

# N-アリアルピラゾールを用いたアラインのオリゴマー化

応用化学専攻 分子創成化学コース  
機能分子化学領域 鷲巣研究室 山村 志悟

## 1. 緒言

ポリフェニレンは太陽電池、トランジスタ、発光ダイオードなどの有機半導体材料への応用が期待されている。ポリフェニレンは、多数のベンゼンが単結合でつながった最も単純な芳香族高分子の一つであり、その結合様式からオルト置換体(POPs)、メタ置換体およびパラ置換体に分類することができる(Fig. 1a)。中でも、POPsは立体的な要因から、らせん構造をとることが知られている。この構造に起因した特徴的な酸化還元特性や光化学特性を持つため、近年注目されている。<sup>1)</sup>しかし、古くから精力的に研究されているメタ置換体およびパラ置換体と比較して、POPsは合成が困難であるため、近年までほとんど発展してこなかった。したがってPOPsの新規合成法の開発が求められている。

本研究では、POPsの合成法としてアライン(ベンゼンの二重結合の1つが三重結合に置き換わった化合物)の重合に注目した(Fig. 1b)。しかし、アラインは高活性・短寿命の化学種であるため、アラインそのものの重合は難しく、報告例は限定的である。<sup>2)</sup>そこで本研究では、N-アリアルピラゾールを開始剤とするアラインのオリゴマー化を着想した(Fig. 1c)。

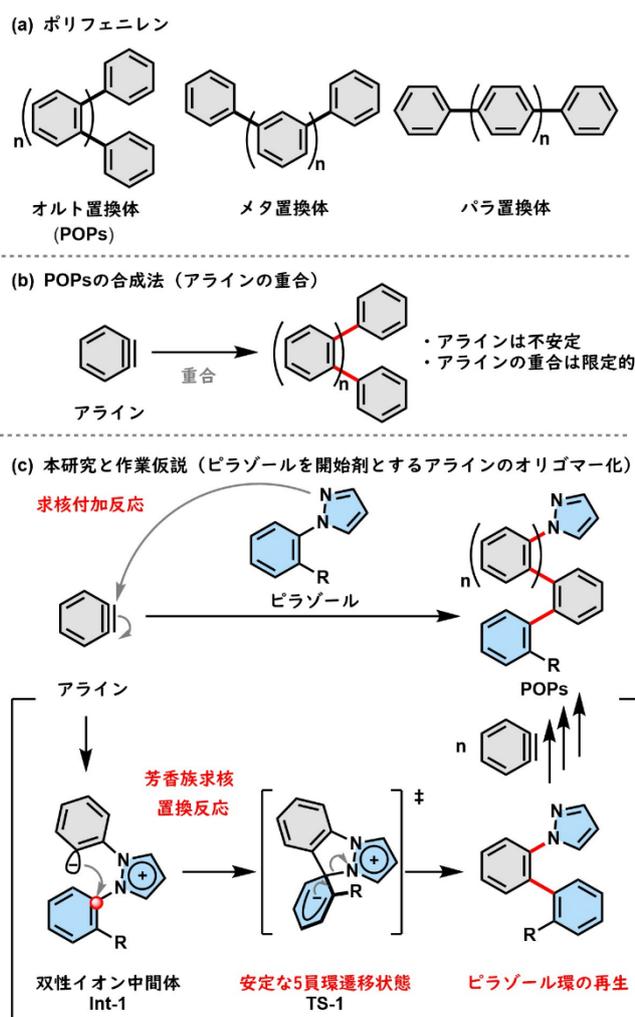


Fig.1 アラインの重合によるポリオルトフェニレン(POPs)の合成

## 2. 作業仮説

本反応では、はじめにピラゾールがアラインに対して求核付加することで双性イオン中間体 Int-1 が生成する。次に、発生したアニオンが分子内の赤で示す炭素に求核攻撃し安定な5員環遷移状態 TS-1 を経由する。続くピラゾールの脱離により炭素-炭素結合が形成される。生成物の構造を見ると、原料のN-アリアルピラゾールの部分構造が再生している。したがって、ここから同様にピラゾールがアラインと反応すれば、順次、アラインが挿入していくことになる。反応全体としてはアラインがN-アリアルピラゾールの炭素-窒素結合間に挿入することで高分子鎖が伸長するという反応形式である。(Fig. 1c)。

ここで、ピラゾールを用いる利点は2点ある。1点目は不安定なアニオンがすぐに分子内反応し、安定な5員環遷移状態をとることで重合が進行する点である。2点目は活性末端のピラゾールが安定に存在し続ける点である。したがって、重合反応以外の副反応が存在しないため、長さのそろったアラインのオリゴマー化が期待できる。

### 3. 実験結果

実際に、*N*-アリールピラゾールを開始剤として、アラインを過剰量反応させた。MALDI-TOF-MSによる分子量測定の結果、多量体の生成が確認でき、その分子量間隔は、繰り返し単位であるアラインの分子量と一致していた (Fig. 2)。つまり、当初の作業仮説の通り、アラインのオリゴマー化反応が進行していることがわかった。次にサイズ排除クロマトグラフィーにより合成した多量体の平均分子量の測定を行った。その結果、数平均分子量 1800、重量平均分子量 2060、分子量分布の指標である  $M_w/M_n$  は 1.14 であることがわかった。 $M_w/M_n$  は 1 に近ければ近いほど長さがそろっている。また、得られたオリゴマーにさらにアラインを追加すると、平均分子量が増大した。これは、活性末端が存在し続けていることを示唆する結果である。つまり、ピラゾールを開始剤とすることでアラインのリビングオリゴマー化反応が達成された。(Fig. 3)。

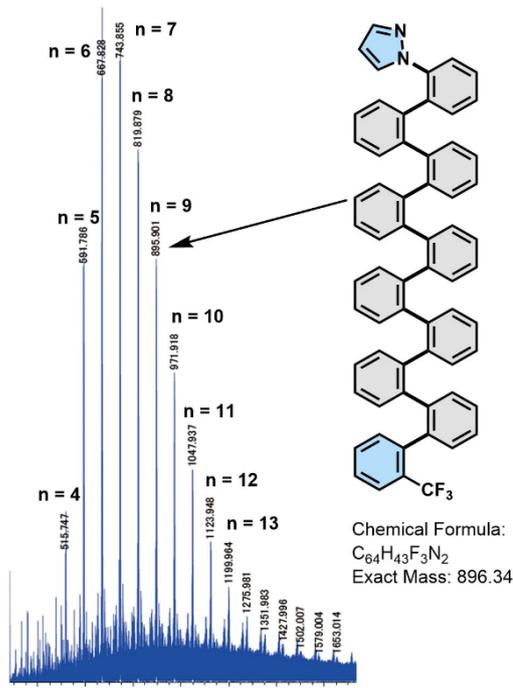


Fig. 2 MALDI-TOF MSによる分子量測定

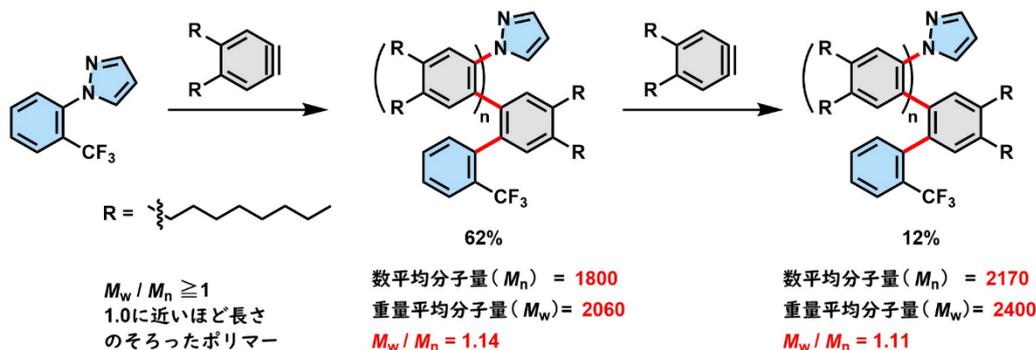


Fig.3 サイズ排除クロマトグラフィー測定による平均分子量・分子量分布の測定

### 4. まとめ

本研究では *N*-アリールピラゾールを開始剤とするアラインのオリゴマー化反応を開発した。本反応はオリゴオルトフェニレンの新規合成法であり、*N*-アリールピラゾールの炭素-窒素結合間にアラインの連続的な挿入が進行することで高分子鎖が伸長する。さらに、ピラゾール環が常に活性末端に存在し、副反応が存在しないため、長さのそろったオリゴマーが合成可能である。今後は、重合反応の効率を改善するとともに、得られたオリゴマーの構造解析や物性解析、ピラゾールを用いた新しい重合反応や触媒反応を探索する。

### 5. 参考文献

- (a) Hartley, C. S. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 646.  
 (b) Ohta, E.; Sato, H.; Ando, S.; Kosaka, A.; Fukushima, T.; Hashizume, D.; Yamasaki, M.; Hasegawa, K.; Muraoka, A.; Ushiyama, H.; Yamashita, K.; Aida, T. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 68.
- (a) Mizukoshi, Y.; Mikami, K.; Uchiyama, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 74.  
 (b) Bürger, M.; Ehrhardt, N.; Barber, T.; Ball, L. T.; Namyslo, J. C.; Jones, P. G.; Werz, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 16796.