

分子内触媒移動を利用した芳香族多分岐高分子の合成

神奈川大学化学生命学部 横澤 勉

Suzuki-Miyaura polycondensation of tribromobenzene and *p*-phenylenediboronic acid ester in the presence of $t\text{Bu}_3\text{PPd}$ precatalyst afforded hyperbranched polyphenylene with 100% degree of branching and a much higher degree of polymerization than predicted by the Flory-Stockmayer theory. Based on the result of a model reaction of tribromobenzene with phenylboronic acid in the presence of the same Pd catalyst, this polymerization behavior is probably due to successive tri-substitution of tribromobenzene with the boronate in the monomer and oligomers through intramolecular Pd-catalyst transfer. Similar polycondensation of tribromo monomers, including bromothiophene units or silyl group, with diboronate monomers afforded high-molecular-weight hyperbranched polymers without gelation.

1. 緒言

ハイパーブランチポリマーを重縮合によって合成する場合、 A_2 モノマーと B_3 モノマーの重縮合 ($A_2 + B_3$ 重縮合) や AB_2 モノマーの重縮合が一般的である。後者は、ゲル化が起こらないが、一つのモノマーに異なる反応性基を導入する必要があるため、モノマーの合成が容易ではない。前者は、入手が容易な A_2 モノマーと B_3 モノマーを反応させるだけでよいが、反応性基の反応率がある程度以上になると無限網目構造を形成し、ゲル化が起こる¹⁾。Flory-Stockmayer (F-S) 理論に基づく^{2,4)}、 $A:B = 1:1$ のとき反応性基の反応性が変わらなると仮定すると、反応性基の反応率が 71%- でゲル化が起こり始め、このときの可溶性高分子の重合度は 6.6 である。 $A_2 + B_3$ 重縮合による可溶性多分岐高分子の合成は、柿本⁵⁾ や Fréchet⁶⁾ らによって検討が始められたが、ゲル化する前に重合を停止させるなどの工夫がされてきた。Gao⁷⁾ や DSM 社⁸⁾ は、反応性の高い A' と B' を組み込んだ AA' モノマーと $B'B_2$ モノマーを用いて、反応系中ではじめに A' と B' が反応して AB_2 モノマーを発生させてから重合させている。しかしながら、単純な A_2 モノマーと B_3 モノマーを反応させた重縮合において、高重合度の多分岐高分子の合成はほとんど達成されていない。

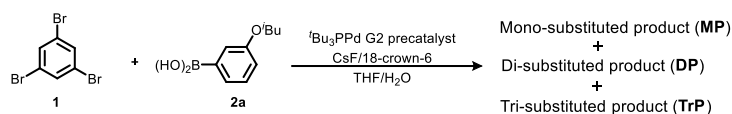
我々は、クロスカップリング重合において Ni や Pd 触媒が分子内を移動し、連鎖成長重合の機構で重合が進行することを報告している。また、Pd 触媒が分子内を移動するという現象を、 $A_2 + B_2$ 非等モル下鈴木・宮浦重縮合に適用し、両末端がボロン酸(エステル) に制御された π 共役系高分子が合成できることを報告した⁹⁾。この特異性は、芳香族ジブロミド上を Pd 触媒が移動して、連続二置換反応が進行するためである。この重縮合を $A_2 + B_3$ 重縮合にも応用できれば、芳香族トリブロミド上で連続三置換反応

が起こり、ボロン酸(エステル)末端で重合が進行するため、高分子鎖同士の反応を抑制し、ゲル化を伴わない芳香族多分岐高分子の生成が期待できる。本報告では、モデル反応を行い、Pd 触媒が移動できる芳香族トリブロミドを調査した。また、モデル反応結果をもとに A_2+B_3 および A_2+B_4 鈴木・宮浦重縮合を行い、ゲル化を伴わずに可溶性の芳香族多分岐高分子が合成できるか検討した。

2. 実験・結果と考察

1) 1,3,5-トリブロモベンゼン **1** のモデル反応と A_2+B_3 鈴木・宮浦重縮合¹⁰⁾

まず、モデル反応として ^tBu₃PPd G2 プレ触媒存在下で等モルの 1,3,5-トリブロモベンゼン **1** と 3-イソブトキシ



Scheme 1

フェニルボロン酸 **2a** を反応させた (Scheme 1)。その結果、三置換体 **TrP** のみが選択的に生成した。これは、Pd 触媒が **1** 上を移動して連続三置換反応が進行したことを示唆している。このことから、**1** と *p*-フェニレンジボロン酸エステル **3a** を反応させることで、ボロン酸エステル末端で重合が進行し、ゲル化を伴わずに可溶性のハイパーブランチポリフェニレンが合成できるはずである。そこで、2/3 当量の **1** と 1.0 当量の **3a** を ^tBu₃PPd G2 プレ触媒存在下で反応させた (反応点比 Br:Bpin = 1:1)。反応開始から 6 時間が経過してもゲル化することなく可溶性のポリマーが得られた。¹H NMR スペクトルから残存するボロン酸エステルに基づく反応率は 70% で、このときの分子量 M_n (MALLS) = 21300 (M_n (GPC) = 7380) から重合度をもとめると 83.5 であった。この分子内触媒移動を伴う A_2+B_3 鈴木・宮浦重縮合は、**1** での選択的な連続三置換反応を経て進行するため、F-S 理論のゲル化点に近い反応率であってもゲル化することなく、高重合度のハイパーブランチポリフェニレンが生成したと考えられる。さらに、**1** での選択的な連続三置換反応は、ボロン酸エステル末端で重合が進行することから 100% 分岐のハイパーブランチポリフェニレンが生成したことを示している。

次に、反応点比で臭素を過剰にして **1** と **3a** の A_2+B_3 鈴木・宮浦重縮合を行った (反応点比 Br:Bpin = 1.5:1.0)。反応点比で臭素を過剰にすることで、連続三置換反応後の **1** の酸化的付加が促進され、より短時間で分子量が増加すると予想した。その結果、3 時間で分子量が $M_n = 14200$ まで増加し、反応点比 Br:Bpin = 1:1 のときよりも短時間で分子量が増加し、MALDI-TOF 質量分析ではボロン酸エステル末端のポリ

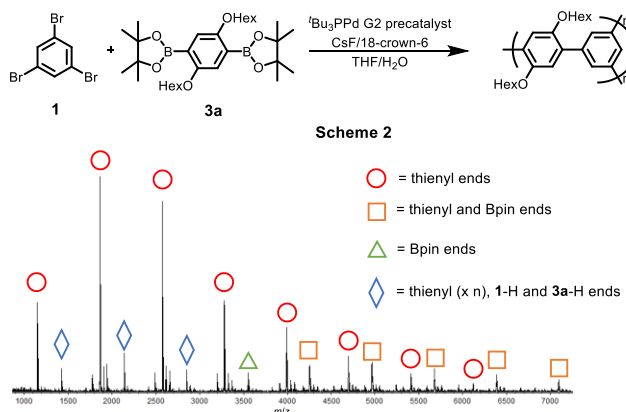


Figure 1. MALDI-TOF mass spectrum of the polymer obtained by the polymerization of **1** and **3a** at room temperature for 3 h, followed by end-capping with 2-bromothiophene at room temperature for 24 h.

マーのピークを観測した。しかし、MALDI-TOF 質量分析のピークは $2800\text{ }m/z$ までしか検出されなかった。MALDI-TOF 質量分析の感度が高い 2-ブロモチオフェンをボロン酸エステル末端に反応させることで高分子領域まで末端構造を解析できると考えた。そこで、**1** と **3a** の重合終期に大過剰の 2-ブロモチオフェンを添加して M_n (GPC) = 7260 のポリマーを得た。MALDI-TOF 質量分析では $7000\text{ }m/z$ までピークを観測することができ、それらのピークはチエニル末端とチエニル末端とボロン酸エステル末端が混在するポリマーに帰属できた (Figure 1)。この結果から、高分子量体でもボロン酸エステル末端のポリマーが生成していることが明らかになった。

2) チオフェンを主鎖に有するトリブロミド **4a-c** と **3a** の A_2+B_3 鈴木・宮浦重縮合¹¹⁾

前項で 2-ブロモチオフェン (a) をボロン酸エステル末端に反応させると MALDI-TOF 質量分析で高分子領域まで末端構造を明らかにすることができた。そこで本項では、主鎖にチオフェンを導入することで末端変換しなくても高分子領域まで末端構造を解析できると考えた。チエニル基を有するトリブロミド **4a-c** を合成し、モデル反応として $t\text{Bu}_3\text{PPd G2}$ プレ触媒存在下で等モルの **4a-c** と **2a** を反応させた (Scheme 3-a)。その結果、ヘキシルチエニル基を有する **4c** のみが選択的に **TrP** が生成した。すなわち、**4c** 上を Pd 触媒が移動し連続三置換反応が進行したことを示している。次に、**4c** と **2a** の A_2+B_3 鈴木・宮浦重縮合を行った。前項で分子内触媒移動を伴う A_2+B_3 鈴木・宮浦重縮合は、反応点比で臭素を過剰に用いるとより短い反応時間で分子量が増加することを明らかにしたので、**4c** と **3a** の A_2+B_3 鈴木・宮浦重縮合にも適用した (反応点比 Br:Bpin = 1.5:1.0) (Scheme 3-b)。分子量は時間経過とともに増加し、3 時間後には M_n (GPC) = 15100 のポリマーが得られた。MALDI-TOF 質量分析では、 $7000\text{ }m/z$ までピークを観測し、それらのピークはボロン酸エステル末端および分子内に 1 つ環状構造を含むボロン酸エステル末端のポリマーに帰属できた (Figure 2)。

対比実験として、モデル反応で **MP** が生成していた **4a** と **3a'** の A_2+B_3 鈴木・宮浦重縮合を行った。その結果、5 時間後にはゲル化した。これは、重合がボロン酸末端で制御できていないため、ポリマー-ポリマーやポリマー-オリゴマーの反応が起こり、

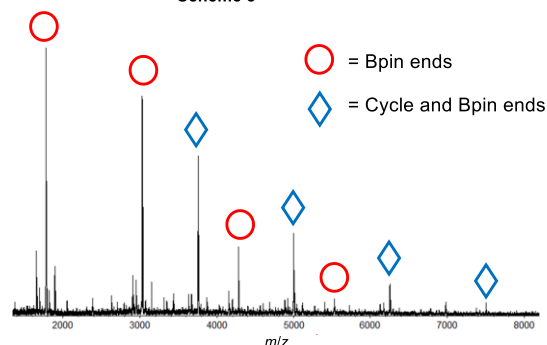
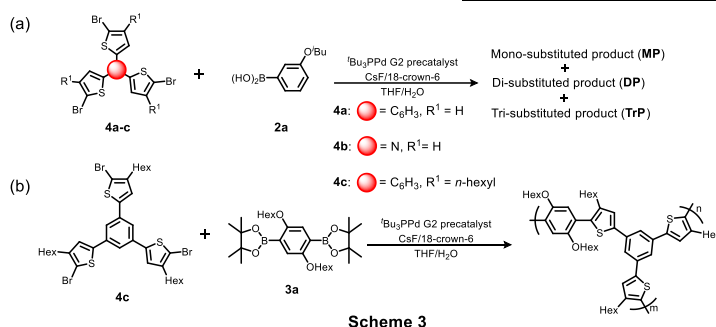


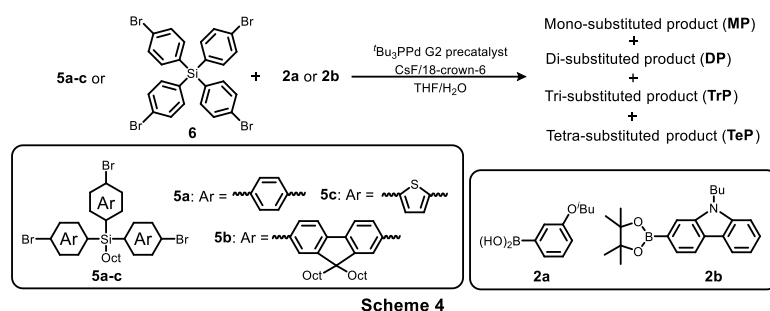
Figure 2. MALDI-TOF mass spectrum of the polymer obtained by the polymerization of **4c** and **3a** at room temperature for 3 h.

無限網目構造を形成したためと説明できる。以上のことから、Pd 触媒の分子内移動を伴う A_2+B_3 鈴木・宮浦重縮合は、ゲル化を伴わない可溶性の芳香族多分岐高分子の合成方法として優れていることがわかった。

3) ケイ素を含むトリブロミド **5a-c** とテトラブロミド **6** の A_2+B_x 鈴木・宮浦重縮合¹²⁾

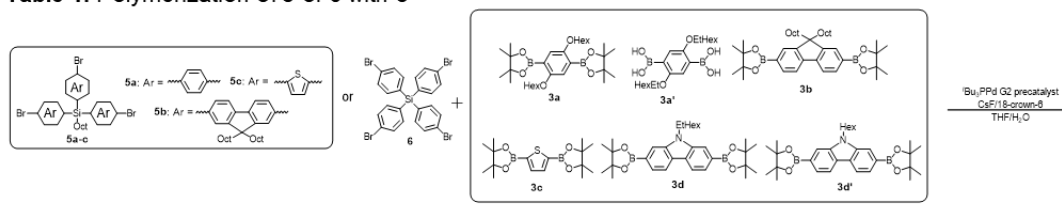
一般的に、芳香族多分岐高分子はベンゼン環の *m*-位および、非共役の官能基で芳香環をつなぐことが多く、全共役の芳香族多分岐高分子の合成は難しい。そこで本項では、 σ - π 共役により芳香環を共役させることのできるケイ素を主鎖に導入し、共役した芳香族多分岐高分子の合成を検討した。

はじめに、等モルのケイ素を含むトリブロミド **5a-c** と **2a** を $t\text{Bu}_3\text{PPd}$ G2 プレ触媒存在下で反応させた (Scheme 4)。その結果、**5a**、**5b** で選択的に **TrP** が生成した。すな



わち、**4c** 上を Pd 触媒が移動し、連続三置換反応が進行したことを示している。**5c** では、チエニル基とケイ素の結合が切断されたものが生成した。同様に、テトラブロミド **6** と **2** でも同様にモデル反応を行ったところ (Scheme 4)、Pd 触媒が **6** 上を移動し連続四置換反応が進行した **TeP** のみが生成した。次に、等モルの **5a** とドナー性かつ共役面の広いカルバゾールボロン酸エステル **2b** を、 $t\text{Bu}_3\text{PPd}$ G2 プレ触媒存在下で反応させた。電子密度の高い芳香環や共役面の広いボロン酸試薬に適用すると、一置換反応後に、置換したカルバゾールが Pd 触媒に配位することで、Pd 触媒の分子内移動を阻害し、**MP** や **DP** の生成が促進されると予想した。しかし、予想に反して **TrP** のみが生成した。従って、Pd 触媒はケイ素を含むモノマー上をよく移動することが分かった。

5 や **6** と種々のジボロン酸エステル **3** の A_2+B_x 鈴木・宮浦重縮合を検討した結果を Table 1 にまとめた。**5a** と **3a** や **3c** の重合はこれまでと同じ条件 (室温、3 時間) で分子量は増加し、 $M_n = 13600$ (Table 1, entry 1)、 $M_n = 10400$ (entry 5) のポリマーがそれぞれ得られた。しかし、**5a** と **3b**、**3d** の重合はこれまでと同じ条件では分子量が増加なかった (entries 2, 3 and 6)。これは、**5a** での連続三置換反応後、共役長の伸びたオリゴマーが Pd 触媒に強く配位して分子間への移動を遅くしたためであると考えた。そこで、反応条件を室温から 40 °C、3 時間から 24 時間に変更することで高分子量体をそれぞれ得た (entries 4 and 7)。これは、**6** と **3a'**、**3b**、**3d** でも同じ傾向を示した (entries 8-10)。一方で、**5b** と **3** の重合では前述の **5a** と **3** の重合とは異なり、**5b** と **3a** の重合では分子量が増加せず (entry 11)、**5b** と **3b-d'** の重合では温和な条件 (室温、4-5 時間) で分子量が大きく増加した (entries 12-14)。¹³C NMR スペクトルを測定した結果、

Table 1. Polymerization of **5** or **6** with **3**^a


entry	5 or 6	3	Reaction site ratio of Br:B(OR) ₂	Time (h)	M _n (M _w /M _n) ^b	Yield (%) ^c
1	5a	3a	1.2:1.0	3	13600 (2.86)	90
2	5a	3b	1.5:1.0	3	3210 (1.50) ^d	e
3	5a	3b	1.5:1.0	24	3890 (1.62) ^d	e
4 ^f	5a	3b	1.5:1.0	3	20000 (8.60)	38
5	5a	3c	1.5:1.0	0.5	10400 (5.14)	65
6	5a	3d	1.5:1.0	3	3680 (1.90) ^d	e
7	5a	3d	1.5:1.0	24	12000 (5.37)	59
8	6	3a ^g	1.3:1.0	3	17900 (7.99)	98
9	6	3b	1.2:1.0	24	10600 (2.17)	58
10	6	3d	1.2:1.0	24	18500 (4.42)	9
11	5b	3a	1.5:1.0	5	7610 (1.78)	48
12	5b	3b	1.5:1.0	5	76600 (4.22)	24
13	5b	3c	1.5:1.0	4	64700 (11.51)	26
14	5b	3d ^g	1.5:1.0	5	80700 (9.35)	40
15	5c	3a	1.5:1.0	3	11900 (2.60)	86

^a Polymerization of **5** or **6** (0.60-1.0 equivalent) with **3** (1.0 equivalent) (reaction site ratio of Br:B(OR)₂ = 1.2-1.5:1.0) was carried out in the presence of 5.0 mol% of ^tBu₃PPd G2 precatalyst and CsF (4.0 equivalents)/18-crown-6 (8.0 equivalents) at room temperature in THF and H₂O. ^b Estimated by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF). ^c Isolated yield. ^d Crude product. ^e Not isolated. ^f The polymerization was carried out at 40 °C.

entry 11 のポリマーでは C-Br 結合に由来するシグナルを観測したので、反応点比で臭素が過剰な場合の一般的な非等モル下重縮合が進行して高分子量体が生成しなかったと説明できる。**5a** と **3a** の重合のみモデル反応の結果と一致しなかった原因は不明である。

最後に、**5c** と **3a** の重合を行った。モデル反応ではチエニル基とケイ素の結合が切断されたが、分子量は増加し、M_n = 11900 のポリマーが得られた (entry 15)。また、このポリマーは 365 nm の光を照射すると、固体状態および溶液中のどちらでも強く発光した。モデル反応でチエニル基とケイ素の結合が切断されることをもとに、ポリマーの分解をリン酸三カリウム含水 THF 溶液中で試みた。その結果、GPC 溶出曲線は低分子量側にシフトし、¹H NMR スペクトルから生成物は繰り返し単位に由来する三量体であることが分かった。

3. 結論

本稿では、Pd 触媒の分子内移動を伴う鈴木・宮浦 A₂ + B₃ 重縮合による芳香族ハイパーブランチポリマーの合成について述べてきた。大きな特徴は2つあり、ひとつはゲル化を伴わずに高分子量体が得られること、もうひとつは分岐度が 100% であることである。A₂ + B₃ 重縮合によるハイパーブランチポリマーの合成は、入手容易なモノマーが使える簡便な合成法ではあるが、官能基の反応率がある程度以上になるとゲル化し、

その際の可溶性ポリマーの数平均分子量が 10 にも満たないことから実用的な合成法と成り得なかった。本稿の重合法は、 B_3 モノマー上を Pd 触媒が分子内移動することによって A_2 モノマーによる連続三置換反応が起きて、ポリマーの多分岐末端は A で成長する（分岐度が 100%）。そのためポリマー同士の反応による無限網目構造のゲル化が起こらず、高分子量ハイパーブランチポリマーが生成すると説明できる。従って、本法は、 A_2 モノマーと B_3 モノマーの組み合わせによって多彩な高分子量多分岐高分子を合成できることから、従来の AB_2 モノマーの重縮合を凌駕する、より一般的な合成法として発展すると確信する。

参考文献

- 1) C. Gao and D. Yan, *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29, 183-275.
- 2) W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **1943**, 11, 45-55.
- 3) W. H. Stockmayer and H. Jacobson, *J. Chem. Phys.*, **1943**, 11, 393.
- 4) W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **1944**, 12, 125-131.
- 5) M. Jikei, S.-H. Chon, M. Kakimoto, S. Kawauchi, T. Imase, and J. Watanebe, **1999**, 32, 2061-2064.
- 6) T. Emrick, H.-T. Chang, and J.M.J. Fréchet, *Macromolecules*, **1999**, 32 6380-6382.
- 7) D. Yan and C. Gao, *Macromolecules*, **2000**, 33, 7693-7699.
- 8) R.A.T.M. van Benthem, N. Meijerink, E. Geladé, C.G. de Koster, D. Muscat, P.E. Froehling, P.H.M. Hendriks, C.J.A.A. Vermeulen, and T.J.G. Zwartkruis, *Macromolecules*, **2001**, 34 3559-3566.
- 9) T. Yokozawa and Y. Ohta, *Polym. Sci., Series C*, **2020**, 62, 78-89.
- 10) R. Shimada, Y. Takahashi, H. Sugita, Y. Ohta, and T. Yokozawa, *Chem. Lett.*, **2023**, 52, 665-668.
- 11) R. Shimada, Y. Ohta, and T. Yokozawa, *Eur. Polym. J.*, **2024**, 214, 113155.
- 12) R. Shmada, M. Kubota, Y. Ohta, and T. Yokozawa, *Polym. Chem.*, **2025**, 16, 368-373.