mL が入った 200 mL ナスフラスコに 臭素 3.2 mL (61.4 mmol) を加え室温で 3 日間攪拌した。その後反応液に水 120 mL を加え、析出した固体をろ取した、塩化メチレンに溶解させた。水と食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加え乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去した後メタノールを用いて再結晶し、さらにヘキサンとクロロホルムを用いて再結晶し、褐色透明針状結晶の 51 を 2.46 g (収率 18%) で得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.93 (s, 1 H), 7.33 (s, 1 H), 7.25 (s, 1 H), 3.90 (s, 3 H), 3.89 (s, 3 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  188.7, 156.1, 150.4, 124.1, 120.3, 117.6, 109.6, 56.7, 56.3.

#### 52 の合成

8 の合成と同様の操作で、51 2.46 g (10.04 mmol) から黄色透明針状結晶の 52 を 1.18 g (収率 52%) 得た。

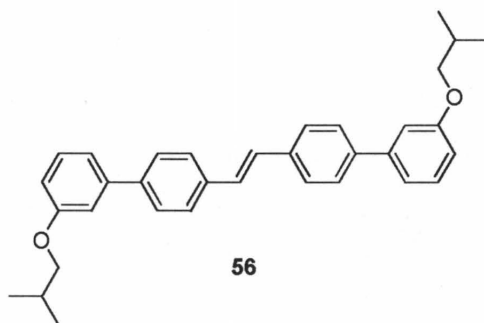


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.35 (s, 2 H), 7.15 (s, 2 H), 7.10 (s, 2 H), 3.93 (s, 6 H), 3.85 (s, 6 H);  
 $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.4, 150.3, 126.6, 123.5, 116.6, 111.1, 110.0, 57.0, 56.4.

#### 56 の合成

20 の合成と同様の操作で、ジプロモスチルベン 169.2 mg (0.50 mmol) と 3-イソブトキシフェニルボロン酸 568.2 mg (2.94 mmol) から淡緑色針状結晶の 56 を 157.3 mg (収率 66%) 得た。

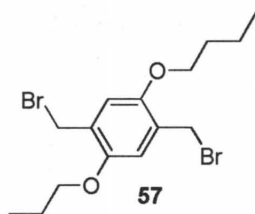
mp 188.7-189.3  $^{\circ}\text{C}$



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.61 (d,  $J = 8.9$  Hz, 4 H), 7.59 (d,  $J = 8.9$  Hz, 4 H), 7.34 (t,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 7.20-7.16 (m, 6 H), 6.89 (dd,  $J = 8.2$  and  $2.1$  Hz, 2 H), 3.79 (d,  $J = 6.2$  Hz, 4 H), 2.12 (sep,  $J = 6.6$  Hz, 2 H), 1.05 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.7, 142.1, 140.3, 136.5, 129.7, 128.2, 127.4, 126.9, 119.2, 113; IR (KBr) 3073, 3028, 2973, 2956, 2916, 2874, 1606, 1579, 1559, 1522, 1470  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 57 の合成

300 mL ナスフラスコに 21 5.83 g (30.0 mmol)、パラホルムアルデヒド 2.00 g (66.8 mmol)、氷酢酸 100 mL を加え 80  $^{\circ}\text{C}$  で攪拌した。そこに臭化水素 18 mL と氷酢酸 9 mL を加え、80  $^{\circ}\text{C}$  で 3 時間攪拌した後、4  $^{\circ}\text{C}$  で 20 時間攪拌した。析出物をろ取し、水で洗浄し、得られた固体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 = 5/1) で精製し、白色固体の 57 を 1.80 g (収率 16%) 得た。

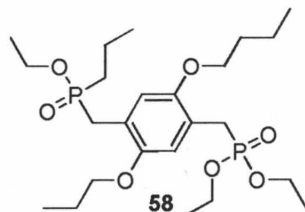


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.85 (s, 2 H), 4.54 (s, 4 H), 3.96 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H), 1.87-1.81 (m, 4 H), 1.08 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  150.6, 127.5, 114.6, 70.5, 28.7, 22.7, 10.7.



### 58 の合成

精留塔を備え付けた 30 mL ナスフラスコに **57** 1.527 g (4.02 mmol) とトリエチルホスファイト 2.17 g (13.01 mmol) を加え、160 °C で 3 時間攪拌した。その後減圧下 180 °C で過剰のトリエチルホスファイトを留去した後、室温まで冷まし、黄色粘性液体の **58** を 2.00 g (収率 101 %) 得た。

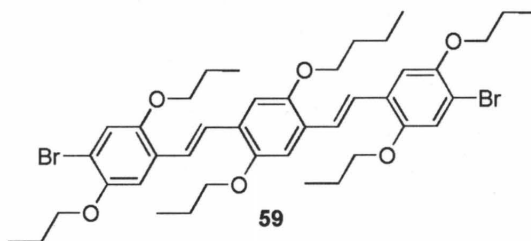


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.92 (s, 2 H), 4.05-3.98 (m, 8 H), 3.89 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H), 3.23 (d,  $J = 19.9$  Hz, 4 H), 1.82-1.76 (m, 4 H), 1.24 (t,  $J = 7.0$  Hz, 12 H), 1.03 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  150.32, 150.30, 150.29, 119.44, 119.43, 119.41, 70.4, 70.1, 61.87, 61.83, 61.80, 61.78, 61.69, 26.68, 26.67, 25.75, 25.73, 22.78, 22.72, 16.32, 16.30, 16.29, 10.7, 10.6.

### 59 の合成

**15** の合成と同様の操作で、**23** 2.35 g (7.79 mmol) と **58** 1.98 g (3.99 mmol) から黄色固体の **59** を 1.43 g (収率 46 %) 得た。

mp 143.1-143.8 °C

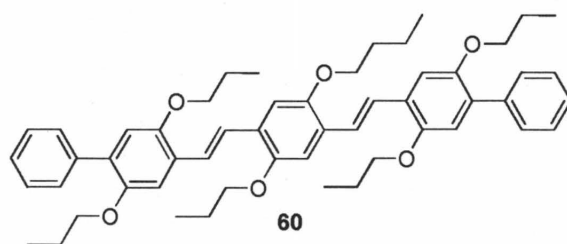


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.47 (d,  $J = 16.7$  Hz, 2 H), 7.41 (d,  $J = 16.7$  Hz, 2 H), 7.16 (s, 2 H), 7.13 (s, 2 H), 7.07 (s, 2 H), 4.02-4.00 (m, 8 H), 3.94 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H), 1.90-1.85 (m, 12 H), 1.11-1.08 (m, 18 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.06, 151.02, 149.8, 127.32, 127.27, 124.2, 123.1, 117.9, 111.7, 111.6, 110.9, 71.7, 71.1, 71.0, 22.8, 22.69, 22.67, 10.72, 10.67, 10.56; IR (KBr) 3104, 3040, 2968, 2936, 2907, 2876, 2762, 1654, 1560, 1498  $\text{cm}^{-1}$ .

### 60 の合成

**20** の合成と同様の操作で、**59** 2.82 mg (0.30 mmol) とフェニルボロン酸 371.1 mg (3.04 mmol) から黄色針状結晶の **60** を 213.6 mg (収率 91 %) 得た。

mp 183.0-183.8 °C



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.56 (d,  $J = 6.9$  Hz, 4H), 7.53 (s, 4H), 7.41 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 7.32 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 7.25 (s, 2H), 7.19 (s, 2H), 6.92 (s, 2H), 4.04 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4H), 4.00 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4H), 3.92 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4H), 1.94-1.71 (m, 12H), 1.23 (t,  $J = 7.6$  Hz, 6H), 1.10 (t,  $J = 7.6$  Hz, 6H), 0.97 (t,  $J = 7.6$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.1, 151.0, 150.3, 138.5, 131.1, 129.5, 127.8, 127.5, 127.2, 126.9, 123.8, 123.4, 115.9, 111.4, 110.9, 71.2, 71.13, 71.09, 22.87, 22.86, 22.7, 10.78, 10.76, 10.68; IR (KBr) 3061, 3036, 2966, 2925, 2869, 2744, 1600, 1512, 1487, 1468  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Br-PPV-Br の合成検討

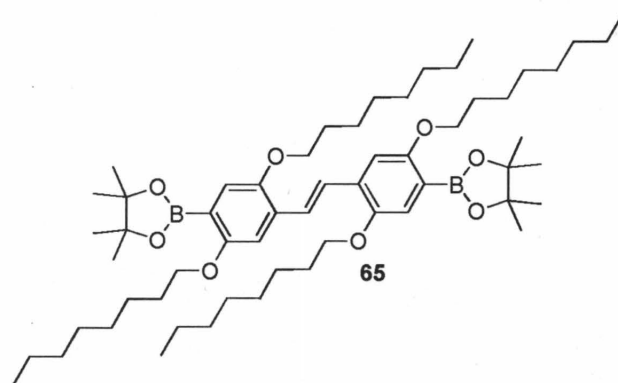
耐圧反応管にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 5.6 mg (0.0049 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこに窒素気流下で 1.0 mL のトルエンに溶かした **63** 50.0 mg (0.102 mmol) と **64** 59 mg (0.098 mmol) を加え、凍結脱気を 3 回行った。110  $^{\circ}\text{C}$  で 2 日間攪拌し、反応液を 150 mL のメタノール中へ注ぎ、析出した固体をセライトを用いてろ取した。ろ取物をクロロホルムに溶解させて回収し、減圧下で溶媒を留去して赤色固体の PPV を 23.6 mg (収率 68 %) 得た。

同様の操作で触媒量を 2.5 および 1.0 mol% に変更して行った。さらに同様の操作で触媒をビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウムジクロリドに変更して行った。

#### 65 の合成

反応はアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。耐圧反応管に酢酸カリウム 46.5 mg (0.465 mmol)、ビス(ピナコレート)ジボラン 84.9 mg (0.334 mmol)、 $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$  を加えアルゴン置換した。そこへ乾燥ジオキサン 2.75 mL に **8** 127.6 mg (0.15 mmol) を溶解させ凍結脱気を 3 回行った溶液を加え、100  $^{\circ}\text{C}$  で 15 時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、セライト濾過し、ろ液を水と飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、アセトニトリルを用いた再結晶によって精製し、黄褐色透明針状結晶の **65** を 4031 mg (収率 29 %) 得た。

mp 114.3-115.2  $^{\circ}\text{C}$



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.49 (s, 2 H), 7.16 (s, 2 H), 7.10 (s, 2 H), 4.00 (t,  $J = 6.2$  Hz, 4 H), 3.97 (t,  $J = 6.2$  Hz, 4 H), 1.83-1.76 (m, 8 H), 1.52-1.47 (m, 8 H), 1.37-1.24 (m, 56 H), 0.88 (t,  $J = 4.1$  Hz, 6 H), 0.87 (t,  $J = 4.1$  Hz, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158.3, 150.6, 130.7, 124.7, 120.5, 110.5, 83.3, 69.61, 69.55, 31.9, 31.7, 29.64, 29.57, 29.54, 29.53, 29.44, 29.40, 29.38, 29.3, 26.2, 26.21, 24.9, 22.7, 22.6, 14.1; IR (KBr) 3054, 2975, 2954, 2926, 2851, 1605, 1501, 1415, 1387, 1253  $\text{cm}^{-1}$ .

#### $\alpha,\omega$ -ジブロモポリスチルベン

反応は三方コックを備えた 30 mL ナシフラスコ、10 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。30 mL ナシフラスコにフッ化セシウム 106.90 mg (0.704 mmol)、18-クラウン-6-エーテルを 316.59 mg (1.198 mmol)、**66** 3.88 mg (0.0076 mmol)、**8** 216.57 mg (0.255 mmol)、**65** 141.27 mg (0.149 mmol)、スチルベン 272.34 mg (1.511 mmol) を加え脱気アルゴン置換した。そこに蒸留水を 0.6 mL、乾燥 THF を 10.5 mL 加え、ダイアフラムポンプを用いてアルゴン置換し室温で 3 時間攪拌した。反応液を 1 M 塩酸にあけ、塩化メチレンで抽出し、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、減圧化で溶媒した。その後クロロホルム 5 mL に溶かし、メタノール 500 mL 中へ注ぎ沈殿精製し、セライトを用いてろ取し、クロロホルムで回収した。減圧下で溶媒を留去し、黄緑色固体の  $\alpha,\omega$ -ジブロモポリスチルベンを 273.8 mg (98%) 得た。

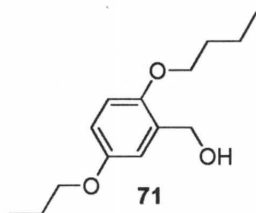
#### $\alpha,\omega$ -ジブロモポリスチルベンを用いたモデル反応

反応は三方コックを備えた 10 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。10 mL ナスフラスコに  $\alpha,\omega$ -ジブロモポリスチルベン (ポリスチレン標準の GPC 換算で  $M_n = 4010$ ) を 41.81 mg (0.010 mmol)、トリルボロン酸ピナコールエステル 2.19 mg (0.010 mmol)、フッ化セシウム 6.70 mg (0.044 mmol)、18-クラウン-6 エーテル 20.54 mg (0.135 mmol)、**66** 0.50 mg (0.00976 mmol)、内標として 1,4-ジブトキシベンゼン 2.41 mg (0.011 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこに蒸留水を 0.05 mL、乾燥 THF を 1.2 mL 加え、ハンディーポンプを用いてゆっくりとアルゴン置換し、室温で 7.5 時間攪拌した。反応液を飽和塩化アンモニウム水溶液にあけ、塩化メチレンで抽出し、無水硫

酸マグネシウムを用いて乾燥した。減圧下で溶媒を留去し、黄色固体の生成物を 41.6 mg 得た。

#### 71 の合成

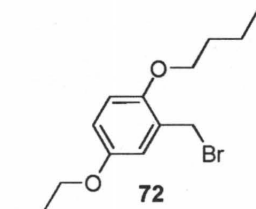
37 3.309 g (14.9 mmol)、乾燥 THF 4.6 mL が入った 200 mL ナスフラスコを氷浴を用いて 0 °C に冷却し、水素化ホウ素ナトリウム 0.567 g (15.0 mmol) を加え、10 分間攪拌した。氷浴を取り除き、室温でさらに 1.5 時間攪拌した。反応が進行しないため反応液を再び 0 °C に冷却し、乾燥メタノール 30 mL を加えて 10 分間攪拌し、その後室温で 1.5 時間攪拌した。反応液に 1 M HCl を注ぎ、塩化メチレンで 3 回抽出した。無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、減圧下で溶媒を留去して淡褐色粘性液体の 71 を 3.296 g (収率 98%) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.87 (d,  $J = 2.7$  Hz, 1 H), 6.78 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1 H), 7.76 (dd,  $J = 8.6$  and 2.7 Hz, 1 H), 4.66 (d,  $J = 6.2$  Hz, 1 H), 3.93 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 3.87 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 2.46 (bs, 1H), 1.86-1.75 (m, 4 H), 1.04 (t,  $J = 7.6$  Hz, 3 H), 1.03 (t,  $J = 7.6$  Hz, 3 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  53.0, 150.9, 130.2, 115.4, 113.8, 112.1, 70.14, 70.06, 62.3, 25.6, 22.7, 22.6, 10.6, 10.5.

#### 72 の合成

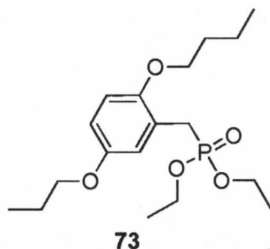
三臭化リン 4.389 g (16.21 mmol)、乾燥塩化メチレン 95 mL が入った 200 mL ナスフラスコを氷浴をもちいて 0 °C に冷却し、53 mL の塩化メチレンに溶かした 71 3.296 g (14.70 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。反応液に水を注ぎ、塩化メチレンで 3 回抽出した。無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、減圧下で溶媒を留去して淡黄色粘性液体の 72 を 3.569 g (収率 85%) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.90 (d,  $J = 2.7$  Hz, 1 H), 6.81 (dd,  $J = 8.6$  and 2.7 Hz, 1 H), 6.78 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1 H), 4.54 (s, 1H), 3.94 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2 H), 3.87 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2 H), 1.88-1.73 (m, 4 H), 1.07 (t,  $J = 7.6$  Hz, 3 H), 1.02 (t,  $J = 7.6$  Hz, 3 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1152.8, 151.0, 127.0, 117.0, 115.7, 113.0, 70.4, 70.1, 29.1, 22.7, 22.6, 10.7, 10.5.

### 73 の合成

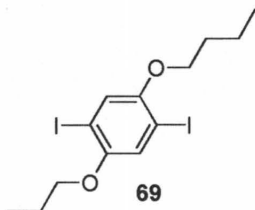
精留塔を備え付けた 10 mL ナスフラスコに **72** 1.029 g (3.58 mmol) とトリエチルホスファイト 1.024 g (6.16 mmol) を加え、160 °C で 3 時間攪拌した。その後減圧下 180 °C で過剰のトリエチルホスファイトを留去した後、室温まで冷ました。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル = 1/1) で精製し、淡黄色粘性液体の **73** を 1.276 g (収率 103 %) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.93 (t,  $J = 2.7$  Hz, 1 H), 7.76 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1 H), 6.72 (dt,  $J = 8.9$  and 2.4 Hz, 1 H), 4.13-4.01 (m, 4 H), 3.89-3.85 (m, 4 H), 3.24 (d,  $J = 21.7$  Hz, 1 H), 1.83-1.74 (m, 4H), 1.26 (t,  $J = 7.2$  Hz, 6 H), 1.04 (t,  $J = 7.6$  Hz, 3 H), 1.01 (t,  $J = 7.6$  Hz, 3 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  152.72, 152.70, 150.84, 150.79, 121.3, 121.2, 117.36, 117.33, 113.83, 113.81, 112.68, 112.66, 70.4, 70.0, 61.84, 61.80, 26.9, 26.1, 22.8, 22.6, 16.32, 16.29, 10.6, 10.5.

### 69 の合成

酢酸 39 mL、96% 硫酸 0.7 mL、水 2.9 mL が入った 200 mL ナスフラスコに **33** 4.501 g (23.23 mmol)、 $\text{KIO}_3$  2.00 g (9.35 mmol)、 $\text{I}_2$  6.57 g (25.88 mmol) を加え、24 時間還流した。室温に戻し、飽和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  水溶液を系中のヨウ素の色がなくなるまで加えた。その後氷浴へ注ぎ、クロロホルムで 3 回抽出し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で副生成物の硫黄を取り除き、メタノールを用いた再結晶によって精製し、無色透明柱状結晶の **69** を 5.61 g (収率 54 %) 得た。

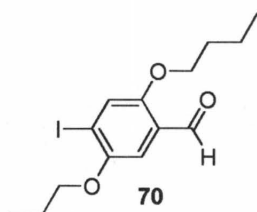


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.17 (s, 2 H), 3.90 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4 H), 1.85-1.80 (m, 4H), 1.07 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1152.8, 122.7, 88.3, 71.8, 22.6, 10.7.

### 70 の合成

反応は三方コックを備えた 200 mL ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒

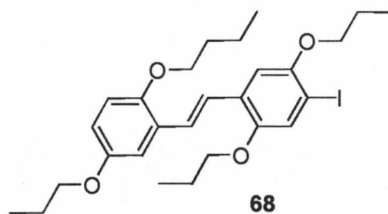
素気流下で行なった。200 mL ナスフラスコをヒートガンで加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻した。**69** 3.346 g (7.501 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこへ乾燥 Et<sub>2</sub>O 78 mL を加え、0 °C に冷却し、*n*-ブチルリチウム (1.650 mol/L in hexane) 4.6 mL (7.59 mmol) を少しずつ滴下して加えて 40 分間攪拌した。そこに、乾燥 DMF 0.9 mL (69.75 mmol) を乾燥 Et<sub>2</sub>O 30 mL に溶かした溶液を窒素気流下で少しずつ滴下して加えて 2 時間攪拌した。反応液に飽和塩化アンモニウム水溶液を注ぎ、ジエチルエーテルで 3 回抽出し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去して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 = 5/1) で精製し、淡褐色固体の **70** を 7.244 g (収率 70%) 得た。



<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 10.43 (s, 1 H), 7.46 (s, 1 H), 7.19 (s, 1 H), 3.99 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H), 6.97 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H), 1.87-1.82 (m, 4H), 1.08 (t, *J* = 7.6 Hz, 3 H), 1.06 (t, *J* = 7.6 Hz, 3 H); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 189.2, 155.7, 152.1, 125.2, 124.5, 108.8, 96.7, 71.3, 70.9, 22.49, 22.46, 10.7, 10.5.

#### 68 の合成

**15** の合成と同様の操作で、**70** 860.7 mg (2.500 mmol) と **73** 873.1 mg (2.508 mmol) から淡黄色固体の **68** を 471.2 mg (収率 35 %) 得た。



<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.47 (d, *J* = 16.5 Hz, 1 H), 7.38 (d, *J* = 16.5 Hz, 1 H), 7.27 (s, 1H), 7.15 (d, *J* = 3.1 Hz, 1 H), 7.05 (s, 1H), 6.82 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H), 6.77 (dd, *J* = 8.9 and 2.7 Hz, 1 H), 3.98 (t, *J* = 6.5 Hz, 2 H), 3.97-3.91 (m, 6 H), 1.89-1.77 (m, 8 H), 1.11-1.03 (m, 12 H); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 1153.3, 152.2, 151.3, 150.9, 128.3, 127.9, 124.4, 123.7, 123.6, 114.6, 113.9, 112.5, 110.3, 85.4, 71.6, 71.2, 71.0, 70.2, 22.8, 22.7, 10.7, 10.6, 10.5.

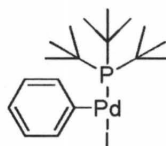
#### 68-Pd を用いた 9 の重合

反応は三方コックを備えた 30 mL ナスフラスコ、30 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。30 mL ナスフラスコにフッ化セシウム 69.6 mg

(0.46 mmol)、18-クラウン-6-エーテルを 216.2 mg (0.81 mmol)、**68** 3.02 mg (0.0056 mmol) と **66** 2.32 mg (0.0045 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこに蒸留水を 0.45 mL、乾燥 THF を 7.0 mL 加え、ダイアフラムポンプを用いてアルゴン置換した後に室温で 1 時間攪拌し、**68-Pd** を調製した。別途用意した 30 mL ナスフラスコに **48** 81.43 mg (0.100 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換し、脱水 THF 5 mL を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気・アルゴン置換した。この溶液を先ほどの 30 mL ナスフラスコへカヌーラを用いて加え、0 °C 室温で 24 時間攪拌した。反応液を 1 M 塩酸にあげ、塩化メチレンで抽出し、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。減圧下で溶媒を留去し、黄緑色固体の目的物を得た。

#### 74 の合成

反応は耐圧反応管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。耐圧反応管をヒートガンで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 **75** 151.5 mg (0.297 mmol) を加えて脱気・アルゴン置換した。そこに凍結脱気を 5 回行った蒸留ヨードベンゼン 2.25 mL (20.19 mmol) を加え、70 °C で 1 時間攪拌し、室温に戻した。凍結脱気を 5 回行った脱水ペンタンを 40 mL 加え、30 秒間攪拌した後、30 分間放置した。析出物を窒素気流下でろ取し、窒素気流下でペンタンで洗浄し、減圧化で乾燥させてオレンジ色固体を 85.3 mg (収率 56%) を得た。目的物はシュレンク管に入れ、アルゴン置換して保存した。



**74**

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  7.34 (dd,  $J = 1.5$  and  $8.2$  Hz, 2 H), 6.76 (t,  $J = 7.6$  Hz 2 H), 6.68 (t,  $J = 7.1$  Hz, 1 H), 0.97 (d,  $J = 12.4$  Hz, 27 H).

#### 74 を用いた **9** の重合

反応は三方コックを備えた 30 mL ナシフラスコ、30 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。30 mL ナシフラスコにフッ化セシウム 68.69 mg (0.454 mmol)、18-クラウン-6-エーテルを 210.44 mg (0.796 mmol) と **9** 81.98 mg (0.100 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこに蒸留水を 0.45 mL、乾燥 THF を 7.0 mL 加え、ダイアフラムポンプを用いてアルゴン置換した。別途用意した 30 mL ナスフラスコに **72** 2.58 mg (0.005 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換し、脱水 THF 5 mL を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気・アルゴン置換した。先ほどの 30 mL ナシフラスコの溶液をカヌーラを用いて **16** 溶液に加え、24 時間攪拌した。反応液を 1 M 塩酸にあげ、塩化メチレン

で抽出し、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。減圧下で溶媒を留去し、黄緑色固体の目的物を得た。同様の操作で塩基を水酸化カリウムに変更して行った。

#### 74 を用いた 9 の重合 (9 の再追加実験)

反応は三方コックを備えた 10 mL ナシフラスコ、10 mL ナスフラスコ、5 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。10 mL ナシフラスコにフッ化セシウム 18.77 mg (0.124 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 52.59 mg (0.199 mmol) と 9 21.34 mg (0.026 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこに蒸留水を 0.11 mL、乾燥 THF を 2.0 mL 加え、ダイアフラムポンプを用いてアルゴン置換した。別途用意した 10 mL ナスフラスコに 72 1.30 mg (0.0025 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換し、脱水 THF 1.3 mL を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気・アルゴン置換した。先ほどの 10 mL ナシフラスコの溶液をカヌーラを用いて 72 溶液に加え、室温で 2 時間攪拌した。別途用意した 5 mL ナシフラスコにフッ化セシウム 26.52 mg (0.175 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 53.77 mg (0.203 mmol) と 9 21.27 mg (0.026 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこに蒸留水を 0.11 mL、乾燥 THF を 2.0 mL 加え、ダイアフラムポンプを用いてアルゴン置換した。この溶液を先ほどの 10 mL ナスフラスコの重合溶液へとカヌーラを用いて加え、室温で 24 時間攪拌した。反応液を 1 M 塩酸にあげ、塩化メチレンで抽出し、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。黄緑色固体の目的物を得た。



## 第九節 参考文献

- 1) (a) T. Yokozawa, A. Yokoyama, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 5595-5619. (b) T. Yokozawa, Y. Ohta, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 8281-8310.
- 2) T. Yokozawa, H. Kohno, Y. Ohta, A. Yokoyama, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 7095-7100.
- 3) B. N. Norris, T. Pan, T. Y. Meyer, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 5515-5517.
- 4) K. S. Jeong, S. Y. Kim, U. Shin, M. Kogej, N. T. M. Hai, P. Broekmann, Nakcheol, B. Kirchner, M. Reiher, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17672-17685.
- 5) S. Wen, J. Pei, Y. Zhou, P. Li, L. Xue, Y. Li, B. Xu, W. Tian, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 4977-4984.
- 6) F. Babudri, A. Cardone, T. Cassano, G. M. Farinola, F. Naso, R. Tommasi, *J. Organochem.*, **2008**, *15*, 2631-2636.
- 7) D. Egbe, C. Bader, E. Klemm, L. Ding, F. E. Karasz, U. Grummt, and E. Birckner, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 9303-9312.
- 8) N. Yoshikita, H. Matsuda, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 15258-15259.
- 9) H. Meier, D. Ickenroth, U. Stalmach, K. Koynov, A. Bahtiar, C. Bubeck, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, *3*, 4431-4443.
- 10) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2457-2483.
- 11) J. P. Stambuli, M. Buhl, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 9346-9347.
- 12) T. N. Barrett, D. C. Braddock, A. Monta, M. R. Webb, A. J. P. White, *J. Nat. Prod.*, **2011**, *174*, 1980-1984.
- 13) M. E. Layton, C. A. Morales, M. D. Shair, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 773-775.
- 14) N. Yoshikita, H. Matsuda, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 15258-15259.
- 15) (a) K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1976**, *49*, 1958-1969. (b) J. L. Keffer, J. T. Hammill, J. R. Lloyd, A. Plaza, P. Wipf, C. A. Bewley, *Mar. Drugs*, **2012**, *10*, 11103-1125.
- 16) Z. Du, R. Liu, J. Wang, A. Li, *Molecules*, **2009**, *14*, 2111-2117.
- 17) Y. Pang, In *Desing and Synthesis of Conjugated Polymers*; M. Leclerc, J. F. Morin, Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2010**; pp 147-170.
- 18) T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 7508-7510.
- 19) C. Weder and M. S. Wrighton, *Macromolecules*, **1996**, *62*, 5157-5165.
- 20) A. H. Roy, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 13944-13945.
- 21) J. P. Stambuli, C. D. Incarvito, M. Bühl, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1184-1194.

## 第五章

### 熊田-玉尾反応における種々の触媒の分子内移動挙動 及び重合特性

## 第一節 はじめに

触媒移動型連鎖縮合重合 (CTCP) を達成するには反応が効率よく進行し、かつ選択的に分子内移動する触媒の選択が重要である。熊田-玉尾カップリング反応を用いた CTCP においては、主鎖骨格ごとに最適な Ni 触媒が異なることから、触媒の分子内移動特性は配位子構造の影響を大きく受ける事が予想される。これまで熊田-玉尾カップリング反応を用いた CTCP には二座リン配位子を有する Ni 触媒が用いられてきたが、近年 *N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) 配位子やジイミン構造の配位子を有する Ni 触媒も CTCP に有効である事が報告された<sup>1,2)</sup> (Chart 5-1-1)。

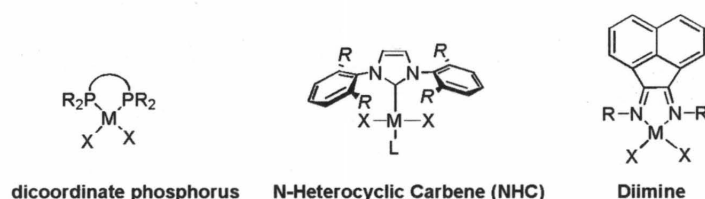


Chart 5-1-1

更に、熊田-玉尾カップリング反応を用いた CTCP においては Pd 触媒は有効でないと考えられていたが<sup>3)</sup>、近年 NHC 配位子を有する Pd 触媒が CTCP に有効である事が報告された<sup>4)</sup>。

このように CTCP に有効な触媒の報告が数多くある一方、触媒構造やモノマー骨格に基づく分子内移動特性の違いや、触媒の分子内移動に必要な因子についての詳細な研究は行われていない。有機金属化学の観点からも、分子内移動を介した連続反応における触媒および基質の構造、反応条件の影響を明らかにする事は重要である。

そこで本章では、熊田-玉尾反応を用いた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、理論計算から検討した。

まず、4 章と同様に、重合の素反応が円滑に進行する事が期待できるスチルベン誘導体の重合およびモデル反応から熊田-玉尾反応において炭素-炭素二重結合 (C=C) 上を分子内移動可能な触媒の探索を行った。

次に、NHC 配位子を有する Ni 触媒 (Ni(NHC)Cl<sub>2</sub>) と種々のジハロアレーンを用いたモデル反応から Ni(NHC)Cl<sub>2</sub> の分子内移動におけるハロゲンの影響を調べた。

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、基質の構造、反応条件の影響を検討した。この検討において触媒ごとにポリ3-ヘキシルチオフェン (P3HT) の  $\pi$  平面上における分子内移動の挙動が変化することを明らかにし、この特性を利用して P3HT と他の共役系高分子とのブロック共重合体の合成を行った。

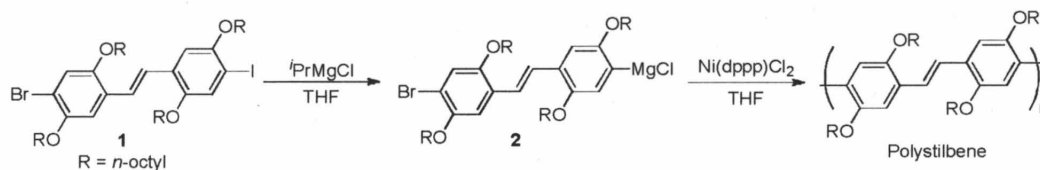
## 第二節 Ni-CTCP 条件下におけるプロモヨードスチルベンモノマーの重合

2 章において Ni 触媒を用いた熊田-玉尾カップリング重合によるフェニレンビニレン型モノマーの重合を検討したが、重合は素反応が円滑に進行しなかったため、C=C 上における触媒の分子内移動を評価する事ができなかった。

そこで本節では前章と同様に、スチルベン型構造のモノマーならば成長反応がベンゼン環同士のカップリング反応になるため、素反応の問題は改善され、C=C 上の触媒の分子内移動が評価できると考え、熊田-玉尾カップリング重合によるポリスチルベンの合成を検討した。

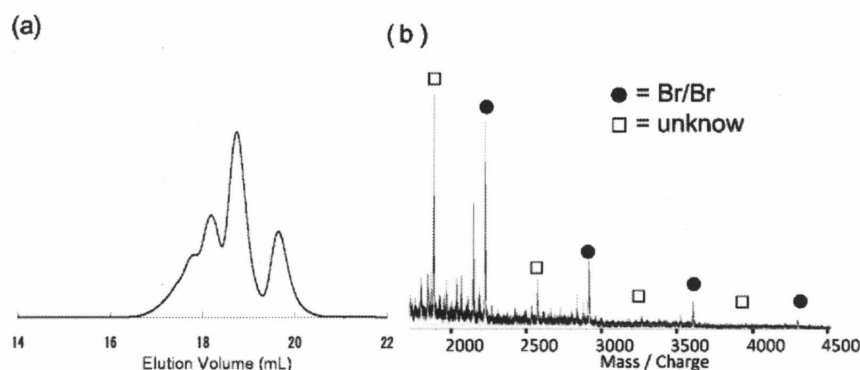
### 5-2-1 Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> を用いたスチルベンモノマーの重合

スチルベンモノマー **2** は前章で合成したプロモヨードスチルベン誘導体 **1** から <sup>i</sup>PrMgCl によるヨウ素選択的 Grignard 交換反応によって調製できると考え、**1** (0.2 mmol) と **1** に対して当量の塩化リチウムを 1.0 mL の THF に溶かし、そこに <sup>i</sup>PrMgCl の THF 溶液 (2.0 mol/L) を 0 °C で滴下して加え、その後、室温で 1 時間攪拌した。この反応液を少量サンプリングし、塩酸でクエンチした後に <sup>1</sup>H NMR を測定した結果、期待通りヨウ素が 100% 選択的に Grignard 化され、クエンチ後、加水分解した生成物が得られた。次にこの反応液にチオフエンモノマーの CTCP に有効な Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> を **2** に対し 5 mol% 加え、室温で 2 日間換攪拌した (Scheme 5-2-1)。



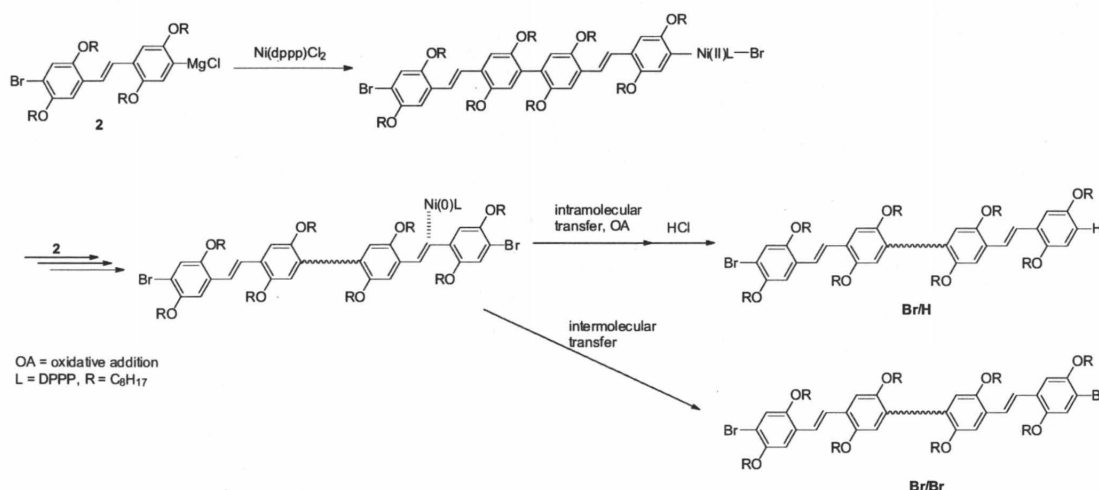
Scheme 5-2-1

同様の反応条件においてフェニレンモノマーの重合では一時間以内に  $M_n = 10000$  以上の高分子量体得られるのに対し<sup>5)</sup>、**2** の重合は遅く、最終的に  $M_n = 2360$  のオリゴマーを得た (Figure 5-2-1a)。



**Figure 5-2-1.** (a) GPC profile of products obtained by the polymerization of **2** carried out by treatment of **1** with 1.0 equiv of  $i\text{PrMgCl}$ , followed by addition of 5 mol% of  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  at room temperature in THF ( $[\text{2}]_0 = 0.1 \text{ mol/L}$ ) for 48 h ( $M_n = 2360$ ,  $M_w/M_n = 1.24$ ), (b) MALDI-TOF mass spectra of polystilbene at 48 h ( $M_n = 2360$ ,  $M_w/M_n = 1.24$ ).

次に得られたオリゴマーの末端構造を MALDI-TOF mass を用いて調べた (Figure 2-5-2b)。その結果、メインピークは両末端が臭素のオリゴマー [Calcd.  $M_r = 691.1n$  (repeat unit) + 79.90 (Br) + 79.90 (Br)] (以下 Br/Br と表記する) の分子量と一致した。2 章のアリール Grignard モノマーで観測された Grignard 部位と溶媒である THF との副反応に由来する末端構造が観測されなかったことから、スチルベン構造にする事によって THF との副反応が抑制されたと考えられる。しかしながら、重合が **2** と触媒との開始反応を経て CTCP 機構で進行し、成長末端の C-Br 結合に触媒が挿入した状態でクエンチされたならば、開始末端が臭素、成長末端が水素の Br/H 末端のポリスチルベンが生成するはずである。開始末端、成長末端共に臭素の Br/Br 構造であったことから、触媒は重合中に分子間移動を起こしたと判断した (Scheme 5-2-2)。



**Scheme 5-2-2**

さらに、二番目の強度で観測されたピークの末端構造の分子量は 約 350 と非常に大きく、かつ繰り返し単位の分子量の半分 (約 346) に近いことからオリゴマーが繰り返し単位の  $C=C$  上で切断されたような構造になっていると考えたが詳細はわからない。

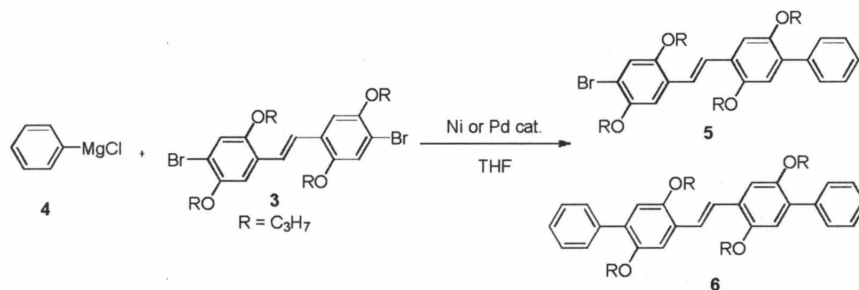
これらの結果から、Ni 触媒による熊田-玉尾カップリング重合では、モノマー骨格中に  $C=C$  が存在すると触媒は分子間移動し、かつ重合反応が円滑に進行しないことが明らかになった。

### 第三節 熊田-玉尾カップリング反応を用いたジブロモスチルベン誘導体のモデル反応

前にも述べたように、熊田-玉尾反応による CTCP は触媒の中心金属や配位子構造によって重合挙動が大きく変化する。よって、触媒構造によってはスチルベン骨格においても反応が効率よく進行し、かつ C=C 上を触媒が分子内移動するかもしれない。そこで本節では、4 章と同様のジブロモスチルベン誘導体 **3** を用いたモデル反応を様々な触媒を用いて行った。さらにモデル反応で見出した最適な触媒を用いて前節と同様にスチルベンモノマー **2** の重合を行った。

#### 5-3-1 ジブロモスチルベンを用いたモデル反応

モデル反応は Scheme 5-3-1 に示したようにジブロモスチルベン誘導体 **3** に対し、等量のフェニルマグネシウムクロライド **4** を加えて、種々の Ni または Pd 触媒存在下で行い、生成物中の一置換体 **5** と二置換体 **6** の生成比から触媒が C=C を分子内移動または分子間移動したかを判断した。



Scheme 5-3-1

反応はジブロモスチルベン誘導体 **3** (0.2 mmol) と **3** に対して等量の塩化リチウムと 0.025 当量の触媒を THF 2.0 mL に溶かし、そこに 0 °C でフェニルマグネシウムクロライド **4** の THF 溶液 (2.0 mol/L) を **3** と等量加え、室温で 8 時間攪拌した後に生成物中の **5** と **6** の生成比を <sup>1</sup>H NMR スペクトルから求めた。

まず触媒に Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> を用いた場合は **5** が主生成物になり、さらに **3**、**5**、**6** 以外に帰属不明なシグナルも多く観測された。よってスチルベンモノマー **2** の重合と同様、Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> はスチルベン上の分子内移動性が低く、さらに副反応が起きている事が示唆された (Table 5-3-1, Entry 1)。触媒の分子間移動及び副反応は C=C が Ni 触媒に強く配位するために引き起こされているとするならば、電子供与性の強い配位子を用いて Ni 金属中心の電子密度を上昇させ、Ni と C=C 間の配位結合を弱めれば良いはずである。この考えに基づき、Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> よりも電子供与性の高い配位子を有するジクロロ(1,2-ビス(ジエチル

ホスフィノ)エタン)ニッケル(II) ( $\text{Ni}(\text{depe})\text{Cl}_2$ ) を用いてモデル反応を行った。しかしながら **5** と **6** の生成比に結果に大差はなかった (Entry 2)。

一方、 $\text{Ni}(\text{depe})\text{Cl}_2$  と同様に電子供与性の高い NHC 配位子を有する  $\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}_2$  を用いた場合は反応が円滑に進行したが、 $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  と同様に **5** が主生成物であった (Entry 3)。これらの結果から、 $\text{C}=\text{C}$  が存在すると Ni 触媒は選択的に分子内移動せずに分子間移動する事が明らかになった。

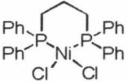
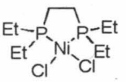
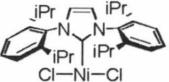
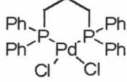
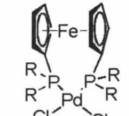
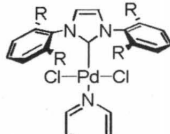
一方、 $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  と配位子は同じだが、中心金属が異なる  $\text{Pd}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  を用いると **6** の生成比が多少向上した (Entry 4)。3 章の結果を合わせて考えると、Pd 触媒の方が  $\text{C}=\text{C}$  上を分子内移動しやすい事が示唆されたため、電子供与性置換基を有する Pd 触媒を用いてモデル反応を行った。まず、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンパラジウム(II)ジクロリド ( $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ ) を用いた場合は  $\text{Pd}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  よりも **6** の生成比が低下した (Entry 5)。次に  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$  のリン上の 4 つの置換基がフェニル基から電子供与性の高い *tert*-ブチル基に置き換わった 1,1'-ビス(ジ-*tert*-ブチルホスフィノ)フェロセンパラジウム(II)ジクロリド ( $\text{Pd}(\text{dtbpf})\text{Cl}_2$ ) を用いて行ったが、同様に **6** の選択性は低かった (Entry 6)。

次に、 $\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}_2$  と配位子は同一で中心金属が Pd の PEPPSI-IPr を用いた結果、選択性が大きく改善し、**6** が主生成物になった (Entry 6)。この結果から、NHC 配位子を有する Pd 触媒は  $\text{C}=\text{C}$  を分子内移動可能である事が示唆された。次に PEPPSI-IPr よりも配位子が嵩高い PEPPSI-IPr<sup>ent</sup> を用いたが、選択性は低下した (Entry 8)。

興味深い事に、NHC 配位子を有する Pd 触媒を用いた場合は、モデル反応の仕込み方によって **5** と **6** の生成比が変化した。先ほどは **6** と触媒の混合溶液中にフェニルマグネシウムブロマイド **4** を加えたが、先に触媒と **4** を反応させて 0 価触媒を調製し、そこに **3** を加えると **6** の生成比が向上した (Entry 9 and 10)。しかし、 $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  においては同様の条件において選択性は向上しなかった (Entry 11)。



**Table 5-3-1.** Model reaction of **3** with **4**.<sup>a</sup>

					
Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	Ni(depe)Cl <sub>2</sub>	Ni(NHC)Cl <sub>2</sub>	Pd(dppp)Cl <sub>2</sub>	R = Ph: Pd(dppp)Cl <sub>2</sub> R = <sup>t</sup> Bu: Pd(dtbpf)Cl <sub>2</sub>	R = <sup>t</sup> Pr: PEPPSI-IPr R = <sup>t</sup> Pent: PEPPSI-IPent
entry	cat.	3 : 5 : 6 <sup>d</sup>		5 : 6 <sup>d</sup>	
1 <sup>b</sup>	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	51.2 : 38.8 : 10.0		79.5 : 20.5	
2 <sup>b</sup>	Ni(depe)Cl <sub>2</sub>	63.3 : 29.0 : 7.8		78.8 : 21.2	
3 <sup>b</sup>	Ni(NHC)Cl <sub>2</sub>	50.5 : 42.2 : 7.3		85.2 : 14.8	
4 <sup>b</sup>	Pd(dppp)Cl <sub>2</sub>	54.6 : 27.2 : 18.1		60.0 : 40.0	
5 <sup>b</sup>	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	41.0 : 47.1 : 11.9		79.7 : 20.3	
6 <sup>b</sup>	Pd(dtbpf)Cl <sub>2</sub>	59.2 : 31.3 : 9.5		76.7 : 23.3	
7 <sup>b</sup>	PEPPSI-IPr	79.4 : 4.8 : 15.9		23.1 : 76.9	
8 <sup>b</sup>	PEPPSI-IPent	68.4 : 9.2 : 22.4		29.0 : 71.0	
9 <sup>c</sup>	PEPPSI-IPr	75.2 : 1.5 : 23.3		6.0 : 94.0	
10 <sup>c</sup>	PEPPSI-IPent	69.7 : 4.6 : 25.7		15.3 : 84.7	
11 <sup>c</sup>	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	65.0 : 32.2 : 2.8		91.9 : 8.1	

<sup>a</sup>Model reaction of **3** with equimolar **4** was carried out in the presence of LiCl (1 equiv) and 2.5 mol% of catalysts in THF ([**3**]<sub>0</sub> = 0.1 M) at r.t. for 8 h.

<sup>b</sup>Model reaction was carried out by addition of **4** to the mixture of **3** catalyst.

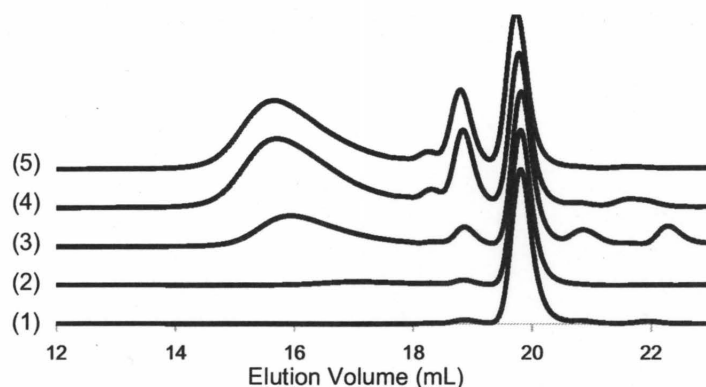
<sup>c</sup>Model reaction was carried out by addition of **3** to the mixture of **4** catalyst.

<sup>d</sup>Determined by <sup>1</sup>H NMR spectra.

### 5-3-2 PEPPSI-Pr を用いたスチルベンモノマーの重合

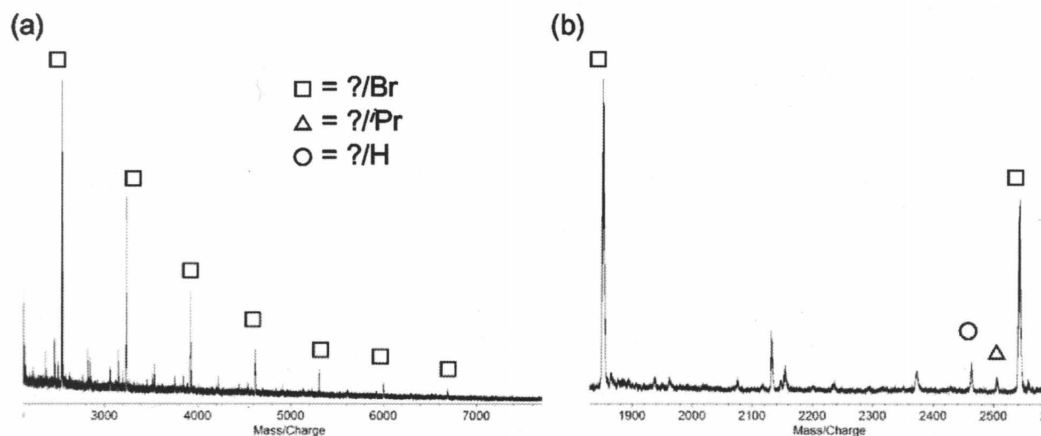
上記のモデル反応の結果から、最も二置換体の選択性が高かった PEPPSI-IPr を用いればスチルベンモノマー **2** の重合が CTCP 機構で進行すると期待される。そこで、前節と同条件で触媒を Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> から PEPPSI-Pr へと変更して **2** の重合を行った。

GPC により反応を追跡したところ、重合の進行は遅いものの、反応開始 3 時間までは時間と共に分子量は増加し、最終的に Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> を用いた場合よりも高分子量 ( $M_n = 6400$ ) のポリマーを得た (Figure 5-3-1)。しかしながら生成ポリマーの分子量分布は広く、分子量は触媒とモノマーとの仕込み比から算出した理論分子量 (約 14000) よりも低かった。



**Figure 5-3-1.** GPC profiles of products obtained by the polymerization of **2** carried out by treatment of **1** with 1.0 equiv of  $i\text{PrMgCl}$  and 1 equiv of  $\text{LiCl}$ , followed by addition of 5.0 mol% of PEPPSI-IPr at room temperature in THF ( $[\mathbf{2}]_0 = 0.1 \text{ mol/L}$ ) for (1) 15 min ( $M_n = 2400$ ,  $M_w/M_n = 1.05$ ), (2) 1 h ( $M_n = 4450$ ,  $M_w/M_n = 1.55$ ), (3) 3 h ( $M_n = 7680$ ,  $M_w/M_n = 2.03$ ), (4) 24 h ( $M_n = 6850$ ,  $M_w/M_n = 2.45$ ) and (5) 48 h ( $M_n = 6400$ ,  $M_w/M_n = 2.60$ ).

次に重合が途中で停止する理由を明らかにするため、重合時間 3 時間における生成物の MALDI-TOF mass を測定し、末端構造を解析した (Figure 5-3-2)。



**Figure 5-3-2.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **2** carried out by treatment of **1** with 1.0 equiv of  $i\text{PrMgCl}$  and 1 equiv of  $\text{LiCl}$ , followed by addition of 5.0 mol% of PEPPSI-IPr at room temperature in THF ( $[\mathbf{2}]_0 = 0.1 \text{ mol/L}$ ) for (a) 3 h ( $M_n = 7680$ ,  $M_w/M_n = 2.03$ ). (b) is enlargement of (a).

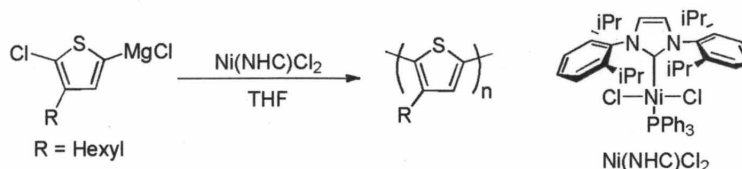
その結果、末端構造の帰属できないポリマーのピークが複数観測された。メインピークとその低分子量側に観測された 2 種類のマイナーピークはそれぞれのピーク間の質量差から片末端が同一構造で、もう片末端がそれぞれ臭素、イソプロピル基、水素の 3 種類と推

定される  $\gamma/\text{Br}$ 、 $\gamma/\text{Pr}$ 、 $\gamma/\text{H}$  の三種類に帰属できた (Figure 5-3-2b)。この同一構造の片末端の分子量は約 388 と異様に大きく、構造を推定することはできなかったが、繰返し単位の分子量の半分 (約 346) に近いことから 2 節と同様にスチルベン骨格の  $\text{C}=\text{C}$  上で切断されたような構造になっている可能性があるが詳細はわからない。もう一方の末端の臭素は開始反応に由来し、イソプロピル基は末端の臭素のポリマーとモノマーの調製に用いた  $\text{PrMgCl}$  との熊田-玉尾カップリング反応に由来し、水素末端は末端臭素ポリマーに触媒が挿入し、その後加水分解して生成したと考えられる。

よって重合途中に成長末端において予想外の副反応が起きたために重合が停止し、その結果触媒が分子間移動を起こして分子量分布が広がったと判断した。

#### 第四節 $\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}_2$ 触媒の分子内移動における基質の骨格及びハロゲンの効果

$\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}_2$  は高い触媒活性と分子内移動特性を併せ持ち、森らによってクロロチオフェン型モノマーの CTCP の触媒に有効である事が報告されている (Scheme 5-4-1)<sup>1)</sup>。



Scheme 5-4-1

しかしながら、前節のジプロモスチルベン誘導体 **3** を用いたモデル反応において  $\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}_2$  を用いると主生成物は一置換体になった。すなわち、 $\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}_2$  はチオフェン環上を分子内移動するもののスチルベン上を分子内移動しない事が示唆される。

本節では、 $\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}_2$  の分子内移動の支配因子を明らかにするため、以下に示す様々な骨格のジハロアリアルを用いてモデル反応を行った (Chart 5-4-1)。

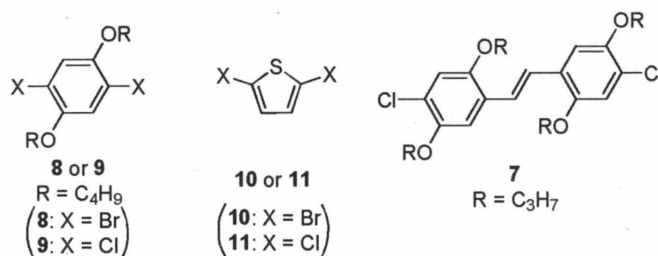
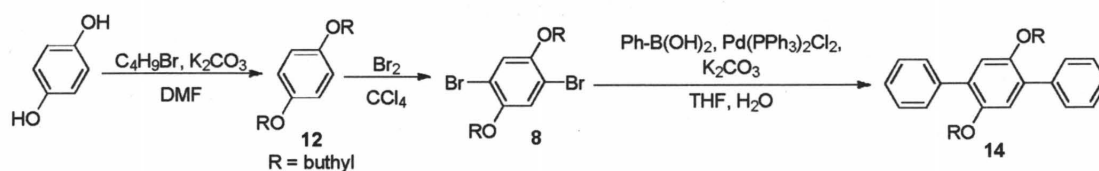


Chart 5-4-1

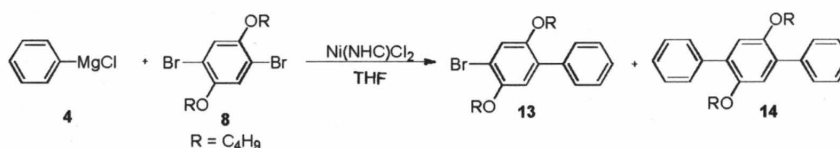
##### 5-4-1 ジプロモ体を用いたモデル反応

まず、ジプロモスチルベン誘導体 **3** 上を  $\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}_2$  触媒が分子内移動しない原因をスチルベンの  $\text{C}=\text{C}$  上を分子内移動できないためであると仮定し、アルコキシ側鎖を有するジプロベンゼン誘導体 **8** を用いて同様のモデル反応を行った。**8** と二置換体 **13** は論文<sup>6)</sup>を参考に Scheme 5-4-2 に従って合成した。まずヒドロキノンに炭酸水素カリウム存在下で 1-ブロモブタンを反応させ、ブトキシ側鎖を導入した **12** を合成した (収率 37%)。次に **12** に臭素を作用させ、ジプロモ体 **8** を得た (収率 94%)。最後に **8** とフェニルボロン酸との鈴木-宮浦カップリング反応によって二置換体 **14** を得た (収率 84%)。

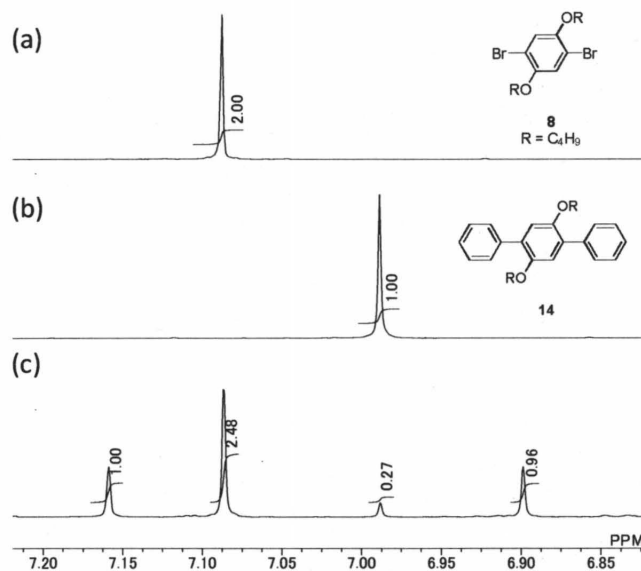


Scheme 5-4-2

続いて前節と同条件で **8** を用いたモデル反応を行い (Scheme 5-4-3)、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルから **13** と **14** の生成比を算出した (Figure 5-4-1)。



Scheme 5-4-3

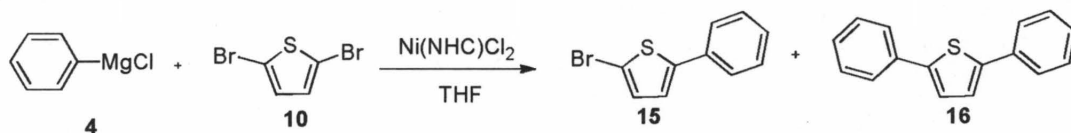


**Figure 5-4-1.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) **8**, (b) **14** and (c) products obtained by the model reaction of **8** with equimolar **4** in the presence of 1 equiv of LiCl and 2.5 mol% of  $\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}_2$  at room temperature in THF ( $[\textbf{8}]_0 = 0.1 \text{ M}$ ) for 8 h ( $\text{CDCl}_3$  at  $25^\circ\text{C}$ ).

アルコキシ基が置換したベンゼン環上のプロトンのシグナル解析の結果、生成物中には原料 **8**、二置換体 **14** の他に積分値がほぼ等しいシグナルの組み合わせが 6.90 と 7.16 ppm に観測され、これらのシグナルを一置換体 **13** と帰属し、一置換体 **13** と二置換体 **14** の生成比を 85.0 : 15.0 と算出した (Table 5-4-1, Entry 1)。この生成比はジプロモスチルベン誘導体 **3** のモデル反応の結果 (85.2 : 14.8) とほぼ等しいことから、ジプロモスチルベン **3**

を用いた場合もベンゼン環上で  $\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}_2$  の分子間移動が起きたと考えられる。

次にジブロモチオフェン **10** を用いて同様のモデル反応を行い、一置換体 **15** と二置換体 **16** の生成比を GC から算出した (Scheme 5-4-4)。



Scheme 5-4-4

$\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}_2$  はチオフェンモノマーの CTCP に有効であることから、**16** が選択的に生成すると予想したが、驚くべきことに選択性は低く、**15** と **16** が 93.6 : 6.4 の比率で生成した (Table 5-4-1, Entry 2)。

Table 5-4-1. Model Reaction of aryl dibromide and **4** with  $\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}_2$ .<sup>a</sup>

entry	aryl dibromide	monosubstituted : disubstituted product	
		product	product
1	<b>8</b>	85.0 : 15.0 <sup>b</sup>	
2	<b>10</b>	93.6 : 6.4 <sup>c</sup>	

<sup>a</sup>Model reaction of **8** or **10** with equimolar **4** was carried out in the presence of LiCl (1 equiv) and 2.5 mol% of  $\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}_2$  in THF ( $[\textbf{8} \text{ or } \textbf{10}]_0 = 0.1 \text{ M}$ ) at r.t. for 8 h.

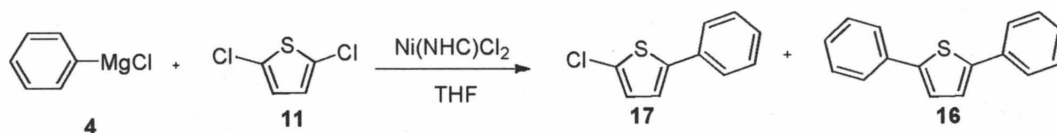
<sup>b</sup>Determined by  $^1\text{H}$  NMR spectra.

<sup>c</sup>Determined by GC.

#### 5-4-2 ジクロロ体を用いたモデル反応

$\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}_2$  はクロロチオフェンモノマーの CTCP に有効であるにもかかわらずジブロモチオフェン上を分子内移動しなかったことから、基質のハロゲンが触媒の分子内移動に大きく影響している事が示唆された。そこで、本項では前項までに用いた基質のハロゲンを臭素から塩素へと変更し、同様のモデル反応を行った。

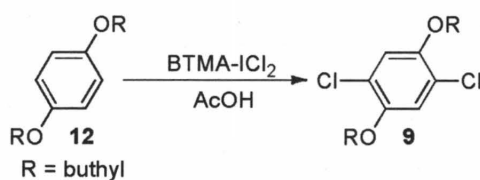
まず、ジクロロチオフェン **11** のモデル反応を行った (Scheme 5-4-5)。



Scheme 5-4-5

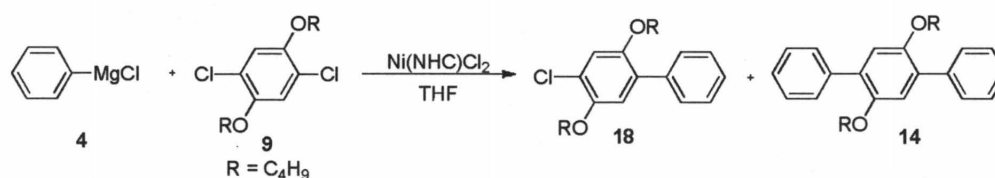
生成物の GC 解析の結果、ジブロモチオフェン **10** の結果とは異なり選択的に二置換体 **16** が生成し (Table 5-4-2, Entry 1)、予想通り  $\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}_2$  の分子内移動はハロゲンの影響を大きく受ける事が明らかになった。

次にジクロロベンゼン誘導体 **9** を合成し、モデル反応を行った。**9** は論文<sup>7)</sup>を参考に、**12** に対して 2 当量のベンジルトリメチルアンモニウムジクロロヨード ( $\text{BTMA-ICl}_2$ ) を反応させて合成した (収率 66%) (Scheme 5-4-6)。

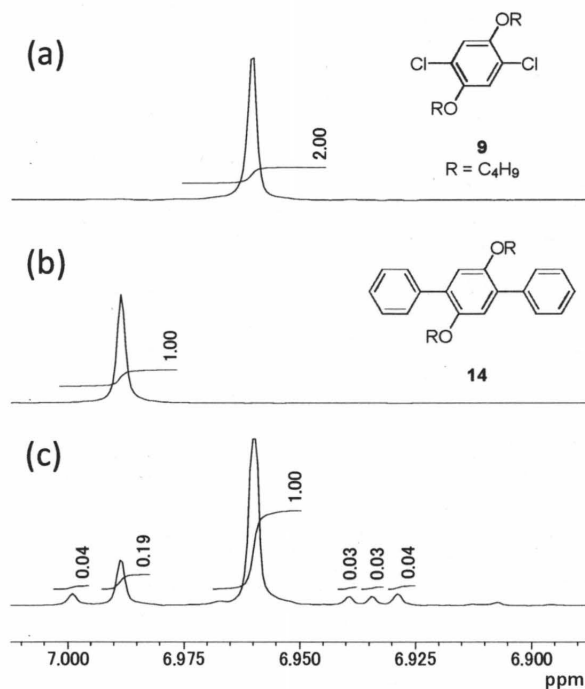


Scheme 5-4-6

続いて **9** を用いたモデル反応を行い (Scheme 5-4-7)、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルから **18** と **14** の生成比を算出した (Figure 5-4-2)。



Scheme 5-4-7



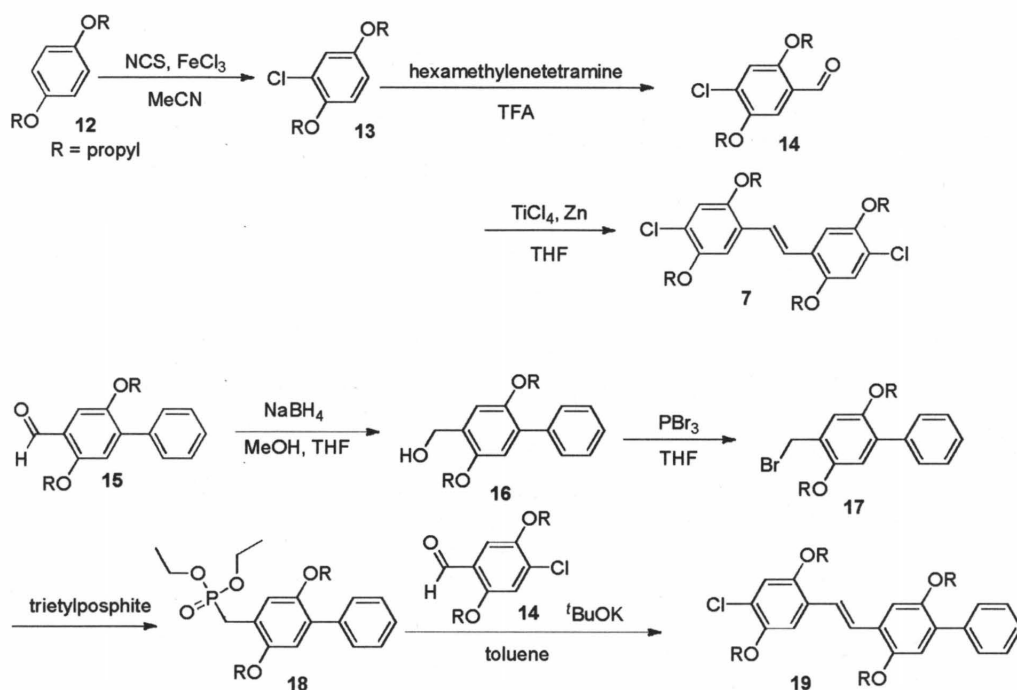
**Figure 5-4-2.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) **9**, (b) **14** and (c) products obtained by the model reaction of **9** with equimolar **4** in the presence of 1 equiv of LiCl and 2.5 mol% of Ni(NHC)Cl<sub>2</sub> at room temperature in THF ( $[\mathbf{9}]_0 = 0.1$  M) for 8 h (CDCl<sub>3</sub> at 25 °C).

アルコキシ基が置換したベンゼン環上のプロトンのシグナル解析の結果、原料 **9**、二置換体 **14** の他に積分値が等しいシグナルの組み合わせ 2 種類観測された。この内どちらが一置換体 **18** に由来するかはわからず、さらにもう一方のシグナルに対応する構造は明らかにできなかった。どちらも積分値はほぼ等しいので、6.93 および 7.00 ppm のシグナルを一置換体 **18** と仮定して帰属すると **18** と **14** が 29.6 : 70.4 の比率で生成したことが示唆された (Table 5-4-2, Entry 2)。よってベンゼン環においてもハロゲンを塩素に変更することによって Ni(NHC)Cl<sub>2</sub> の分子内移動の選択性が向上した。

次にジクロロスチルベン誘導体を用いたモデル反応を行うため、**7** とその一置換体 **19** を論文<sup>8,9)</sup>を参考に Scheme 5-4-8 に従って合成した。まず **12** を NCS と触媒に塩化鉄を用いてモノクロロ体 **13** を合成した (収率 98%)。続いて酸性条件下で **13** とヘキサメチレンテトラミンとを反応させ、クロロベンズアルデヒド誘導体 **14** を合成した (収率 28%)。最後に前節と同条件で McMurry カップリング反応を行い、ジクロロスチルベン誘導体 **7** を合成し、再結晶によって *E* 体のみを単離した (収率 72%)。一置換体 **19** は以下のように合成した。まず前章で合成したフェニルベンズアルデヒド誘導体を水素化ホウ素ナトリウムによって還元し **16** を合成し (粗収率 101%)、ヒドロキシ基を三臭化リンで臭素化して **17** を得た (収率 96%)。続いて **17** を大過剰のジエチルホスファイト存在下で加熱し、**18** を合成した (収率 95%)。最後に、**18** と先ほどの **14** との WHE オレフィン化反応を行い、

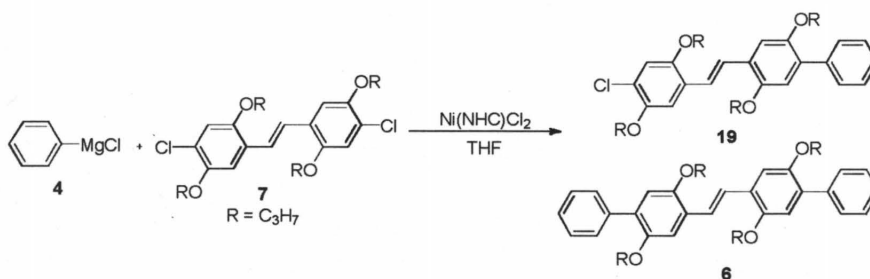


精製操作後に *E* 体の **19** を得た (収率 53%)。

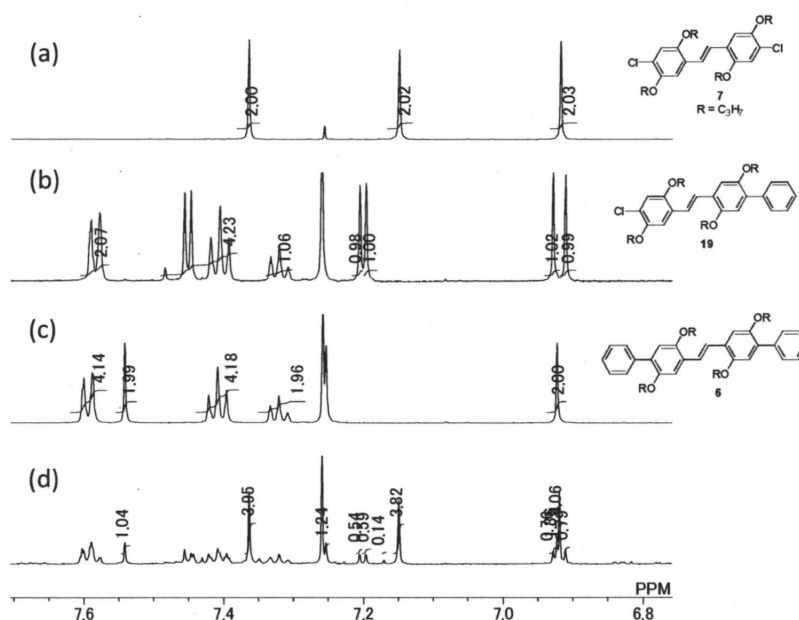


Scheme 5-4-8

続いてジクロロスチルベン **7** を用いたモデル反応を行い (Scheme 5-4-9)、 $^1\text{H}$  NMR から **19** と **6** の生成比を算出した (Figure 5-4-3)。



Scheme 5-4-9



**Figure 5-4-3.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) **7**, (b) **19**, (c) **6** and (d) products obtained by the model reaction of **7** with equimolar **4** in the presence of 1 equiv of LiCl and 2.5 mol% of  $\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}_2$  at room temperature in THF ( $[\text{7}]_0 = 0.1 \text{ M}$ ) for 8 h ( $\text{CDCl}_3$  at  $25^\circ\text{C}$ ).

その結果、ジプロモスチルベンを用いた時よりも二置換体の生成比の向上が観測されたが、主生成物は一置換体 **19** であった (Table 5-4-2, Entry 3)。よってスチルベン上においてもハロゲンが臭素よりも塩素の方が  $\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}_2$  は分子内移動しやすいものの、同条件のジクロロベンゼン誘導体を用いたモデル反応よりも二置換体の選択性が低いことから  $\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}_2$  は  $\text{C}=\text{C}$  上で分子間移動しやすい事が示唆された。 $\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}_2$  の特異的な分子内移動挙動の原因は現在調査中である。

**Table 5-4-2.** Model Reaction of aryl dichloride and **4** with  $\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}_2$ .<sup>a</sup>

entry	aryl dichloride	monosubstituted : disubstituted product	
		product	product
1	<b>11</b>	28.6 : 71.4 <sup>b</sup>	
2	<b>9</b>	29.6 : 70.4 <sup>c</sup>	
3	<b>7</b>	56.1 : 43.9 <sup>c</sup>	

<sup>a</sup>Model reaction of aryl dichloride with equimolar **4** was carried out in the presence of LiCl (1 equiv) and 2.5 mol% of catalysts in THF ( $[\text{aryl dichloride}]_0 = 0.1 \text{ M}$ ) at r.t. for 8 h.

<sup>b</sup>Determined by GC.

<sup>c</sup>Determined by  $^1\text{H}$  NMR spectra.

## 第五節 クロロチオフエンモノマーにおける触媒の分子内移動挙動

Ni 触媒を用いた熊田-玉尾カップリング反応は他のクロスカップリング反応とは異なり、塩化アリールを用いても効率よく反応が進行する<sup>10)</sup>。しかしながら、熊田-玉尾カップリング反応を用いた CTCP は一般的にモノマーに臭化物を用いており、塩化物モノマーの CTCP は前項で述べたように Ni(NHC)Cl<sub>2</sub> を用いたクロロチオフエンモノマーの重合のみである。プロモチオフエンモノマーの CTCP に有効な Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> を用いてクロロチオフエンモノマーの重合を行うとプロモチオフエンモノマーよりも重合が遅く、また生成するポリマーの分子量分布は広く、連鎖重合性が低い事が明らかにされている<sup>1,3)</sup>。

一方、前節において、Ni(NHC)Cl<sub>2</sub> の分子内移動は基質のハロゲンに大きな影響を受ける事を明らかにした。そこで、触媒の分子内移動は基質の骨格やハロゲン構造だけでなく、反応条件の影響をも受けると考え、Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> や Ni(dppe)Cl<sub>2</sub> のような二座リン配位子を有する Ni 触媒を用いた場合でも条件次第では塩化物モノマーの CTCP が可能と考えた。そこで本節ではジクロロチオフエン **11** を用いたモデル反応からハロゲンが塩素の場合の触媒の分子内移動の最適条件を検討し、その結果に基づきクロロチオフエンモノマーの重合を行った。さらに、触媒の分子内移動のしやすさを理論計算からも予測した。

### 5-5-1 ジクロロチオフエンを用いたモデル反応

ポリチオフエンの重合の成長反応はチオフエン環同士のカップリング反応である。そこで、モデル反応を重合条件に近づけるため、求核種、すなわち Grignad 試薬もチエニルマグネシウムハライドを用いて行った。さらに、Grignad 試薬のハロゲンの影響も調べる目的で、求核種にチエニルマグネシウムブロマイド **22** とチエニルマグネシウムクロライド **23** の 2 種類を用いた (Chart 5-5-1)。また、熊田-玉尾反応を促進する塩化リチウムの有無によって触媒の分子内移動に変化があるかも調べた。

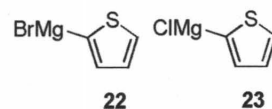
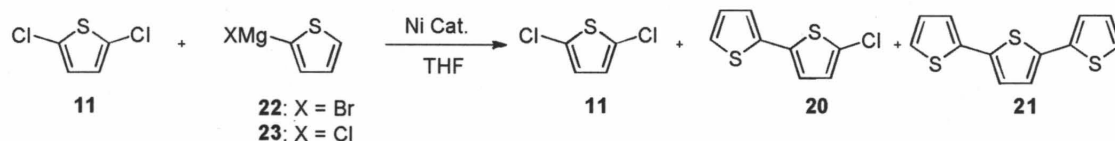


Chart 5-5-1

モデル反応はジクロロチオフエン **11** (0.4 mmol) と **11** に対して 2.5 mol% の Ni 触媒と 0.5 当量のナフタレン (内標) を THF 3.1 mL に溶かし、そこに 0 °C で **22** または **23** の THF 溶液 (それぞれ 0.475 および 0.490 mol/L) を加え、室温で 2 時間攪拌した後に生成物中の原料 **11** と生成物 **20** 及び **21** の比率を GC から算出した (Scheme 5-5-1)。



Scheme 5-5-1

まずチエニルマグネシウムブロマイド **22** を用いたモデル反応を Table 5-5-1 にまとめた。興味深い事に、Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> は塩化リチウムを添加することによって **11** の消費率が向上し、同時に **21** の選択性が向上した (Table 5-5-1, Entry 1 and 2)。一方、Ni(dppe)Cl<sub>2</sub> を用いた場合は塩化リチウムの有無による変化はほぼなく、**11** の消費と **21** の比率は低かった (Entry 3 and 4)。対照的に Ni(NHC)Cl<sub>2</sub> は塩化リチウムの有無にかかわらず **11** の消費及び **21** の選択性が高かった (Entry 5 and 6)。

Table 5-5-1. Model reaction of **11** with **22**.<sup>a</sup>

Entry	Cat.	LiCl <sup>b</sup>	<b>11</b> : <b>20</b> : <b>21</b> <sup>c</sup>	<b>20</b> : <b>21</b> <sup>c</sup>
1	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	+	64.0 : 1.3 : 34.7	3.7 : 96.3
2	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	-	93.8 : 1.7 : 4.5	27.4 : 72.6
3	Ni(dppe)Cl <sub>2</sub>	+	95.6 : 0.6 : 3.8	13.5 : 86.4
4	Ni(dppe)Cl <sub>2</sub>	-	90.9 : 1.0 : 8.1	11.0 : 89.0
5	Ni(NHC)Cl <sub>2</sub>	+	57.6 : 0.5 : 41.8	1.3 : 98.7
6	Ni(NHC)Cl <sub>2</sub>	-	56.2 : 0.5 : 43.3	1.1 : 98.9

<sup>a</sup>Model reaction of **11** with equimolar **22** was carried out in the presence of 2.5 mol% of catalysts in THF ([**11**]<sub>0</sub> = 0.1 M) at r.t. for 2 h.

<sup>b</sup>+: Presence, -: Absence.

<sup>c</sup>Determined by GC.

次に、チエニルマグネシウムクロライド **23** を用いた結果を Table 5-5-2 にまとめた。先ほどと結果は若干異なり、Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> 及び Ni(dppe)Cl<sub>2</sub> はどの条件でも **11** の消費及び **21** の選択性は低かった (Table 5-5-2, Entry 1-4)。しかしながら Ni(NHC)Cl<sub>2</sub> は先ほどと同様に **11** の消費及び **21** の選択性が高かった (Entry 5 and 6)。

Table 5-5-2. Model reaction of **11** with **23**.<sup>a</sup>

Entry	Cat.	LiCl <sup>b</sup>	<b>11</b> : <b>20</b> : <b>21</b> <sup>c</sup>	<b>20</b> : <b>21</b> <sup>c</sup>
1	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	+	84.6 : 4.7 : 10.7	30.5 : 69.5
2		-	93.5 : 2.9 : 3.6	44.9 : 55.1z
3	Ni(dppe)Cl <sub>2</sub>	+	94.4 : 1.3 : 4.3	23.7 : 76.3
4		-	93.0 : 1.3 : 5.7	19.0 : 81.0
5	Ni(NHC)Cl <sub>2</sub>	+	59.7 : 0.5 : 39.7	1.3 : 98.7
6		-	65.3 : 0.6 : 34.1	1.6 : 98.4

<sup>a</sup>Model reaction of **11** with equimolar **23** was carried out in the presence of 2.5 mol% of catalysts in THF ([**11**]<sub>0</sub> = 0.1 M) at r.t. for 2 h.

<sup>b</sup>+: Presence, -: Absence.

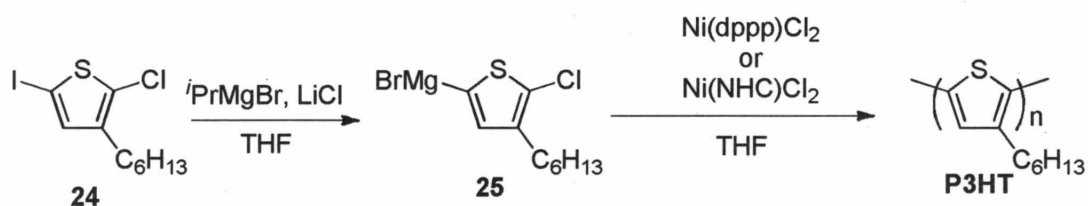
<sup>c</sup>Determined by GC.

各触媒の特徴をまとめると、Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> は塩化リチウム存在下、求核種にチエニルマグ

ネシウムブロマイド **22** を用いた場合のみ優れた結果を示した。この結果は、Grignard 種の凝集が低いほど反応の進行が速くなり、触媒が分子間移動するよりも **21** の生成が早くなったためと考えられる。Ni(dppe)Cl<sub>2</sub> は Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> よりも C-Cl 結合への酸化的付加が早いと考えられるため高い反応性を期待したが、どの条件でも結果に大きな変化はなく、反応性および触媒の分子内移動特性が低かった。対照的に、Ni(NHC)Cl<sub>2</sub> はどの条件においても優れた反応性と分子内移動特性を示した。

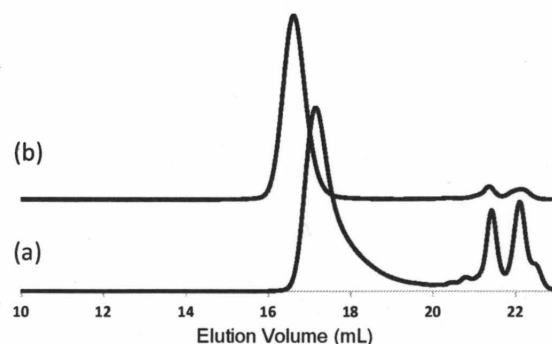
#### 5-5-2 クロロチオフエンモノマーの重合

前項のモデル反応から、クロロチオフエンモノマーの CTCP には Ni(NHC)Cl<sub>2</sub> が最適であるものの、Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> を用いた場合においてもモデル反応の結果を参考に Grignard 交換試薬に <sup>i</sup>PrMgBr を用いてモノマーを **25** を調製し、塩化リチウム存在下で重合を行えば CTCP が進行すると考えた (Scheme 5-5-2)。



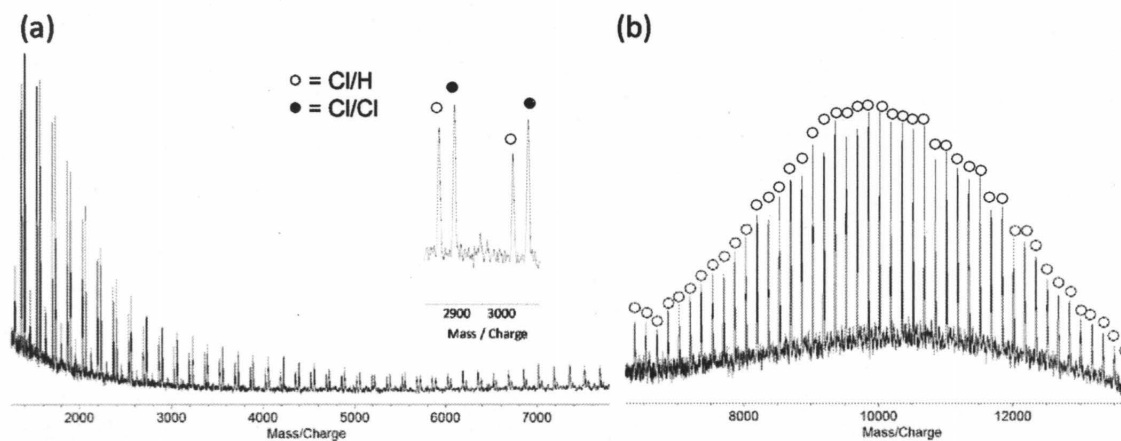
Scheme 5-5-2

**25** は塩化リチウム存在下、ヨードクロロチオフエン **24** の THF 溶液中に 0 °C で等量の <sup>i</sup>PrMgBr の THF 溶液を滴下して加え、室温で 1 時間攪拌して調製した。そこに **25** に対して 1.8 mol% の Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> または Ni(NHC)Cl<sub>2</sub> を加えて重合を行い、GPC を用いてそれぞれの重合を比較した。その結果、Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> を用いた重合におけるポリチオフエンの分子量分布は広く、GPC 溶出曲線は高分子量側はシャープであるが、低分子量側に大きくテーリングした (Figure 5-5-1a)。一方、Ni(NHC)Cl<sub>2</sub> を用いた重合において GPC 溶出曲線は、対称性のある、分子量分布の狭いピークを示した (Figure 5-5-1b)。



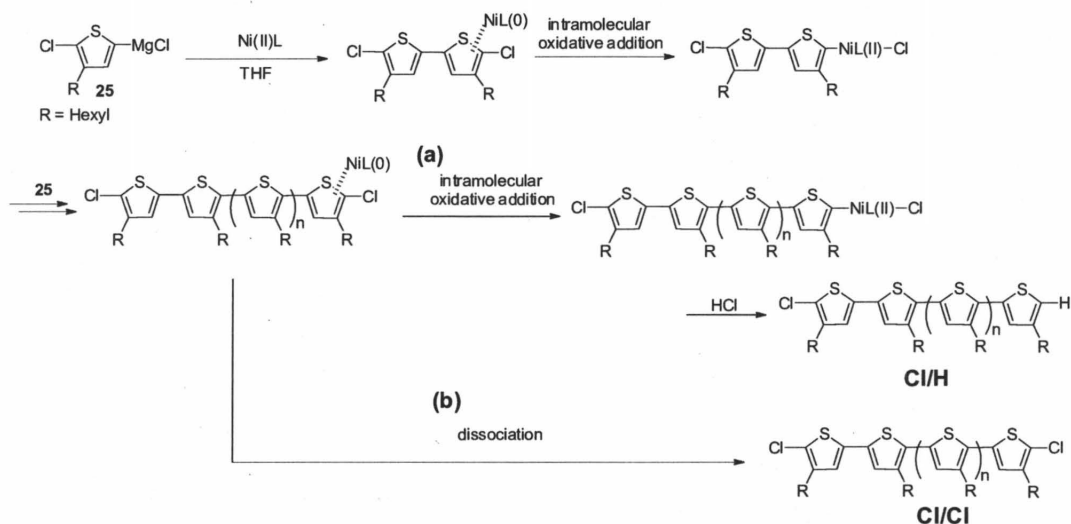
**Figure 5-5-1.** GPC profile of products obtained by the polymerization of **25** carried out by treatment of **24** with 1.0 equiv of  $i\text{PrMgBr}$  and 1 equiv of  $\text{LiCl}$ , followed by addition of 1.8 mol% of catalyst at room temperature in THF ( $[\mathbf{25}]_0 = 0.1 \text{ mol/L}$ ) for 1 h (a)  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  ( $M_n = 6940$ ,  $M_w/M_n = 1.32$ ) and (b)  $\text{Ni(NHC)Cl}_2$  ( $M_n = 15770$ ,  $M_w/M_n = 1.07$ ).

次にそれぞれのポリチオフェンの末端構造を MALDI-TOF mass スペクトルによって調べた (Figure 5-5-2)。



**Figure 5-5-2.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **25** with 1.8 mol% of catalysts in THF at room temperature for 1 h (a)  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  ( $M_n = 6940$ ,  $M_w/M_n = 1.32$ ) and (b)  $\text{Ni(NHC)Cl}_2$  ( $M_n = 15770$ ,  $M_w/M_n = 1.07$ ).

ポリチオフェンの末端構造は触媒によって大きく異なり、 $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  を用いた重合において末端構造は  $\text{Cl/H}$  と触媒の分子間移動に由来する  $\text{Cl/Cl}$  であった。一方  $\text{Ni(NHC)Cl}_2$  の末端構造は  $\text{Cl/H}$  のみであった。これらの結果から重合機構を以下のように考察した (Scheme 5-5-3)。



Scheme 5-5-3

重合が **25** と Ni 触媒との開始反応を経て CTCP 機構で進行した後クエンチされると末端構造は Cl/H になるはずである (Scheme 5-5-3a)。一方、CTCP 機構で重合が進行しても重合中に触媒が分子間移動すると Cl/Cl 末端のポリマーが生成する (Scheme 5-5-3b)。Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> を用いた重合は重合中に徐々に触媒が分子間移動して重合が停止したため GPC 溶出曲線が低分子量側にテーリングし、MALDI-TOF mass スペクトルにおいて Cl/Cl 末端のポリチオフェンが観察されたと判断した。この結果から、モデル反応において、Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> の反応性および分子内移動性は塩化リチウムと Grignard 種の効果で向上したが、クロロチオフェンモノマーの重合では Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> 触媒はしばしば分子間移動していることが明らかになった。

### 5-5-3 クロロチオフェン上の触媒の分子内移動における量子化学計算

クロロチオフェンにおける触媒の分子内移動の違いを理論計算からも検討した (Figure 5-5-3)。その結果、配位子によって触媒が  $\pi$  平面に配位した安定性および炭素-塩素結合への挿入の活性化エネルギーに大きな差があった。触媒がジクロロチオフェン上に配位した場合、Ni(NHC)Cl<sub>2</sub> が Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> よりも大きく安定化され、さらに、触媒がポリマーの C-Cl 結合へ挿入する際のエネルギー障壁は Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> > Ni(NHC)Cl<sub>2</sub> の順であった。この結果は Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> が重合中に分子間移動してしまう考察とよく一致する。

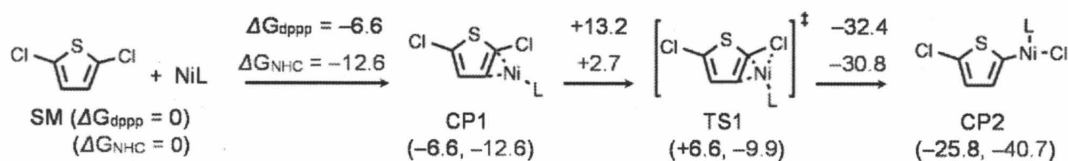
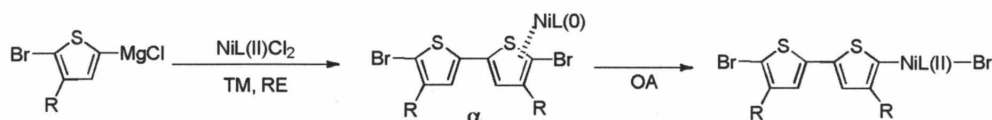


Figure 5-5-3. Energy changes of reaction of oxidative addition step.

## 第六節 プロモチオフェンモノマーにおける触媒の分子内移動および random walking 挙動

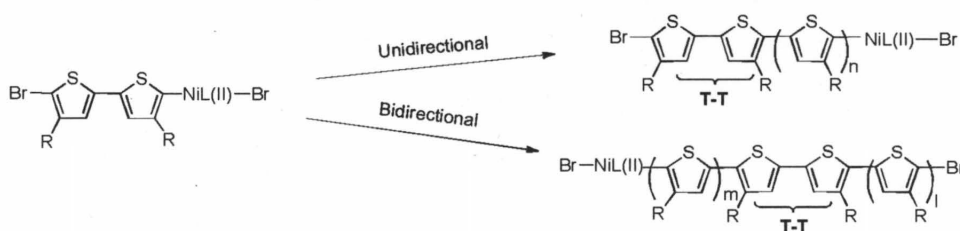
諸言でも述べたように、二価の Ni 触媒による熊田-玉尾反応を用いた CTCP の開始反応は Ni 触媒一分子に対してモノマー二分子がトランスメタル化、続く C-C 結合の還元的脱である。プロモチオフェンモノマーの重合においては、チオフェン環が tail to tail (T-T) 構造で連結した 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophene 誘導体  $\alpha$  が開始種となる (Scheme 5-6-1)。



TM = transmetalation, RE = reductive elimination, OA = oxidative addition.

Scheme 5-6-1

これまで CTCP において重合の成長方向は一方向であり、 $\alpha$  の 2 つの臭素のうち一方は重合に関与しないと考えられていた。しかしながら、Kiriya らは  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  を用いたチオフェンモノマーの CTCP において、重合はある一定の割合で二方向成長し、T-T ユニットがポリマー内部に存在する P3HT も生成する事を明らかにした (Scheme 5-6-2)<sup>11)</sup>。



Scheme 5-6-2

すなわち、 $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  は一定の確率で成長末端から T-T ユニットの開始末端へとポリチオフェンの  $\pi$  平面上を大きく分子内移動し、T-T ユニットからも重合が進行する。この挙動は random walking と呼ばれている。

本節では、この random walking のし易さは触媒構造に依存し、用いる触媒によって一方向成長と二方向成長の割合は変化すると考えた。そこで、ポリチオフェンの CTCP に有効な 3 種類の触媒  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$ 、 $\text{Ni(NHC)Cl}_2$ 、PEPPSI-IPr の分子内移動性と random walking 挙動をモデル反応とプロモチオフェンモノマーの重合から調査した (Chart 5-6-1)。



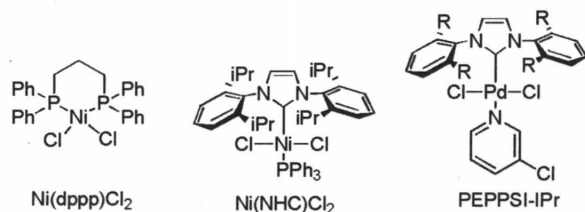
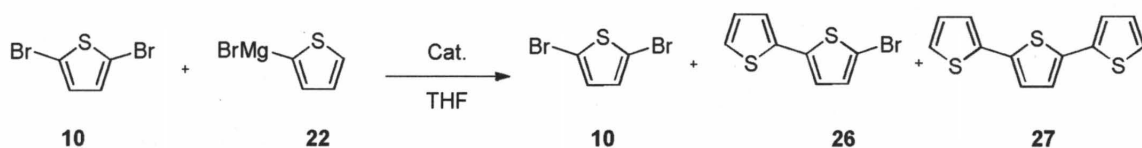


Chart 5-6-1

#### 5-6-1 ジブロモチオフェンを用いたモデル反応

まず、Chart 5-6-1 に示した三種類の触媒が同等の分子内移動特性を有しているかを判断するため、ジブロモチオフェン **10** とチエニルマグネシウムブロマイド **22** を用いてモデル反応を行った (Scheme 5-6-3, Table 5-6-1)。



Scheme 5-6-3

その結果、どの触媒を用いても **10** の消費と **27** の生成比に大きな差はなく、どの触媒も優れた反応性と分子内移動特性を有している事が分かった。**27** の生成比はどの場合も十分に高いが、 $\text{Ni(dppp)Cl}_2 > \text{Ni(dppp)Cl}_2 > \text{PEPPSI-Pr}$  の順であった。3 節において  $\text{Ni(NHC)Cl}_2$  を用いたジブロモチオフェン **10** とフェニルマグネシウムブロマイド **4** とのモデル反応では選択的に一置換体 **15** が生成したのに対し、同条件でチエニルマグネシウムブロマイド **22** を用いると二置換体 **27** が生成した事は興味深い。よって、触媒の分子内移動は求核種の骨格によっても変化する事が明らかになった。これは、それぞれのモデル反応において生成する一置換体 **15** または **26** の  $\text{Ni(NHC)Cl}_2$  への配位力の差に由来すると思われるが、詳細はわからない (Chart 5-6-2)。

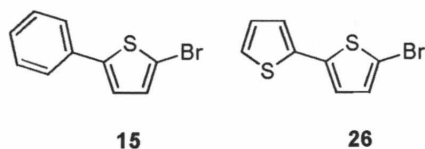


Chart 5-6-2

Table 5-6-1. Model reaction of **10** with **22**.<sup>a</sup>

entry	cat.	<b>10</b> : <b>26</b> : <b>27</b> <sup>b</sup>	<b>26</b> : <b>27</b> <sup>b</sup>
1	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	57.7 : 0.6 : 41.7	1.4 : 98.6
2	Ni(NHC) Cl <sub>2</sub>	54.1 : 0.8 : 45.1	1.7 : 98.3
3	PEPPSI-IPr	55.0 : 0.8 : 43.4	1.9 : 98.1

<sup>a</sup>Model reaction of **10** with equimolar **22** was carried out in the presence 2.5 mol% of catalysts in THF ([**10**]<sub>0</sub> = 0.1 M) at r.t. for 2 h.

<sup>b</sup>Determined by GC.

#### 5-6-2 ジブロモチオフェンモノマーの重合と random walking 挙動

つぎに 3 種類の触媒を用いてチオフェンモノマー **29** を用いて重合を行い、random walking 挙動を比較した (Scheme 5-6-4)。



Scheme 5-6-4

**29** は論文<sup>12)</sup>を参考にブロモヨードチオフェン **28** の THF 溶液中に 0 °C で等量の <sup>i</sup>PrMgCl の THF 溶液を滴下して加え、室温で 1 時間攪拌して調製した。そこに **29** に対して 2.9 mol% の触媒を加え室温で 2 時間重合を行い、得られたポリマーをメタノール中へ沈殿させ精製した。得られたポリマーの分子量と分子量分布はほぼ等しいものの、分子量分布の狭さは Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> > Ni(NHC)Cl<sub>2</sub> > PEPPSI-Pr の順であり、モデル反応における二置換体の選択性の順と一致した (Table 5-6-2)。次にそれぞれのポリマーの末端構造を MALDI-TOF MS を用いて調べた (Figure 5-6-1)。

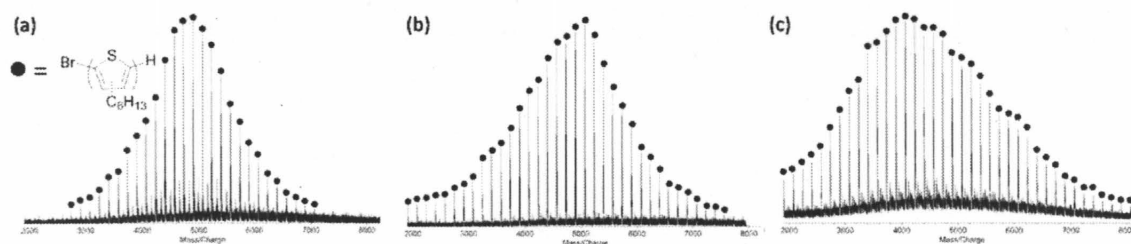
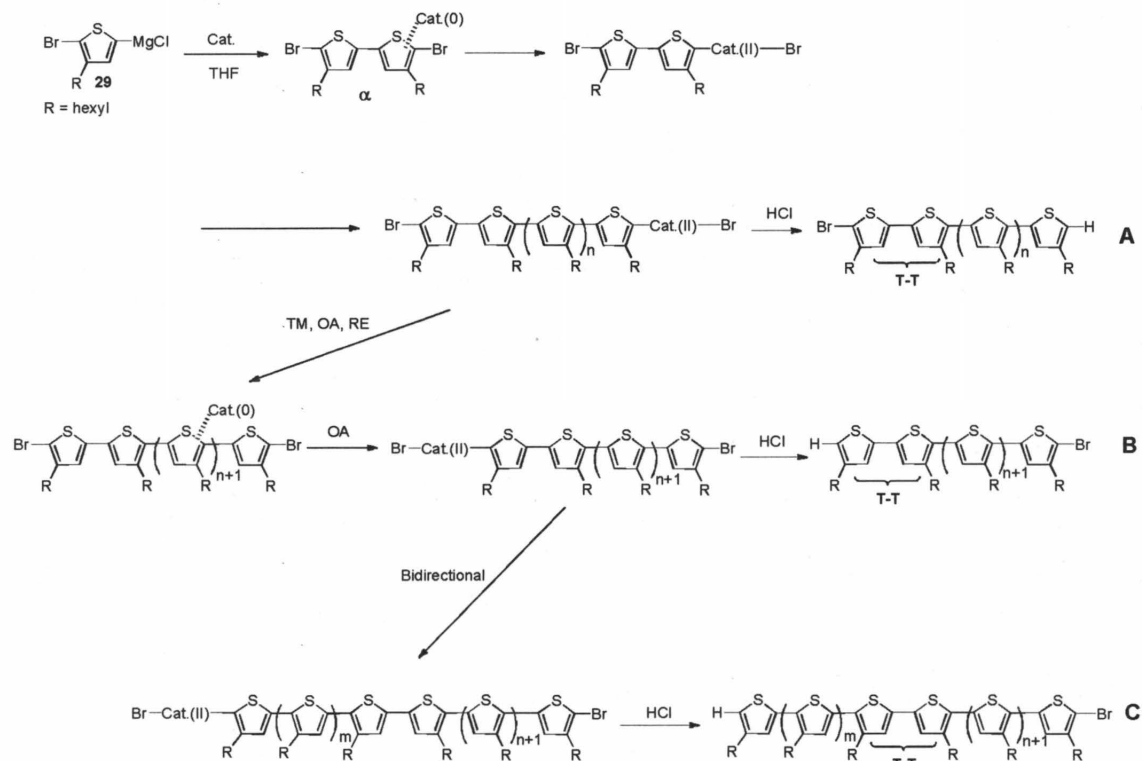


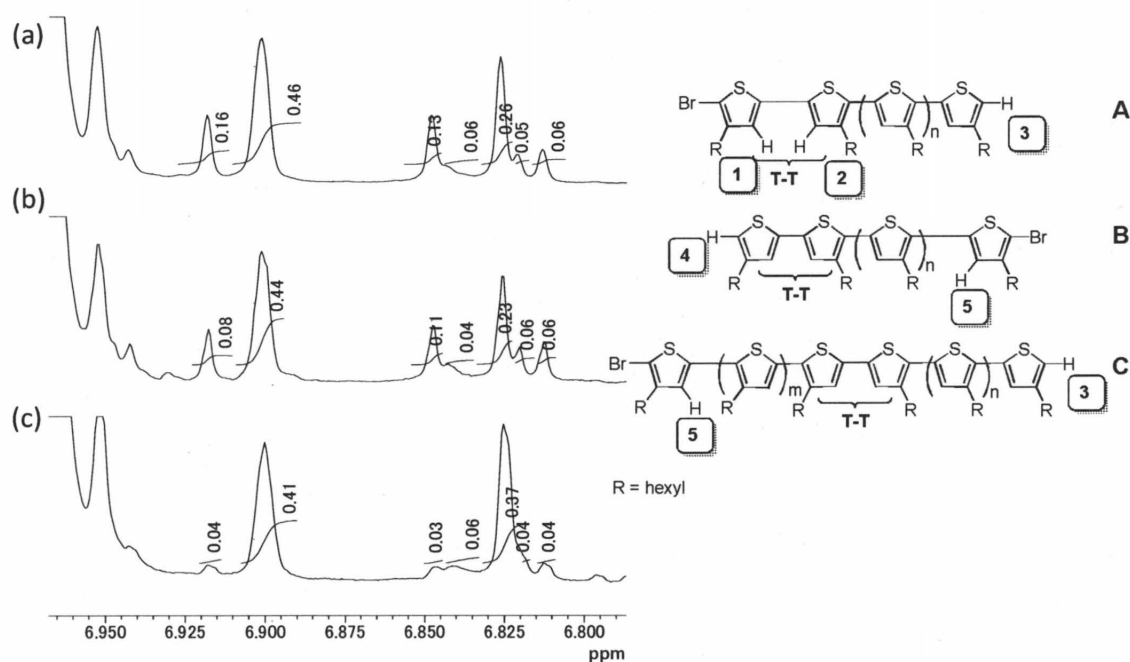
Figure 5-6-1. MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **29** with 2.9 mol% of catalysts in THF ([**28**]<sub>0</sub> = 0.08 M) at room temperature for 2 h: (a) Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> ( $M_n$  = 7270,  $M_w/M_n$  = 1.12), (b) Ni(NHC)Cl<sub>2</sub> ( $M_n$  = 7540,  $M_w/M_n$  = 1.18) and (c) PEPPSI-IPr ( $M_n$  = 7630,  $M_w/M_n$  = 1.19).

その結果、どの触媒を用いても片末端が臭素、もう片末端が水素の Br/H 末端 P3HT が主に生成した事が明らかになった。CTCP において重合が二方向に成長したならば、T-T ユニットと臭素原子の位置が異なる 3 種類の Br/H 末端 P3HT が生成するはずである (Scheme 5-6-5)。



Scheme 5-6-5

すなわち、開始種  $\alpha$  から重合が開始し、重合が一方向のみに成長し、塩酸でクエンチされたならば  $\alpha$  に由来する T-T ユニット上に臭素、もう一方の成長末端が水素の P3HT A が生成する。一方、触媒が random walking して開始末端の T-T ユニットへと分子内移動し、C-Br 結合に挿入したのちにクエンチされると B が生成する。さらに、重合が二方向に成長したならば T-T ユニットがポリマー内部に位置する C が生成する。そこ論文<sup>11b)</sup>を参考に得られた P3HT の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルから A-C の生成比を算出した (Figure 5-6-2)。



**Figure 5-6-2.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of products obtained by the polymerization of **29** with 2.9 mol% of catalysts in THF ( $[\mathbf{29}]_0 = 0.08 \text{ M}$ ) at room temperature for 2 h (a)  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  ( $M_n = 7270$ ,  $M_w/M_n = 1.12$ ), (b)  $\text{Ni(NHC)Cl}_2$  ( $M_n = 7540$ ,  $M_w/M_n = 1.18$ ) and (c) PEPPSI-IPr ( $M_n = 7630$ ,  $M_w/M_n = 1.19$ ) ( $\text{CDCl}_3$  at  $25^\circ\text{C}$ ).

その結果、予想通り用いる触媒によって **A**、**B**、**C** それぞれの構造の比率が異なった。**A** と **B** を一方向成長、**C** を二方向成長とすると、 $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  が最も二方向成長率が低く、次いで  $\text{Ni(NHC)Cl}_2$  であった。PEPPSI-IPr の二方向成長率は飛びぬけて高く、8 割以上にも達した (Table 5-6-2)。すなわち、どの触媒も選択的に分子内移動して CTCF の挙動を示すが、PEPPSI-IPr は他の触媒よりも  $\pi$  平面上を分子内移動する能力が高く、主鎖上を激しく動き回っている事が明らかになった。

**Table 5-6-2.** Polymerization of **29**.

Cat.	$M_n$	$M_w/M_n$	<b>A</b> : <b>B</b> : <b>C</b> <sup>a</sup>	<b>A + B</b> : <b>C</b> <sup>a</sup>
$\text{Ni(dppp)Cl}_2$	7270	1.12	38.1 : 14.2 : 47.6	52.3 : 47.6
$\text{Ni(NHC)Cl}_2$	7540	1.18	25.8 : 19.4 : 54.8	45.2 : 54.8
PEPPSI-IPr	7630	1.19	9.8 : 9.8 : 80.5	19.6 : 80.5

<sup>a</sup> Determined by  $^1\text{H}$  NMR.

### 5-6-3 random walking の量子化学計算

前項で明らかになった触媒構造による random walking 挙動の違いは DFT 計算からも裏

付けられた (Figure 5-6-3)。ピチオフェン上の分子内移動において、チオフェン環上の 3,4 位及びピチオフェンの 2,2' 位に触媒が  $\eta^2$  配位した遷移状態 TS3、TS4、TS5 の安定性は触媒構造によって大きく異なり、どの遷移状態においても PEPPSI-IPr のエネルギー障壁が最も小さかった。すなわち、PEPPSI-IPr はポリチオフェン上の分子内移動に必要なエネルギーが小さく、ポリマー上を大きく動き回っている事が明らかになった。

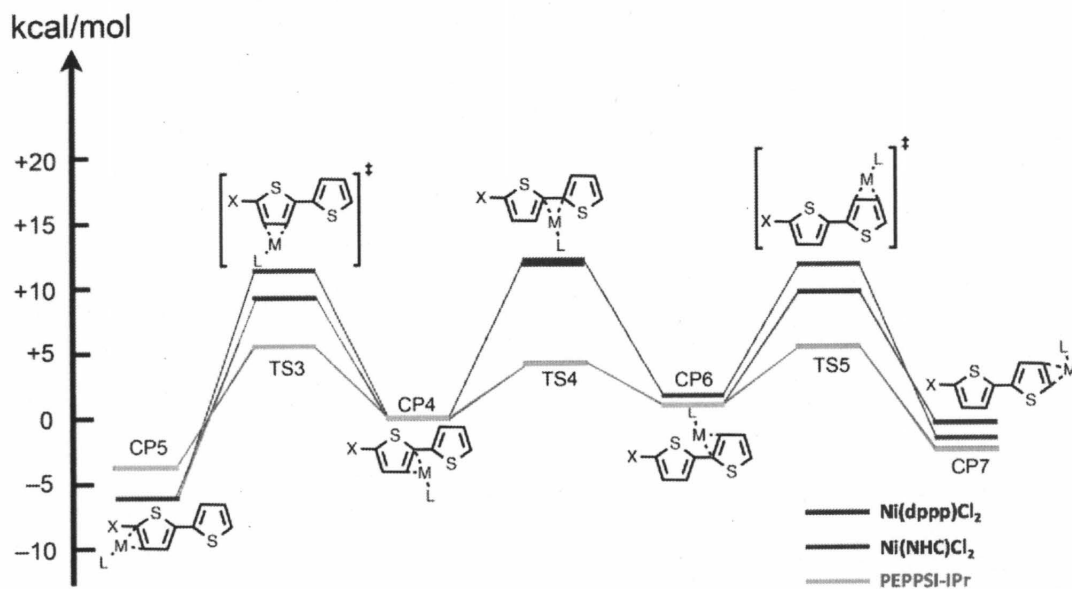


Figure 5-6-3. Energy changes of random walking.

## 第七節 ring walking を用いた B-A-B 型トリブロック共重合体の合成

前節の結果から、チオフェンモノマーの CTCP における二方向成長の割合は用いる触媒によって異なり、PEPPSI-IPr を用いると二方向成長の割合は 8 割以上に達した。ここで、random walking 挙動によって P3HT の重合が二方向に成長するならば、第一モノマーとしてチオフェンモノマー **29** の重合後に異なる骨格の第二モノマーを連続して加え、ブロック共重合を行えば第二モノマーの重合においても二方向成長し、P3HT ユニットがポリマー内部に位置する B-A-B 型トリブロック共重合体が生成すると考えた。

そこで本節では random walking 性が最も高かった PEPPSI-IPr を用いてポリチオフェンと他の共役高分子とのブロック共重合を行い、P3HT ユニットがポリマー内部に位置するトリブロック共重合体が生成するかを検討した。

ジブロック共重合体とトリブロック共重合体の生成比を NMR などから算出するのは困難である。本節では PEPPSI-IPr を用いたチオフェンモノマーの重合において優先的に生成する P3HT C に由来する  $^1\text{H}$  NMR スペクトルのシグナルをブロック共重合前後で比較し、ジブロック共重合体とトリブロック共重合体のどちらが優先的に生成したのかを判断した。

第二モノマーの候補として、CTCP の進行が期待でき、かつ  $^1\text{H}$  NMR スペクトルにおいて P3HT と同じ位置にシグナルが観測されないであろう 4 種類のモノマーを選択した (Chart 5-7-1)。

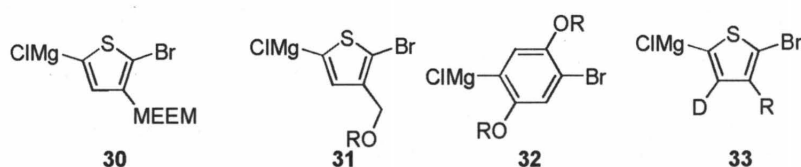
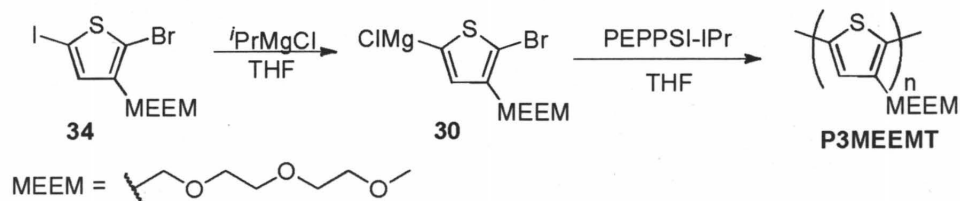


Chart 5-7-1

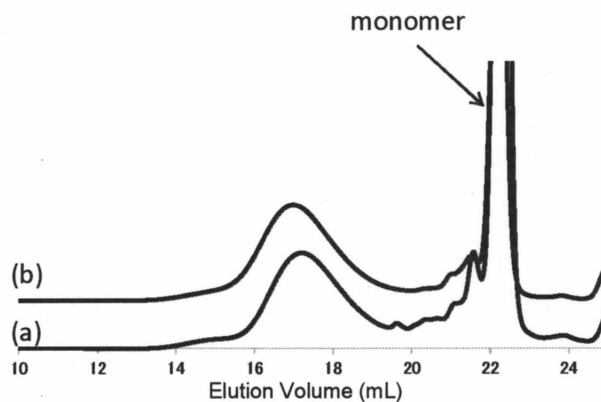
### 5-7-1 P3HT-*b*-PMEEMT の合成検討

まず、側鎖にメトキシエトキシエトキシメチル (MEEM) 基を有するチオフェンモノマー **34** を第二モノマーに選択した。**34** の CTCP に最適な触媒は Ni(dppe)Cl<sub>2</sub> であり<sup>13)</sup>、PEPPSI-IPr を用いた **34** の重合の報告はない。しかし、ヘキシルチオフェンモノマー **29** と側鎖が異なるものの触媒が分子内移動する主鎖は同一のチオフェン環であるため、CTCP が二方向に進む事が期待できる。まずは PEPPSI-IPr を用いて **30** の重合が CTCP で進行するかを確かめた (Scheme 5-7-1)。



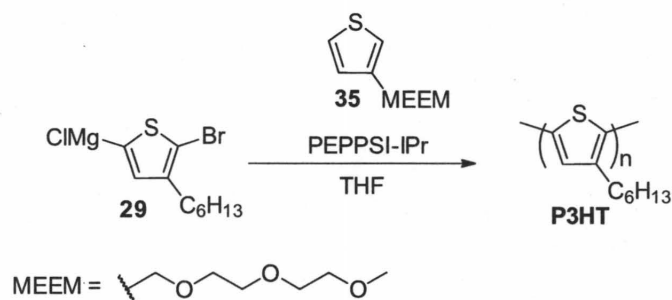
Scheme 5-7-1

30 は論文<sup>13)</sup>を参考に MEEM 基を有するブロモヨードチオフェン 34 の THF 溶液中に 0 °C で等量の  $i\text{PrMgCl}$  の THF 溶液を滴下して加え、室温で 90 分攪拌して調製した。そこに 30 に対して 2.9 mol% の PEPPSI-IPr を加え、室温で重合を行った。GPC により反応を追跡したところ、側鎖がヘキシル基の 29 と結果は大きく異なり、重合速度は遅く、24 時間後においてもモノマーは多く残存し、また生成ポリマーの分子量分布は広がった (Figure 2-7-1)。

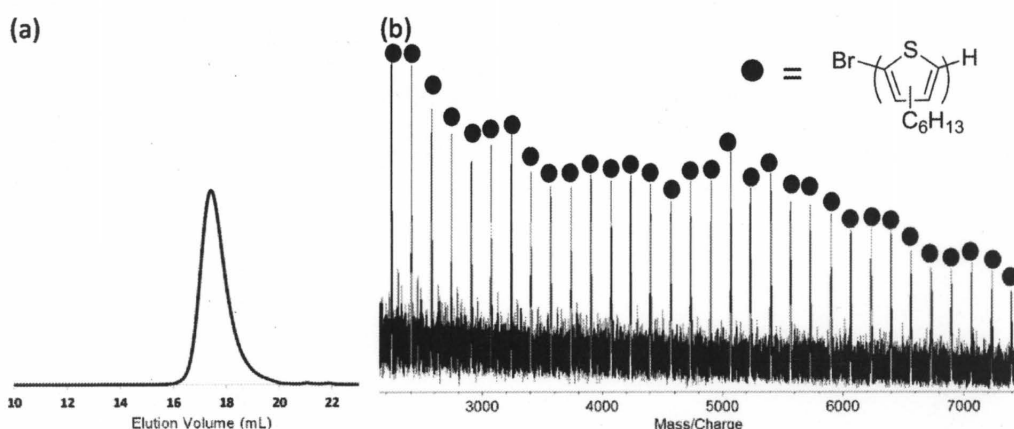


**Figure 5-7-1.** GPC profile of products obtained by the polymerization of 30 carried out by treatment of 34 with 1.0 equiv of  $i\text{PrMgCl}$ , followed by addition of 2.9 mol% of PEPPSI-IPr at room temperature in THF ( $[\text{30}]_0 = 0.08 \text{ mol/L}$ ) for (a) 2 h ( $M_n = 6550$ ,  $M_w/M_n = 2.01$ ) and (b) 24 h ( $M_n = 7820$ ,  $M_w/M_n = 2.01$ ).

この結果から 30 は第二モノマーとして適切でない事がわかった。また、PEPPSI-IPr はモノマーの側鎖の違いによって重合活性が大きく変化する事が明らかになった。この結果は、30 の重合において側鎖の MEEM 基の酸素原子が Pd 中心へと配位し、触媒活性が低下していると考えられる。そこでヘキシルチオフェンモノマー 29 の重合において 3-MEEM チオフェン 35 を添加し、29 の重合挙動が変化するかを確かめた (Scheme 5-7-2, Figure 5-7-2)。



Scheme 5-7-2



**Figure 5-7-2.** (a) GPC profile of products obtained by the polymerization of **29** carried out by treatment of **28** with 1.0 equiv of  $i\text{PrMgCl}$ , followed by addition of 2.9 mol% of PEPPSI-IPr and 1.0 equiv of **35** at room temperature in THF ( $[\text{29}]_0 = 0.08 \text{ mol/L}$ ) for 24 h ( $M_n = 7040$ ,  $M_w/M_n = 1.29$ ), (b) MALDI-TOF mass spectra of the products ( $M_n = 7040$ ,  $M_w/M_n = 1.29$ ).

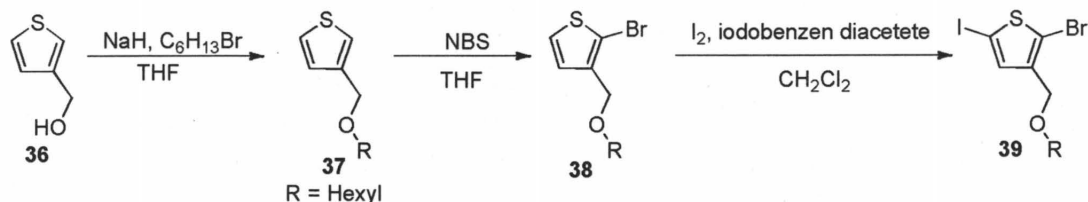
その結果、**35** を添加しない場合よりも若干分子量分布は広がったが、得られた P3HT の GPC 溶出曲線は単峰性であり、さらに MALDI-TOF mass スペクトルからポリマー末端は Br/H 末端構造であった。よって、MEEM 側鎖を有する化合物を添加しただけでは **29** の重合にあまり影響がなかったことから、MEEM チオフェンモノマー **30** の重合においては分子内移動する主鎖の上に多くの MEEM 側鎖が連結しているため PEPPSI-IPr に対して側鎖が配位したと判断した。

### 5-7-3 P3HT-*b*-PROMT の合成

次に側鎖の酸素原子の数が少ないメチルヘキシルオキシ (ROM) 基を有するポリチオフェン (PROMT)<sup>14)</sup> に着目した。まず、プロモヨード型モノマー前駆体 **39** を論文<sup>14)</sup> を参考に合成した (Scheme 5-7-3)。**36** に水素化ナトリウム存在下で *n*-ヘキシルブロマイドを反応させ、ヘキシルオキシメチル側鎖を有する **37** を合成した (収率 48%)。次にチオフェン環の

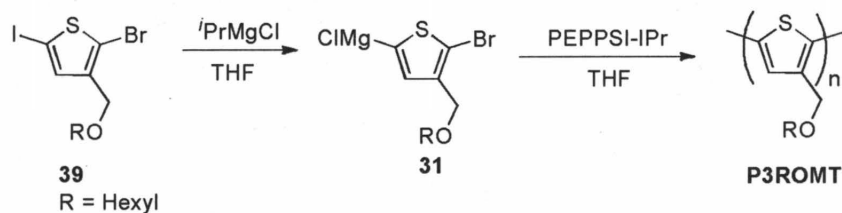


2 位を NBS によって臭素化して **38** を合成し (収率 56%)、最後にヨウ素とヨウドベンゼンジアセテートにより 5 位をヨウ素化して **39** を得た (収率 97%)。



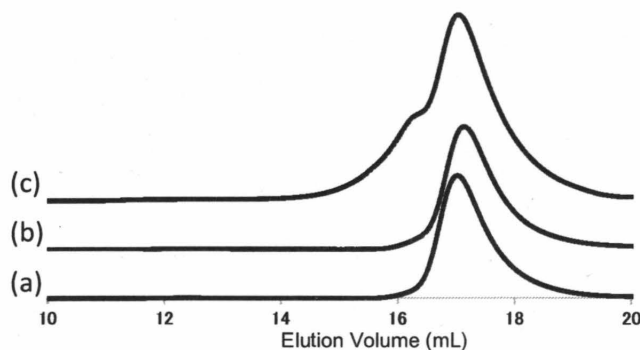
Scheme 5-7-3

次に PEPPSI-IPr を用いて **31** の CTCP が進行するかを検討した (Scheme 5-7-4)。



Scheme 5-7-4

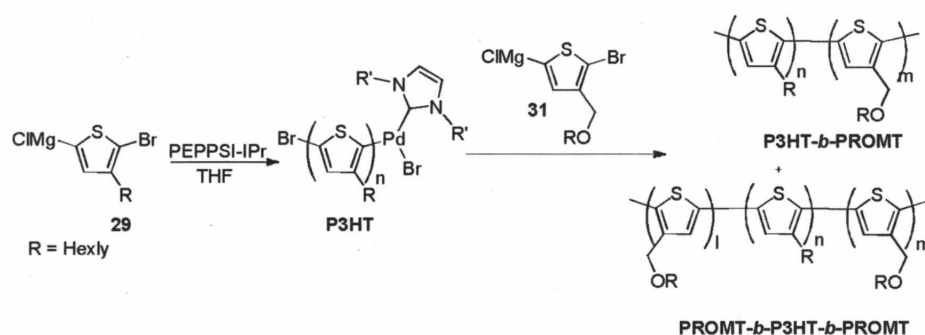
まず論文<sup>14)</sup>を参考に ROM 基を有するプロモヨードチオフエン **39** の THF 溶液中に 0 °C で等量の  $i\text{PrMgCl}$  の THF 溶液を滴下して加え、0 °C で 90 分攪拌して **31** を調製した。そこに **31** に対して 2.9 mol% の PEPPSI-IPr を加え、室温で重合を行い、GPC を用いて反応を追跡した (Figure 5-7-3)。



**Figure 5-7-3.** GPC profile of products obtained by the polymerization of **31** carried out by treatment of **39** with 1.0 equiv of  $i\text{PrMgCl}$ , followed by addition of 2.9 mol% of PEPPSI-IPr at room temperature in THF ( $[\mathbf{31}]_0 = 0.08 \text{ mol/L}$ ) for (a) 5 min ( $M_n = 8510$ ,  $M_w/M_n = 1.27$ ), (b) 1 h ( $M_n = 7650$ ,  $M_w/M_n = 1.31$ ) and (c) 24h ( $M_n = 9440$ ,  $M_w/M_n = 1.58$ ).

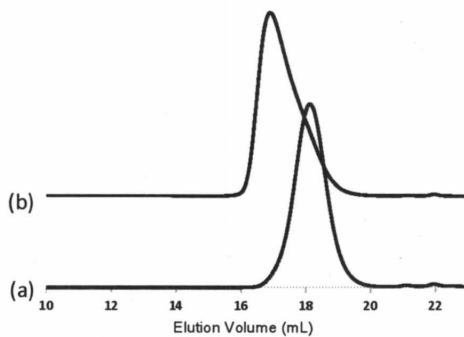
重合は非常に早く、5 分以内に完結した事がわかった。GPC 溶出曲線の低分子量側にデリングがあるものの、生成ポリマーの分子量分布は比較的狭い事から **31** の CTCP が進行したと判断した。また、PEPPSI-IPr の CTCP は側鎖の酸素原子の数に敏感である事が分かった。重合時間と共に高分子両側に肩が出現し、これは重合後に成長末端同士のパリマ一カップリングが起きていると推測した。

**31** の CTCP の進行を確認したので、次にブロック共重合を行った (Scheme 5-7-5)。



Scheme 5-7-5

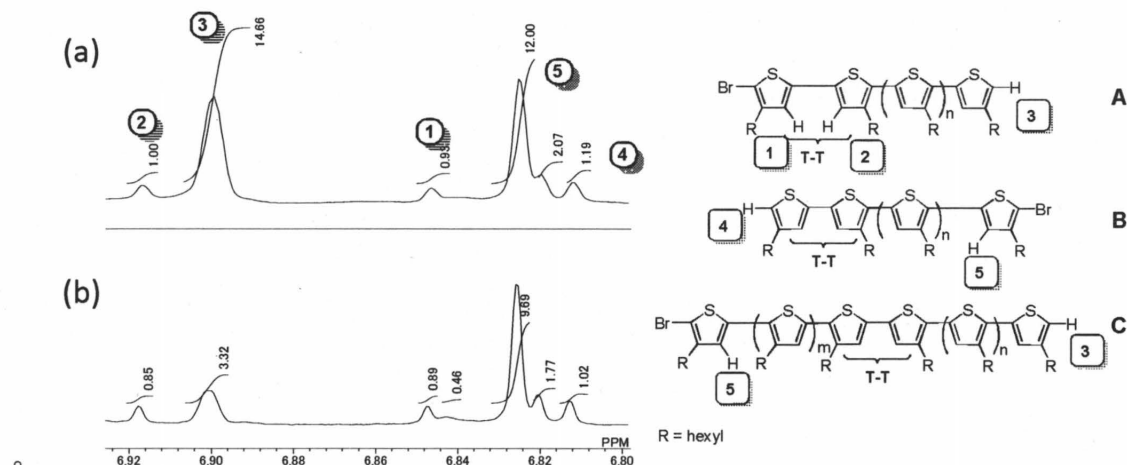
ブロック共重合は PEPPSI-IPr に対してモノマー **29** と **31** が 20 当量ずつになるように仕込んだ。まず **29** の重合を室温で 60 分を行い、反応液の内 1/3 をサンプリングし、残りの反応液に **31** を加え、先ほどの **31** の単独重合を参考に 5 分後にクエンチしてブロック共重合体を合成した。



**Figure 5-7-3.** GPC profile of products obtained by the polymerization of **29** with 5.0 mol% of PEPPSI-IPr in THF ( $[29]_0 = 0.08$  M) at room temperature for (a) 1 h ( $M_n = 4740$ ,  $M_w/M_n = 1.18$ ) and (b) followed by addition of **31** ( $[31]_0/[catalyst]_0 = 20$ ) and stirring for 5 min ( $M_n = 8740$ ,  $M_w/M_n = 1.29$ ).

第二モノマーの添加後に GPC 溶出曲線は高分子両側へとシフトし (Figure 5-7-3)、比較

的分子量分布の狭いブロック共重合体が得られた。次に、得られた P3HT およびブロック共重合体をメタノールで洗浄し、ブロック共重合前後の P3HT 末端のシグナルを比較した (Figure 5-7-4)。



**Figure 5-7-4.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of products obtained by polymerization of **29** with 5.0 mol% of PEPPSI-IPr in THF ( $[\mathbf{29}]_0 = 0.08\text{ M}$ ) at room temperature for (a) 1 h ( $M_n = 4740$ ,  $M_w/M_n = 1.18$ ) and (b) followed by addition of **31** ( $[\mathbf{31}]_0/[\text{catalyst}]_0 = 20$ ) and stirring for 5 min ( $M_n = 8740$ ,  $M_w/M_n = 1.29$ ).

第一段階重合におけるP3HT **C** の割合は約 83% であった (Figure 5-7-4a)。第二段階において **C** から重合が二方向に進行したならば 6.83 ppm 付近のプロトン 5 ( $\text{H}_5$ ) および 6.90 ppm 付近のプロトン 3 ( $\text{H}_3$ ) の両方が、一方向成長ならば Ni 成長末端がクエンチして導入されるプロトン 3 ( $\text{H}_3$ ) が観測されなくなるはずである。第一段階で得た P3HT の側鎖のシグナルを基準としてブロック共重合前後の P3HT 末端のシグナルの強度を比較した結果、 $\text{H}_3$  が大きく減少したのに対して  $\text{H}_5$  の強度はさほど変化がなかった (Figure 5-7-4b)。すなわち、第一段階の重合は 8 割以上の比率で二方向成長にもかかわらず、第二段階の **31** の重合は一方向成長が優先し、トリブロック共重合体 (PROMT-*b*-P3HT-*b*-PROMT) はわずしか生成せず、ジブロック共重合体 (P3HT-*b*-PROMT) が主生成物である事が示唆された。すなわち、PEPPSI-IPr の random walking 性はモノマーの側鎖、おそらく酸素原子の有無によって大きく変化する事が明らかになった。

次に側鎖の酸素原子の影響を DFT 計算から見積もった (Figure 5-7-5)。

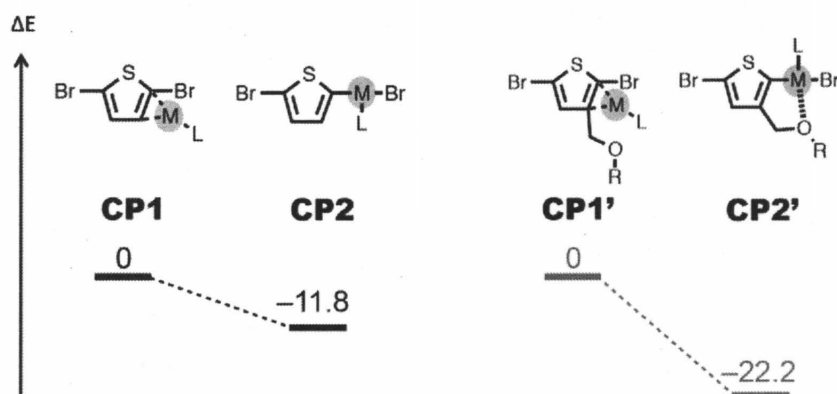
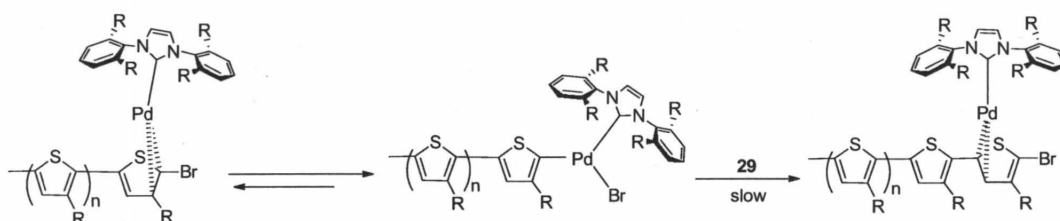


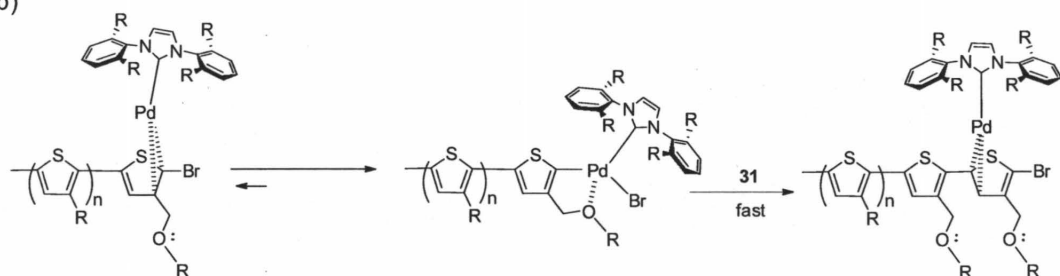
Figure 5-7-5. Energy changes of reaction of oxidative addition step.

その結果、チオフエンの C-Br 結合が PEPPSI-IPr へと酸化的付加した際、側鎖がメチルアルコキシ構造の場合は側鎖の酸素原子が Pd 中心へと配位し、側鎖がない場合に比べて Pd(II) の CP2' が安定化される事が明らかになった。この結果を基に、側鎖の違いによる random walking 性の違いを以下のように考察した (Scheme 5-7-6)。

(a)



(b)



Scheme 5-7-6

まず、PEPPSI-IPr を用いたヘキシルチオフエンモノマーにおいて、PEPPSI-IPr は Pd 中心への成長末端 C-Br 結合の酸化的付加と、その逆反応である C-Br 結合の還元的脱離は可逆過程であると考えた (Scheme 5-7-6a)。DFT 計算からも PEPPSI-IPr は酸化的付加 (TS1) の活性化エネルギーが低い事が示唆されている (Figure 5-7-6)。

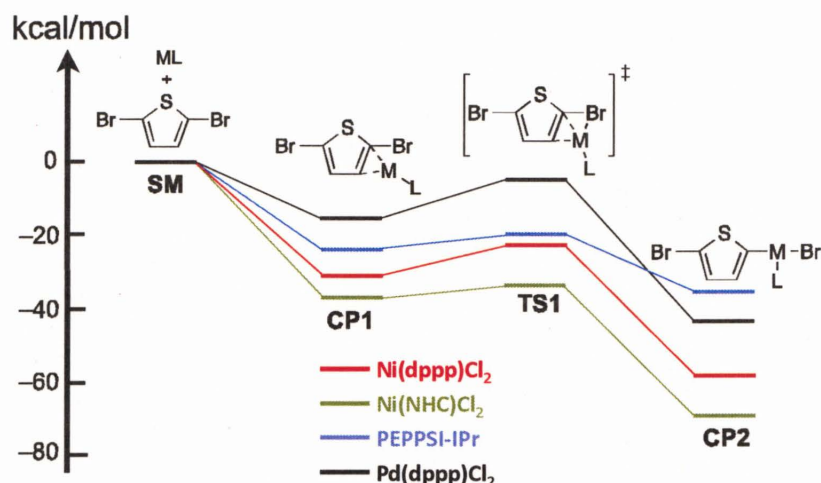


Figure 5-7-6. Energy changes of reaction of oxidative addition step.

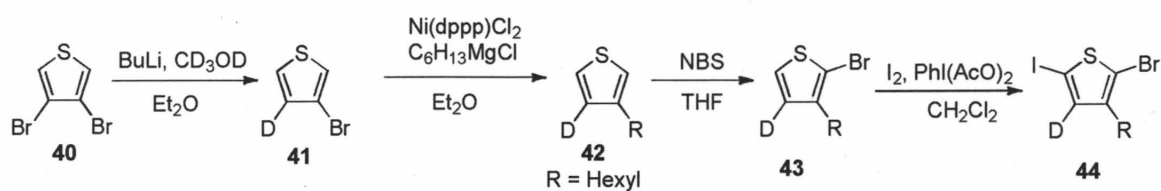
そのため、成長末端の Pd(II) 種は次のモノマーとカップリング反応を起こすルートと Pd(0) へと戻るルートの 2 通りがあり、重合反応において random walking する機会が十分にある。一方、側鎖に酸素原子が存在すると Pd(II) の段階が安定化されてしまうため、Pd(0) へと戻る事はなくそのまま次のモノマーとのクロスカップリング反応を起こすため、random walking する機会が減少したと説明できる (Scheme 5-7-6b)。この考察を基に、**31** を用いたトリブロック共重合体の合成は難しいと考えた。

#### 5-7-4 P3HT-*b*-P3H4DT の合成

前項の結果から、3-ヘキシルチオフェンモノマーと、側鎖が同様にアルキル基のチオフェンモノマーとのブロック共重合ならば random walking 性が側鎖によって変化する事はなく、トリブロック共重合体の合成が可能であると考えられる。しかしながら、<sup>1</sup>H NMR において P3HT の末端とブロック共重合体のポリマー末端のケミカルシフトが同じ位置に観測され、ブロック共重合前後における第一段階の末端の変化を観察できない。しかし、チオフェン環上の水素を重水素へと置き換えれば第二段階ポリマーは <sup>1</sup>H NMR に観測されないため、P3HT 末端の変化を観測できるはずである。そこで、側鎖にヘキシル基を有し、チオフェン環の 4 位に重水素を有するモノマーを第二モノマーに選んだ。

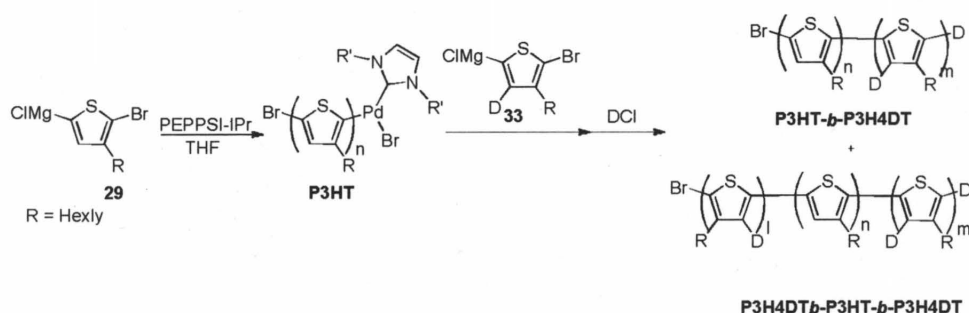
まず、プロモヨード型モノマー前駆体 **44** を論文<sup>15)</sup>を参考に合成した (Scheme 5-7-7)。まず **40** の片方の臭素を *n*-ブチルリチウムでリチオ化した後に重メタノールと反応させ、**41** を得た (粗収率 137%、重水素化率 96%)。次に **41** とヘキシルマグネシウムブロマイドとの熊田-玉尾カップリング反応によって 3 位置にヘキシル基を導入した **42** を得た (収率 61%)。その後、チオフェン環の 2 位を NBS によって臭素化して **43** とし (収率 76%)、最後にヨウ素とヨウドベンゼンジアセテートにより 5 位をヨウ素化し、**44** を得た (収率

58%)。

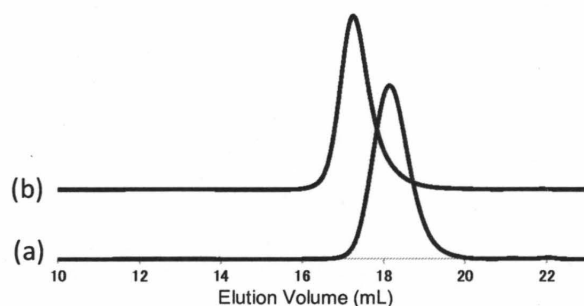


Scheme 5-7-7

ブロック共重合は先ほどと同様に PEPPSI-IPr に対してモノマー **29** と **33** が 20 当量ずつになるように仕込んだ。まず **29** の重合を室温で 60 分行い、反応液の内 1/3 をサンプリングし、残りの反応液に **31** を加え、90 分間攪拌して最後に重塩酸で反応を止めた (Scheme 5-7-8)。



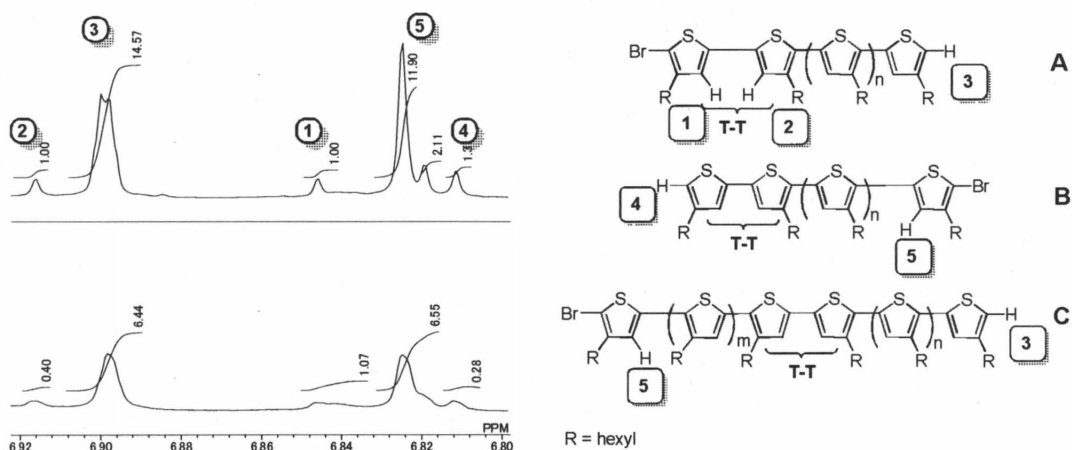
Scheme 5-7-8



**Figure 5-7-7.** GPC profile of products obtained by the polymerization of **29** with 5.0 mol% of PEPPSI-IPr in THF ( $[29]_0 = 0.08$  M) at room temperature for (a) 1 h ( $M_n = 4480$ ,  $M_w/M_n = 1.14$ ) and (b) followed by addition of **33** ( $[33]_0/[catalyst]_0 = 20$ ) and stirring for 90 min ( $M_n = 8590$ ,  $M_w/M_n = 1.12$ ).

第二モノマーの添加後に GPC 溶出曲線は高分子両側へとシフトし、分子量分布の狭いブロック共重合体を得られた (Figure 5-7-7)。次に、得られた生成物をメタノールで洗浄した

後にブロック共重合前後の P3HT 末端のシグナルを比較した (Figure 5-7-8)。

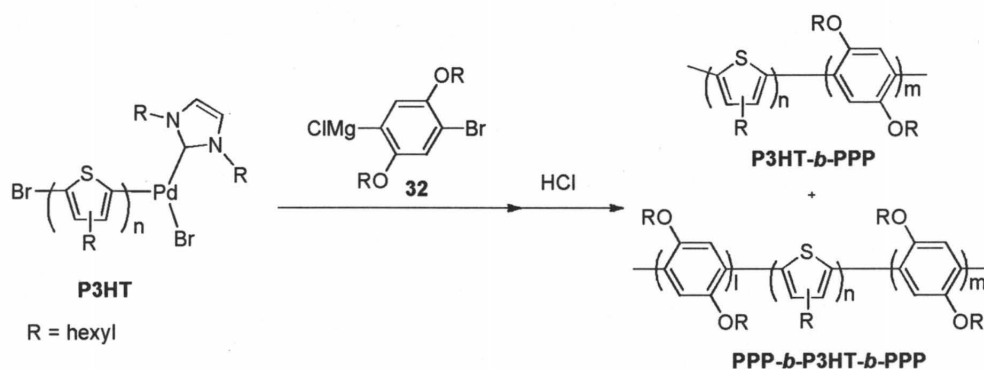


**Figure 5-7-8.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of products obtained by polymerization of **29** with 5.0 mol% of PEPPSI-IPr in THF ( $[\mathbf{29}]_0 = 0.08\text{ M}$ ) at room temperature for (a) 1 h ( $M_n = 4480$ ,  $M_w/M_n = 1.14$ ) and (b) followed by addition of **33** ( $[\mathbf{33}]_0/[\text{catalyst}]_0 = 20$ ) and stirring for 90 min ( $M_n = 8590$ ,  $M_w/M_n = 1.12$ ).

先の結果とは異なり、ブロック共重合前後に P3HT **C** に由来する 6.83 ppm 付近の  $\text{H}_5$  および 6.90 ppm 付近の  $\text{H}_3$  両方の強度がブロック共重合後に減少した (Figure 5-7-8b)。すなわち、第二段階の **33** の重合においても PEPPSI-IPr は random walking し、二方向に成長し、B-A-B 型のトリブロック共重合体が主生成物になったと判断した。 $\text{H}_3$  が完全に消失しなかった原因はクエンチ時におけるポリマー末端への重水素の導入が不十分だったためと考えられる。

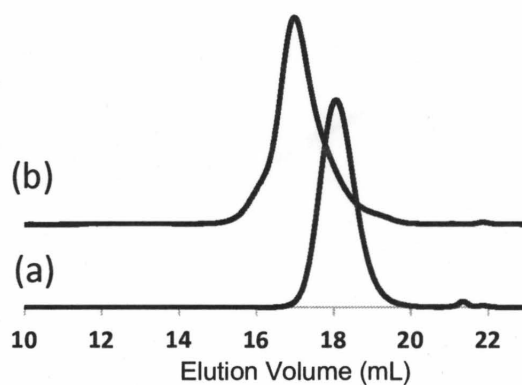
#### 5-7-2 P3HT-b-PPP の合成

次に主鎖骨格が異なるトリブロック共重合体の合成に挑戦した。PEPPSI-IPr はフェニレンモノマーの CTCP によるポリ(*p*-フェニレン) (PPP) の合成に有効であることが報告されており<sup>4)</sup>、ヘキシルチオフエンモノマー **29** とフェニレンモノマー **32** のブロック共重合体を行えばポリフェニレン PPP-P3HT-PPP 型のトリブロック共重合体が生成すると考えられる (Scheme 5-7-9)。



**Scheme 5-7-9**

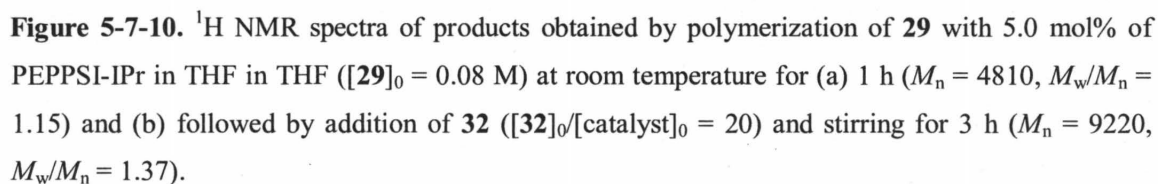
フェニレンモノマー **32** のアルコキシ側鎖の酸素原子は主鎖に直接結合しているため、Pd 中心へ配位する事はないと判断した。そこで先ほどと同条件でチオフェンモノマー **29** とフェニレンモノマー **32** とのブロック共重合を行った結果、比較的分子量分布の狭いブロック共重合体を得た (Figure 5-7-9)。



**Figure 5-7-9.** GPC profile of products obtained by the polymerization of **29** with 5.0 mol% of PEPPSI-IPr in THF ( $[\mathbf{29}]_0 = 0.08$  M) at room temperature for (a) 1 h ( $M_n = 4810$ ,  $M_w/M_n = 1.15$ ) and (b) followed by addition of **32** ( $[\mathbf{32}]_0/[\text{catalyst}]_0 = 20$ ) and stirring for 3 h ( $M_n = 9220$ ,  $M_w/M_n = 1.37$ ).

次に、得られた生成物をメタノールで洗浄した後にブロック共重合前後の P3HT 末端のシグナルを比較した (Figure 5-7-10)。





240

## 第八節 まとめ

本章では、熊田-玉尾反応を用いた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点から検討した。

初めに、スチルベン型モノマーの重合およびモデル反応から熊田-玉尾反応において炭素-炭素二重結合 ( $C=C$ ) 上を分子内移動可能な触媒の探索を行った。その結果、配位子が同一の場合、中心金属が Pd のほうが Ni よりも  $C=C$  上を分子内移動しやすい事が明らかになり、*N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) 配位子を有する Pd 触媒 (PEPPSI-IPr) が最も良い結果を示した。しかし、重合においては副反応のため触媒移動型連鎖縮合重合 (CTCP) が進行しなかった。

第二に、NHC 配位子を有する Ni 触媒 ( $Ni(NHC)Cl_2$ ) と種々のジハロアレーンを用いた熊田-玉尾反応のモデル反応から  $Ni(NHC)Cl_2$  の分子内移動におけるハロゲンの影響を調べた。その結果、どの基質においてもハロゲンが臭素よりも塩素の場合に高い分子内移動性が観測された。

第三に、ジクロロチオフェン上の触媒の分子内移動における触媒および反応条件の影響を検討した。その結果、 $Ni(NHC)Cl_2$  は反応条件によらず飛びぬけて高い反応性と分子内移動特性を示した。一方、 $Ni(dppp)Cl_2$  は反応条件によって反応性及び分子内移動特性が変化した。モデル反応の最適条件に基づきクロロチオフェンモノマーの重合を行った結果、 $Ni(dppp)Cl_2$  を用いた場合は予想に反して重合の連鎖性は低かった。さらに理論計算からクロロチオフェンモノマーにおいては  $Ni(dppp)Cl_2$  は  $Ni(NHC)Cl_2$  よりも分子間移動しやすい事が示された。

最後に、ポリチオフェンの CTCP に有効な  $Ni(dppp)Cl_2$ 、 $Ni(NHC)Cl_2$ 、PEPPSI-IPr の三種類の触媒の分子内移動特性を評価した。ジブロモチオフェンを用いたモデル反応から、これらの触媒の反応性及び分子内移動の選択性に大きな差はない事がわかった。しかし、ブロモチオフェンモノマーの重合結果から、触媒が  $\pi$  平面を動き回りやすさ (random walking 性) に由来する二方向成長の割合が大きく異なる事が明らかになった。特に、PEPPSI-IPr を用いた重合では高選択的に二方向成長が起こり、理論計算からもこの結果は支持された。さらに、random walking 性の高い PEPPSI-IPr を用いてポリ3-ヘキシルチオフェン (P3HT) と他の共役系高分子との B-A-B 型トリブロック共重合体の合成を行った。その結果、側鎖がアルキル基のチオフェンモノマー及びフェニレンモノマーを用いた場合はトリブロック共重合体が優先的に生成した。しかしながら側鎖がアルコキシメチル基のチオフェンモノマーの場合はジブロック共重合体が優先的に生成した。よって PEPPSI-IPr の random walking 性はモノマーの側鎖構造で大きく変化する事を見出した。

## 第九節 実験項

### 2 の重合

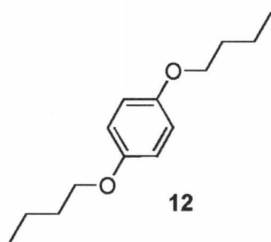
反応は三方コックを備えた 10 mL ナスフラスコを用いて純アルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。10 mL ナスフラスコに塩化リチウム 9.5 mg (0.224 mmol) を加え、ヒートガンで加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻した。同様にシリンジ、針もヒートガンで加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻した。10 mL ナスフラスコに 1 179.6 mg (0.200 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換し、乾燥 THF を 1.0 mL 加え、氷浴を用いて 0 °C に冷却した。そこに  $i\text{PrMgCl}$  の THF 溶液 (2.0 mol/L) を 0.1 mL (0.20 mmol) 加え、0 °C で 1 時間攪拌した。別途用意した 5 mL ナスフラスコをヒートガンでフラスコを加熱しながら減圧乾燥し、窒素置換して室温に戻した。そこに  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  5.5 mg (0.010 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換し、脱水 THF 1.0 mL を加えた。この懸濁液を先ほどの 10 mL ナスフラスコの溶液に加え、室温で攪拌した。反応液を水にあげ、クロロホルムで抽出し、減圧下で溶媒を留去し、黄緑色固体を得た。同様の操作で触媒を PEPPSI-IPr に変更して行った。

### 3 を用いたモデル反応

反応は三方コックを備えた 10 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。10 mL ナスフラスコに塩化リチウム 8.80 mg (0.208 mmol) を加え、ヒートガンで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。同様にシリンジ、針もヒートガンで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。10 mL ナスフラスコに 3 114.91 mg (0.201 mmol)、 $\text{Pd(dppp)Cl}_2$  3.13 mg (0.0053 mmol)、アントラセン 16.75 mg (0.094 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換し、乾燥 THF を 2.0 mL 加え、氷浴を用いて 0 °C に冷却した。そこに 4 の THF 溶液 (2.0 mol/L) を 0.1 mL (0.2 mmol) 加え、氷浴を取り除き室温で 8 時間攪拌した。反応液を水にあげ、クロロホルムで抽出し、減圧下で溶媒を留去し、白色固体を得た。同様の操作で触媒を種々変更して行った。また、同様の操作で 3 を 7、8、9、10、11 へと変更して行った。

### 12 の合成

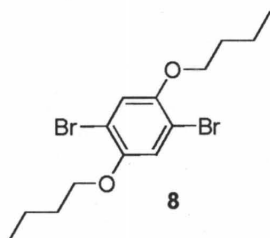
反応は三方コックを備えた 1000 mL ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。1000 mL ナスフラスコにヒドロキノン 40.0 g (0.360 mol) と  $\text{K}_2\text{CO}_3$  225.5 g (0.905 mol) を加え、アルゴン置換した。そこへ窒素気流下で乾燥 DMF 240 mL を加えて攪拌した。続いて窒素気流下で 1-ブロモブタン 96 mL (0.91 mol) を加え 80 °C で 3 日間攪拌した。反応液に水を注ぎ、ヘキサンで 3 回抽出し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去した。粗生成物をメタノールで 3 回再結晶し、無色透明鱗片状結晶の 12 を 26.7 g (収率 37%) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.81 (s, 4 H), 3.91 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H), 1.76-1.71 (m, 4 H), 1.51-1.45 (m, 4 H), 0.97 (t,  $J = 7.6$  Hz, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  153.2, 115.3, 68.2, 31.4, 19.2, 13.9.

#### 8 の合成

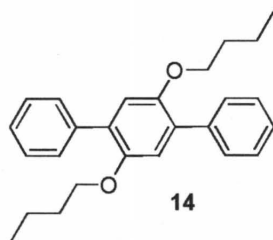
**12** 26.7 g (120.3 mmol) と四塩化炭素 61 mL が入った 200 mL ナスフラスコに 臭素 11.7 ml (251.7 mmol) を加え 70 °C で 12 時間攪拌した。その後室温に戻し、飽和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  水溶液を注ぎクエンチし、クロロホルムで 3 回抽出し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去した後、塩化メチレンとメタノールを用いて再結晶し、無色透明固体の **8** を 42.9 g (収率 94 %) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.09 (s, 2 H), 3.96 (t,  $J = 6.3$  Hz, 4 H), 1.82-1.76 (m, 4 H), 1.56-1.48 (m, 4 H), 0.98 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  150.0, 118.3, 110.1, 31.2, 19.2, 13.8.

#### 14 の合成

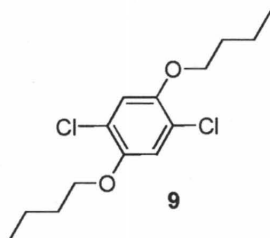
反応は耐圧反応管を用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。**8** 120.6 mg (0.32 mmol)、フェニルボロン酸 307.9 mg (2.53 mmol)、ビストリフェニルホスフィンパラジウムジクロリド 8.5 mg (0.012 mmol)、炭酸カリウム 175.3 mg (1.26 mmol) の入った耐圧反応管を脱気・アルゴン置換し、乾燥 THF 9 mL と蒸留水 4 mL を加え、アルゴン置換し、70 °C で 12 時間攪拌した。反応終了後、反応液に 1 M HCl を注ぎ、塩化メチレンで 3 回抽出し、水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。減圧下で溶媒を留去した後メタノールとクロロホルムを用いた再結晶によって精製し、白色針状結晶の **14** を 100.0 mg (収率 84 %) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.60 (dd,  $J = 8.2$  and  $1.2$  Hz, 4 H), 7.42 (t,  $J = 7.7$  Hz, 4 H), 7.33 (dt,  $J = 7.9$  and  $1.2$  Hz, 2 H), 6.99 (s, 2H), 3.91 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H), 1.69-1.64 (m, 4 H), 1.42-1.35 (m, 4 H), 0.89 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6 H).

### 9 の 合成

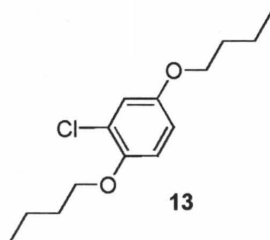
30 mLナスフラスコに **12** 739 mg (3.82 mmol)、ベンジルトリメチルアンモニウムジクロロヨジド 3323 mg (7.93 mmol)、酢酸 8.4 mL を加え、70 °C で 14 時間攪拌した。反応終了後、反応液をジエチルエーテルで希釈し、飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液と飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した。無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、減圧下で溶媒を留去した後にシリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) によって副生成物の硫黄を取り除いた。メタノールとクロロホルムで再結晶し、白色針状結晶の **9** を 734.1 mg (収率 66 %) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.96 (s, 2 H), 3.96 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H), 1.81-1.77 (m, 4 H), 1.54-1.48 (m, 4 H), 0.98 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.8, 121.5, 115.9, 69.9, 31.2, 19.5, 13.8.

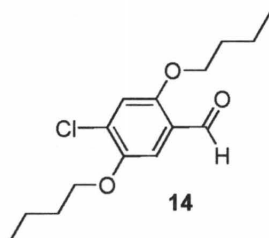
### 13 の 合成

30 mLナスフラスコに **12** 2.716 g (13.98 mmol)、*N*-クロロスクシンイミド 1.869 g (14.00 mmol)、塩化鉄 (III) 0.235 g (1.45 mmol) を加え、アルゴン置換した。そこに窒素気流下でアセトニトリル 7.0 mL を加え、室温で 4 時間攪拌した。反応終了後、反応液に飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液を加え、ジエチルエーテルで 3 回抽出した。無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、減圧下で溶媒を留去して副生成物を含む褐色粘性液体の **13** を 3.199 g (粗収率 98%) 得た。**13** は単離せずに次の反応に用いた。



#### 14 の合成

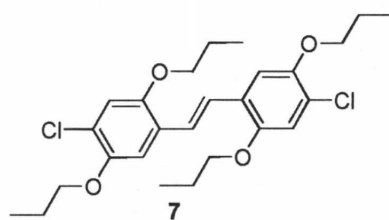
50 mLナスフラスコに **13** 3.119 g (13.63 mmol)、ヘキサメチレンテトラミン 1.973 g (14.07 mmol)、トリフルオロ酢酸 23.3 mL を加え 4 時間還流した。反応終了後、反応液を氷浴に注ぎ、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和した。ジエチルエーテルで 3 回抽出し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、減圧下で溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/クロロホルム = 4/1) で精製し、白色固体の **14** を 1.530 g (収率 45%) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.42 (s, 1 H), 7.36 (s, H), 7.04 (s, 1 H), 4.00-3.97 (m, 4 H), 1.88-1.83 (m, 4 H), 1.08-1.04 (m, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  188.7, 155.7, 148.9, 131.0, 123.7, 115.4, 111.2, 71.2, 70.9, 22.44, 22.42, 10.48, 10.41.

#### 7 の合成

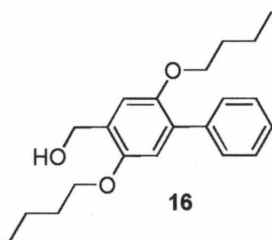
反応は三方コックおよびジムロートを備えた 200 mL 三つ口フラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。亜鉛粉末 1.802 g (27.56 mmol) が入った 200 mL 三つ口フラスコをヒートガンで加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻した。そこへ乾燥 THF 70 mL を加え、 $-10^\circ\text{C}$  に冷却し、攪拌した。四塩化チタン 1.5 mL (16 mmol) を少しずつ滴下して加え、そこに乾燥 THF 22 mL に溶かした **14** 1.262 g (4.92 mmol) を少しずつ滴下して加えて 4 時間還流した。反応液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を注ぎ、セライトを用いてろ過した。ろ液をジエチルエーテルで 3 回抽出し、水で一回洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去してメタノールとクロロホルムを用いた再結晶によって精製し、淡緑色針状結晶の **7** を 0.805 g (収率 72%) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.37 (s, 2 H), 7.15 (s, 2 H), 6.92 (s, 2 H), 4.00 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H), 3.93 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H), 1.89-1.82 (m, 8 H), 1.08 (t,  $J = 7.4$  Hz, 12 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  150.9, 148.8, 126.3, 123.6, 122.7, 114.9, 112.3, 71.7, 71.0, 22.65, 22.65, 10.7, 10.5.

#### 16の合成

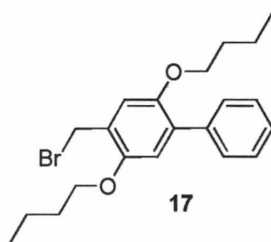
15 447.6 mg (1.50 mmol)、乾燥メタノール 4.6 mL、乾燥 THF 4.6 mL が入った 30 mL ナスフラスコを氷浴を用いて  $0^\circ\text{C}$  に冷却し、水素化ホウ素ナトリウム 56.8 mg (1.50 mmol) を加え、10 分間攪拌した。氷浴を取り除き、室温で 1 時間攪拌し、反応液に 1 M HCl を注ぎ、塩化メチレンで 3 回抽出した。無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、減圧下で溶媒を留去して白色固体の 16 を 457.2 mg (収率 101%) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.54 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H), 7.39 (t,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 7.30 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1 H), 6.96 (s, 1 H), 6.86 (s, 1 H), 4.71 (d,  $J = 5.5$  Hz, 2 H), 3.97 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 3.84 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 2.50 (bs, 1 H), 1.84-1.66 (m, 4 H), 1.04 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3 H), 0.92 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  150.9, 149.8, 138.5, 130.9, 129.5, 129.0, 127.8, 126.8, 114.4, 114.2, 71.2, 70.2, 62.1, 22.7, 22.6, 10.62, 10.60.

#### 17の合成

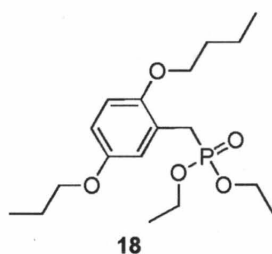
三臭化リン 416.9 mg (1.55 mmol)、乾燥塩化メチレン 10.0 mL が入った 30 mL ナスフラスコを氷浴を用いて  $0^\circ\text{C}$  に冷却し、5.5 mL の塩化メチレンに溶かした 16 426.8 mg (1.42 mmol) を加え、 $0^\circ\text{C}$  で 1 時間攪拌した。反応液に水を注ぎ、塩化メチレンで 3 回抽出した。無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、減圧下で溶媒を留去して淡褐色白色固体の 17 を 473.4 mg (収率 96%) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.53 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 7.39 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2 H), 7.32 (t,  $J = 7.2$  Hz, 1 H), 6.94 (s, 1 H), 6.86 (s, 1 H), 4.61 (s, 2 H), 3.98 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2 H), 3.84 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2 H), 1.86-1.67 (m, 4 H), 1.08 (t,  $J = 7.6$  Hz, 3 H), 0.93 (t,  $J = 7.6$  Hz, 3 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.1, 149.7, 138.2, 132.6, 129.5, 127.9, 127.1, 125.7, 115.9, 115.0, 71.0, 70.5, 29.2, 22.8, 22.7, 10.7, 10.6.

#### 18 の合成

精留塔を備え付けた 10 mL ナスフラスコに **17** 182.7 mg (0.50 mmol) とトリエチルホスファイト 155.9 mg (0.94 mmol) を加え、 $160^\circ\text{C}$  で 3 時間攪拌した。その後減圧下  $180^\circ\text{C}$  で過剰のトリエチルホスファイトを留去した後に室温まで冷ました。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル = 7/3) で精製し、淡黄色粘性液体の **18** を 201.3 mg (収率 95 %) 得た。



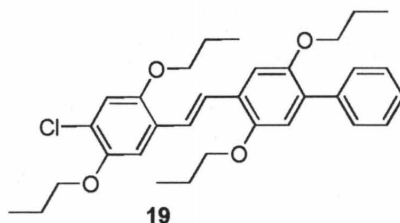
$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.55 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2 H), 7.39 (t,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 7.30 (t,  $J = 7.2$  Hz, 1 H), 7.02 (d,  $J = 2.7$  Hz, 1 H), 6.85 (s, 1 H), 4.08 (quint,  $J = 7.2$  Hz), 3.92 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 3.85 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 3.29 (d,  $J = 21.7$  Hz, 2 H), 1.84-1.66 (m, 4 H), 1.28 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6 H), 1.05 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3 H), 0.92 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  150.86, 150.81, 149.60, 149.58, 138.49, 138.48, 130.22, 130.19, 129.45, 129.44, 127.8, 126.7, 120.0, 119.9, 116.41, 116.38, 114.56, 114.54, 70.89, 70.6, 61.89, 61.85, 26.7, 25.8, 22.8, 22.6, 16.35, 16.32, 10.63, 10.59.

#### 19 の合成

ジムロートを備え付けた 20 mL ニつロフラスコにカリウム *tert*-ブトキシド 81.7 mg (0.73 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換し、乾燥トルエン 4 mL を加えて攪拌した。そこへ乾燥トルエン 2 mL に溶かした **18** 167.6 mg (0.40 mmol) と **14** 106.6 mg (0.42 mmol) を窒素気流下に加え、7 時間還流条件下で攪拌した。その後カリウム *tert*-ブトキシド 78.0 mg (0.70 mmol) を追加し、さらに 12 時間還流条件下で攪拌した。反応液に 1 規定塩酸を注



いでクエンチし、ジエチルエーテルで 3 回抽出し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去した後フラッシュシリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン) の後にメタノールとクロロホルムを用いた再結晶によって精製し、黄色固体の **19** を 110.9 mg (収率 53 %) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.58 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2 H), 7.47 (d,  $J = 16.5$  Hz, 1 H), 7.43 (d,  $J = 16.5$  Hz, 1 H), 7.41 (t,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 7.32 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1 H), 7.21 (s, 1 H), 7.20 (s, 1 H), 6.93 (s, 1 H), 6.91 (s, 1 H), 4.02 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 3.99 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 3.94 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 3.90 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 1.90-1.84 (m, 6 H), 1.76-1.71 (m, 2 H), 1.10-1.07 (m, 9 H), 0.96 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.0, 150.8, 150.2, 148.8, 138.4, 131.2, 129.4, 127.9, 126.9, 126.7, 126.6, 124.1, 123.2, 122.5, 115.7, 115.0, 112.2, 111.6, 71.7, 71.10, 71.07, 71.05, 22.8, 22.70, 22.67, 22.67, 10.73, 10.69, 10.66, 10.50.

## 11 を用いたモデル反応

反応は三方コックおよびジムロートを備えた 10 mL ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。塩化リチウム 17.50 mg (0.413 mmol) が入った 10 mL ナスフラスコをヒートガンで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。そこへ  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  5.50 mg (0.010 mmol) を加え、アルゴン置換した。そこへ乾燥 THF 3.1 mL に溶かした **11** 59.33 mg (0.388 mmol) とナフタレン 22.96 mg (0.179 mmol) を加え、氷浴を用いて  $0^\circ\text{C}$  に冷却し攪拌した。そこ **22** の THF 溶液 (0.49 mol/L) 0.8 mL (0.392 mmol) を加え、氷浴を取り除いて室温で二時間攪拌した。反応液をシリンジを用いてサンプリングし、2 M 塩酸でクエンチし、クロロホルムで抽出し、有機層を GC で分析した。同様の操作で触媒を  $\text{Ni(dppe)Cl}_2$ 、 $\text{Ni(NHC)Cl}_2$  に変更して行った。さらにそれぞれの触媒を用いて塩化リチウムを加えずに反応を行った。また、**22** を **23** に変更して行った。さらに **11** を **10** へと変更し、**22** とのモデル反応を触媒に  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$ 、 $\text{Ni(NHC)Cl}_2$ 、PEPPSI-IPr に変更して塩化リチウムを添加せずに行った。

## 25 を用いた P3HT の合成

反応は三方コックを備えた 10 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。シリンジ、針はヒートガンで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後に使用した。塩化リチウム 17.06 mg (0.402 mmol) が入った 10 mL

ナスフラスコをヒートガンで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 1.7 mL に溶かした **24** 127.94 mg (0.389 mmol) を加え、氷浴を用いて 0 °C に冷却した。そこに <sup>i</sup>PrMgBr の THF 溶液 (0.60 mol/L) を 0.65 mL (0.39 mmol) 加え、氷浴を取り払い室温で 1 時間攪拌して **25** を調製した。そこに乾燥 THF 2.0 mL に懸濁させた Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> 3.91 mg (0.0072 mmol) を加え、室温で 19 時間攪拌した。反応液に 5 M 塩酸を加えてクエンチし、クロロホルムで抽出し、減圧下で溶媒を留去した。得られた固体をクロロホルム 1.5 mL に溶かし、メタノール 150 mL 中へ注ぎ、沈殿させ、セライトを用いてろ取し、セライト上の固形物をクロロホルムに溶解させて回収した。減圧下で溶媒を留去し、黒紫色固体の P3HT を 54.6 mg (84%) 得た。同様の操作で触媒を Ni(NHC)Cl<sub>2</sub> に変更して行った。

### 29 を用いた P3HT の合成

反応は三方コックを備えた 10 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。10 mL ナスフラスコ、シリンジ、針をヒートガンで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 2.7 mL に溶かした **28** 149.43 mg (0.401 mmol) を加え、氷浴を用いて 0 °C に冷却した。そこに <sup>i</sup>PrMgCl の THF 溶液 (2.0 mol/L) を 0.2 mL (0.40 mmol) 加え、氷浴を取り払い室温で 1.5 時間攪拌して **29** を調製した。そこに乾燥 THF 2.4 mL に懸濁させた Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> 6.62 mg (0.0265 mmol) を加え、室温で 1 時間 45 分攪拌した。反応液に 5 M 塩酸を加えてクエンチし、クロロホルムで抽出し、減圧下で溶媒を留去した。得られた固体をクロロホルム 1.5 mL に溶かし、メタノール 150 mL 中へ注ぎ沈殿させ、セライトを用いてろ取し、セライト上の固形物をクロロホルムに溶解させて回収した。減圧化で溶媒を留去し、黒紫色固体の P3HT を 52.71 mg (79%) 得た。同様の条件で触媒を Ni(NHC)Cl<sub>2</sub> および PEPPSI-IPr に変えて行った。

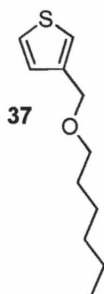
### 30 を用いた PMEEMT の合成

反応は三方コックを備えた 10 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。10 mL ナスフラスコ、シリンジ、針をヒートガンで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 2.7 mL に溶かした **34** 168.26 mg (0.400 mmol) を加え、氷浴を用いて 0 °C に冷却した。そこに <sup>i</sup>PrMgCl の THF 溶液 (2.0 mol/L) を 0.2 mL (0.40 mmol) 加え、0 °C で 1.5 時間攪拌して **30** を調製した。そこに乾燥 THF 2.4 mL に溶かした PEPPSI-IPr 7.72 mg (0.0114 mmol) を加え、室温で 24 時間した。反応液に 5 M 塩酸を加えてクエンチし、クロロホルムで抽出し、減圧下で溶媒を留去し、赤色固体の PMEEMT を 101.2 mg (118%) 得た。

### 37 の合成

ジムロートを備えた 200 mL三口ナスフラスコに鉱油に分散した 50% 水素化ナトリウ

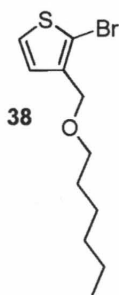
ム 2.237 g (59.95 mmol) を加えてアルゴン置換し、乾燥ヘキサンを加えて攪拌した後にヘキサンをデカンテーションによって取り除く操作を 3 回繰り返した。そこへ乾燥 THF 85 mL を加えて攪拌し、**36** 5.00g (43.8 mmol) を滴下しながら 30 分かけて加え、室温で 30 分間攪拌した。そこに 1-ブロモヘキサン 7.8 mL (55.3 mmol) を加え、12 時間加熱還流し、室温に冷却後、反応液に水を注ぎ反応を止めた。反応液をジエチルエーテルで 3 回抽出し、飽和食塩水で一回洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去した後に減圧蒸留 (55 °C/20 mmHg) し、無色透明粘性液体の **37** を 4.15 g (収率 48 %) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.29 (dd,  $J = 5.0$  and  $2.9$  Hz, 1 H), 7.20 (d,  $J = 2.8$  Hz, 1 H), 7.07 (d,  $J = 4.8$  Hz, 1 H), 4.50 (s, 1 H), 3.45 (t,  $J = 6.7$  Hz, 2 H), 1.60 (quint,  $J = 6.9$  Hz, 2 H), 1.36-1.26 (m, 6 H), 0.88 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  139.9, 127.3, 125.8, 122.5, 70.4, 68.1, 31.7, 29.7, 25.8, 22.6, 14.0.

### 38 の 合成

100 mLナスフラスコに **37** 3.968 g (19.99 mmol)と乾燥 THF 40 mL を加えて攪拌した。そこに *N*-ブロモコハク酸イミド 3.596 g (20.20 mmol) を加え、室温で 1.5 時間攪拌した後に乾燥 THF 15 mL をさらに加えて 4 時間攪拌した。反応液に 10 w% チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えて反応を止め、ヘキサンで 3 回抽出し、10 w% チオ硫酸ナトリウム水溶液と水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去した後に減圧蒸留 (82 °C/0.3 mmHg) し、無色透明粘性液体の **38** を 3.051 g (収率 56 %) 得た。



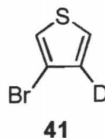
$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.24 (d,  $J = 5.5$  Hz, 1 H), 6.99 (d,  $J = 5.5$  Hz, 1 H), 4.44 (s, 1 H), 3.45 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 1.59 (quint,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 1.37-1.24 (m, 6 H), 0.88 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3 H);  $^{13}\text{C}$



素気流下で行なった。シリンジ、針はヒートガンで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後に使用した。10 mL ナスフラスコをヒートガンで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 3.6 mL に溶かした **28** 223.88 mg (0.600 mmol)、ナフタレン 24.94 mg (0.195 mmol) を加え、氷浴を用いて 0 °C に冷却した。そこに <sup>i</sup>PrMgCl の THF 溶液 (2.0 mol/L) を 0.3 mL (0.60 mmol) 加え、氷浴を取り払い室温で 1.5 時間攪拌し **29** を調製した。そこに乾燥 THF 3.6 mL に溶かした PEPPSI-IPr 20.35 mg (0.0300 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌し、反応液を 2.5 mL サンプリングし、5 M 塩酸でクエンチした。別途用意した 5 mL ナスフラスコをヒートガンで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 2.7 mL に溶かした **39** 161.17 mg (0.400 mmol) を加え、氷浴を用いて 0 °C に冷却した。そこに <sup>i</sup>PrMgCl の THF 溶液 (2.0 mol/L) を 0.2 mL (0.40 mmol) 加え、氷浴を取り払い室温で 1 時間攪拌して **31** を調製した。この反応液を先ほどのナスフラスコへカヌーラを用いて注ぎ、さらに 5 分間攪拌した後に反応液に 5 M 塩酸を加えてクエンチし、クロロホルムで抽出し、減圧下で溶媒を留去した。その後クロロホルム 1.5 mL に溶かし、メタノール 150 mL 中へ注ぎ沈殿させ、セライトを用いてろ取し、セライト上の固形物をクロロホルムに溶解させて回収した。減圧下で溶媒を留去し、赤黒色固体の P3HT-*b*-PROMT を 110.7 mg (76%) 得た。

#### 41 の合成

反応は三方コックを備えた 200 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。三方コックを備えた 200 mL ナスフラスコをヒートガンで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。そこに乾燥ジエチルエーテル 75 mL に溶かした **40** 9.081 g (37.54 mmol) を加え、-78 °C で攪拌した。そこに窒素気流化で *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.63 mol/L) を 25.5 mL (41.57 mmol) を滴下しながら加え、-78 °C で 25 分間攪拌した。そこに重メタノール 5.0 mL (191 mmol) を滴下しながら加え、-78 °C で 5 分間攪拌した後に室温で 1 時間攪拌した。その後水で反応を止め、ジエチルエーテルで 3 回抽出し、水で 5 回洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、淡褐色粘性液体の **41** を 8.46 g (137%) 得た。**41** は精製せずにそのまま次の反応に用いた。

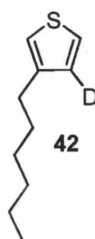


<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.27 (d, *J* = 3.1 Hz, 1 H), 7.24 (d, *J* = 2.7 Hz, 1 H).

#### 42 の合成

反応は三方コックを備えた 50 mL ナスフラスコを用いて純アルゴン雰囲気下、および窒

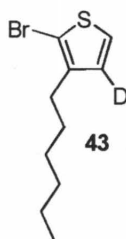
素気流下で行なった。三方コックを備えた 50 mLナスフラスコをヒートガンで加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換して室温に戻した。そこに  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  207.9 mg (0.384 mmol) を加えアルゴンで置換し、窒素気流化で乾燥ジエチルエーテル 5.0 mL に溶かした **41** 8.455 g (37.5 mmol) を加え、0 °C に冷却した。そこに *n*-ヘキシルマグネシウムブロマイドのジエチルエーテル溶液 (1.62 mol/L) を 24 mL (38.9 mmol) 加え、室温で一晩攪拌した。反応液を氷浴を用いて 0 °C に冷却し、反応液に 1 M 塩酸を注ぎ、反応を止めた。ジエチルエーテルで 3 回抽出し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で一回洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、フラッシュカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で精製した後に減圧蒸留 (98-99 °C/10 mmHg) によってさらに精製し、無色透明液体の **42** を 3.872 g (収率 61%) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.23 (d,  $J = 2.7$  Hz, 1 H), 6.91 (d,  $J = 2.7$  Hz, 1 H), 2.62 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2 H), 1.61 (quint,  $J = 7.5$  Hz, 2 H), 1.36-1.26 (m, 6 H), 0.90-0.87 (m, 3 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  143.2, 128.2, 128.0, 128.9, 124.9, 119.7, 31.9, 31.7, 30.5, 30.3, 29.71, 29.67, 29.4, 29.0, 22.7, 22.6, 14.11, 14.08.

#### 43 の 合成

100 mLナスフラスコに **42** 3.389 g (20.00 mmol) と乾燥 THF 33 mL を加え、攪拌した。そこに *N*-ブromoコハク酸イミド 3.596 g (20.20 mmol) を加え、0 °C で 15 分攪拌した後に乾燥 THF 30 mL をさらに加え、2.5 時間攪拌した。反応液に 10 wt% チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えて反応を止め、反応液をジエチルエーテルで 3 回抽出し、10 wt% チオ硫酸ナトリウム水溶液と 10 wt% 水酸化カリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去した後に減圧蒸留 (67 °C/0.3 mmHg) し、無色透明液体の **43** を 3.766 g (収率 76%) 得た。

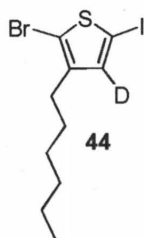


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.17 (s, 1 H), 2.56 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2 H), 1.57 (quint,  $J = 7.6$  Hz, 2 H),

1.35-1.26 (m, 6 H), 0.89 (t,  $J = 7.6$  Hz, 3 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  141.9, 128.2, 128.0, 127.8, 125.0, 108.8, 31.6, 29.7, 29.4, 28.9, 22.6, 14.1.

#### 44 の合成

30 mLナスフラスコに **43** 991.9 mg (4.00 mmol) と乾燥塩化メチレン 20 mL を加え、氷浴を用いて  $0^\circ\text{C}$  に冷却した。そこにヨウ素 577.2 mg (62.27 mmol) とヨウドベンゼンジアセテート 777.7 mg (2.41 mmol) を加え、室温で一晩攪拌した。反応液に飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えて反応を止め、ジエチルエーテルで 3 回抽出し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムを加え乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去した後にシリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で精製した後にクーゲルロール蒸留 ( $120^\circ\text{C}/0.25$  mmHg) でさらに精製し、淡褐色透明液体の **44** を 873.4 mg (収率 58 %) 得た。



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.52 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2 H), 1.55 (quint,  $J = 7.1$  Hz, 2 H), 1.34-1.26 (m, 6 H), 0.88 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  144.2, 143.0, 138.0, 137.9, 137.7, 137.5, 111.7, 110.2, 70.9, 31.6, 29.60, 29.58, 29.53, 29.4, 29.2, 29.1, 28.80, 28.77, 22.5, 14.1.

#### P3HT-*b*-P3H4DT の合成

反応は三方コックを備えた 10 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。シリンジ、針はヒートガンで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後に使用した。10 mL ナスフラスコをヒートガンで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 3.6 mL に溶かした **28** 223.44 mg (0.599 mmol) とナフタレン 23.62 mg (0.184 mmol) を加え、氷浴を用いて  $0^\circ\text{C}$  に冷却した。そこに  $^i\text{PrMgCl}$  の THF 溶液 (2.0 mol/L) を 0.3 mL (0.60 mmol) 加え、氷浴を取り払い室温で 1.5 時間攪拌して **29** を調製した。そこに乾燥 THF 3.6 mL に溶かした PEPPSI-IPr 20.41 mg (0.0300 mmol) を加え、室温で 1.5 時間攪拌し、反応液を 2.5 mL サンプルングし、5 M 塩酸および 20 wt% 重塩酸でクエンチした。別途用意した 5 mL ナスフラスコをヒートガンで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 2.7 mL に溶かした **44** 149.82 mg (0.400 mmol) を加え、氷浴を用いて  $0^\circ\text{C}$  に冷却した。そこに  $^i\text{PrMgCl}$  の THF 溶液 (2.0 mol/L) を 0.2 mL (0.40 mmol) 加え、氷浴を取り払い、室温で 1 時間攪拌して **33** を調製した。この反応液を先ほどのナスフラスコへカニューラを用いて注



ぎ、さらに 室温で 1.5 時間攪拌した後に反応液に 20 wt% 重塩酸を加えクエンチし、クロロホルムで抽出し、減圧下で溶媒を留去した。その後クロロホルム 1.5 mL に溶かし、メタノール 150 mL 中へ注ぎ、沈殿させ、セライトを用いてろ取し、セライト上の固形物をクロロホルムに溶解させて回収した。減圧下で溶媒を留去し、黒紫色固体の P3HT-*b*-P3H4DT を 119.6 mg (90%) 得た。

### P3HT-*b*-PPP の合成

反応は三方コックを備えた 10 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。シリンジ、針はヒートガンで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後に使用した。10 mL ナスフラスコをヒートガンで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 3.6 mL に溶かした **28** 223.57 mg (0.599 mmol) と ナフタレン 24.24 mg (0.189 mmol) を加え、氷浴を用いて 0 °C に冷却した。そこに <sup>4</sup>PrMgCl の THF 溶液 (2.0 mol/L) を 0.3 mL (0.60 mmol) 加え、氷浴を取り払い室温で 1.5 時間攪拌して **29** を調製した。そこに乾燥 THF 3.6 mL に溶かした PEPPSI-IPr 20.35 mg (0.0300 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌し、反応液を 2.5 mL サンプルングし、5 M 塩酸でクエンチした。別途用意した 5 mL ナシフラスコに塩化リチウム 178.47 mg (0.436 mmol) を加え、ヒートガンで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 2.7 mL に溶かした 1-ブロモ-2,5-ビス(ヘキシルオキシ)-4-ヨードベンゼン 193.47 mg (0.400 mmol) を加え、氷浴を用いて 0 °C に冷却した。そこに <sup>4</sup>PrMgCl の THF 溶液 (2.0 mol/L) を 0.2 mL (0.40 mmol) 加え、氷浴を取り払い室温で 1 時間攪拌し、**32** を調製した。この反応液を先ほどのナスフラスコへカヌーラを用いて注ぎ、さらに 15 分間攪拌した後に反応液に 5 M 塩酸を加えクエンチし、クロロホルムで抽出し、減圧下で溶媒を留去した。その後クロロホルム 1.5 mL に溶かし、メタノール 150 mL 中へ注ぎ沈殿させ、セライトを用いてろ取し、セライト上の固形物をクロロホルムで溶解させて回収した。減圧下で溶媒を留去し、黒紫色固体の P3HT-*b*-PPP を 38.5 mg (22%) 得た。本反応では第二モノマーの重合において反応溶液を 1.5 mL ずつ計 4 回サンプルングした。すべてのサンプルも同様に沈殿精製し、最終生成物と合計すると P3HT-*b*-PPP を 99.9 mg (56%) 得た。

### 計算

理論計算は Gaussian 09を用いた。<sup>16)</sup> DFT計算は汎関数として B3LYP<sup>17)</sup> を用い、基底関数には Ni と Pd ならびに Br に対して、内殻の電子を有効内殻ポテンシャル (effective core potential (ECP)) で置き換えた LANL2DZ を用い、その他の原子には 6-31G(d) を用いた。系統的に反応経路を探索するために global reaction route mapping method (GRRM) 法<sup>18)</sup>に基づいて反応中間体 (CP) と遷移構造 (TS) を求めた。振動計算は構造最適化と同様の汎関数と基底関数を用いて行い、安定構造と遷移構造の虚振動の数 (NIMAG) はそれぞれ 0 と 1



であることを確認した。得られた遷移構造に対して intrinsic reaction coordinate (IRC) 計算<sup>19)</sup>を行うことで対応する局所構造と反応経路がスムーズにつながっていることを確認した。エネルギーを評価するために汎関数として B3LYP、基底関数として Ni と Pd ならびに Br に SDD、その他の原子に 6-311++G(d,p) を用いて一点計算を行った。

## 第十節 参考文献

- 1) S. Tamba, K. Shono, A. Sugie, A. Mori, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 9700-9703.
- 2) H. D. Magurudeniya, P. Sista, J. K. Westbrook, T. E. Ourso, K. Nguyen, M. C. Maher, M. G. Alemseghed, M. C. Biewer, M. C. Stefan, *Macromol. Rapid Commun.*, **2011**, *32*, 1748-1752.
- 3) 宮越 亮, 平成 18 年度神奈川大学大学院工学研究科博士論文.
- 4) Z. J. Bryan, M. L. Smith, A. J. McNeil, *Macromol. Rapid Commun.*, **2012**, *33*, 842-847.
- 5) R. Miyakoshi, K. Shimono, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 16012-16013.
- 6) H. Meier, D. Ickenroth, U. Stalmach, K. Koynov, A. Bahtiar, C. Bubeck, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, *3*, 4431-4443.
- 7) N. Uehara, K. Morimoto, T. Shimizu, Y. Shijo, *Chem. Lett.*, **1989**, *18*, 415-418.
- 8) (a) K. Tanemura, T. Suzuki, Y. Nishida, K. Satsumabayashi, T. Horaguchi, *Chem. Lett.*, **2003**, *32*, 932-933. (b) J. L. Keffer, J. T. Hammill, J. R. Lloyd, A. Plaza, P. Wipf, C. A. Bewley, *Mar. Drugs*, **2012**, *10*, 11103-1125.
- 9) K. S. Jeong, S. Y. Kim, U. Shin, M. Kogej, N. T. M. Hai, P. Broekmann, Nakcheol, B. Kirchner, M. Reiher, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17672-17685.
- 10) K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1976** *49*, 1958-1969.
- 11) (a) R. Tkachov, V. Senkovskyy, H. Komber, J. U. Sommer, A. Kiriya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 78303-7810. (b) P. Kohn, S. Huettner, H. Komber, V. Senkovskyy, R. Tkachov, A. Kiriya, R. H. Friend, U. Steiner, W. T. S. Huck, J. Sommer, M. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 4790-4805.
- 12) R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17542-17547.
- 13) I. Adachi, R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 7793-7795.
- 14) J. R. Locke, A. J. McNeil, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 8709-8710.
- 15) L. T. Ball, G. C. Lloyd-Jones, C. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 254-264.
- 16) Gaussian 09, Revision D.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J.

- Tomasi, M. Cossi, Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, **2010**.
- 17) (a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098-3100. (b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785-89. (c) B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 157, 200-206.
- 18) (a) K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 384, 277-282. (b) S. Maeda, K. J. Ohno, *Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 5742-5753. (c) X. Yang, S. Maeda, K. J. Ohno, *Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 7319-7328. (d) K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 8933-8941. (e) X. Yang, S. Maeda, K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 418, 208-216. (f) S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 4527-4534. (g) X. Yang, S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 5099-5110. (h) Y. Watanabe, S. Maeda, K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 447, 21-26.
- 19) (a) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.*, **1981**, 14, 363-368. (b) K. Ishida, K. Morokuma, A. Komornicki, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 66, 2153-2156. (c) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 2154-2161.

## 第六章

触媒の分子内および分子間移動を利用した  
新規重縮合法による  $\pi$  共役系高分子の精密合成

## 第一節 はじめに

触媒移動型連鎖縮合重合 (CTCP) は  $\pi$  共役系高分子の分子量分布を狭く、かつ分子量と末端構造を制御して合成する優れた重合法であるものの、一つのモノマー中に 2 種類の官能基を有する AB 型モノマーを合成または正確に調製する必要がある。一方、 $\pi$  共役系高分子の一般的な合成法は二種類の二官能性モノマーを用いた  $A_2 + B_2$  型重縮合である<sup>1)</sup>。 $A_2 + B_2$  型重縮合に用いる  $A_2$  および  $B_2$  型モノマーの合成は一般的に対応する AB 型モノマーよりも簡便であり、また対称形モノマーの場合は再結晶による高純度化が容易である。さらに、主鎖骨格の異なる二官能性モノマーを用いる事によって交互共重合体が合成できる。特に  $\pi$  共役系高分子において、異なる性質を有する 2 種類の芳香族モノマーの共重合によって単独重合体とは異なる性質を付与する事ができ、さらに用いるモノマーの組み合わせ次第で多彩な性質の  $\pi$  共役系高分子が合成可能である。

しかしながら  $A_2 + B_2$  型重縮合による  $\pi$  共役系高分子の合成においては成長末端が常に炭素-ハロゲン結合とは限らず、CTCP の進行は期待できないため分子量分布の狭い  $\pi$  共役系高分子の合成は困難である。

一方、 $A_2 + B_2$  型重縮合においても、どちらか一方のモノマーを過剰に用いて非等モル下で重合を行えば、末端が過剰に用いたモノマーによって封止されるため、結果として末端構造の制御が可能である。しかしながら非等モル下においては、Floy の理論に従い、平均重合度の低いポリマーが得られるため、末端の制御された高分子量体の合成は不可能である。また、4 章で述べた非等モル下における Stille カップリング重合によるポリ(*p*-フェニレンビニレン) の合成のように、反応条件の厳しいカップリング反応を用いる場合は副反応によって末端構造は複雑になる。

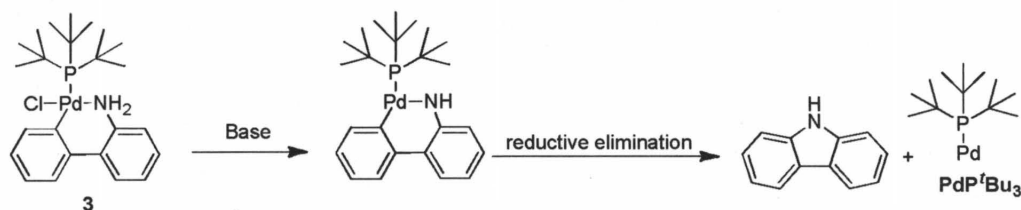
しかしながら、非等モル下における重縮合においても、モノマーの反応性基の一方が反応した後にもう一方の反応性が高くなる重縮合系においては Flory の理論からはずれて高分子量体を得られ、さらに生成ポリマーの末端は過小量用いたモノマーに由来する構造になる<sup>2)</sup>。

本章では、非等モル下における  $A_2 + B_2$  型鈴木-宮浦カップリング重合において、触媒の分子内移動と分子間移動を利用して  $\pi$  共役系高分子の末端構造の制御を検討した。

## 第二節 非等モル下におけるスチルベンモノマーの重合と添加剤による分子量および末端構造の制御

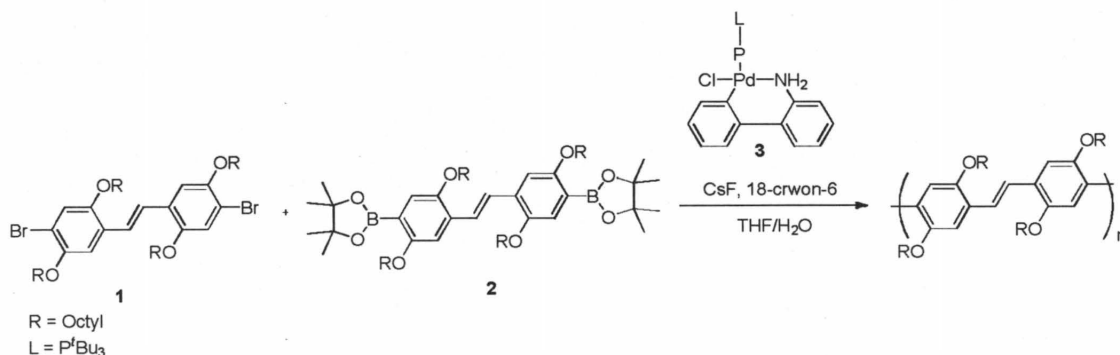
### 6-2-1 プレ触媒 **3** を用いた **1** と **2** の重合

前節で述べたように、 $A_2 + B_2$  型の重縮合ではどちらか一方のモノマーを過剰に用いれば分子量は低くなるが、末端構造を制御できる。そこで、両末端が臭素のポリスチルベンを得る目的で、ジボロン酸ピナコールエステルスチルベンモノマー **2** に対して過剰量のジブロモスチルベンモノマー **1** を用いて鈴木-宮浦カップリング重合を行った。4 節で検討した AB 型スチルベンモノマーの鈴木-宮浦カップリング重合から、塩基にフッ化セシウム/18-crown-6、触媒に  $PdP^tBu_3$  を用いれば温和な条件で重合が進行し、副反応を抑制できると考えた。そこで、重合触媒に 3 節で用いたプレ触媒 **3** を選択した (Scheme 6-2-1)。

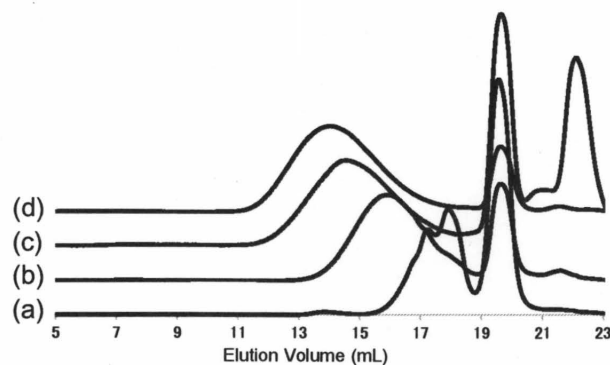


Scheme 6-2-1

重合は **2** (0.05 mmol) と **2** に対して 1.3 当量の **1** と、塩基として 5 当量のフッ化セシウム及び 8 当量の 18-crown-6 存在下、5 mol% のプレ触媒 **3** を用いて THF 6.0 mL と蒸留水 0.2 mL の混合溶媒中室温で行い (Scheme 6-2-2)、GPC により反応を追跡した (Figure 6-2-1)。



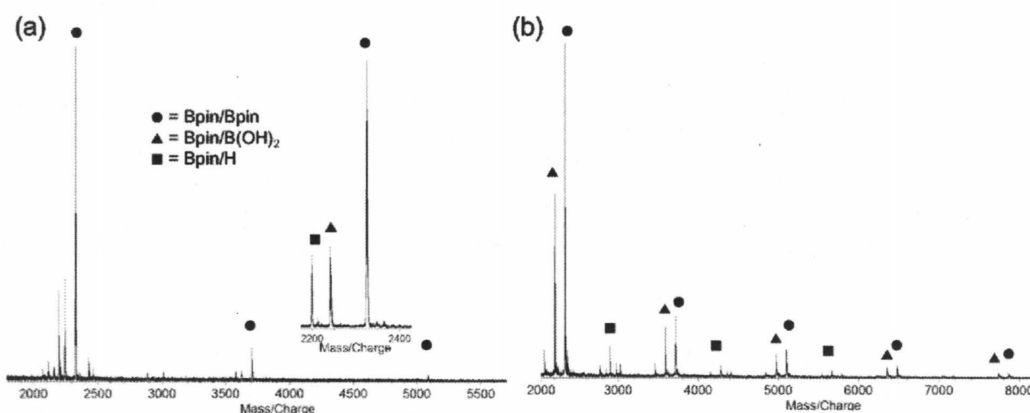
Scheme 6-2-2



**Figure 6-2-1.** (a) GPC profile of products obtained by the polymerization of **2** and 1.3 equiv of **1** in the presence of CsF (5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of **3** at room temperature in THF ( $[2]_0 = 8.33 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 30/1, v/v) for (a) 30 min ( $M_n = 4610$ ,  $M_w/M_n = 1.31$ ), (b) 3 h ( $M_n = 10960$ ,  $M_w/M_n = 2.00$ ), (c) 24 h ( $M_n = 22770$ ,  $M_w/M_n = 2.75$ ), and (d) 48 h ( $M_n = 30200$ ,  $M_w/M_n = 3.06$ ).

重合は同条件における AB 型モノマーの重合と比較して遅いものの、反応開始 30 分から高分子量体の生成が確認された (Figure 6-2-1a)。Flory の理論から予想される平均重合度 (DP) を **1** と **2** の仕込み比から算出すると  $DP = 7.67$  であり、分子量に換算するとおおよそ 5500 程度である。しかしながら、予想外に重合時間を延ばしても分子量は一定にならず、最終的に理論値よりも 5 倍以上大きい  $M_n = 30000$  のポリスチルベンが得られた (Figure 6-2-1d)。

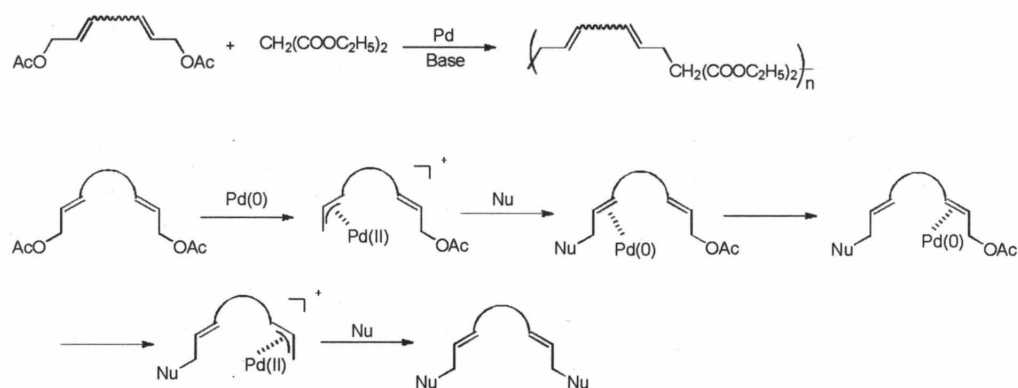
次にこの特異な重合挙動を明らかにするため、生成ポリマーの末端構造を MALDI-TOF mass スペクトルから解析した (Figure 6-2-2)。



**Figure 6-2-2.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **2** and 1.3 equiv of **1** in the presence of CsF (5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of **3** at room temperature in THF ( $[2]_0 = 8.33 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 30/1, v/v) for (a) 30 min ( $M_n = 4610$ ,  $M_w/M_n = 1.31$ ), and (b) 3 h ( $M_n = 10960$ ,  $M_w/M_n = 2.00$ ).

重合時間 30 分で得られたサンプルでは、メインピークは繰返し単位が奇数 (1,3,5...) かつ両末端がボロン酸ピナコールエステルのポリマー [Calcd.  $M_r = 691.1n$  (repeat unit) + 127.0 (BPin) + 127.0 (BPin)] (以下 Bpin/BPin と表記する) の分子量と一致し、マイナーピークは Bpin/B(OH)<sub>2</sub> と BPin/H 末端の分子量と一致した (Figure 6-2-2a)。B(OH)<sub>2</sub> の末端構造は後処理中に Bpin 末端が加水分解したため生成したと考えられる。H 末端の生成については後述する。重合時間 3 時間においてもメインピークは繰返し単位が奇数の Bpin/Bpin 末端であり、繰返し単位が偶数においては Br/H 末端が主に観測された (Figure 6-2-2b)。

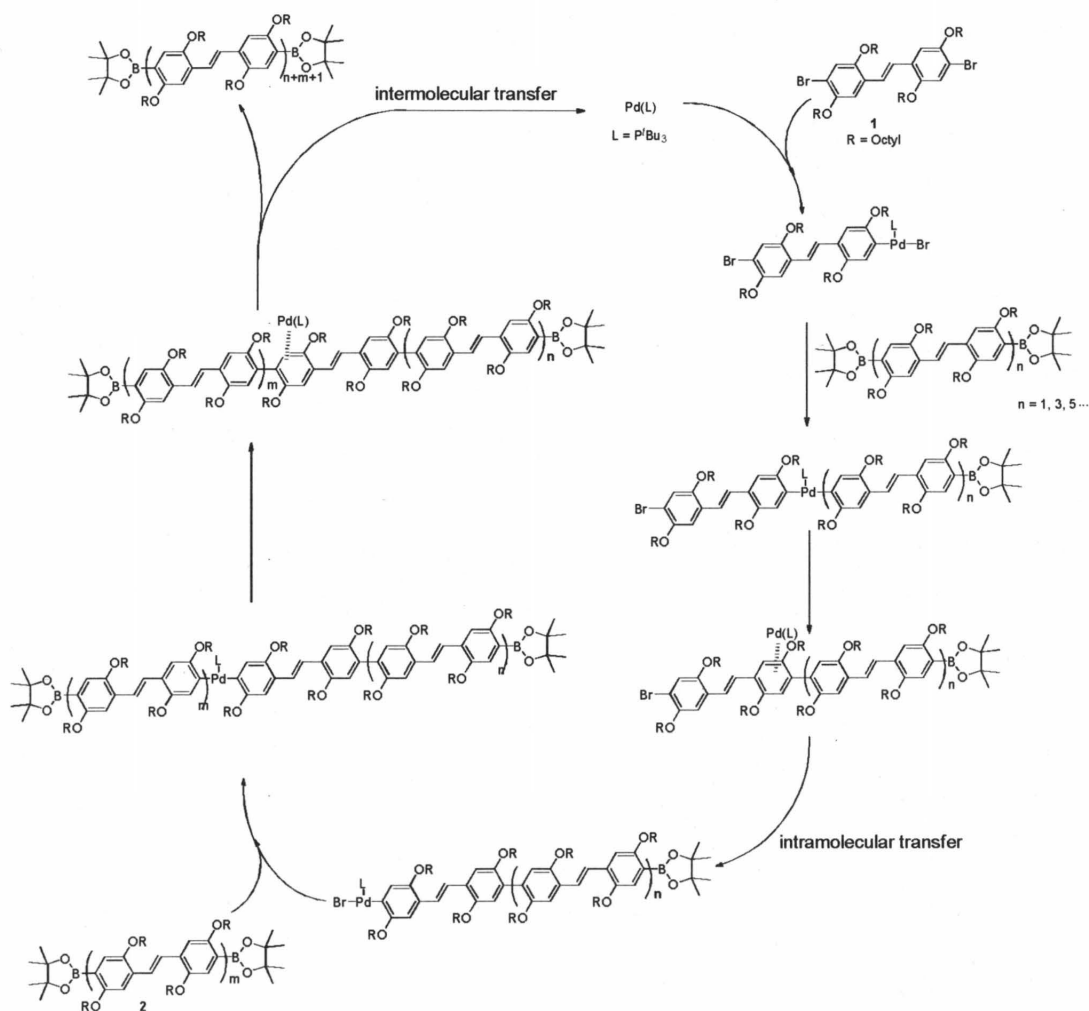
前節で述べたように、モノマーの反応性基の片方が反応した後ももう一方の反応性が高くなる重縮合系においては非等モル下においても高分子量体が得られる。中でも、野村らは Pd 触媒による辻・Trost 反応を用いたジアリルモノマーとマロン酸エステルとの重合において、ジアリルモノマーの片方のアリル基がマロン酸エステル (Nu) と反応後、生成した Pd(0) が分子内移動してモノマーのもう一方のアリル基へと移動した後に  $\pi$ -アリル錯体を形成し、もう一分子のマロン酸エステルと速やかに反応して重合が進行する事を報告している。すなわち、触媒がモノマー内を分子内移動するため、一方のアリル基が反応後ももう一方のアリル基は高確率で反応し、ジアリルモノマーを過剰に用いた非等モル下においても高分子量体が生成する (Scheme 6-2-3)<sup>3)</sup>。



Scheme 6-2-3

本重合においても、共役平面上における分子内移動挙動を示す PdP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> を用いたため、触媒の分子内移動によってジプロモスチルベンモノマー 1 の 2 つの臭素が連続的に 2 分子のボロン酸エステルと選択的に反応したと考えられる。すなわち、重合機構は次のように説明できる (Scheme 6-2-4)。





Scheme 6-2-4

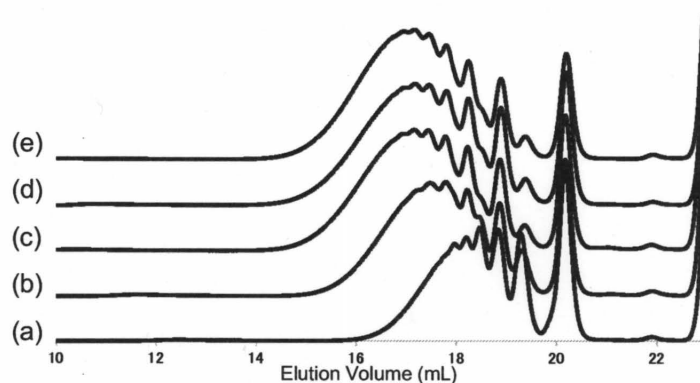
まず、ジプロモスチルベンモノマー **1** の片方の C-Br 結合へと  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が挿入し、ジボロン酸エステルスチルベンモノマー **2** または重合の結果生成する両末端がボロン酸エステルのポリマーとカップリング反応後に Br/BPin 末端のポリマーが生成し、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が再生する。その後  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  はスチルベン上を分子内移動し、ポリマーのもう片末端の C-Br 結合へ挿入して、再び **2** または両末端がボロン酸エステルのポリマーとの 2 回目のカップリング反応によって両末端がボロン酸エステルのポリマーが生成し、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が再生する。最後に  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  は他のモノマーまたはポリマーへと分子間移動して次の重合サイクルが進行する。よって、触媒の分子間移動よりも分子内移動が十分に早いことため上記の重合機構が進行したと考えた。また、AB 型モノマーの重合よりも重合速度が遅かったことから、本重合の律速段階は触媒の分子間移動であると判断した。この結果と関連して、Kiryu らは  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  を用いたフルオレンモノマーの根岸カップリング重合において、 $\text{A}_2 + \text{B}_2$  型モノマーの重合は、対応する AB 型モノマーよりも遅い事を報告している<sup>4)</sup>。

また、この重合機構から考察すると、Bpin/H 末端の生成機構は 2 通り考えられる。すな

わち、繰り返し単位が奇数の場合は片末端のボロン酸エステルの脱ホウ素化に由来し、偶数の場合は Bpin/Br 末端構造の C-Br 結合に触媒が挿入した状態でクエンチされるためである。

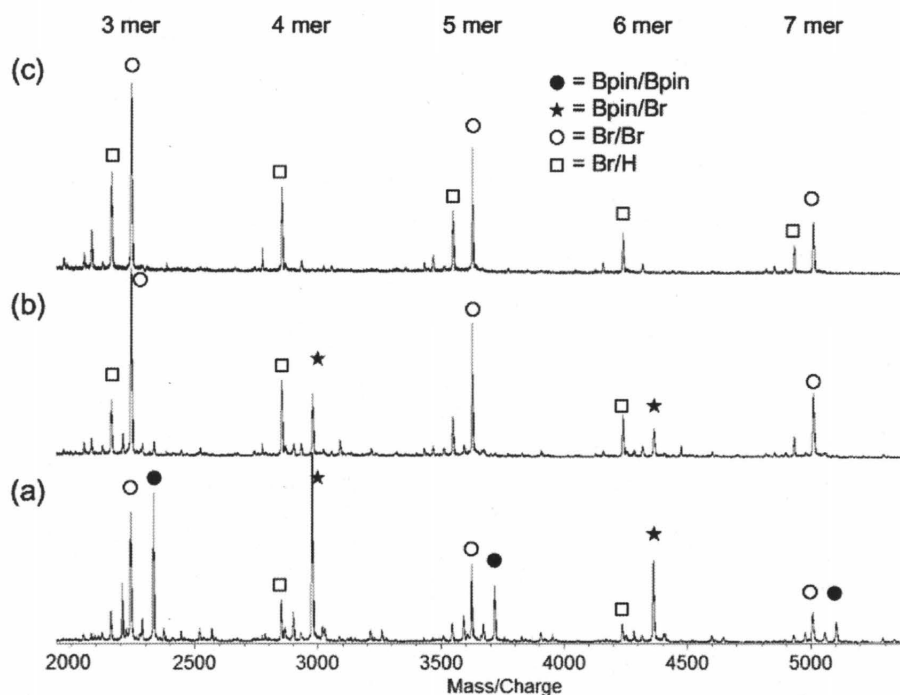
#### 6-2-2 添加剤および仕込み比による末端構造および分子量の制御

上記の考察から、PdP'Bu<sub>3</sub> の分子内移動よりも分子間移動を早くすれば一般的な逐次重合が進行し、分子量は低くなり、両末端が臭素のポリスチルベンが得られるはずである。4 章の結果から、ポリスチルベン上の PdP'Bu<sub>3</sub> の分子内移動はスチルベンなどの添加剤の C=C によって阻害され、分子間移動が優先する事がわかっている。そこで、先ほどと同条件においてジボロン酸スチルベンモノマー **2** に対して 2 当量のスチルベンを添加して重合を行い、GPC により反応を追跡した (Figure 6-2-3)。



**Figure 6-2-3.** (a) GPC profile of products obtained by the polymerization of **2** and 1.3 equiv of **1** in the presence of CsF (5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv), stilbene (2.0 equiv) and 5.0 mol% of **3** at room temperature in THF ( $[2]_0 = 8.33 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 30/1, v/v) for (a) 30 min ( $M_n = 4000$ ,  $M_w/M_n = 1.34$ ), (b) 1 h ( $M_n = 5900$ ,  $M_w/M_n = 1.66$ ), (c) 3 h ( $M_n = 7270$ ,  $M_w/M_n = 1.84$ ), (d) 6 h ( $M_n = 7150$ ,  $M_w/M_n = 1.87$ ), and (e) 24 h ( $M_n = 7750$ ,  $M_w/M_n = 1.85$ ).

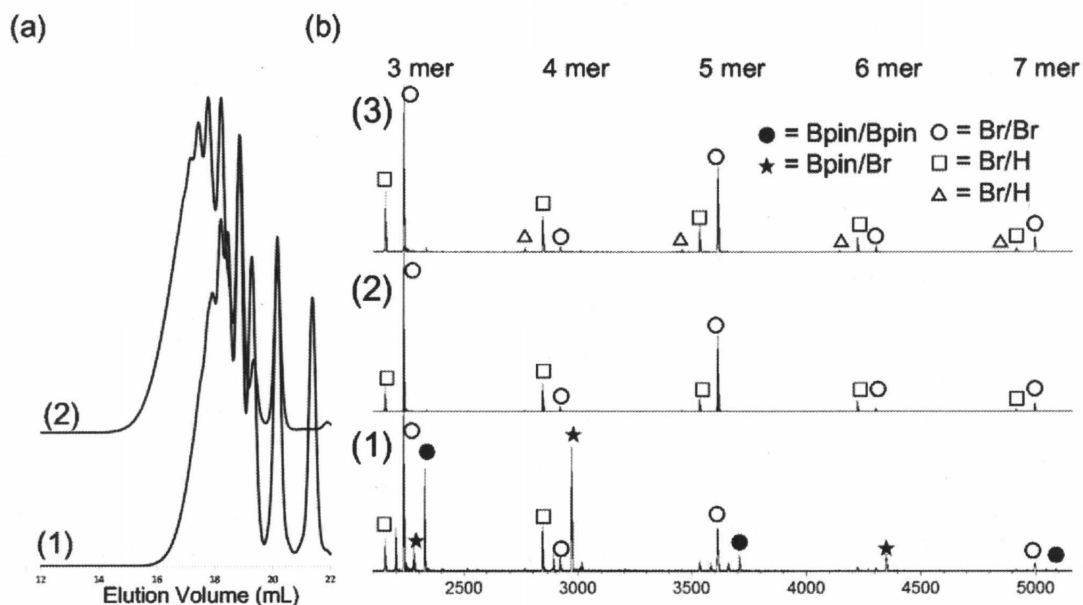
その結果、スチルベンの添加によって生成ポリマーの分子量は大きく低下した。よって予想通り PdP'Bu<sub>3</sub> の分子間移動の速度が増加したため、ポリマー末端が過剰に用いた **1** に由来する臭素で封止され、重合が停止したと考えられる。次にこの条件で得られたポリマーの末端構造を MALDI-TOF mass スペクトルを用いて解析した (Figure 6-2-4)。



**Figure 6-2-4.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **2** and 1.3 equiv of **1** in the presence of CsF (5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv), stilbene (2.0 equiv) and 5.0 mol% of **3** at room temperature in THF ( $[2]_0 = 8.33 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 30/1, v/v) for (a) 30 min ( $M_n = 4000$ ,  $M_w/M_n = 1.34$ ), (b) 1 h ( $M_n = 5900$ ,  $M_w/M_n = 1.66$ ), and (c) 3 h ( $M_n = 7270$ ,  $M_w/M_n = 1.84$ ).

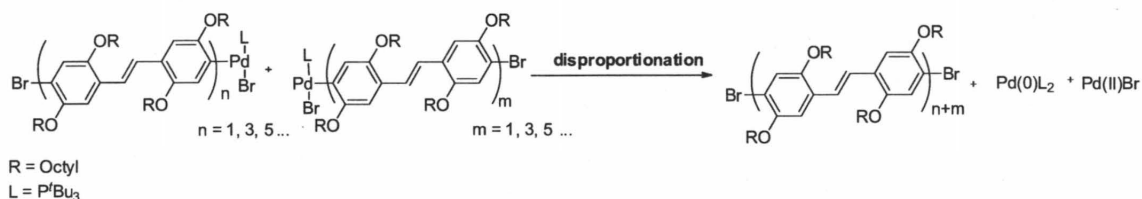
その結果、先ほどの重合では全く観測されなかった **1** の臭素に由来する末端構造が観測された。さらに、重合初期においては Bpin/Bpin や BPin/Br 末端などのボロン酸エステルに由来する末端が観測されたが (Figure 6-2-4a)、重合時間と共にこれらの末端構造の強度は小さくなり、3 時間後においてはほぼ Br/Br および Br/H 末端に収束した。

次に同条件で **2** に対するスチルベンの量を 10 当量を増やして同様に重合を行った (Figure 6-2-5)。



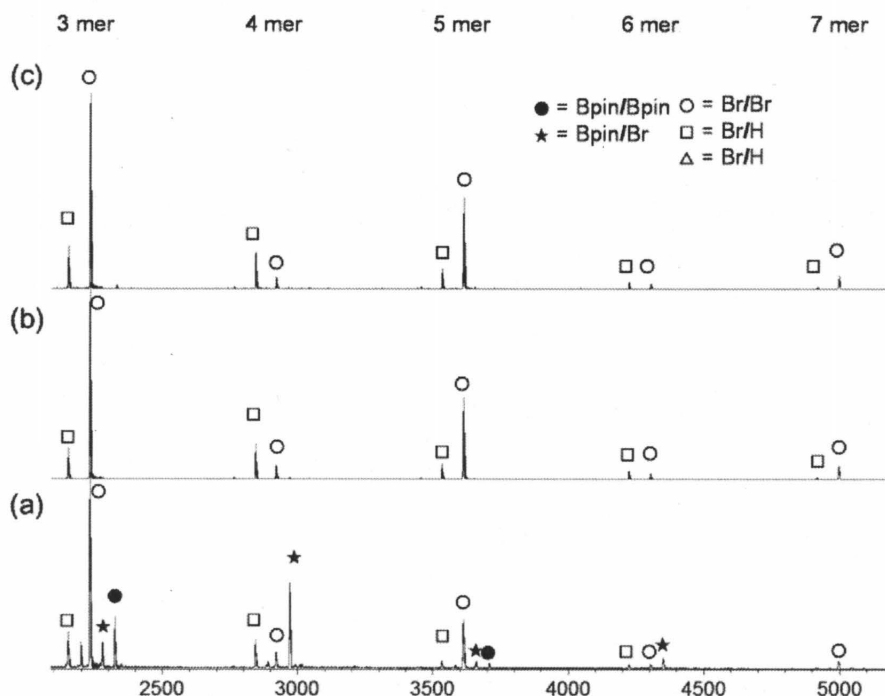
**Figure 6-2-5.** (a) GPC profile of products obtained by the polymerization of **2** and 1.3 equiv of **1** in the presence of CsF (5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv), stilbene (10 equiv) and 5.0 mol% of **3** at room temperature in THF ( $[2]_0 = 8.33 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 30/1, v/v) for (1) 30 min ( $M_n = 4010$ ,  $M_w/M_n = 1.35$ ), and (2) 24 h ( $M_n = 6290$ ,  $M_w/M_n = 1.63$ ); (b) MALDI-TOF mass spectra of polystilbene at (1) 30 min ( $M_n = 4010$ ,  $M_w/M_n = 1.35$ ), (2) 3 h ( $M_n = 6170$ ,  $M_w/M_n = 1.60$ ), and (3) 24 h ( $M_n = 6290$ ,  $M_w/M_n = 1.63$ ).

その結果、スチルベンが 2 当量の条件よりも最終生成物の分子量が低くなり、更に重合時間が 1 時間のサンプルから Bpin 由来の末端は観測されなくなり、最終生成物の末端構造は Br/Br 末端とその他に Br/H および H/H 末端が観測された。また、わずかながらに偶数の繰り返し単位においても Br/Br 末端が観測された。この末端構造は両末端が臭素末端のポリマーの片方の C-Br 結合に  $\text{Pd}^t\text{Bu}_3$  が挿入した状態における二分子間の不均化反応によって生成したと考えられる (Scheme 6-2-5)。



**Scheme 6-2-5**

重合後期において H 末端の強度が増加した理由は、重合の進行によって系中の  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  に対する C-Br 結合が少なくなり、その結果、ポリマー末端の C-Br 結合に  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が挿入する確率が増えたためと考えた。そこで、ジプロモスチルベンモノマー **1** の量をさらに増やせば重合終了後も多くの **1** が残存し、触媒に対する C-Br 結合の数が増えるため H 末端のポリマーの生成を抑制できると考えた。そこで同条件で **2** に対する **1** の量を 1.3 当量から 1.7 当量まで増やし、末端構造の変化を観測した (Figure 6-2-6)。



**Figure 6-2-6.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **2** and 1.7 equiv of **1** in the presence of CsF (5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv), stilbene (10 equiv) and 5.0 mol% of **3** at room temperature in THF ( $[\mathbf{2}]_0 = 8.33 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) and water (THF/water = 30/1, v/v) for (a) 30 min ( $M_n = 3290$ ,  $M_w/M_n = 1.23$ ), (b) 3 h ( $M_n = 4620$ ,  $M_w/M_n = 1.39$ ), and (c) 24 h ( $M_n = 4670$ ,  $M_w/M_n = 1.39$ ).

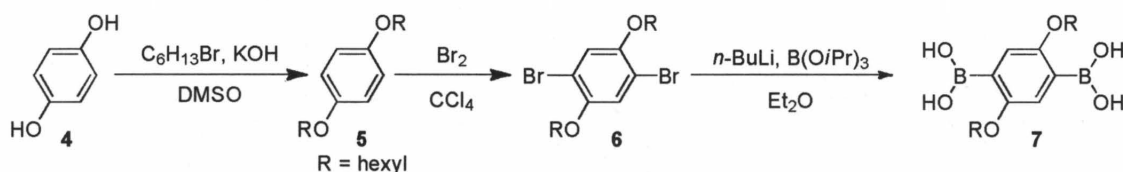
その結果、先ほどの条件よりも生成ポリマーの分子量はさらに小さくなり、若干ではあるが期待通り Br/H および H/H 末端の強度を弱める事が出来た。また、ここまでの結果から添加剤を用いてポリマーの末端構造を調製できる事が明らかになった

### 第三節 種々のモル比におけるフェニレンモノマーの重合と末端構造

前節で見出した重合は触媒の分子内移動を伴うことから、AB モノマーにおいて CTCP を達成しているポリマーの合成に適用できる可能性が高い。そこで本節ではすでに AB 型モノマーの CTCP を達成しているポリ(*p*-フェニレン) (PPP)<sup>5)</sup> の合成においても非等モル下で重合が進行するかを検討した。

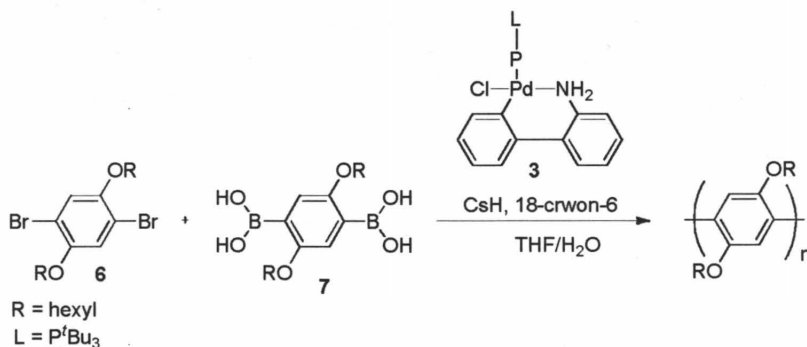
#### 6-3-1 ポリフェニレンの合成

まず、CTCP によるフェニレンモノマーと同様に、ヘキシルオキシ側鎖を 2 つ有するジブromoベンゼンモノマー **6** 及びジボロン酸ベンゼンモノマー **7** を論文<sup>6,7)</sup>を参考に Scheme 6-3-1 に従って合成した。まず **4** に水酸化カリウム存在下で 1-ブロモヘキサンを反応させ、ヘキシルオキシ側鎖を導入した **5** を合成した (収率 96%)。その後 **5** に臭素を作用させ、ジブromoベンゼンモノマー **6** を得た (収率 95%)。最後に **6** の 2 つの臭素を *n*-BuLi でリチオ化した後にホウ酸トリイソプロピルを加え、塩酸で反応を止めてジボロン酸ベンゼンモノマー **7** を得た (収率 72%)。

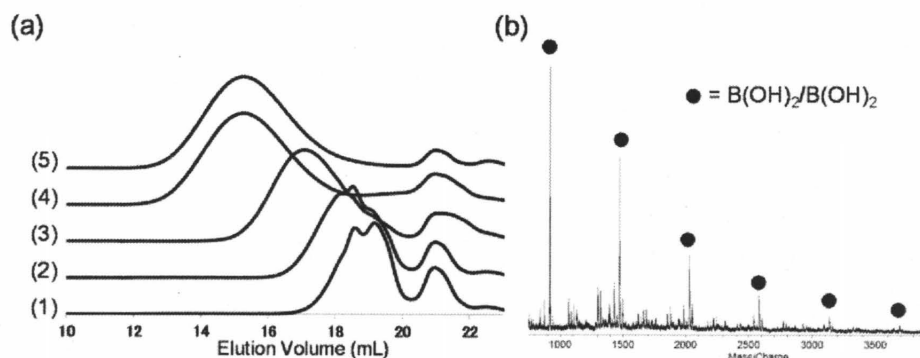


Scheme 6-3-1

続いて先ほどのスチルベンモノマーの重合と同条件で、**7** と **7** に対して 1.3 当量の **6** を用いて重合を行い、GPC により反応を追跡した (Scheme 6-3-2, Figure 6-4-1)。



Scheme 6-3-2

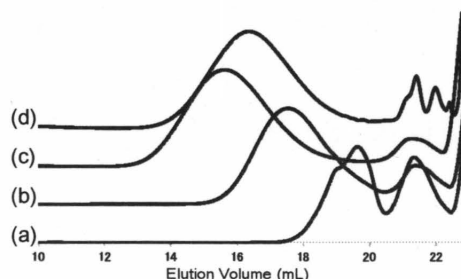


**Figure 6-3-1.** (a) GPC profile of products obtained by the polymerization of **7** and 1.3 equiv of **6** in the presence of CsF (5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of **3** at room temperature in THF ( $[7]_0 = 8.33 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 30/1, v/v) for (1) 30 min ( $M_n = 1680$ ,  $M_w/M_n = 1.29$ ), (2) 1 h ( $M_n = 2190$ ,  $M_w/M_n = 1.44$ ), (3) 3 h ( $M_n = 4400$ ,  $M_w/M_n = 1.85$ ), (4) 6 h ( $M_n = 16450$ ,  $M_w/M_n = 2.26$ ), and (5) 120 h ( $M_n = 15280$ ,  $M_w/M_n = 2.41$ ); (b) MALDI-TOF mass spectra of PPP at 1 h ( $M_n = 2190$ ,  $M_w/M_n = 1.44$ ).

その結果、理論値 (約 2100) よりもはるかに高分子量の PPP が生成し (Figure 6-3-1a)、末端構造の解析の結果、ポリマーの両末端は主にボロン酸構造であった (Figure 6-3-1b)。よって本重合は PPP の合成にも適用可能である事が明らかになった。

しかしながらマイナーピークながら複数の末端のピークが観測された。これは求核部位にボロン酸ピナコールエステルよりも不安定なボロン酸を用いたためと考えられる。しかし生成ポリマーの分子量が十分大きいことから末端ボロン酸の分解は後処理操作中に起きたと判断した。

続いてポリスチルベンと同様に **7** に対して 2 当量のスチルベンを添加して重合を行い、生成する PPP の分子量が低下するか検討した (Figure 6-3-2)。



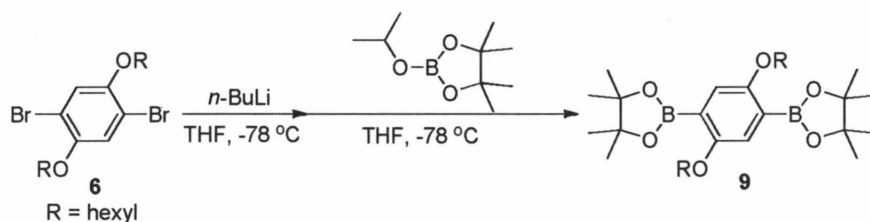
**Figure 6-3-2.** GPC profile of products obtained by the polymerization of **7** and 1.3 equiv of **6** in the presence of CsF (5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv), stilbene (2 equiv) and 5.0 mol% of **3** at room temperature in THF ( $[7]_0 = 8.33 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 30/1, v/v) for (a) 30 min ( $M_n = 1360$ ,  $M_w/M_n = 1.23$ ), (b) 3 h ( $M_n = 3610$ ,  $M_w/M_n = 1.85$ ), (c) 24 h ( $M_n = 13500$ ,  $M_w/M_n = 2.38$ ), and (d) 48 h ( $M_n = 11270$ ,  $M_w/M_n = 2.33$ ).

しかしながらスチルベンを添加しない場合と生成ポリマーの分子量に大差はなく、スチルベンモノマーの場合とは異なり、本条件においても  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  の分子内移動が優先した事が分かった。4 章の結果から、スチルベン骨格の化合物では炭素-炭素二重結合上で  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が分子間移動する事が明らかになっている。よって主鎖がフェニレン骨格の場合は  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が添加剤のスチルベンへと分子間移動しやすい部分が存在せず、分子内移動が優先したと判断した。

### 6-3-2 仕込み比と末端構造

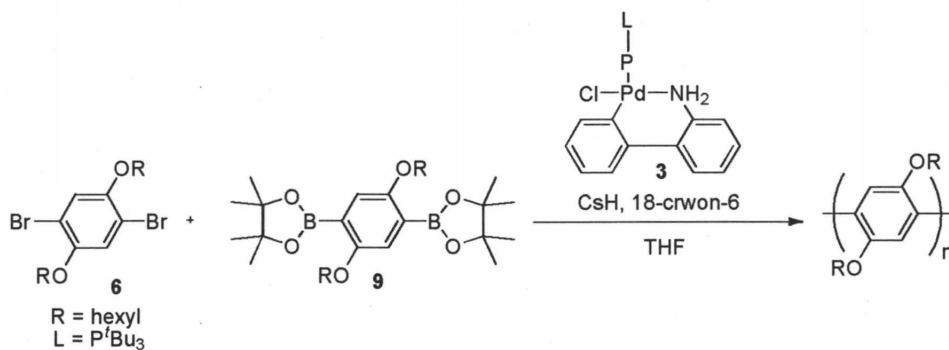
次に本重合法における PPP の合成において、モノマーの仕込み比に対する生成ポリマーの分子量及び末端構造の変化を観察した。

先の結果から、ボロン酸末端は不安定であるため後処理操作によって構造が変化してしまう可能性がある。そこで末端構造をボロン酸より安定であるボロン酸ピナコールエステルへと変更するため、ボロン酸モノマー 7 をボロン酸エステルモノマー 9 に変更した。9 は論文<sup>8)</sup>を参考に、ジプロモベンゼンモノマー 6 の 2 つの臭素を  $n\text{-BuLi}$  でリチオ化した後にイソプロポキシボロン酸ピナコールを加えて合成した (収率 61%) (Scheme 6-3-3)。



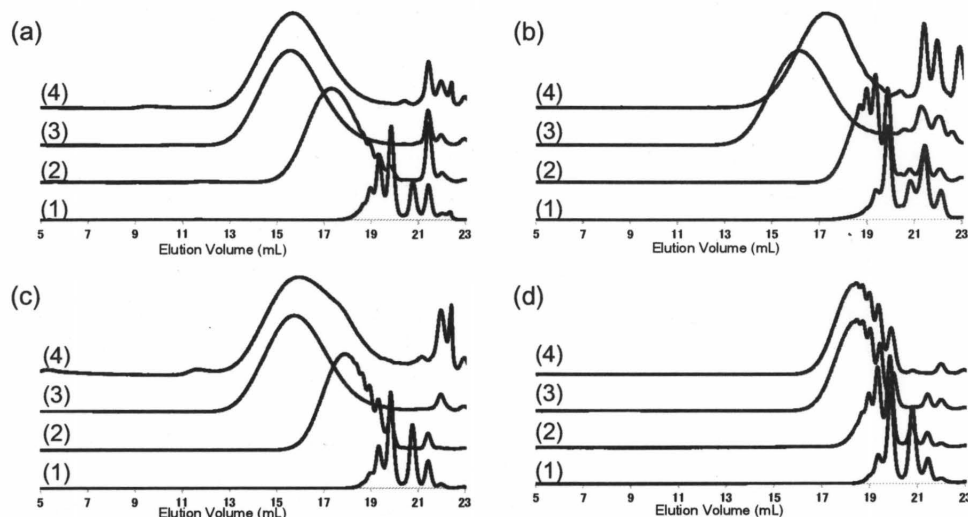
Scheme 6-3-3

次に先ほどと同条件において、6 と 9 の仕込み比を 1.3:1.0、1.1:1.0、1.0:1.0、1.0:1.3 の 4 通りの比率に調製して重合を行い、GPC からそれぞれの重合挙動を比較した (Scheme 6-3-4, Figure 6-3-3)。



Scheme 6-3-4

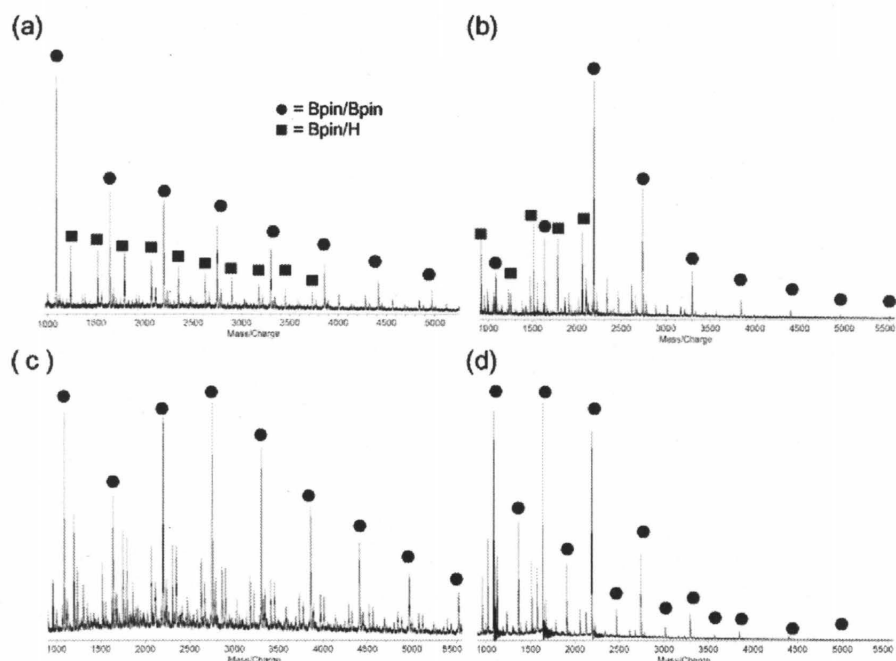




**Figure 6-3-3.** GPC profile of products obtained by the polymerization of **6** and **9** in the presence of CsF (5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of **3** at room temperature in THF ( $[9]_0 = 8.33 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 30/1, v/v); (a) **6** : **9** = 1.3 : 1.0 for (1) 30 min ( $M_n = 2400$ ,  $M_w/M_n = 1.15$ ), (2) 3 h ( $M_n = 8050$ ,  $M_w/M_n = 1.93$ ), (3) 24 h ( $M_n = 19620$ ,  $M_w/M_n = 2.55$ ), and (4) 48 h ( $M_n = 16640$ ,  $M_w/M_n = 2.85$ ); (b) **6** : **9** = 1.1 : 1.0 for (1) 30 min ( $M_n = 1500$ ,  $M_w/M_n = 1.16$ ), (2) 3 h ( $M_n = 2890$ ,  $M_w/M_n = 1.18$ ), (3) 24 h ( $M_n = 12500$ ,  $M_w/M_n = 2.53$ ), and (4) 72 h ( $M_n = 7000$ ,  $M_w/M_n = 2.18$ ); (c) **6** : **9** = 1.0 : 1.0 for (1) 30 min ( $M_n = 1590$ ,  $M_w/M_n = 1.09$ ), (2) 3 h ( $M_n = 4320$ ,  $M_w/M_n = 1.66$ ), (3) 24 h ( $M_n = 15570$ ,  $M_w/M_n = 2.77$ ), and (4) 72 h ( $M_n = 9800$ ,  $M_w/M_n = 4.56$ ); (d) **6** : **9** = 1.0 : 1.3 for (1) 30 min ( $M_n = 1500$ ,  $M_w/M_n = 1.07$ ), (2) 3 h ( $M_n = 2580$ ,  $M_w/M_n = 1.11$ ), (3) 24 h ( $M_n = 3520$ ,  $M_w/M_n = 1.45$ ), and (4) 48 h ( $M_n = 3540$ ,  $M_w/M_n = 1.45$ ).

その結果、過剰のジボロン酸エステルベンゼンモノマー **9** を用いた条件 (Figure 6-3-3d) 以外のすべての条件で高分子量の PPP が生成した。**9** を過剰に用いた条件においてはジブロモベンゼンモノマー **6** が消費後、末端が **9** に由来する Bpin 構造のみになったため重合が停止したと考えられる。また、Figure 6-3-3a-c の条件においては、重合時間が 24 時間のサンプルが最も分子量が高く、最終生成物のサンプルにおいて分子量の低下がみられた。この結果から重合途中においてボロン酸ピナコールエステル末端がエステル交換によって凝集している可能性があるが詳しくはわからない。

次に各条件の生成ポリマーの末端構造を MALDI-TOF mass を用いて解析した (Figure 6-3-4)。



**Figure 6-3-4.** MALDI-TOF mass spectra of products obtained by the polymerization of **6** and **9** in the presence of CsF (5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of **3** at room temperature in THF ( $[9]_0 = 8.33 \times 10^{-3}$  M) and water (THF/water = 30/1, v/v) for 3 h; (a) **6** : **9** = 1.3 : 1.0 ( $M_n = 8050$ ,  $M_w/M_n = 1.93$ ), (b) **6** : **9** = 1.1 : 1.0 ( $M_n = 2890$ ,  $M_w/M_n = 1.18$ ), (c) **6** : **9** = 1.0 : 1.0 ( $M_n = 4320$ ,  $M_w/M_n = 1.66$ ) and (d) **6** : **9** = 1.0 : 1.3 ( $M_n = 2580$ ,  $M_w/M_n = 1.11$ ).

どの条件においても複数の末端が観測されたものの両末端がボロン酸エステルのピークがメインピークとなった。また、生成ポリマーの分子量が十分大きいことから H 末端などのピークは後処理操作中に生成した可能性が高い。

最後に本項の重合結果を Table 4-3-1 にまとめる。

**Table 6-3-1.** Polymerization of **9** and **6** with 5 mol% of **3** and CsF/18-crown-6<sup>a</sup>.

entry	<b>9</b> : <b>6</b>	Conv. of <b>6</b> at 24 h <sup>b</sup>	$M_n$ ( $M_w/M_n$ ) at 24 h <sup>c</sup>	$M_n$ ( $M_w/M_n$ ) at crude <sup>c</sup>
1	1.3 : 1.0	61.3	19620 (2.55)	16640 (2.85)
2	1.1 : 1.0	93.0	12500 (2.53)	7000 (2.18)
3	1.0 : 1.0	99.9	15570 (2.77)	9800 (4.56)
4	1.0 : 1.3	100.0	3520 (1.45)	3540 (1.45)

<sup>a</sup> Polymerization of **9** and **6** were carried out in the presence of CsF (5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of **3** at room temperature in THF/H<sub>2</sub>O (30/1, v/v).

<sup>b</sup> Determined by GC.

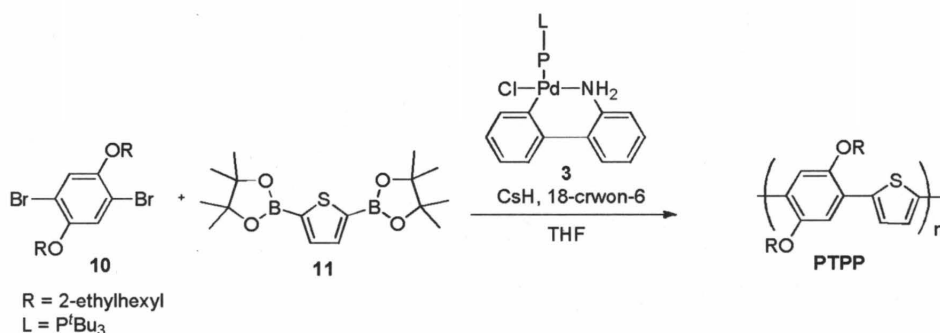
<sup>c</sup> Determined by GPC.

#### 第四節 非等モル下重合による末端が制御された交互共重合体の合成

ここまで主鎖骨格が同じ 2 種類のモノマーを用いて重合行ったが、1 節で述べたように  $A_2 + B_2$  型重縮合による  $\pi$  共役系高分子の合成における最大の利点は異なるモノマーを用いて交互共重合体が合成可能な点である。そこで本節ではすでに熊田-玉尾カップリング反応を用いた CTCP が達成されているチオフェンとフェニレンの交互共重合体 (PTPP) に着目し<sup>9)</sup>、両末端の制御された高分子量 PTPP の合成を検討した。

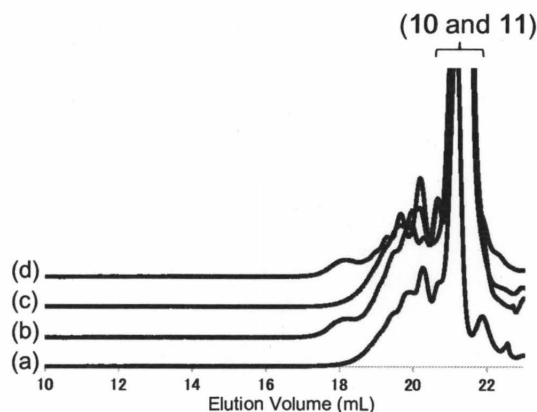
##### 6-4-1 10 と 11 を用いた重合

交互共重合体においては骨格の異なる 2 種のモノマーを用いるため、どちらをジブROMO 体にし、もう片方をジボロン酸体にするべきか検討する必要がある。組み合わせの違いによって重合挙動が変化するかもしれない。まずは 2 章で用いた 2-エチルヘキシル基を二つ有するジブROMO ベンゼンモノマー 10 と市販の 11 を用いて重合を行った (Scheme 6-4-1)。



Scheme 6-4-1

重合は先ほどの条件と同様に、11 に対し 10 を 1.3 当量用いて重合を行い、GPC により反応を追跡した (Figure 6-4-1)。

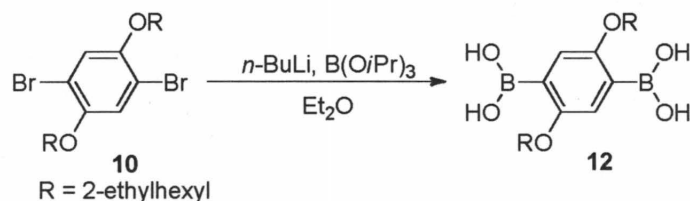


**Figure 6-4-1.** GPC profile of products obtained by the polymerization of **11** and 1.3 equiv of **10** in the presence of CsF (5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of **3** at room temperature in THF ( $[\mathbf{10}]_0 = 8.33 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) and water (THF/water = 30/1, v/v) for (1) 30 min ( $M_n = 1380$ ,  $M_w/M_n = 1.19$ ), (2) 1 h ( $M_n = 1550$ ,  $M_w/M_n = 1.31$ ), (3) 3 h ( $M_n = 1510$ ,  $M_w/M_n = 1.20$ ), and (4) 24 h ( $M_n = 2270$ ,  $M_w/M_n = 1.28$ ).

その結果、長時間攪拌しても **10** と **11** は多く残存し、重合はほとんど進行しなかった。同条件において  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  を用いてチオフェンモノマー<sup>10)</sup>およびフェニレモノマー<sup>5)</sup>のCTCPを達成していることから、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  を用いた両モノマーの鈴木-宮浦カップリング反応が進行しにくいとは考えにくい。

#### 6-4-2 **12** と **13** を用いた重合

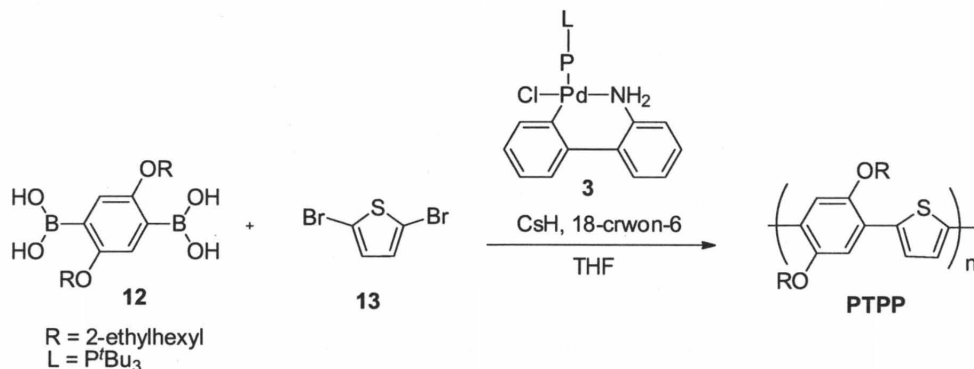
それぞれのモノマーの臭素及びボロン酸部位を入れ替える事によって重合の進行を期待した。2-エチルヘキシル側鎖を有するジボロン酸ピナコールエステルベンゼンモノマーはオイル状であり、さらにカラムクロマトグラフィーによる生成が困難である事が予想されたため、固体である事が報告されているジボロン酸ベンゼンモノマー **12** を用いる事にした。**12** は論文<sup>11)</sup>を参考に、ジプロモベンゼンモノマー **10** の2つの臭素を  $n\text{-BuLi}$  とホウ酸イソプロピルを用いてボロン酸化し、再結晶によって精製した (収率 38%) (Scheme 6-4-2)。



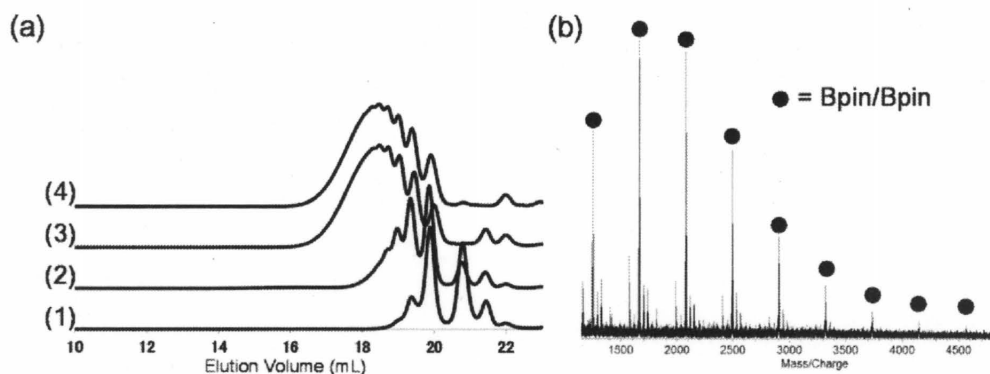
**Scheme 6-4-2**

次に得られた **12** と **12** に対して 1.3 当量のジプロモチオフェン **13** を用いて先ほどと

同条件で重合を行った (Scheme 6-4-3, Figure 6-4-2)。



Scheme 6-4-3



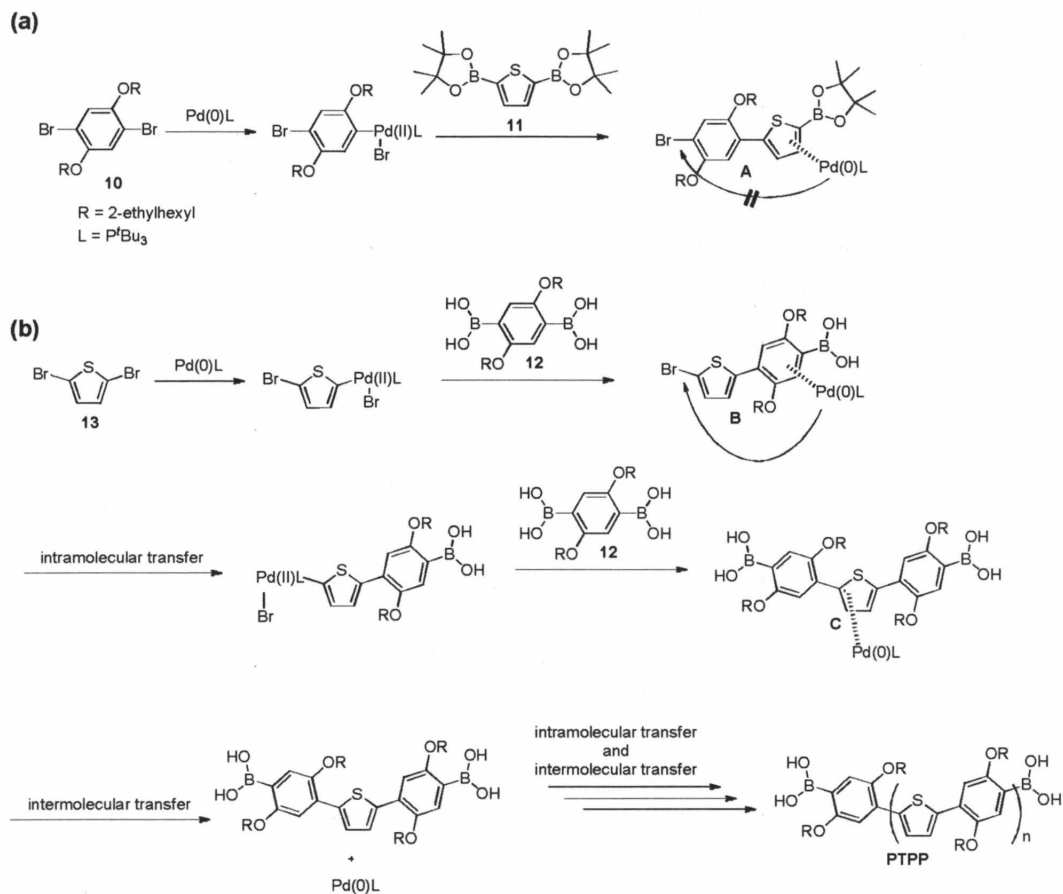
**Figure 6-4-2.** (a) GPC profile of products obtained by the polymerization of **12** and 1.3 equiv of **13** in the presence of CsF (5 equiv)/18-crown-6 (8.0 equiv) and 5.0 mol% of **3** at room temperature in THF ( $[\mathbf{12}]_0 = 8.33 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) and water (THF/water = 30/1, v/v) for (1) 1 h ( $M_n = 2320$ ,  $M_w/M_n = 1.44$ ), (2) 3 h ( $M_n = 2690$ ,  $M_w/M_n = 1.57$ ), (3) 24 h ( $M_n = 4530$ ,  $M_w/M_n = 1.61$ ), and (4) 60 h ( $M_n = 7790$ ,  $M_w/M_n = 1.88$ ); (b) MALDI-TOF mass spectra of PTPP at 3 h ( $M_n = 2690$ ,  $M_w/M_n = 1.57$ ).

GPC により反応を追跡した結果、重合は遅いが、最終的に分子量約 8000 のポリマーが生成し (Figure 4-6-2a-4)、生成ポリマーの末端構造は主に両末端が **12** に由来する  $\text{B}(\text{OH})_2/\text{B}(\text{OH})_2$  末端であった (Figure 6-4-2b)。本重合で用いたジプロモチオフェン **13** は揮発性が高いため、一般的な  $\text{A}_2 + \text{B}_2$  型重縮合のように仕込み量を精確に調製するのは難しい。しかしながら本重合系では **13** を過剰量用いて高分子量体が生成するため、仕込み量を精確に調製する必要はない。

2 種類の重合結果から、本重合で交互共重合体を合成する場合、それぞれの二官能性モノマーの求核部位と求電子部位を入れ替えると重合挙動が大きく変化する事が明らかになった。

これまで  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  を用いた CTCP によるブロック共重合において、 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  は電子密度が高い共役平面から電子密度が低い共役平面へは移動しにくい事が明らかになっている。

例えば、電子密度がより低いフルオレンモノマーの重合後に電子密度が高いチオフェンモノマーを加えるとブロック共重合が進行するのに対し、チオフェンモノマーの重合後にフルオレンモノマーを加えてもブロック共重合はほとんど進行しない<sup>10)</sup>。本重合においてもモノマーの電子密度に基づき、モノマーの種類に由来する重合挙動の違いを以下のように考察した (Scheme 6-4-4)。



Scheme 6-4-3

モノマーの電子密度はベンゼン環よりもチオフェン環の方が高いはずである。よって、ジブロモベンゼン **10** とジボロン酸エステルチオフェン **11** を用いた場合、**10** と **11** が反応して **A** が生成した後、PdP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> は電子密度が高いチオフェン環上に配位し、電子密度が低いベンゼン環上へと分子内移動する事ができないと考えられる (Scheme 6-4-3a)。一方、ジブロモチオフェン **13** とジボロン酸ベンゼン **12** を用いた場合、生成する **B** はより電子密度が高いチオフェン環上に C-Br 結合を有するため、PdP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> はもう一方の C-Br 結合へと分子内移動し、その後もう一分子の **12** と反応して **C** が生成する。その後 PdP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> は分子間移動して重合サイクルが進行する (Scheme 6-4-3b)。

2 節で述べたように、本重合は触媒が分子内移動して反応した後に分子間移動しなければ重合が進行しない。一方、触媒が分子内移動しなかったとしても分子間移動すれば過少量

用いたモノマーは消費して Floy の理論に従いオリゴマーが生成するはずである。しかし **10** と **11** の重合においては長時間の反応後も **10** と **11** が多く残存したことから、**A** から  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  の分子間移動は非常に遅いため、重合が十分に進行する前に  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が失活したと思われる。この原因はチオフェン環上のボロン酸エステルまたはそのボレートの影響と考えられるが、詳しくはわからない。

## 第五節 まとめ

本節では、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  $\pi$  共役系高分子の末端構造の制御を行った。

まずジプロモスチルベン **1** とジボロン酸エステルスチルベン **2** の重合において、触媒に分子内移動特性を有する  $PdP^tBu_3$  を用いることによって **1** を過剰量用いたにもかかわらず両末端が **2** に由来するボロン酸エステル構造のポリスチルベンが得られた。また、この特異な重合挙動は  $PdP^tBu_3$  が主鎖の  $\pi$  平面上を分子内移動するため、常に **1** の両方の臭素が反応して重合が進行するためであると考察した。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と判断した。

さらに、スチルベンモノマーの重合においては  $PdP^tBu_3$  の分子間移動を引き起こす無置換スチルベンを添加する事によって、一般的な  $A_2 + B_2$  型の逐次重合に切り替える事ができ、スチルベンを添加しなかった場合よりも分子量が低く、両末端が **1** に由来する臭素のポリマーを合成できた。

次に本重合の一般性を明らかにするため、ベンゼン型モノマーの重合を行った。その結果、スチルベンモノマーの重合と同様に重合は非等モル下において進行し、両末端がボロン酸のポリ(*p*-フェニレン)(PPP)を得る事ができた。しかし、本重合においてはスチルベンを添加しても  $PdP^tBu_3$  は優先的に分子内移動した。また、ジプロモベンゼンモノマー **6** とジボロン酸エステルベンゼンモノマー **9** の仕込みを種々変更して重合を行った結果、すべての条件において両末端が **9** に由来するボロン酸エステル構造の PPP を得た。

最後に本重合を交互共重合体の合成へと展開する目的で、二官能性のチオフェンおよびベンゼンモノマーを用いた交互共重合を行った。その結果、ジプロモベンゼンモノマーとジボロン酸エステルチオフェンモノマーとの共重合はほとんど進行しなかった。一方、ジプロモチオフェンモノマーとジボロン酸ベンゼンモノマーとの共重合では高分子量体が生成し、両末端が主にボロン酸構造の交互共重合体が生成した。この結果から、本重合法で交互共重合体を合成する場合は、電子密度が高い芳香環二官能性モノマーを求電子剤（ジプロモ体）、電子密度が低い芳香環二官能性モノマーを求核剤（ジボロン酸（エステル））とすると効率よく重合が進行し、ボロン酸（エステル）を両末端に持つ高分子量  $\pi$  共役交互共重合体が生成することを明らかにした。



## 第六節 実験項

### ポリスチルベン合成

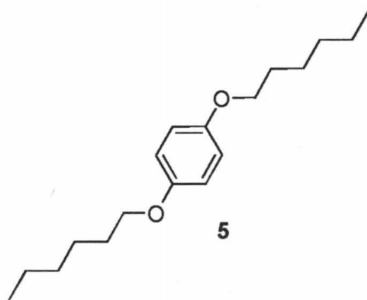
反応は三方コックを備えた 10 mL ナスフラスコを用いて純アルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。10 mL ナスフラスコにフッ化セシウム 39.05 mg (0.257 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 103.25 mg (0.390 mmol)、**3** 1.33 mg (0.0026 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換した。そこに蒸留水を 0.2 mL、乾燥 THF を 3.5 mL 加え、ダイアフラムポンプを用いてアルゴン置換し、室温で 40 分間攪拌した。別途用意した 10 mL ナスフラスコに **1** 55.73 mg (0.065 mmol)、**2** 48.09 mg (0.051 mmol) を加え、脱気・アルゴン置換し、乾燥 THF 2.5 mL を加え、ダイアフラムポンプを用いて脱気・アルゴン置換した。この溶液を先ほどの 10 mL ナスフラスコにカヌーラを用いて加え、室温で 5 日間攪拌した。反応液を 1 M 塩酸にあけ、塩化メチレンで抽出し、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、減圧下で溶媒を留去して黄緑色固体のポリスチルベンを得た。

同様の操作でスチルベンを **2** に対して 2 当量または 10 当量用いて行った。さらにスチルベンを 10 当量用いた場合には **2** に対して **1** を 1.7 当量用いて重合を行った。

### 5 の合成

反応は三方コックを備えた 300 mL ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、及び窒素気流下で行った。ナスフラスコをヒートガンで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。**4** 4.415 g (40.09 mmol) と水酸化カリウム 18.10 g (322.6 mmol) を加え、アルゴン置換した。乾燥ジメチルスルホキシド 90 mL を窒素気流下で加え、室温で 3 時間攪拌した後、臭化ヘキシル 14 mL (99.8 mmol) を窒素気流下で加え、室温で 16 時間攪拌した。TLC で原料の消費を確認し、氷水を加えて反応を止めた。反応液をヘキサンで 3 回抽出し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後、ろ過して減圧下で溶媒を留去し、メタノールを用いた再結晶によって白色鱗片状結晶の **5** を 10.67 g (収率 96 %) 得た。

mp 44.5-45.0 °C



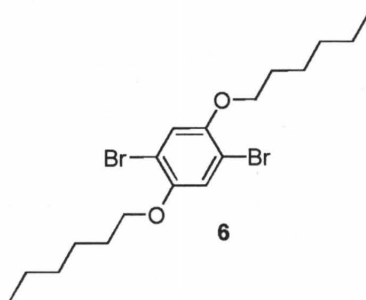
$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.81 (s, 4 H), 3.89 (t,  $J = 6.7$  Hz, 4 H), 1.74 (quint,  $J = 7.0$  Hz, 4 H), 1.44 (quint,  $J = 7.3$  Hz, 4 H), 1.35-1.31 (m, 8 H), 0.90 (t,  $J = 6.7$  Hz, 6 H); IR (KBr)

2936, 1509, 1240, 1032, 828  $\text{cm}^{-1}$ .

## 6 の合成

200 mL ナスフラスコに **5** 11.15 g (40.15 mmol) と四塩化炭素 80 mL を加え、0 °C で撹拌した。そこへ臭素 (4.0 M 四塩化炭素溶液) 25.2 mL (132.0 mmol) をゆっくり滴下し、室温で 2 時間撹拌した。0 °C で 20 wt% 水酸化カリウム水溶液を滴下して反応を止め、塩化メチレンで 5 回抽出し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。乾燥剤をろ過後、減圧下で溶媒を留去し、塩化メチレンとメタノールを用いた再結晶によって白色結晶の **6** を 16.56 g (収率 95 %) 得た。

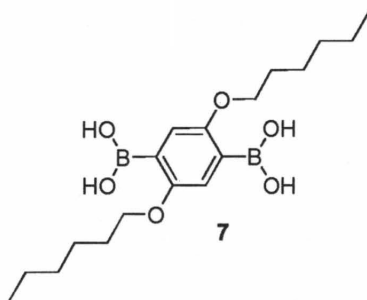
mp 61.8-62.2 °C



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.09 (s, 2 H), 3.95 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H), 1.80 (quint,  $J = 7.1$  Hz, 4 H), 1.48 (quint,  $J = 7.5$  Hz, 4 H), 1.35-1.32 (m, 8 H), 0.91 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6 H); IR (KBr) 2956, 2939, 2850, 1494, 1460, 1361, 1210, 1062, 1023, 993, 807  $\text{cm}^{-1}$ .

## 7 の合成

反応は三方コックおよびジムロートを備えた 200 mL ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。200 mL ナスフラスコをヒートガンで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。そこへ乾燥ジエチルエーテル 50 mL に溶かした **6** 2.176 g (4.99 mmol) を加え、氷浴を用いて 0 °C に冷却し、撹拌した。*n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 (2.66 mol/L) 4.7 mL (12.5 mmol) を少しずつ滴下して加えて、0 °C で 1 時間撹拌した。そこにホウ酸トリイソプロピル 1.7 mL (15.0 mmol) を加え、室温で 21 時間撹拌した。反応液に 2 N 塩酸を加え室温で 30 分撹拌し、水を加え、反応液をジエチルエーテルで 3 回抽出し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、THF と酢酸エチルを用いた再結晶によって精製し、白色固体の **7** を 0.777 g (収率 42 %) 得た。

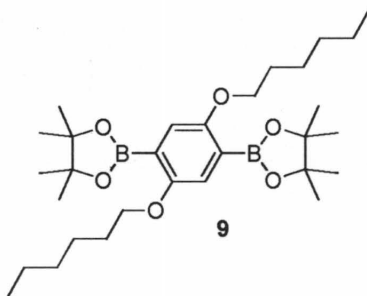


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  7.80 (s, 4 H), 7.17 (s, 2 H), 3.98 (t,  $J = 6.2$  Hz, 4 H), 1.72 (quint,  $J = 7.1$  Hz, 4 H), 1.42-1.40 (m, 4 H), 1.31-1.29 (m, 8 H), 0.88 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  156.9, 117.9, 68.4, 30.9, 28.7, 25.1, 22.1, 13.9.

## 9 の合成

反応は三方コックおよびジムロートを備えた 200 mL ナスフラスコを用いてアルゴン雰囲気下、および窒素気流下で行なった。200 mL ナスフラスコをヒートガンで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。そこへ乾燥ジエチルエーテル 50 mL に溶かした **6** 2.190 g (5.02 mmol) を加え、氷浴を用いて  $0^\circ\text{C}$  に冷却し、攪拌した。 $n$ -ブチルリチウムヘキサン溶液 (2.66 mol/L) 4.7 mL (12.5 mmol) を少しずつ滴下して加えて、 $0^\circ\text{C}$  で 30 分攪拌した。そこに 4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン 3.0 mL (15.0 mmol) を加え、室温で 19 時間攪拌した。反応液に飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、反応を止め、水を加えて反応液をジエチルエーテルで 3 回抽出し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。その後ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、ヘキサンと酢酸エチルを用いた再結晶によって精製し、無色透明針状結晶の **9** を 1.634 g (収率 61 %) 得た。

mp  $121.7\text{--}122.0^\circ\text{C}$



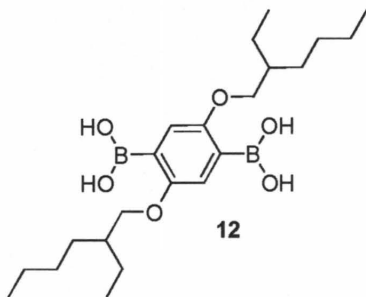
$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.08 (s, 2 H), 3.93 (t,  $J = 6.2$  Hz, 4 H), 1.74 (quint,  $J = 7.4$  Hz, 4 H), 1.52-1.48 (m, 4 H), 1.34-1.31 (m, 32 H), 0.90 (t,  $J = 6.8$  Hz, 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  157.6, 120.0, 99.9, 83.4, 69.7, 31.7, 29.6, 25.7, 24.8, 22.7, 14.1.

## ポリフェニレンの合成

同様の操作でスチルベンを **7** に対して 2 当量用いて行った。さらに **7** を **9** へ変更し、内標として 1,4-ジブトキシベンゼンを用いて重合を行った。**9** を用いた場合は **6** と **9** の仕込み比を 1.3 : 1.0、1.1 : 1.0、1.0 : 1.0、1.0 : 1.3 に変更して行った。

## 12の合成

mp 121.5-24.0 °C



283

#### PTPP の合成

反応は三方コックを備えた10 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。10 mL ナスフラスコに **13** 15.77 mg (0.065 mmol)、**12** 21.12 mg (0.050 mmol)、フッ化セシウム 36.62 mg (0.241 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 109.46 mg (0.414 mmol)、**3** 1.35 mg (0.0026 mmol) を加え、脱気アルゴン置換した。そこに蒸留水を 0.2 mL、乾燥 THF を 6.0 mL 加え、ダイアフラムポンプを用いてアルゴン置換し、室温で 5 日間攪拌した。反応液を飽和塩化アンモニウム水溶液にあげ、塩化メチレンで抽出し、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、減圧下で溶媒を留去し、褐色固体の PTPP を得た。

同様の操作で **13** を **10** に、**12** を **11** へと変更して重合を行った。

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.69 (s, 2 H), 7.33 (s, 2 H), 4.04 (br s, 4 H), 1.94-1.88 (br m, 2 H), 1.83-1.25 (br m, 16 H), 0.99 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6 H) 0.91 (t,  $J = 6.7$  Hz, 6 H). 4-0.79 (br m, 6 H).

## 第七節 参考文献

- 1) Y. Cheng, S. Yang, C. Hsu, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 5868-5923.
- 2) T. Yokozawa, N. Ajioka, A. Yokoyama, In *New Frontiers in Polymer Synthesis*; S. Kobayasi, Ed.; Springer; pp 3-69.
- 3) (a) N. Nomura, K. Tsurugi, M. Okada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *40*, 1932-1935. (b) N. Nomura, K. Tsurugi, T. V. RajanBabu, M. Okada, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 5354-5355.
- 4) R. Tkachov, V. Senkovskyy, T. Beryozkina, K. Boyko, V. Bakulev, A. Lederer, K. Sahre, B. Voit, A. Kiriy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 2402-2407.
- 5) T. Yokozawa, H. Kohno, Y. Ohta, A. Yokoyama, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 7095-7100.
- 6) H. Yang, M. Xu, *Chin. J. Chem.*, **2013**, *31*, 119-122.
- 7) C. Jack, W. C. Xue, Y. Kuo, F. Luo, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 4735-4741.
- 8) F. Babudri, A. Cardone, T. Cassano, G. M. Farinola, F. Naso, R. Tommasi, *J. Organochem.*, **2008**, *15*, 2631-2636.
- 9) R. J. Ono, S. Kabg, C. W. Bielawski, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 2321-2326.
- 10) T. Yokozawa, R. Suzuki, M. Nojima, Y. Ohta, A. Yokoyama, *Macromol. Rapid Commun.*, **2011**, *32*, 801-806.
- 11) A. P. Monkman, L. Pålsson, R. W. T. Higgins, C. Wang, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 6050-6055.

## 第七章

### 総括

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望みの位置で選択的に炭素-炭素結合を形成する反応として非常に重要であり、医薬品中間体や液晶、有機電子材料などの高効率、高純度合成に欠くことのできない合成手法となっている。現在最も盛んに研究される有機材料の一種である  $\pi$  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、この反応は逐次重合であるため、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、当研究室ではこれまでにモノマーとして 2-ブロモ-5-クロロマグネシオ-3-ヘキシルチオフェン、Ni 触媒として  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  を用いた熊田-玉尾クロスカップリング重合は連鎖重合で進行し、末端構造の明確なポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) を分子量分布狭く、かつ Ni 触媒の仕込み比により分子量を制御して合成することに成功している。また重合は 0 価の Ni 触媒が芳香環の  $\pi$  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ている (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  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  配位子を一つだけ有する Pd 触媒 ( $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$ ) を用いて CTCP を達成している。

しかしながら、現在のところ 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 ( $\text{C}=\text{C}$ ) が共役したモノマーの CTCP は達成されていない。すなわち、芳香環上だけでなく  $\text{C}=\text{C}$  上をも触媒が分子内移動しながら重合が進行するかは明らかになっていない。そこで、本研究では芳香環と  $\text{C}=\text{C}$  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、 $\text{C}=\text{C}$  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詳しく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、制御された PPV の合成を目的に、熊田-玉尾クロス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 5 種類の AB 型フェニレンビニレンモノマーの重合を CTCP 条件下で検討した。Ni 触媒を用いた熊田-玉尾カップリング重合においては、ベンゼン環上が臭素、ビニル基上が Grignard 化したモノマーの重合はほとんど進行せず、ジエン構造を有する開始種が  $\text{Ni}(0)$  種に強く配位し、その先の反応を阻害している事が示唆された。一方、求核部位と求電子部位を入れ替えたモノマーの重合においてはオリゴマーが生成したものの、MALDI-TOF MS の解析結果から重合系中で Grignard 部位と溶媒である THF が反応して重合が停止している事が示唆された。一方、 $\text{PhPd(P}^t\text{Bu}_3)\text{Br}$  開始剤を用いた鈴木-宮浦カップリング重合において、ベンゼン環上がヨウ素、ビニル基上がボロン酸ピナコールエステルのモノマーの重合は塩基に  $\text{KOH}/18\text{-crown-6}$  を用いると高分子量体が生成する事を見出した。しかし得られたポリマーの分子量分布は広く、ポリマーの



末端構造の解析から Pd(0) 錯体は分子間移動していることが示唆された。さらに、重合中にポリマーのヨウ素末端が水素末端に転化して重合が停止している事を明らかにした。また、ハロゲンを臭素に変更しても同様に脱臭素化が起きた。このモノマーの求核部位と求電子部位を入れ替えたモノマーの重合においても同様に KOH/18-crown-6 を用いなければ重合は十分に進行しなかった。さらに、ポリマーの末端構造解析から重合途中に成長末端で Pd 触媒の不均化反応が起きている事が明らかになった。よってこれら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、*o*-TolylPd(P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)Br 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。ヨードフェニルビニルモノマーの重合を Pd 開始剤と塩基に Cy<sub>2</sub>MeN 存在下で検討した結果、モノマー濃度を高くし、過剰量の塩基を用いることで重合速度が飛躍的に向上し、室温でも重合が進行する事を見出した。しかしながら得られるポリマーの分子量分布は広く、MALDI-TOF MS スペクトルによる末端構造の解析より Pd 触媒は分子間移動している事が示唆された。さらに開始種を添加した重合の結果から、重合は逐次重合様式で進行し、Pd が系中に拡散するのは、反応途中に生成する 2 価 Pd 錯体の高分子主鎖  $\pi$  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。さらにモノマーの消費率と  $M_n$  の関係からも逐次重合機構が裏付けられ、溝呂木-Heck 反応を CTCP に適用するのは困難であることを明らかにした。しかし、重合条件次第で PPV の末端構造を制御でき、この PPV から PPV-Pd(P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)-I 型の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  $\pi$  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<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> 触媒が C=C 上を分子内移動する条件を検討した。まず、臭素とボロン酸を有するスチルベンモノマーの鈴木-宮浦カップリング重合を *o*-TolylPd(P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)Br 開始剤を用いて行った結果、重合初期から開始剤に由来しないポリマーのみが生成し、PdP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> は C=C 上を分子内移動しない事が示唆された。しかしながらジブロモスチルベンとアリールボロン酸を用いたモデル反応から、予想外に上記の重合と同条件で PdP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> が分子内移動している事を明らかにした。また、PdP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> の分子内移動はスチレンなどの C=C によって阻害され、PdP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> は Pd に対して C=C が 2 つ配位した中間体を経て配位子交換によって分子間移動している事が示唆された。さらに、C=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<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> の分子間移動を抑制できる事を見出した。また、 $\alpha,\omega$ -ジブロモポリスチルベンを用いたモデル反応から、PdP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> は長い共役長のポリスチルベン上をも選択的に分子内移動する事を見出した。これらの結果に基づき、*o*-TolylPd(P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)Br を用いた重合は CTCP 機構で進行しているが、開始剤がモノマーと反応

する前にモノマーの C=C によって分解した事が示唆された。そこでモノマーの C=C によって分解されない開始剤の検討を行った。まず、アルコキシ側鎖を有するスチルベン型開始剤を系中で発生させてスチルベンモノマーの重合に用いた結果、重合初期から開始種に由来する末端がポリマーへと導入され、側鎖によって開始種の分解が防げる事が示唆された。次に、*o*-TolylPd(P<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>Br よりも C=C による分解が遅いであろう PhPd(P<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>I を用いて重合を行った結果、予想通り重合初期から後期にかけて常にポリマーの末端は開始剤に由来する Ph 基であった。しかしながら最終的に得られるポリマーの分子量分布は広いことから、重合は PhPd(P<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>I からの CTCP 機構で進行しているが、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。初めに、スチルベン誘導体の重合およびモデル反応から熊田-玉尾反応において炭素-炭素二重結合 (C=C) 上を分子内移動可能な触媒の探索を行った。その結果、NHC 配位子を有する Pd 触媒 (PEPPSI-IPr) が最も良い結果を示したが、重合においては副反応のため CTCP が進行しなかった。第二に、NHC 配位子を有する Ni 触媒 (Ni(NHC)Cl<sub>2</sub>) と種々のジハロアレーンを用いたモデル反応から Ni(NHC)Cl<sub>2</sub> の分子内移動におけるハロゲンの影響を調べた。その結果、どの基質においてもハロゲンが臭素よりも塩素の場合に高い分子内移動性が観測された。第三に、ジクロロチオフェン上の触媒の分子内移動における触媒および反応条件の影響を検討した。その結果、Ni(NHC)Cl<sub>2</sub> は反応条件によらず飛びぬけて高い反応性と分子内移動特性を示した。一方、Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> は反応条件によって反応性及び分子内移動特性が変化した。モデル反応の最適条件に基づきクロロチオフェンモノマーの重合を行ったが Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> を用いた場合は連鎖重合性は低かった。さらに理論計算からクロロチオフェンモノマーにおいては Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> は Ni(NHC)Cl<sub>2</sub> よりも分子間移動しやすい事が示された。最後に、チオフェンモノマーの CTCP に有効な Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>、Ni(NHC)Cl<sub>2</sub>、PEPPSI-IPr の三種類の触媒の分子内移動特性を評価した。その結果、触媒が  $\pi$  平面を動き回りやすさ (random walking 性) に由来する重合の二方向成長の割合が大きく異なる事が明らかになった。特に、PEPPSI-IPr を用いた重合では高選択的に二方向成長が起こり、理論計算からもこの結果は支持された。さらに PEPPSI-IPr を用いて P3HT と他の共役系高分子との B-A-B 型トリブロック共重合体の合成を行った。その結果、側鎖がアルキル基のチオフェンモノマー及びフェニレンモノマーを用いた場合はトリブロック共重合体が優先的に生成した。しかしながら側鎖がアルコキシメチル基のチオフェンモノマーの場合はジブロック共重合体が優先的に生成した。よって PEPPSI-IPr の random walking 性はモノマーの側鎖構造で大きく変化する事を見出した。

第六章では、鈴木-宮浦カップリング反応を用いた A<sub>2</sub> + B<sub>2</sub> 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  $\pi$  共役系高分子の末端構造の制御を行った。まずジプロ

モスチルベンとジボロン酸エステルスチルベンの重合において、触媒に分子内移動特性を有する  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  を用いることによってジブロモ体を過剰量用いても両末端がジボロン酸エステル体由来する構造のポリスチルベンを得た。また、この特異な重合挙動は  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  が主鎖の  $\pi$  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するためであると考察した。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ことから、本重合における反応の律速段階は  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  の分子間移動であると判断した。さらに  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  の分子間移動を引き起こす無置換スチルベンを添加する事によって一般的な  $\text{A}_2 + \text{B}_2$  型の逐次重合に切り替える事ができた。また、本重合はベンゼン型モノマーによるポリ(*p*-フェニレン)の合成にも適用可能であった。しかし、この場合はスチルベンを添加しても  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  は優先的に分子内移動した。最後に本重合を用いて二官能性のチオフェンおよびベンゼンモノマーを用いた交互共重合を行った。その結果、ジブロモベンゼンモノマーとジボロン酸エステルチオフェンモノマーとの共重合はほとんど進行しなかった。一方、ジブロモチオフェンモノマーとジボロン酸ベンゼンモノマーとの共重合では高分子量体が生成し、両末端が主にボロン酸構造の交互共重合体が生成した。この結果から、本重合法で交互共重合体を合成する場合は、電子密度が高い芳香環二官能性モノマーを求電子剤（ジブロモ体）、電子密度が低い芳香環二官能性モノマーを求核剤（ジボロン酸（エステル））とすると効率よく重合が進行することを明らかにした。

最後に今後の展望を示す。本研究において  $\text{C}=\text{C}$  上における  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  の分子内移動条件を見出す事が出来たため、今後開始剤の構造を最適化する事によって分子量分布の狭いポリスチルベンが得られると考えられる。さらに、フェニレンビニレン型モノマーにおいても成長末端をベンゼン環側にし、 $\text{C}=\text{C}$  側に嵩高い有機金属試薬を用いる事によって  $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  の分子内移動を防ぐ事が出来れば CTCP による PPV の合成も可能になると考えられる。本研究において見出した触媒や基質、反応条件の違いによる触媒の分子内移動特性の変化は不明瞭な点が多いものの、今後新たな CTCP の開発における一助になれば幸いである。特に触媒やモノマー構造による random walking 性の変化は有機化学的視点からも大変興味深く、今後さらなる検討が期待される。 $\text{PdP}^t\text{Bu}_3$  を用いた非等モル下重合においては今後ホウ素末端の官能基化、より強力に触媒の分子間移動を引き起こす添加剤の開発、様々な骨格のモノマーへの適用によってこれまでにない多種多様なアーキテクチャーを有する  $\pi$  共役高分子を合成できると考えられる。さらにはモノマー合成が容易であることから、本重合によって様々なモノマー及び触媒のスクリーニングを行い、その結果に基づき AB 型モノマーの CTCP を行う事によって新たな CTCP の開発が飛躍的に早められると考えている。

## 発表論文

- 1) M. Nojima, Y. Ohta, T. Yokozawa, "Investigation of Catalyst-Transfer Condensation Polymerization for Synthesis of Poly(*p*-phenylenevinylene)", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2014**, 52, 5643-2653.
- 2) M. Nojima, R. Saito, Y. Ohta, T. Yokozawa, "Investigation of Mizoroki-Heck Coupling Polymerization as a Catalyst-Transfer Condensation Polymerization for Synthesis of Poly(*p*-phenylenevinylene)", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2015**, 53, 541-551.
- 3) M. Nojima, Y. Ohta, T. Yokozawa, "Requirement of Pd-catalyst-transfer on C-C Double Bond", *in preparation*.
- 4) T. Yokozawa, R. Suzuki, M. Nojima, Y. Ohta, A. Yokoyama, "Precision Synthesis of Poly(3-hexylthiophene) from Catalyst-Transfer Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization", *Macromol. Rapid Commun.*, **2011**, 32, 801-806.
- 5) T. Yokozawa, Y. Nanashima, H. Kohno, R. Suzuki, M. Nojima, Y. Ohta, "Catalyst-Transfer Condensation Polymerization for Precision Synthesis of  $\pi$ -Conjugated Polymers", *Pure appl. Chem.*, **2013**, 85, 573-587.
- 6) K. Mikami, M. Nojima, Y. Masumoto, Y. Mizukoshi, M. Uchiyama and T. Yokozawa, "Theoretical study of catalyst-transfer condensation polymerization: prediction of intrinsic ring-walking behavior of catalysts via a  $\pi$ -arene complex", *in preparation*.
- 7) 野嶋雅貴, 横澤 勉, " $\pi$ -共役系高分子アーキテクチャー", *工業材料*, **2011**, 59, 47-50.
- 8) 野嶋雅貴, 太田佳宏, 横澤 勉, "触媒移動型連鎖縮合重合の新展開", *ケミカルエンジニアリング*, **2012**, 57, 649-655.
- 9) 野嶋雅貴, 太田佳宏, 横澤 勉, "触媒移動型連鎖縮合重合による  $\pi$  共役系高分子の精密合成", *高分子*, **2013**, 62, 236-238.

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、終始丁寧な御指導と御鞭撻を頂きました神奈川大学工学部物質生命化学科 横澤 勉教授、太田 佳宏特別助教、成蹊大学理工学部物質生命理工学科 横山 明弘教授に深く感謝致します。

また、お忙しい中、本論文をご精読いただきました神奈川大学工学部物質生命化学科 岡本 専太郎教授、亀山 敦教授、金 仁華教授、引地 史郎教授をはじめ、様々なご助言を頂きました神奈川大学の先生方に厚く感謝致します。

また、本研究を進めるにあたり、量子化学計算にご協力して頂きました東京大学大学院薬学系研究科基礎有機化学教室 内山 真伸教授、已上 幸一郎博士、増本 優衣氏、水越 祥英氏、佐藤 玄氏に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり多大なご助言ならびにご協力頂きました 黄 智峰博士、Jung Stefan博士、大石 智之博士、杉山 雄樹博士、七島 裕博士、清田 良平氏、柴田 怜那氏、高橋 昌史氏、山田 竜徳氏、博士後期課程二年 佐野 勇太氏、六年間研究を支えてくださった横澤研究室の皆様から心から感謝致します。

更に、共同研究者として、本研究の一部に直接協力して頂いた齋藤 綾佑氏、信田 恭平氏、高辻 考信氏、佐野 武志氏、佐藤 謙佑氏、小坂 研太郎氏、加藤 将氏、杉田 一氏に深く感謝し、厚く御礼申し上げます。

最後に、終始多大なる面で支えていただきました両親に心から感謝の意を表します。

平成27年1月16日