遷移金属錯体 C-C カップリング 反応を用いた重縮合

山本隆一 東京工業大学資源化学研究所 Takakazu YAMAMOTO | 本田圭介 東京工業大学資源化学研究所 Keisuke HONDA

重縮合の分野において、遷移金属錯体を用いる高分子合成の研究は、一つの時代を切り開きつつある。特に、ニッケルやパラジウム錯体を用いた重縮合では、モノマー合成の自由度の高さを活かし、機能性材料を目指した研究が活発に行われている。本総説では、最近の研究成果について、新規合成法だけでなく、その応用面についても紹介する。

1. はじめに

最近、従来の縮合系高分子には見られなかった炭素-炭素結合生成反応を利用した高分子合成の研究が盛んに行われており、得られるポリマーの新規性のみならず、その特異な機能発現が注目されている。

有機合成化学反応において炭素-炭素結合生成反応は最も重要な反応の一つであり、古くから数多くの研究がなされている。なかでも、ニッケルやパラジウムなどの遷移金属化合物を用いた有機合成反応は、近年、触媒反応や不斉合成反応を目的としてさまざまに開発され、目覚ましい進歩を遂げている分野である。これらの反応は遷移金属錯体上での C-C カップリング反応（還元脱離）¹⁾ を経て進行するものと考えられている。われわれは、この遷移金属化合物を用いた反応をいち早く高分子の分野に応用し、ポリ-*p*-フェニレンの合成を行ってきた²⁾。その後、この種の研究が非常に活発に行われるようになってきており、さらなる展開がなされている。本稿では著者らの研究を含め、この分野の最近の研究成果を紹介する。

2. ニッケル錯体を用いた縮合系高分子の合成

2-1. トランスメタル化を経る C-C カップリングによる高分子の合成

Grignard 反応剤とハロゲン化アリールやアルケニルが、ニッケル触媒により容易に反応することが知られている³⁾。著者らはこの素反応をジハロゲン化物を用いた高分子合成に応用することにより、重縮合反応によるポリアリーレンの合成を開発した（式 1）²⁾。

その後、ポリ-*p*-フェニレンに続きポリチオフェン⁴⁾、アルキル側鎖を有するポリチオフェン⁵⁾、ポリ-*N*-アルキルピロール⁶⁾などの芳香族複素環状高分子が合成されている。これらの π -共役高分子は、ヨウ素などでドーピングすることにより導電化され、 $10^{-5} \sim 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ 程度の高い電気伝導度を示す。この中でも一般の有機溶媒に可溶であるポリ(3-アルキルチオフェン) (P3RT) は、興味深い電気的、光学的特性を有することから、材料面だけではなく、学術的な見地からも数多くの研究がなされている^{6), 7)}。

McCullough らは位置選択的に Grignard 反応剤を導入することにより、位置選択性の高い高分子を得ている^{7a)}。また、Rieke らは活性化させた有機亜鉛試薬 (Rieke zinc) を用いることにより、98.5% 以上の位置選

Transition Metal-Catalyzed C-C Coupling Polycondensation

山本隆一 東京工業大学資源化学研究所 (227 横浜市緑区長津田町 4259) 教授、工博。(写真左)

1966 年東京工業大学理工学部化学工学科卒、1971 年同大学院博士課程修了。専門は金属錯体化学、高分子化学。〈趣味〉囲碁、散歩

本田圭介 同上大学院修士課程在学。

1995 年東京工業大学工学部化学工学科卒、同年同大学院総合理工学研究科入学。専門は有機金属、高分子合成。〈趣味〉スポーツ観戦、歌唱

択性で head-to-tail が優先することを報告している^{7b)}。これらの高分子においては期待された通り、顕著な導電性の向上が観測された。

2-2. 芳香族ジハロゲン化物のホモカップリングによる芳香族化合物の合成

芳香族ハロゲン化物をニッケルゼロ価錯体を用いてホモカップリングさせることにより、脱ハロゲン化反応を伴い、ビアリアル化合物が生成する⁸⁾。この反応も芳香族ジハロゲン化物で行うことにより、高分子合成が可能となる (式2)⁹⁾。

この脱ハロゲン化重縮合法は、ポリピリジン類を高収率で与えるなど、適用可能なモノマーの範囲が非常に広いことで知られており (図1)、得られる高分子の物性面での研究も多くなされている¹⁰⁾。

また、安定な遷移金属 2 価化合物から反応系中で活性なゼロ価錯体を発生させる方法がいくつか開発されている^{11)~13)}。例えば、金属亜鉛¹¹⁾や電気化学的な還元¹²⁾さらには還元剤として水素化ナトリウムを用い、ポリアリーレン類を合成している例もある¹³⁾。

3. パラジウム錯体を用いた縮合系高分子の合成

3-1. Heck 反応による高分子の合成

パラジウム触媒を用いた代表的な重縮合として Heck 反応と呼ばれる反応を用いる例がある¹⁴⁾。この反応を高分子に応用させた場合、芳香族基とアルケニル基が互に存在するポリアリーレンビニレン (PAV) を合成することができる (式3)¹⁵⁾。

PAV はエレクトロルミネッセンス (EL) 材料^{15a)}や非線形光学材料^{15b)}としての応用が注目されており、ラジカルを有する PAV を合成し、高分子磁性体を目指した研究も行われている^{15c)}。

3-2. Sonogashira 反応による高分子の合成

Heck らはハロゲン化芳香族化合物と末端アセチレンとのクロスカップリングを示したが¹⁶⁾、Sonogashira らは反応系中にさらに触媒量のヨウ化銅を加えることにより、穏和な条件下で反応が進行することを見だし

図1 ニッケルゼロ価錯体を用いて得られる π -共役高分子の例 (*は著者らによって最初に合成・発表された高分子)

た¹⁷⁾。最近この反応の機構が錯体化学的に明らかになりつつある¹⁸⁾。

この反応を用いる重縮合 (式4) が 1981 年に報告され^{19a)}、その後多く展開されている^{19), 20)}。

例えば、Moore らはフェニルアセチレンモノマーを基本構造とした dendritic 型ポリマーをこの反応を用いて合成しており²⁰⁾、新規な有機 EL 材料としての応用も試みられている^{20b)}。

われわれは、主鎖にベンゼン環などを含むポリアリーレンエチニレン (PAE) 型ポリマーを合成し、その構造および物性について報告している¹⁹⁾。その結果、光特性のひとつである非線形光学特性の評価において 4.7×10^{-11} esu ほどの高い 3 次非線形感受率を示すことを見いだした (図2)^{19c, d)}。その後、さまざまな芳香族基を有

図2 PAE 型ポリマー

する可溶性 PAE が合成され、有機 EL 材料^{21a)}や非線形光学材料^{21b)}などへの評価も活発に行われている。Tourらは分子量が定まっているオリゴマータイプの PAE を合成し、SEC (サイズ排除クロマトグラフィー) のポリスチレン換算において得られる分子量の値が、実際の分子量よりも 1.5 倍ほど大きな値となることを報告している^{21c)}。

また、主鎖中にクラウンエーテルを有する PAE を合成し、分子センサーとしての機能を検討する研究も行われており^{22a)}、合成の自由度を活かした新規主鎖高分子がつけられている²²⁾。

3-3. Suzuki 反応による高分子の合成

有機ホウ素化合物は塩基の存在下、パラジウム触媒とトランスメタル化する。これは Suzuki 反応と呼ばれ²³⁾、高分子に応用され (式 5)、物性面でも興味がある高分子が得られている²⁴⁾。また、芳香族ジハロゲン化物を *n*-BuLi でリチオ化し、B(OCH₃)₃ を加え室温で反応させることによりモノマーが得られるので、さまざまな機能を有する高分子合成が可能となる。最近では主鎖中に光学活性なピナフトールを有する π -共役高分子を合成した例がある²⁵⁾。

この反応は、ベンゼンあるいはトルエンと炭酸ナトリウムあるいは炭酸カリウム水溶液の 2 相系で行うことができ、遷移金属錯体を用いた反応としては取り扱いやすいという利点もある。

3-4. Stille 反応による高分子の合成

有機スズ化合物も有機ホウ素化合物と同様に、トランスメタル化機構で反応する (式 6)²⁶⁾。

モノマー化合物の設計自由度の高さから側鎖および主鎖に対し機能性発現のための化合物を導入することができる²⁷⁾。また、主鎖に電子供与性基であるチオフェン環と電子求引性基であるキノキサリン環を有する π -共役高分子が、電気化学的および化学的ドーピングにより p 型、n 型いずれの導電体にもなり、分子内電荷移動が生じることを報告している^{27b)}。その他、玉尾らは、シロールを主鎖に含む新規 π -共役高分子を合成し、紫外可視吸収スペクトルにおいて著しい長波長シフトを示すなど興味深い物性を報告している^{27d)}。

3-5. CO 挿入反応による高分子の合成

アリールパラジウム錯体への CO 挿入反応²⁸⁾を利用することにより、今井らは芳香族ポリアミド (アラミド)、

芳香族ポリエステル (ポリアリレート)、ポリアシルヒドライドなど、本来、ジカルボン酸誘導体を出発原料として合成されている各種の縮合系高分子が容易に合成できることを示している (式 7)²⁹⁾。

最近の研究としては、芳香族ジアミンと芳香族フタルイミドのジハライド、あるいはエステル基含有芳香族ジハライドとを CO ガス存在下で反応させ、CO 挿入を伴いイミドアミド構造あるいはイミド構造のポリマーが得られることを見いだしている³⁰⁾。

4. 銅触媒を用いた縮合系高分子の合成

銅触媒を用いた高分子合成としては式 (1) の反応でニッケル触媒の代わりに銅触媒を用いてポリメチレン $-(\text{CH}_2)-$ を含した例³¹⁾や、ピリジンなどの塩基存在下、触媒に CuCl を用いた酸素雰囲気下における芳香族ジエチニル化合物のホモカップリング反応がある (式 8)³²⁾。

また、CuI を触媒に用い、炭酸カリウム存在下 CO₂ 雰囲気における反応が行われている。モノマーに *p*-キシリレンプロミドを用いたときにはポリカーボネートとポリエーテルの共重合体が得られている³³⁾。

5. その他の遷移金属錯体を用いた縮合系高分子の合成

上記のニッケル、パラジウム、銅錯体を用いる高分子合成のほかにも、遷移金属錯体を用いたいくつかの報告がなされている。

TiCl₄ と Zn 粉末を用いる、アルデヒドあるいはケトンの脱酸素による還元カップリング反応 (McMurry 反応) は、高分子に応用した場合 PAV 型ポリマーとなる。最近では、主鎖にフェロセンを有する PAV 型ポリマーの合成に利用されており、高分子量のものが得られている³⁴⁾。また、TiCl₄ を用い、アントラキノンと芳香族ジアミンから新規なポリ (キノン-イミン) も合成されている³⁵⁾。

芳香族四塩化物から Cr₂(OAc)₄ を反応試剤として用いた脱塩素反応による PAV 型ポリマーの合成は、ビニル基に置換基が導入できる方法として興味深い³⁶⁾。

ルテニウム錯体を用いた系でもいくつかの報告がなされている。ジビニルシランをモノマーに用い、RuCl₂

(PPh₃)₃を触媒とした場合はポリビニレンシリレンが、[RhCl(cod)]₂を触媒にした場合は環状および直鎖状のオリゴマーが得られることを報告している³⁷⁾。

なお、本稿執筆にあたり、今井らの総説³⁸⁾を参考にし、それ以降のトピックスをおもに集めて紹介した。

6. おわりに

炭素-炭素結合生成反応に代表される有機合成化学の知見を活用することにより、この重縮合の分野は大いに開拓された。現在、遷移金属錯体による高分子合成は、モノマー合成の自由度を活かし、特異な機能発現を目指した合成研究および物性研究が盛んに行われており、この領域における新しい時代の流れがさらに続き、発展していくものと期待される。

文 献

- 1) T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda: *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3350, 3360 (1971)
- 2) (a) T. Yamamoto, A. Yamamoto: *Chem. Lett.*, 353 (1977) (b) T. Yamamoto, Y. Hayashi, A. Yamamoto: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2091 (1978)
- 3) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada: *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4374 (1972)
- 4) (a) T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 9 (1980) (b) K. Sanechika, T. Yamamoto, A. Yamamoto: *Polym. Prepr. Jpn.*, **28**, 966 (1979)
- 5) (a) T. Yamamoto, K. Sanechika: *Chem. Ind. (London)*, 301 (1982) (b) T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1497, 1503 (1983)
- 6) I. Khoury, P. Kovacic, H. M. Gilow: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **19**, 395 (1981)
- 7) (a) R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson: *J. Org. Chem.*, **58**, 904 (1993) (b) T. Chen, X. Wu, R. D. Rieke: *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 233 (1995)
- 8) M. F. Semmelhack, P. M. Helquist, L. D. Jones: *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5903 (1971)
- 9) (a) T. Yamamoto, T. Ito, K. Kubota: *Chem. Lett.*, 153 (1988) (b) T. Yamamoto, *et al.*: *Macromolecules*, **25**, 1214 (1992) (c) *idem*: *Polym. J.*, **22**, 187 (1990)
- 10) (a) T. Yamamoto, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4832 (1994) (b) 丸山 司, 山本隆一, 高分子学会予稿集, **45**, 498 (1996) (c) M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen: *Macromolecules*, **28**, 4577 (1995)
- 11) (a) T. Yamamoto, *et al.*: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 671 (1985) (b) T. Yamamoto, A. Kashiwazaki, K. Kato: *Makromol. Chem.*, **190**, 1649 (1989) (c) M. Ueda, Y. Seino, J. Sugiyama: *Polym. J.*, **25**, 1319 (1993) (d) M. Ueda, Y. Seino, Y. Haneda, M. Yoneda, J. Sugiyama: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 675 (1994) (e) Y. Wang, R. P. Quirk: *Macromolecules*, **28**, 3495 (1995)
- 12) (a) N. Saito, T. Yamamoto: *Macromolecules*, **28**, 4260 (1995) (b) N. Saito, T. Kanbara, Y. Nakamura, T. Yamamoto: *ibid.*, **27**, 756 (1994)
- 13) T. Yamamoto, N. Hayashida, T. Maruyama: *Macromol. Chem. Phys.*, in press.
- 14) (a) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 581 (1971) (b) R. F. Heck, J. P. Nolley, Jr.: *J. Org. Chem.*, **37**, 2320 (1972)
- 15) (a) A. Greiner, B. Bolle, P. Hesemann, J. M. Oberski, R. Sander: *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 113 (1996) (b) W.-K. Chan, L. Yu: *Macromolecules*, **28**, 6410 (1995) (c) H. Nishide, T. Kaneko, S. Toriu, Y. Kuzumaki, E. Tsuchida: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 499 (1996)
- 16) H. A. Dieck, R. F. Heck: *J. Organomet. Chem.*, **93**, 259 (1975)
- 17) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara: *Tetrahedron Lett.*, **16**, 4467 (1975)
- 18) 坂田玲子, 滝沢 忠, 小泉武昭, 小坂田耕太郎, 山本隆一, 錯体化学討論会予稿集, **46**, 378 (1996)
- 19) (a) K. Sanechika, T. Yamamoto, A. Yamamoto: *Polym. Prepr. Jpn.*, **30**, 160 (1981) (b) *idem*: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 752 (1984) (b) T. Yamamoto, M. Takagi, *et al.*: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 797 (1993) (c) M. Takagi, T. Yamamoto, *et al.*: *Chem. Lett.*, 913 (1993) (d) T. Yamamoto, *et al.*: *Macromolecules*, **27**, 6620 (1994)
- 20) (a) Z. Xu, M. Kahr, K. L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore: *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4537 (1994) (b) P.-W. Wang, Y.-J. Liu, C. Devadoss, P. Bharathi, J. S. Moore: *Adv. Mater.*, **8**, 237 (1996)
- 21) (a) C. Weder, M. S. Wrighton: *Macromolecules*, **29**, 5157 (1996) (b) P. Wautelet, M. Moroni, L. Oswald, J. L. Moigne, A. Pham, J.-Y. Bigot, S. Luzzati: *ibid.*, **29**, 446 (1996) (c) D. L. Pearson, J. S. Schumm, J. M. Tour: *ibid.*, **27**, 2348 (1994)
- 22) (a) Q. Zhou, T. M. Swager: *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7017 (1995) (b) L. Ma, Q.-S. Hu, K. Y. Musick, D. Vitharana, C. Wu, C. M. S. Kwan, L. Pu: *Macromolecules*, **29**, 5083 (1996)
- 23) (a) A. Suzuki: *Acc. Chem. Res.*, **15**, 178 (1982) (b) *idem*: *Pure Appl. Chem.*, **57**, 1749 (1985) (c) 宮浦憲夫, 鈴木章, 有合化誌, **46**, 848 (1988)
- 24) M. Remmers, M. Schize, G. Wegner: *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 239 (1996)
- 25) Q.-S. Hu, D. Vitharana, G. Liu, V. Jain, L. Pu: *Macromolecules*, **29**, 5075 (1996)
- 26) J. K. Stille: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 508 (1986)
- 27) (a) M. Bochmann, J. Lu: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 2493 (1994) (b) T. Kanbara, Y. Miyazaki, T. Yamamoto: *ibid.*, **33**, 999 (1995) (c) T. Yamamoto, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10389 (1996) (d) K. Tamao, S. Yamaguchi, Y. Ito, Y. Matsuzaki, T. Yamabe, M. Fukushima, S. Mori: *Macromolecules*, **28**, 8668 (1995)
- 28) R. F. Heck: "Palladium Reagents in Organic Syntheses", Academic Press, London, (1985)
- 29) Y. Imai: *Chemtech*, **21**, 560 (1991)
- 30) (a) R. J. Perry, S. R. Turner, R. W. Blevins: *Macromolecules*, **28**, 2607 (1995) (b) *idem*, *ibid.*: **28**, 3509 (1995)
- 31) T. Yamamoto, *et al.*: *Macromolecules*, **16**, 1555 (1983)
- 32) K. A. Bunten, A. K. Kakkar: *Macromolecules*, **29**, 2885 (1996)
- 33) I. Yamaguchi, K. Osakada, T. Yamamoto: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **34**, 1609 (1996)
- 34) T. Itoh, H. Saitoh, S. Iwatsuki: *ibid.*, **33**, 1589 (1995)
- 35) H. K. Hall, Jr., *et al.*: *Macromolecules*, **28**, 1 (1995)
- 36) H.-H. Hörhold, A. Bleyer, E. Bickner, S. Heinze, F. Leonhardt: *Synth. Met.*, **69**, 525 (1995)
- 37) B. Marciniak, M. Lewandowski: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **34**, 1443 (1996)
- 38) 今井淑夫, 米山 賢, 有合化誌, **51**, 794 (1993)