

二官能性ジアゾ化合物の縮合重合による 新規ポリ(アリーレンビニレン)の合成

Single-component Polycondensation of Bis(alkoxycarbonyldiazomethyl)aromatic Compounds to Afford Poly(arylene vinylene)s with Alkoxycarbonyl Group on Each Vinylene Carbon Atom

愛媛大学大学院理工学研究科物質生命工学専攻 特任講師 下元浩晃
Department of Materials Science and Biotechnology, Ehime University, Hiroaki Shimomoto

要旨

モノマーとして2官能性の芳香族ジアゾカルボニル化合物を用い、適切な遷移金属錯体を作作用させることで、C=C二重結合形成反応を素反応とする縮合重合が進行し、ビニレン部位にエステルを有するポリ(アリーレンビニレン)が生成することを見出した。また、得られたポリ(アリーレンビニレン)の電気化学的特性を調査したところ、アリーレン部位としてフルオレンを有するポリマーにおいて、中程度の正孔移動度を示すことが示された。

1. 緒言

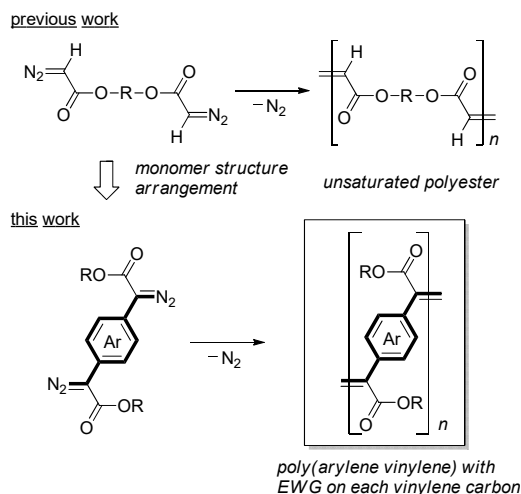
ジアゾカルボニル化合物は、多様な反応性を有することから、有機合成において広く用いられている。^[1,2] 我々は、この多様な反応性を高分子合成の素反応へ応用することで、既存の高分子合成手法では得ることが困難な骨格を有するポリマーが得られると考え、これまでに検討を行ってきた。例えば実際に、O-H挿入反応およびN-H挿入反応を素反応とする縮合重合により、それぞれポリ(β -ケトエノールエーテル)と芳香族ポリアミンの合成に成功している。^[3,4] さらに、C=C二重結合形成反応を素反応とする縮合重合によって、強化プラスチックなどの原料としても用いられることから工業的に有用な不飽和ポリエステル^[5]

このような背景のもと、C=C二重結合形成反応を素反応とする縮合重合において、用いるモノマーの構造を、不飽和ポリエステルを与えるモノマーであるジアゾ酢酸エステル型構造から芳香族置換基を有する構造へと変化させることで、ビニレン部にエステルを有するポリ(アリーレンビニレン)を合成可能であると予想し、検討を行った(Scheme 1)。これが可能になると、既存のポリ(アリーレンビニ

レン)の合成手法では困難なビニレン部への官能基導入が可能となる。さらに、電子求引性であるエステルの導入により、生成ポリマーの電気化学的特性の向上も期待される。

そこで本研究では、2官能性ジアゾ化合物の縮合重合によるポリ(アリーレンビニレン)の合成を試みた。はじめに、1官能性のジアゾ化合物を用いたモデル反応を行い、適切な遷移金属錯体および反応条件の検討を行った。その後、ポリマー合成を行い、生成ポリマーの光電気化学的特性を調査した。

Scheme 1. C=C-Bond-forming coupling of bis(alkoxycarbonyldiazomethyl)-aromatic compounds to afford poly(arylene vinylene) with an alkoxycarbonyl group on each vinylene carbon atom



2. 結果と考察

2. 1 モデル反応

モデル反応として、2-フェニル-2-ジアゾ酢酸メチル (**1**) の C=C 二重結合形成反応を、種々の条件下、さまざまな遷移金属触媒を用いて検討した (Scheme 2, Table 1)。

はじめに、不飽和ポリエステルを与える2官能性ジアゾ酢酸エステルの縮合重合^[5]において有効であった Cu(acac)₂ および Rh₂(OAc)₄ を触媒として用いて、**1** の C=C 二重結合形成反応を試みた。例えば、Cu(acac)₂ を用い、[**1**]/[Cu] = 50 のモノマー仕込み比で、ジクロロメタン中、室温下で反応を行ったところ、脱窒素を伴って反応が進行し、目的のカップリング生成物が高収率で得られた ([*cis*-**2**]/[*trans*-**2**] = 5:3) (run 1)。しかし、目的のカップリング生成物以外に、アジン構造を有する化合物 **3** が副生していることがわかった。溶媒をジクロロメタンからトルエンに変化させることで **3** の生成量は減少し (run 2)、さらに、反応温度を室温から 100 °C まで上げたところ、**3** の生成量を 2% まで抑制することができた (run 3)。興味深いことに、Rh₂(OAc)₄ を触媒として用いた場合、**3** が主生成物として得られ、Cu(acac)₂ を触媒として用いたときと同様に生成物の選択性は、溶媒や反応温度に依存して大きく変化した (runs 4-6)。

次に、Ru 錯体を用いて検討を行った。まずは、Cu(acac)₂ および Rh₂(OAc)₄ と同様に、不飽和ポリエステルを与える2官能性ジアゾ酢酸エステルの縮合重合^[5]において有効であった第一世代 Grubbs 触媒を用い、ジクロロメタン中、室温で反応を行ったが、目的のカップリング生成物はほとんど得られなかった (run 7)。しかし、トルエン中、100 °C で反応を行ったところ、[*cis*-**2**]/[*trans*-**2**]/[**3**] = 50:34:16 の比率のカップリング生成物が中程度の収率で得られた (run 8)。一方で、RuCl(cod)Cp* を触媒として用いた場合、目的のカップリング化合物が高いトランス選択性で得られ、アジン構造の生成を 2% まで抑制することに成功した (run 9)。溶媒を、1,2-ジクロロエタンに

変え、60 °C で反応を行うことで収率は 88% まで向上したが (run 10)、トルエン中、100 °C の反応条件では、高いトランス選択性は維持していたものの収率は低下した (run 11)。

以上の結果より、触媒や溶媒、温度などの条件を適切に選択して2官能性モノマーの縮合重合を行うことで、目的とするポリ(アリーレンビニレン)が得られると考えられた。

Scheme 2. Transition-metal-catalyzed C=C formation of **1**

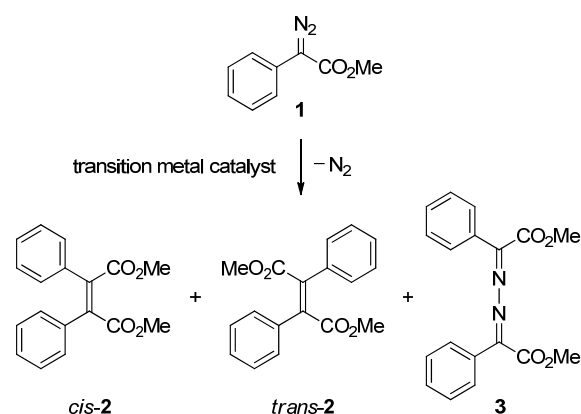


Table 1. Transition metal-catalyzed coupling of **1**^a

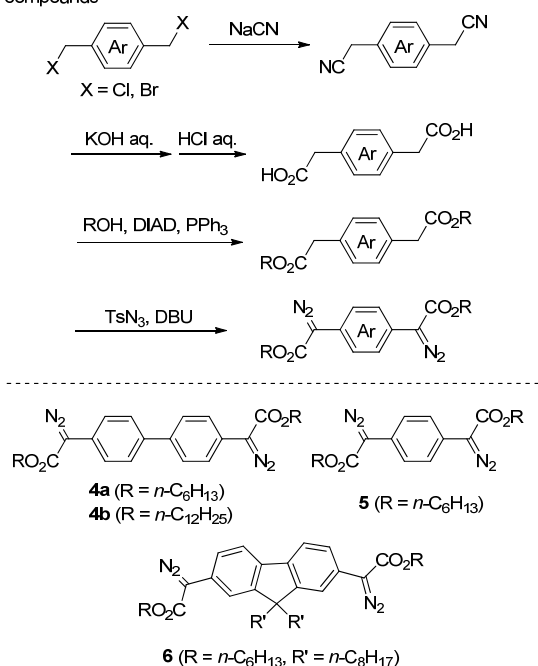
run	catalyst	solvent	temp.	total yield (%) ^b	<i>cis</i> - 2 : <i>trans</i> - 2 : 3 (mol%) ^c
1	Cu(acac) ₂	CH ₂ Cl ₂	RT	92	55 : 33 : 12
2	Cu(acac) ₂	toluene	RT	66	47 : 47 : 6
3	Cu(acac) ₂	toluene	100 °C	85	40 : 58 : 2
4	Rh ₂ (OAc) ₄	CH ₂ Cl ₂	RT	94	3 : 4 : 93
5	Rh ₂ (OAc) ₄	toluene	RT	97	18 : 20 : 62
6	Rh ₂ (OAc) ₄	toluene	100 °C	92	20 : 16 : 64
7	Grubbs 1 st	CH ₂ Cl ₂	RT	n.d. ^d	n.d. ^d
8	Grubbs 1 st	toluene	100 °C	45	50 : 34 : 16
9	RuCl(cod) Cp*	CH ₂ Cl ₂	RT	57	11 : 87 : 2
10	RuCl(cod) Cp*	CH ₂ Cl CH ₂ Cl	60 °C	88	2 : 96 : 2
11	RuCl(cod) Cp*	toluene	100 °C	57	4 : 94 : 2

^a Reaction period = 17 h, [**1**]/[catalyst] = 50 (runs 1-3), 100 (runs 4-8), or 20 (runs 9-11). ^b The total yield was 100 × [weight of PhCO₂(Me)C in all the products]/[weight of PhCO₂(Me)C in the starting **1**]. ^c The mol% ratios were determined from ¹H NMR spectra. ^d Not determined.

2. 2 モノマー合成

2官能性の芳香族ビスジアゾカルボニル化合物は、ハロメチル化体を出発原料として3段階の合成ステップを経て合成した (Scheme 3)。この手法を用いることで、種々の芳香族置換基 (Ar) およびアルキル基 (R) を有するモノマーを合成することができると期待される。本研究では、芳香族置換基としてビフェニル構造を有し、アルキル基としてそれぞれ *n*-ヘキシル基と *n*-ドデシル基を有する **4a** および **4b** を合成した。また、ジアゾカルボニル基をそれぞれフェニル基 (**5**) およびフルオレン基 (**6**) で連結したモノマーも同様に合成した。

Scheme 3. Syntheses of bis(alkoxycarbonyldiazomethyl)aromatic compounds



2. 3 縮合重合

モデル反応の結果から、目的の C=C 二重結合形成反応には RuCl(cod)Cp* が有効であることが判明したため、はじめに RuCl(cod)Cp* を触媒として用いて **4a** の縮合重合を行った (Scheme 4, Table 2)。しかし、モデル反応において高収率でカップリング化合物が得られた反応条件 (ジクロロメタン中、室温) では、構造の明確なポリマーが得られなかった。一

方で、トルエン中、反応温度を 100 °C まで上げることで、構造の明確なポリマーを得ることができた (run 1)。その ¹H NMR スペクトルを Figure 1A に示す。4.0~4.4 ppm 付近の -CO₂CH₂- に帰属されるメチレンプロトンから、結合様式の割合を算出したところ、モデル反応の結果と同様に、トランス選択性の高いポリマーであることがわかった (*cis/trans/azine* = 6:90:4)。また、モノマーとして **4b**、**5**、**6** を用いたいずれの場合も同様に縮合重合が進行し、トランス選択性の高いポリマーが得られた (runs 2-4)。いずれの場合も少量のアジン構造は含まれるものの、目的としていたビニレン部にエステルを有するポリ (アリーレンビニレン) の合成に成功した。

Scheme 4. Transition-metal-catalyzed polycondensation of bis(alkoxycarbonyldiazomethyl)aromatic compounds

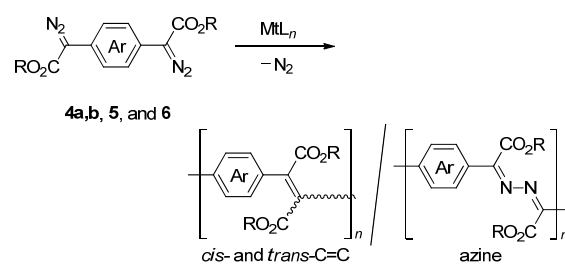


Table 2. Transition metal-catalyzed polymerization of bis(alkoxycarbonyldiazomethyl)aromatic compounds ^a

run	catalyst (cat)	mon. (M)	yield (%) ^b	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}	<i>cis</i> : <i>trans</i> : azine unit% ^c
1	RuCl(cod) Cp*	4a	51	20.8	2.2	6 : 90 : 4
2	RuCl(cod) Cp*	4b	25	27.9	2.3	7 : 87 : 6
3	RuCl(cod) Cp*	5	39	8.9	1.3	11 : 84 : 5
4	RuCl(cod) Cp*	6	67	11.3	1.6	4 : 90 : 6
5	Cu(acac) ₂	4a	63	56.8	2.7	41 : 48 : 11
6	Cu(acac) ₂	5	53	8.9	1.4	47 : 45 : 8
7	Rh ₂ (OAc) ₄	4a	83	40.0	2.7	9 : 12 : 79

^a Reaction period = 17 h, [M]/[cat] = 10 (runs 1-4), 25 (runs 5 and 6), or 50 (run 7), at 100 °C (runs 1-6) or RT (run 7). ^b The polymer yield was 100 × [weight of C,H,O in the product]/[weight of C,H,O in the monomer]. ^c The unit% ratios were determined from ¹H NMR spectra.

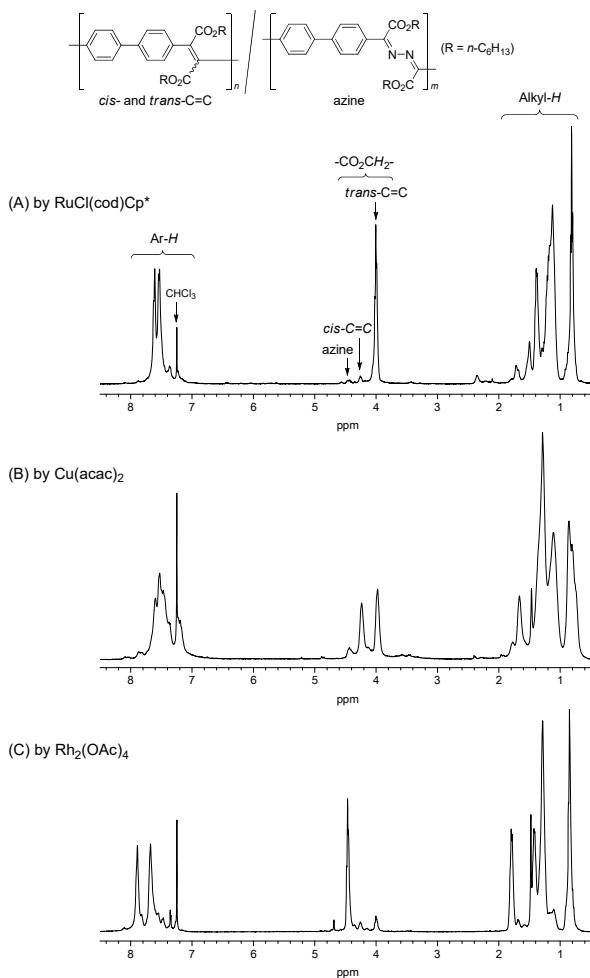


Figure 1. ^1H NMR spectra of the poly(arylene vinylene)s obtained from **4a** by (A) $\text{RuCl}(\text{cod})\text{Cp}^*$ (run 1 in Table 2), (B) $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (run 5 in Table 2), and (C) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (run 7 in Table 2).

触媒として $\text{Cu}(\text{acac})_2$ を用いた場合もポリマーが生成した。例えば、 $\text{RuCl}(\text{cod})\text{Cp}^*$ を用いた場合と類似の条件で **4a** の縮合重合を行ったところ、数平均分子量が 5 万を超えるポリマーが得られた (run 5)。NMR 測定を行ったところ、モデル反応の結果から予想されるように、結合様式のシス/トランス選択性は乏しく、少量のアジン構造の生成も観測された ($\text{cis/trans/azine} = 41:48:11$) (Figure 1B)。モノマーとしてフェニル基を有する **5** を用いても同様にシス/トランス選択性の乏しいポリマーが生成した (run 6)。

また、触媒として $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ を用いた場合にも高分子量体のポリマーが得られ (run 7)、NMR 測定の結果、こちらもモデル反応の結果から予想されるように、アジン構造を多く含む構造であることがわかった。

2. 4 光電気化学特性の調査

触媒として $\text{RuCl}(\text{cod})\text{Cp}^*$ を用いた **6** の縮合重合によって得られたポリ(フルオレンビニレン) (**poly6'**) の、溶液中およびフィルム状態での紫外可視吸収および蛍光スペクトル測定を行った。すると、クロロホルム溶液中において **poly6'** は、ビニレン部にエステルを持たないポリ(9,9-ジアルキルフルオレン-2,7-ビニレン) [7] に比べて著しく青方偏移 ($\Delta\lambda = 45 \text{ nm}$) した吸収極大ピーク ($\lambda_{\text{max}} = 345 \text{ nm}$) を示した (Chart 1)。このことは、**poly6'** においては、ビニレン部の立体的に嵩高い置換基もしくは構造欠陥 (アジン構造) の存在のいずれか、あるいはその両方の理由によって、主鎖の共平面性の減少ないし π 共役長が減少することによるものだと考えられる。一方で、蛍光スペクトルにおいては逆に著しい赤方偏移 ($\Delta\lambda = 95 \text{ nm}$) が見られた。このことから、**poly6'** (195 nm) は、ポリ(9,9-ジアルキルフルオレン-2,7-ビニレン) (60 nm) に比べて大きなストークスシフトを示す結果となった。また、フィルム状態において、溶液状態と比較して深色効果は見られなかったことから、**poly6'** は溶液状態においてもフルオレン部およびビニレン部に結合した長鎖アルキルの存在によって、分子間の凝集が抑制されていることが示唆された。なお、ストークスシフトについては、ポリ(9,9-ジアルキルフルオレン-2,7-ビニレン)のそれと同程度の値 (80 nm) を示した。

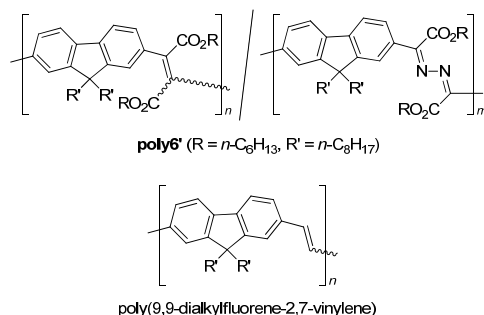


Chart 1. Structures of **poly6'** and poly(9,9-dialkylfluorene-2,7-vinylene).

空間電荷制限電流から正孔移動度を求めたところ、**poly6'** では $4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ と算出さ

れた。その値は、立体制御されたポリ(3-ヘキシルチオフェン)に比べて低い値であったが、ポリ(ジアルコキシ-*p*-フェニレンビニレン)と同程度の値であった。^[8-10]

3. 結論

遷移金属錯体を用いた2官能性芳香族ジアゾカルボニル化合物の縮合重合により、既存の合成法では困難なビニレン部にエステルを有するポリ(アリーレンビニレン)の合成手法の開発に成功した。結合様式は、用いる触媒、反応条件、温度に大きく依存して変化した。とりわけ、RuCl(cod)Cp*を触媒として用いることで、トランス選択性の高い高分子量体のポリマーが得られることが明らかとなった。その紫外可視および蛍光スペクトル測定の結果、ビニレン部に置換基を持たない対応するポリマーと比較して、特徴的な光物性を示すことが示された。また、空間電荷制限電流を測定したところ、**poly6'**は中程度の正孔移動度を示すことがわかった。

今後は、より構造の制御されたポリマーが得られる反応条件を探索することで、物性値の向上が見込まれ、さまざまなアプリケーションへの応用展開が期待される。

4. 謝辞

本研究は、愛媛大学大学院理工学研究科物質生命工学専攻の井原栄治教授、伊藤大道特任講師、守屋孝晃氏、森豪志氏、東京農工大学工学研究院応用化学部門の荻野賢司教授、兼橋真二助教との共同研究です。

本研究を援助していただいた公益財団法人京都技術科学センターに深く感謝申し上げます。

5. 参考文献

[1] Doyle, M. P.; Mckerverey, M. A.; Ye, T. In *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds: From Cyclopropanes to Ylides*; John Wiley & Sons: New York, 1998; pp 624–627.

[2] Zhang, Z.; Wang, J. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6577–6605.
[3] Shimomoto, H.; Mori, T.; Itoh, T.; Ihara, E. *Macromolecules* **2019**, *52*, 5761–5768.
[4] Shimomoto, H.; Mukai, H.; Bekku, H.; Itoh, T.; Ihara, E. *Macromolecules* **2017**, *50*, 9233–9238.
[5] Shimomoto, H.; Hara, Y.; Itoh, T.; Ihara, E. *Macromolecules* **2013**, *46*, 5483–5487.
[6] Grimsdale, A. C.; Chan, K. L.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897–1091. and references are cited therein.
[7] Yu, N.; Zhu, R.; Peng, B.; Huang, W.; Wei, W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *108*, 2438–795.
[8] Singh, C. R.; Gupta, G.; Lohwasser, R.; Engmann, S.; Balko, J.; Thelakkat, M.; Thurn-Albrecht, T.; Hoppe, H. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2013**, *51*, 943–951.
[9] Tomita, E.; Kim, K.; Minegishi, K.; Nakamura, A.; Kanehashi, S.; Ogino, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, *219*, No. 1800186.
[10] Blom, P. W. M.; de Jong, M. J. M.; Vleggaar, J. J. *M. Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3308–3310.

6. 研究成果発表

[1] Shimomoto, H.; Moriya, T.; Mori, T.; Itoh, T.; Kanehashi, S.; Ihara, E.
“Single-Component Polycondensation of Bis(alkoxycarbonyldiazomethyl)aromatic Compounds To Afford Poly(arylene vinylene)s with an Alkoxycarbonyl Group on Each Vinylene Carbon Atom”
ACS Omega **2020**, *5*, 4787–4797.