

## 非等モル下での直接アリール化重縮合法を用いた ナフタレンジイミド含有 $\pi$ 共役高分子の合成

(山形大院有機) <sup>○</sup>余川健太, 東原知哉\*

**Abstract:** To obtain high-molecular-weight  $\pi$ -conjugated polymers in conventional AA+BB-type polycondensation in a single-phased solution, stoichiometry control of monomer ratios is essential. Conversely, the intramolecular catalyst transfer system enables to synthesize high-molecular-weight  $\pi$ -conjugated polymers *via* Suzuki–Miyaura or Migita–Kosugi–Stille cross-coupling polycondensation reactions under nonstoichiometric conditions. In this study, we found that the environmentally-friendly direct arylation polycondensation (DAP) between ethylenedioxythiophene monomer (**1**) and naphthalene-diimide-based dibromo-monomer (**2**) efficiently proceeded even under nonstoichiometric conditions for the first time. By optimizing the types of ligands for Pd catalysts, high-molecular-weight  $\pi$ -conjugated polymers with  $M_n > 13,000$  were successfully obtained using up to 3-fold excess **2** toward **1**.

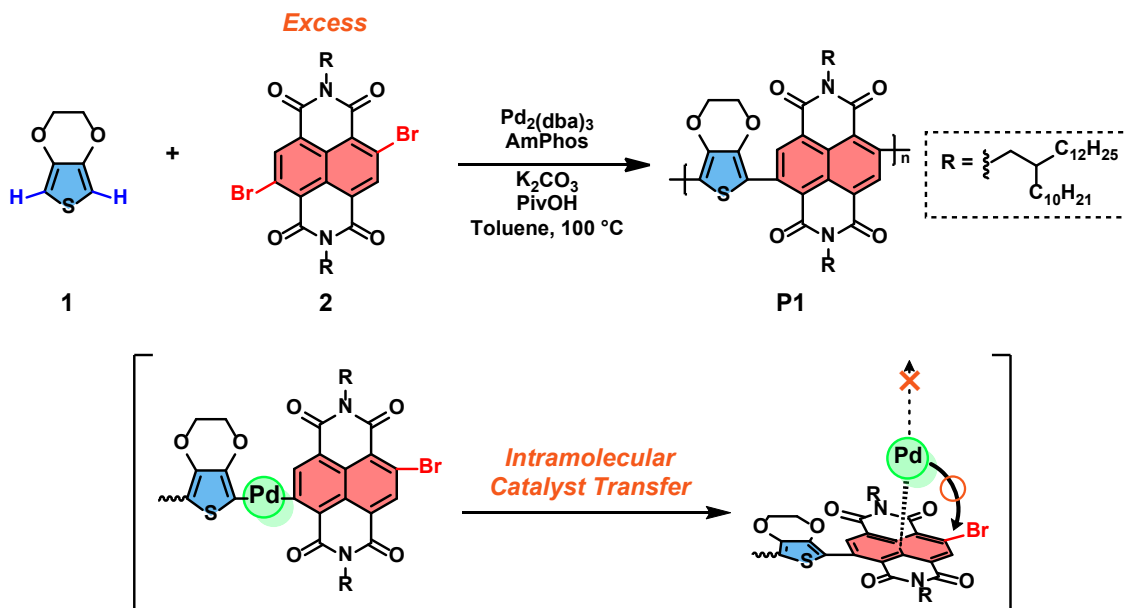
### 【緒言】

半導体材料を志向したドナー・アクセプター型 $\pi$ 共役高分子のほとんどは、鈴木・宮浦カップリング反応や右田・小杉・Stille カップリング反応に代表される、遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応に基づいた、AA 型モノマーと BB 型モノマーとを用いた均一溶液での重縮合反応によって合成される。Carothers/Flory の理論によると、このような逐次重合系において高重合度のポリマーを得るためには、仕込みのモノマーの等モル性が重要となる<sup>1-3)</sup>。

一方、東原らは、右田・小杉・Stille カップリング重縮合において、非等モル下でも高分子量体が得られることを報告している<sup>4)</sup>。その理由はパラジウム (Pd) 触媒の分子内移動機構によって説明されている。また、横澤らは鈴木・宮浦カップリング重縮合においても同様の挙動を報告している<sup>5)</sup>。しかしながら、これらの反応では、モノマーに対して等モルの有機金属種の導入や、特に前者は有毒なスズ化合物の縮合物の処理を余儀なくされ、環境負荷が大きい。そのため、有機金属化合物を用いずに $\pi$ 共役高分子を合成する手法として、芳香族の C–H 結合を反応点とする直接アリール化重縮合 (DAP) が注目されている。非等モル下での DAP は報告されているものの<sup>6)</sup>、特殊なフッ素化モノマーや等モル量の銀塩を必要とし、適用範囲の限界や環境負荷の観点から課題が残っている。

本研究では、パラジウム以外の遷移金属元素を使用しない条件で、3,4-エチレンジオキシチオフェン (EDOT) モノマー (**1**) 及びナフタレンジイミド (NDI) 含有ジブromoモノマー (**2**) の非等モル下での DAP を検討した (Scheme 1)。

## 【実験】



**Scheme 1.** The synthetic route for **P1** via nonstoichiometric DArP based on an intramolecular Pd catalyst transfer system.

**Scheme 1** に従い、窒素雰囲気下、トルエン中、100 °C で **1** と **2** との DArP を行うことで、交互共重合体 P(EDOT-NDI) (**P1**) の合成を行った。また、**1** と **2** の仕込み比を変えて重合し ([**1**]:[**2**]=0.5–3)、非等モル下での重合性を調査した。

## 【結果と考察】

得られたポリマー**P1** の SEC 測定の結果を **Table 1** に示す。塩基として炭酸セシウム ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ )、補助配位子として  $\text{P}(o\text{-MeOPh})_3$  を用いた場合、等モル条件下では数平均分子量 ( $M_n$ ) = 23,000 のポリマーが得られたことから、本モノマーの重合性に問題がないことが分かった (**Table 1, Entry 1**)。しかし、**1** に対して **2** を 2 倍過剰用いた非等モル条件下では、 $M_n = 3,600$  のオリゴマーのみが得られた (**Table 1, Entry 2**)。

一方、塩基として炭酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )、補助配位子として AmPhos を用いると、等モル条件下では  $M_n = 17,400$  のポリマーが得られた (**Table 1, Entry 3**)。また、仕込み比が  $[\text{2}]_0/[\text{1}]_0 = 2$  の非等モル条件下でも  $M_n = 16,700$  の **P1** が得られ、Carothers/Flory の式から算出される理論分子量  $M_n^{\text{theory}} = 1,620$  よりもはるかに高分子量であることが分かった (**Table 1, Entry 4**)。さらに、仕込み比が  $[\text{2}]_0/[\text{1}]_0 = 3$  の条件下においても、 $M_n = 13,400$  の **P1** が得られており、非等モル下での重合性が確認された (**Table 1, Entry 5**)。対照実験として、**1** に対して **2** を過少供給側のモノマーにすると、 $M_n = 4,100$  のオリゴマーのみが得られた (**Table 1, Entry 6**)。

非等モル条件下で合成されたポリマーは、クロロホルム、トルエン、THF、及びヘキサンなどの汎用溶媒に可溶であった。また、得られたポリマーの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルから構造欠損がほとんどないことが確認され、位置選択的に重合が進行し、架橋反応などの副反応はほとんどないと考えられる (**Figure 1**)。

以上の結果は、報告されている従来のクロスカップリング反応に基づく非等モル下での重縮合<sup>4,6)</sup>と類似しており、本系における非等モル重合性の発現も、分子内 Pd 触媒移

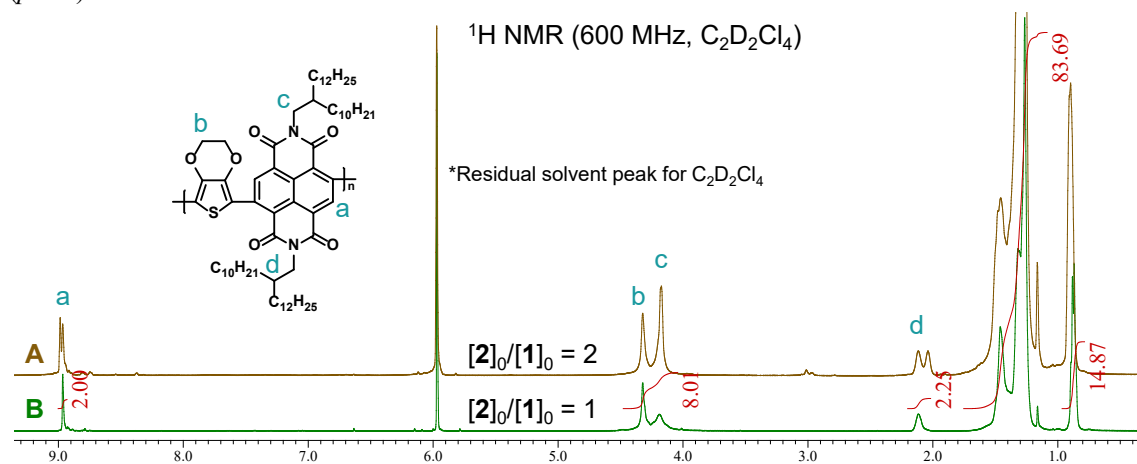
動機構によるものであると推察される<sup>4-6</sup>。

**Table 1.** Synthetic results of naphthalene-diimide-based  $\pi$ -conjugated polymers (**P1**) based on nonstoichiometric direct arylation polycondensation between **1** and **2**.

| Entry | Base                            | Ligand                           | [2] <sub>0</sub> /[1] <sub>0</sub> | $M_n^a$<br>(SEC) | $M_n^b$<br>(theory) | $M_w/M_n^a$<br>(SEC) |
|-------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------|---------------------|----------------------|
| 1     | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | P( <i>o</i> -MeOPh) <sub>3</sub> | 1                                  | 23,000           | -                   | 2.69                 |
| 2     | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | P( <i>o</i> -MeOPh) <sub>3</sub> | 2                                  | 3,600            | 1,620               | 1.33                 |
| 3     | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | AmPhos                           | 1                                  | 17,400           | -                   | 1.84                 |
| 4     | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | AmPhos                           | 2                                  | 16,700           | 1,620               | 1.85                 |
| 5     | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | AmPhos                           | 3                                  | 13,400           | 1,080               | 1.68                 |
| 6     | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | AmPhos                           | 0.5                                | 4,100            | 1,620               | 1.27                 |

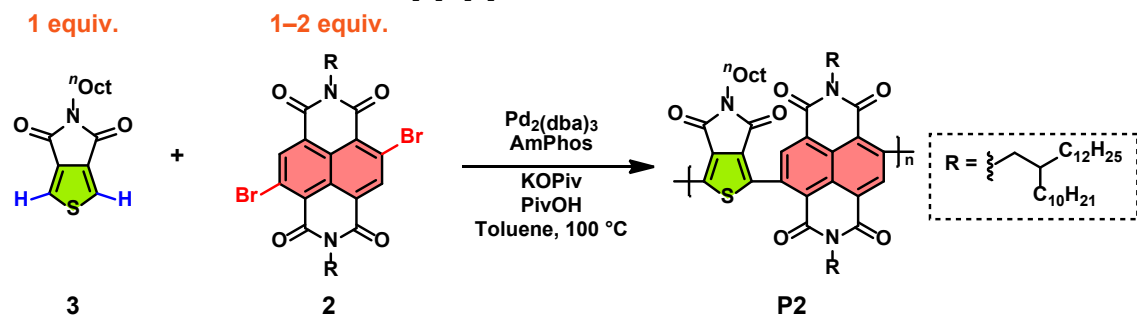
<sup>a</sup>Determined by SEC in chloroform as an eluent based on a calibration using polystyrene standards.

<sup>b</sup>Calculated by Carothers/Flory equation using the initial feeding molar ratio and the extent of reaction ( $p = 1$ ).



**Figure 1.** <sup>1</sup>H NMR spectra of **P1** synthesized under the (A) stoichiometric and (B) nonstoichiometric conditions.

次に、3,4-チオフエンジカルボキシイミドモノマー (**3**) と **2** との DArP を検討した (Scheme 2)。[2]<sub>0</sub>/[3]<sub>0</sub> = 1 の等モル条件下では  $M_n = 7,100$  のポリマー (**P2**) が得られた。重合度が比較的小さいのは、**2** と **3** のカルボニル基同士の立体障害による反応性の低下が原因であると考察している。[2]<sub>0</sub>/[3]<sub>0</sub> = 2 の非等モル条件化で反応を行うと、 $M_n = 6,600$



**Scheme 2.** The synthetic route for **P2** via DArP between **3** and **2**.

の **P2** が得られた (Figure 2)。Carothers/Flory の式から算出される理論分子量は  $M_n^{\text{theory}} = 1,800$  であることから、**3** と **2** との DArP においても非等モル重合性が確認された。これは、アクセプター・アクセプター型  $\pi$  共役高分子を非等モル下での重縮合に基づいて合成した初めての報告である。今後、基質の一般性の確認や更なる高分子量化のための反応条件の最適化を行っていく必要がある。

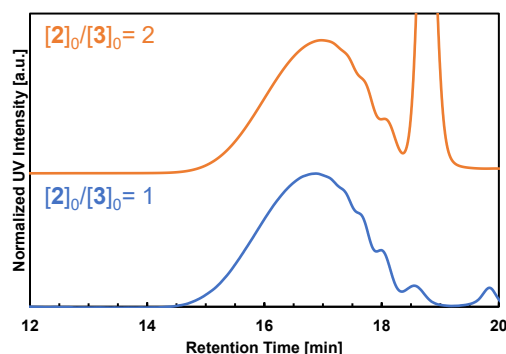


Figure 2. SEC UV traces of **P2**.

### 【結論】

Pd 触媒存在下、補助配位子として AmPhos を用い、**1** と過剰の **2** との非等モル下での DArP を行った結果、Carothers/Flory の理論よりも高分子量の NDI 含有ドナー・アクセプター型  $\pi$  共役高分子 **P1** を得ることに成功した。この理由は Pd 触媒の分子内移動機構によるものと推察された。また、**3** と過剰の **2** との非等モル DArP により、NDI 含有アクセプター・アクセプター型  $\pi$  共役高分子 **P2** を得ることに初めて成功した。

本研究で得られた知見により、今後、等モルの遷移金属化合物を用いない DArP に基づく触媒移動重合が、 $\pi$  共役高分子の環境低負荷精密合成における一般的手法として確立されると期待される。

### 【参考文献】

- [1] W. H. Carothers, *Trans. Faraday Soc.* **1936**, 32, 39.
- [2] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1877.
- [3] P. J. Flory, *Chem. Rev.* **1946**, 39, 137.
- [4] E. Goto, S. Ando, M. Ueda, T. Higashihara, *ACS Macro Lett.* **2015**, 4, 1004.
- [5] M. Nojima, K. Kosaka, M. Kato, Y. Ohta, T. Yokozawa, *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, 37, 79.
- [6] L. Takimoto, T. Goto, J. Chen, J. Kuwabara, T. Kanbara, *Macromol. Rapid Commun.* **2024**, 45, 2300225.