

## 右田-小杉-Stille カップリング重縮合における

### 分子内 Pd 触媒移動現象と有機エレクトロニクス材料への応用

(山形大院有機) 寺山幸佑・東原知哉

**【要旨】** In this work, we have investigated on the origins of nonstoichiometric Migita-Kosugi-Stille coupling polycondensation based on intramolecular Pd catalyst transfer systems in detail. The results obtained from several model reactions between distannylated compounds and excess amount of dihaloaryl compounds revealed that the existence of carbonyl groups at the *ortho*-position to the halogen moiety plays an important role in such unusual nonstoichiometric polycondensation. Application of this system to stretchable *n*-type semiconducting polymers is successful. Indeed, a random *n*-type copolymer (**Ran-PNDI-2T**), which was synthesized by Migita-Kosugi-Stille coupling polycondensation of a distannylated thiophene monomer and an asymmetric dihalo-biaryl monomer shows better stretchability and higher electron mobility than the alternative *n*-type copolymer (**Alt-PNDI-2T**).

#### 1. 緒言

Carothers/Flory の理論に基づく式(1)<sup>1,2</sup> によれば、均一な溶液重合において、逐次重合合法により高分子量体を得るためには、仕込みの AA 型モノマーと BB 型モノマーの等モル性が重要である。

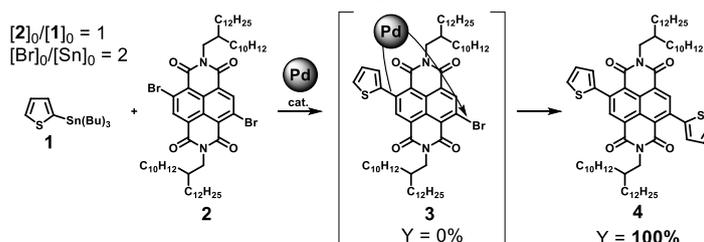
$$DP_n = (1+r)/(1+r-2rp) \quad (1)$$

$DP_n$ : 数平均重合度、 $r$ : 2つのモノマー仕込み比、 $p$  = 反応度

反応が完了すると ( $p=1$  と仮定)、例えば 100 量体以上を得るためには、式(1)よりモル比のずれが約 2% しか許容されない。しかしこれは、2 官能性モノマーの A と B が 1 回反応した後、残った A または B の反応性が高くなり、2 回目の反応速度が上がる系には必ずしも当てはまらない<sup>3</sup>。

一方、アリル化反応 (Tsuji-Trost 反応に基づく) を用いた重縮合において、非等モル下でも高分子量体を得られており、その理由は、1 回目のアリル化反応で還元された Pd(0) がオレフィンとの相互作用により、脱離して反応系中に拡散する前に、同一分子内での酸化的付加と続く 2 回目のアリル化反応が進行する **cascade bidirectional allylation** 機構、すなわち分子内 Pd 触媒移動機構により説明されている<sup>4</sup>。

我々はチオフェン環 1 個とナフタレンジイミド (NDI) 骨格 1 個とからなる非対称モノマーを合成する目的で、その前駆体 (**3**) の合成のため、等モルの 2-トリブチルスタニルチオフェン (**1**) とジブromo NDI 骨格モノマー (**2**) (Br 過剰系、



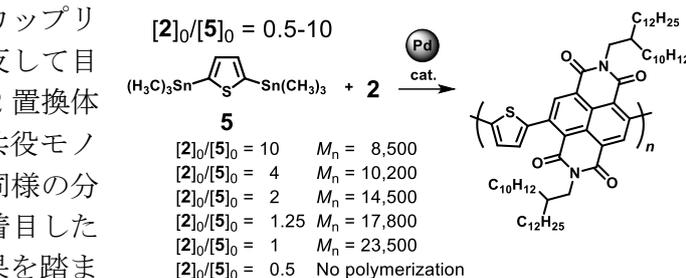
**Scheme 1.** Migita-Kosugi-Stille coupling reaction between **1** and **2** ( $[Br]_0/[Sn]_0 = 2$ )<sup>5</sup>

[Br]<sub>0</sub>/[Sn]<sub>0</sub> = 2) の右田-小杉-Stille カップリング反応を行ったところ、予想に反して目的の 1 置換体 **3** が全く得られず、2 置換体 (**4**) のみが得られたことから、π 共役モノマーに対しても Tsuji-Trost 反応と同様の分子内 Pd 触媒移動が起こることに着目した (Scheme 1)。このモデル反応の結果を踏まえ、2,5-ビス(トリメチルスタニル)チオフェン(**5**)と最大 10 モル当量の **2** との右田-小杉-Stille カップリング重縮合反応を行ったところ、理論よりも高分子量の *n* 型半導体高分子が得られることが分かった (Scheme 2)<sup>5</sup>。

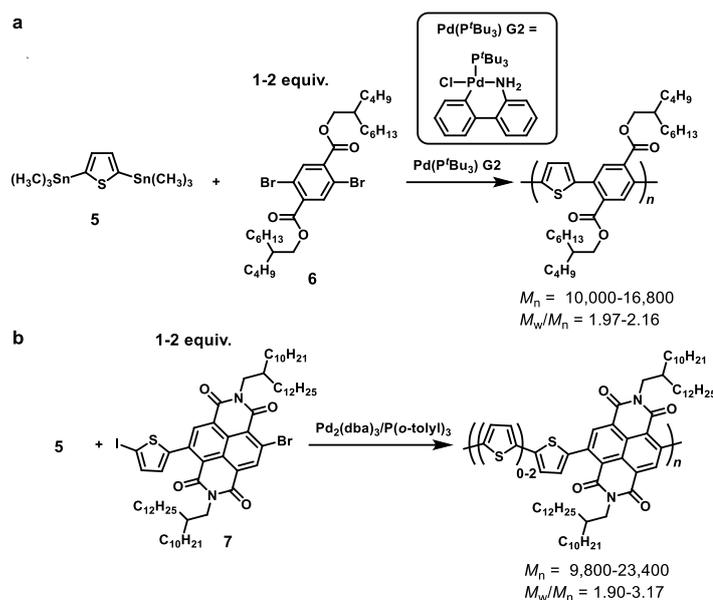
本研究では、非等モル下での右田-小杉-Stille カップリング重合における Pd 触媒の分子内移動現象の起源を明らかにすることを目的とし、チオフェン系ジスタニル化合物と過剰量のエステル基及びイミド基を有するジハロ化合物を用いたモデル反応及び重合を検討した。また、得られたイミド基含有 *n* 型半導体高分子のモノマーシーケンスのランダム性に着目し、伸縮性半導体高分子材料への応用も併せて検討した。

## 2. 実験

Scheme 3 に示す通り、窒素下、トルエン中、Pd 触媒 (Pd(P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>) G2 または Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>/P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>) 存在下、**5** とエステル基 (**6**) またはイミド基 (**7**) を有するジハロ化合物との非等モル下右田-小杉-Stille カップリング重合を行った。得られた生成物の化学構造解析及び特性評価には SEC 及び <sup>1</sup>H NMR を用いた。DFT 計算は台湾陸軍軍官学校の Prof. Chuan-Wen Liu 研究室、トランジスタ特性は、国立台湾大学 Prof. Wen-Chang Chen 研究室にそれぞれ依頼した。



Scheme 2. Migita-Kosugi-Stille coupling polycondensation between **5** and **2** used in excess.<sup>5</sup>



Scheme 3. Migita-Kosugi-Stille coupling polycondensation between **5** and (a) **6** or (b) **7** used in excess.

## 3. 結果と考察

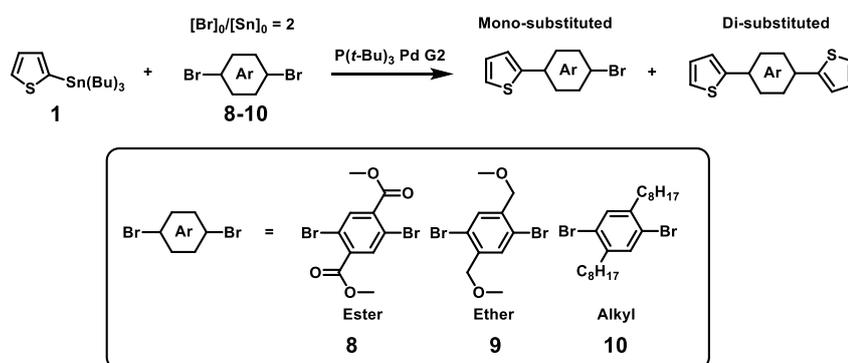
**5** と **6** の右田-小杉-Stille カップリング重合により得られたポリマーの SEC 測定により求めた数平均分子量 (*M<sub>n</sub>*) 及び分子量分布 (*M<sub>w</sub>*/*M<sub>n</sub>*) を Table 1 にまとめた。[**5**]<sub>0</sub>/[**6**]<sub>0</sub> = 1 の等モル下で合成されたポリフェニレンチエニレンは、予想通り比較的高い分子量 (*M<sub>n</sub>* = 10,000, run 2) を有していることが分かった。[**5**]<sub>0</sub>/[**6**]<sub>0</sub> = 2 の非等モル下で得られるポリフェニレンチエニレンの分子量 (*M<sub>n</sub>* = 16,800) は理論値 (*M<sub>n</sub>* = 1,750) よりはるかに高くなった (run 3)。逆に、[**5**]<sub>0</sub>/[**6**]<sub>0</sub> = 0.5 の非等モル下で得られるポリフェニレンチエニレンの分子量 (*M<sub>n</sub>* = 2,200) は理論値 (*M<sub>n</sub>* = 1,750) とほぼ一致した (run 1)。これは、重合中の Pd(0)触媒のジブロモ体骨格上での分子内移動に由来すると考えられ、我々が以前に報告した NDI 系やフタルイミド系など他の電子不足モノマーを用いた場合と同

**Table 1.** Results of Migita-Kosugi-Stille coupling polycondensation between **5** and **X** (**X** = **6** or **7**) used in excess.

Run	<b>X</b>	[ <b>5</b> ] <sub>0</sub> : [ <b>X</b> ] <sub>0</sub>	<i>M<sub>n</sub></i> (SEC)	<i>M<sub>n</sub></i> (theory)	<i>M<sub>w</sub></i> / <i>M<sub>n</sub></i> (SEC)
1	<b>6</b>	2:1	2,200	1,750	1.73
2	<b>6</b>	1:1	10,000	-	2.16
3	<b>6</b>	1:2	16,800	1,750	1.97
4	<b>7</b>	2:1	2,200	3,600	1.25
5	<b>7</b>	1:1	23,400	-	3.17
6	<b>7</b>	1:1.3	11,800	9,000	2.05
7	<b>7</b>	1:2	9,800	3,600	2.06

様と考えられる<sup>5,6</sup>。Pd(0)触媒は、最初のカップリング反応において、酸化付加 (OA)、トランスメタリゼーション (TM)、及び還元的脱離 (RE)を経てオリゴマーを生成する。次に、脱離した Pd(0)触媒は、別のジブロモモノマーではなく、高選択的に同一分子内の反対側の C-Br 結合に酸化付加したと考えられる。最後に、TM と RE とにより、ジトリメチルスタニル化ポリマーと Pd(0)触媒とが生成したと考えられる。

重合中の Pd 触媒移動機構を解明するため、モデル反応を行った。Scheme 4 に従い、触媒の Pd(P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub> G2 存在下、トルエン中で、**1** と等モルの **8** ([Br]<sub>0</sub>/[Sn]<sub>0</sub> = 2) とを 90 °C で 30 分間反応させた。粗生成物には、過剰に使用した **8** 及び 2 置換

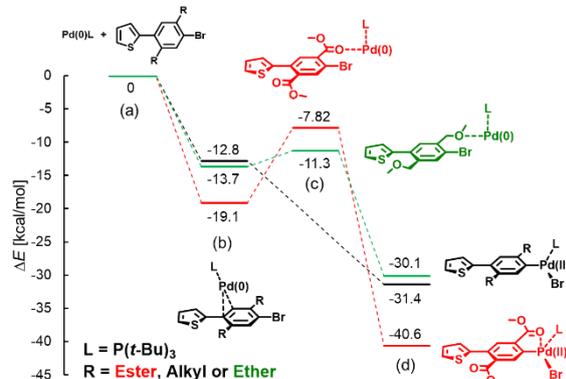


**Scheme 4.** Model reaction based on Migita-Kosugi-Stille coupling reactions between **1** and **8-10** used in excess.<sup>7</sup>

体のみが観測され、1 置換体は全く得られなかった。この結果は、分子内 Pd(0)触媒移動現象を支持している。本現象に類似した挙動は低分子系では多数報告されており、d 軌道と π 軌道とが重なる遷移金属と芳香環の相互作用が強まることにより説明されている<sup>8-10</sup>。触媒移動機構を経由する重縮合に採用可能なモノマーの多くは、チオフェン系<sup>11,12</sup> やフルオレン/フェニレン系<sup>13,14</sup> などの電子豊富な化学構造にほぼ限られている。一方、我々が設計した **6** は、エステル基の電子吸引作用により電子不足の化学構造を持つ。しかしこれは、芳香族ジブロモモノマーのエステル基のカルボニルの存在により、最初のカップリング反応後に反対側の C-Br 結合に Pd(0)が酸化付加する際に得られる中間体のエネルギーの安定性が格段に向上することで説明できる。この推定を補強するため、**1** と等モルの 1,4-dibromo-2,5-bis(methoxymethyl)benzene (**9**) または 1,4-dibromo-2,5-dioctylbenzene (**10**) とのモデル反応を、Pd(P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub> G2 存在下、トルエン中、90 °C で 30 分間行った (Scheme 4)。**9** はカルボニル基のないエーテル (メトキシメチル) 側鎖、**10** は金属と配位しないオクチル側鎖をそれぞれ持つ。モデル反応の結果、1 置換体が 25% (**9** 使用時) 及び 23% (**10** 使用時) の収率でそれぞれ得られた。この結果は、分子内 Pd(0)触媒移動があまり支配的でないことを支持し、ジブロモモノマーにエステル基を導入することが、重要な分子設計であることが示された。

1 と 8-10 とのモデル反応において、想定される中間体のエネルギー準位を DFT 計算に基づいて算出した。具体的には、最初のカップリング反応後の解離した Pd(0) と 1 置換体 (a)、Pd(0) と芳香環 (b) または O=C/O-基との相互作用により形成される配位錯体 (c)、及び酸化的付加反応後の Pd(II) 中間体 (d) について計算した。得られたエネルギー準位図を **Figure 1** に示す。1 と 8-10 との 1 置換化合物において、Pd(0)- $\pi$  配位 (b) は、解離状態 (a) に比べて、それぞれ 19.1 kcal/mol、13.7 kcal/mol、及び 12.8 kcal/mol 安定化されていることが分かった (**Figure 1b**)。したがって、Pd(0) は最初のカップリング反応後、モノマーから解離するのではなく、芳香族モノマーと配位する傾向があると示唆される。エステル系モノマーと配位した Pd(0) 錯体は、アルキル系やエーテル系モノマーと配位した錯体よりも 5-6 kcal/mol 安定であることも分かったが、この安定化効果については現時点で原因不明である。また、エステルの O=C 基やエーテルの -O-基と配位した Pd(0) 錯体の安定化エネルギーは、解離状態の (a) に対して、それぞれ 7.82 kcal/mol 及び 11.3 kcal/mol 安定化されており (**Figure 1c**)、Pd(0)-O 配位は Pd(0)- $\pi$  配位に比べてそれほど安定ではないことが分かった。最後に、酸化的付加後の Pd(II) 中間体は、1 と 8-10 の 1 置換化合物でそれぞれ 40.6 kcal/mol、30.1 kcal/mol、及び 31.4 kcal/mol 安定化された (**Figure 1d**)。エステル基を持つ Pd(II) 中間体は、アルキル基やエーテル基を持つ中間体に比べて 9-10 kcal/mol と大幅に安定化するが、これは Pd(II) が O=C 基に配位することで安定な五員環を形成しているためと考えられる。以上より、5 と 6 の非等モル下での右田-小杉-Stille カップリング重合において、6 の *ortho* 位に導入された O=C 基により、Pd(0)- $\pi$  配位錯体や Pd(II)/O=C の配位中間体が安定化し、分子内 Pd 触媒移動現象が発現したと結論づけられる。

同様の効果は、5 と過剰量のナフタレンジイミド骨格を有する新規非対称ビアリアル型ジハロモノマー 7 との非等モル下での右田-小杉-Stille カップリング重合においても確認された (**Scheme 3b**)。実際に、5 に対して 7 を 2 倍当量用いても、 $M_n = 9,800$  のポリマーが得られ、理論分子量  $M_n = 3,600$  よりも高分子量化していることが分かった (**Table 1**, run 7)。以上より、*ortho* 位の O=C 基の存在により、ある程度長い距離の分子内 Pd 触媒移動も可能であることが支持された。本重合系により得られるポリマーは、7 の非対称性により、3 つのモノマー共重合シーケンスが存在する。すなわち、2 つのナフタレン環の間に、1 個、2 個、または 3 個のチオフェン環が導入される化学構造が含まれる。ただし、ナフタレン環に対してチオフェン環の平均個数は、正確に 2 個である。ポリマーの  $^1\text{H NMR}$  スペクトルを **Figure 2b** に示す。比較として、**Figure 2a** に従来法による対称モノマーから合成した交互共重合体の結果を併わせて示す。ナフタレン環直結のプロトン 1 とチオフェン環のプロトン 2 のシグナルが、交互共重合体 ( $M_n = 27,000$ ,  $M_w/M_n = 3.16$ ) ではシャープに観察されるのに対して、7 から得られたポリマー



**Figure 1.** Energy diagrams determined by DFT calculation of the dissociated Pd(0) and monosubstituted products after the first coupling reaction (a), associated complexes with the interaction between Pd(0) and aromatic rings (b) or O=C/O- groups (c), and Pd(II) intermediates after oxidative addition (d) in the model reaction of 1 with 8 (red), 9 (green), or 10 (black).<sup>7</sup>

( $M_n = 23,400$ ,  $M_w/M_n = 3.17$ , run5) のそれらは多重シグナルとして観測された。これより、本モノマーの設計により、電子欠損性半導体高分子において、モノマーシーケンス制御 (ランダム化) が可能になることが分かった。

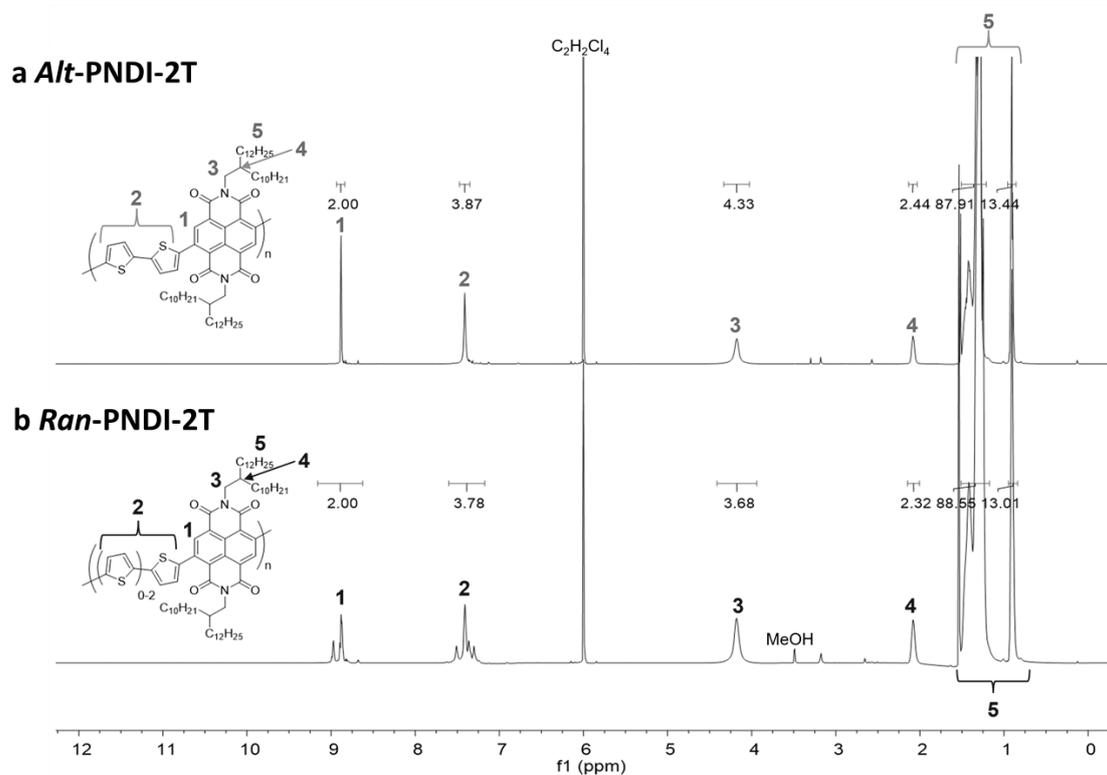
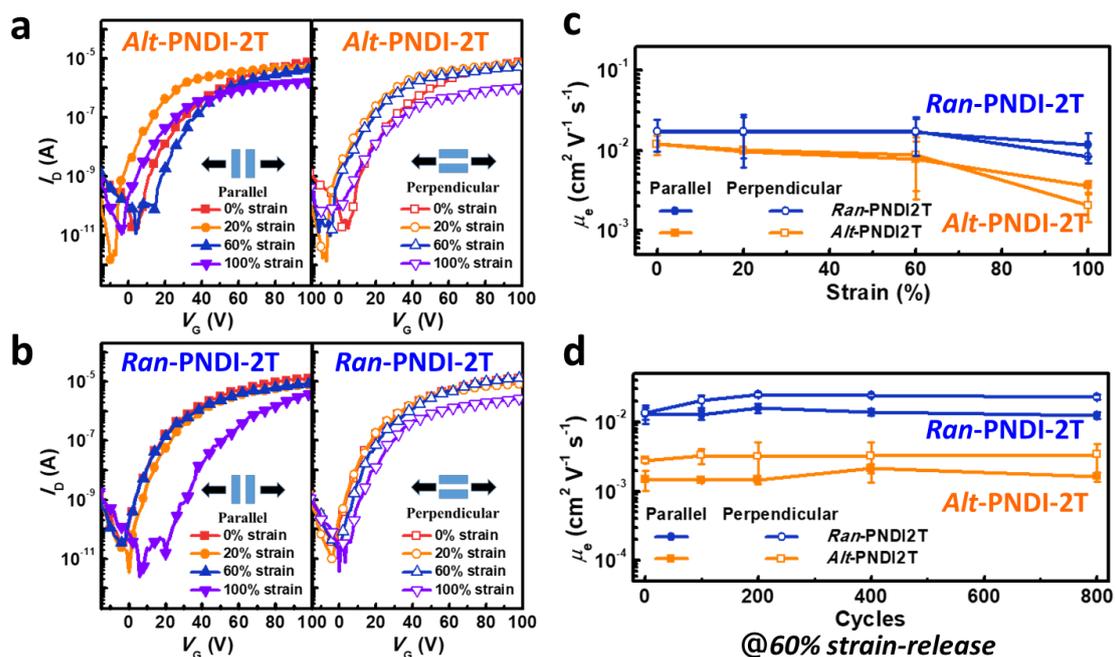


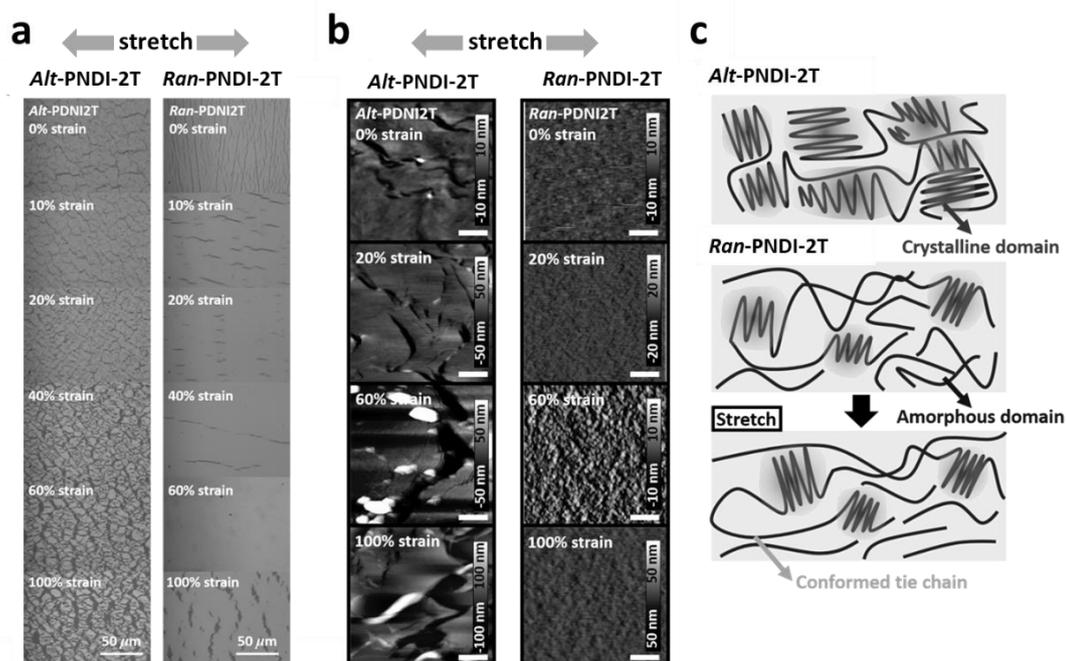
Figure 2.  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) *Alt*-PNDI-2T and (b) *Ran*-PNDI-2T.<sup>15</sup> © 2022 Royal Society of Chemistry.

Figure 3 に、得られた  $n$  型半導体高分子薄膜の電界効果トランジスタ特性を示す。PDMS 基板上に転写した半導体高分子薄膜を 100%まで伸張させ、酸化シリコンのゲート絶縁膜上に再転写することでデバイスを作製した。Figure 3a 及び 3b に、従来法による交互共重合体 *Alt*-PNDI-2T 及びランダム共重合体 *Ran*-PNDI-2T の伝達曲線をそれぞれ示す。また、Figure 3c に、伝達曲線から算出した電子移動度をプロットしたものを示す。図より、*Ran*-PNDI-2T の方がむしろ *Alt*-PNDI-2T よりも高い電子移動度を示すことが分かる。歪みを加えない時点でも、*Ran*-PNDI-2T の方が若干高い移動度  $\sim 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を示しており、100%まで伸張させても  $10^{-2}$  オーダーを維持することが分かった。一方、*Alt*-PNDI-2T では、100%伸張後に電荷輸送特性が低下しており、 $10^{-3}$  オーダーに 1 桁落ちることが明らかとなった。さらに、0%から 60%までの伸縮歪みを 800 回まで繰り返した耐久試験においても、*Ran*-PNDI-2T の高い特性が維持されることを確認した (Figure 3d)。興味深いことに、*Alt*-PNDI-2T と *Ran*-PNDI-2T のいずれも、チャンネルに対して垂直方向に歪みを加えた方が、平行方向に歪みを加えるよりも、若干高い電荷移動度を示している。現時点で、理由は判明していないが、伸縮方向と垂直方向には常に圧縮歪みがかかっており、局所的な高密度化により、結晶性が向上したか、あるいは結晶配向性が最適化されたためではないかと推定される。

得られたポリマー薄膜のモルフォロジーを調査するため、歪みを加えて再転写した



**Figure 3.** FET transfer characteristics of the transferred/stretched (a) *Alt*-PNDI2T and (b) *Ran*-PNDI2T films at varied strain levels films with the stretch direction parallel (left) or perpendicular (right) to the channel direction. Correlation of the electron mobility to the (c) strain levels or (d) stretch–release cycles of the transferred/stretched PNDI2T films.<sup>15</sup> © 2022 Royal Society of Chemistry.



**Figure 4.** (a) OM images and (b) AFM topographies of the transferred/stretched *Alt*-PNDI-2T and *Ran*-PNDI-2T films at varied strain levels. (c) Illustrations of the expected semicrystalline domains in *Alt*-PNDI-2T and *Ran*-PNDI-2T films before and after stretching.<sup>15</sup> © 2022 Royal Society of Chemistry.

*Alt*-PNDI-2T 薄膜と *Ran*-PNDI-2T 薄膜の光学顕微鏡像 (Figure 4a) 及び AFM トポグラフィ像 (Figure 4b) をそれぞれ示す。図から明らかなように、ミクロンオーダーでもナノオーダーでも *Alt*-PNDI-2T 薄膜の方が明らかにクラック発生の程度が高い。一方、*Ran*-PNDI-2T 薄膜では、大きなクラックが少なく、特にナノレベルでは 100%伸張後でもクラックが全く発生していない。シーケンスのランダム化によって、非晶ドメインが増大 (特に分子間を結ぶタイチェーンの増加) し、その結果、応力負荷耐性が付与されたものと推定される (Figure 4c)。

#### 4. 結論

本研究では、非等モル下での右田-小杉-Stille カップリング重縮合における分子内 Pd 触媒移動現象の起源について詳細に調査した。芳香族ジプロモノマーの *ortho* 位にカルボニル基を導入することにより、Pd(0)- $\pi$  配位錯体や Pd(II)/O=C の配位中間体のエネルギーが安定化し、本非等モル下重合に有効な分子内 Pd 触媒移動現象が発現したと結論づけられる。また、非対称ジハロビアリアルモノマーを使用した重合系では、モノマーシーケンス制御 (ランダム化) が可能であることが分かった。特に、*Ran*-PNDI-2T は *Alt*-PNDI-2T に比べて高い電子移動度及び応力負荷耐性を示した。

#### 【参考文献】

1. Carothers, W. H. *Trans. Faraday Soc.* **1936**, 32, 39.
2. Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1877.
3. Kihara, N.; Komatsu, S.; Takata, T.; Endo, T. *Macromolecules* **1999**, 32, 4776.
4. Nomura, N.; Tsurugi, K.; Okada, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 1932.
5. Goto, E.; Ando, S.; Ueda, M.; Higashihara, T. *ACS Macro Lett.* **2015**, 4, 1004.
6. Terayama, K.; Goto, E.; Higashihara, T. *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, 219, 1800175.
7. Terayama, K.; Liu, C.-W.; Higashihara, T. *Polym. J.* **2022**, 54, 143.
8. Bridges, C. R.; McCormick, T. M.; Gibson, G. L.; Hollinger, J.; Seferos, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13212.
9. Mikami, K.; Nojima, M.; Masumoto, Y.; Mizukoshi, Y.; Takita, R.; Yokozawa, T. *Polym. Chem.* **2017**, 8, 1708.
10. Bilbrey, J. A.; Bootsma, A. N.; Bartlett, M. A.; Locklin, J.; Wheeler, S. E.; Allen, W. D. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, 13, 1706.
11. Yokoyama, A.; Miyakoshi, R.; Yokozawa, T. *Macromolecules* **2004**, 37, 1169.
12. Sheina, E. E.; Liu, J.; Iovu, M. C.; Laird, D. W.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2004**, 37, 3526.
13. Yokoyama, A.; Suzuki, H.; Kubota, Y.; Ohuchi, K.; Higashimura, H.; Yokozawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7236.
14. Nojima, M.; Kosaka, K.; Kato, M.; Ohta, Y.; Yokozawa, T. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, 37, 79.
15. Lin, Y. C.; Terayama, K.; Yoshida, K.; Yu, P. J.; Chueh, P. H.; Chueh, C. C.; Higashihara, T.; Chen, W. C. *Mater. Chem. Front.* **2022**, 6, in press.

【謝辞】 DFT 計算は台湾陸軍軍官学校の Prof. Chuan-Wen Liu 研究室、トランジスタ作成・評価は、国立台湾大学 Prof. Wen-Chang Chen 研究室の協力の下それぞれ行われました。なお、本研究の遂行に当たり、ご助言を賜りました東工大名誉教授上田充先生に深く感謝申し上げます。