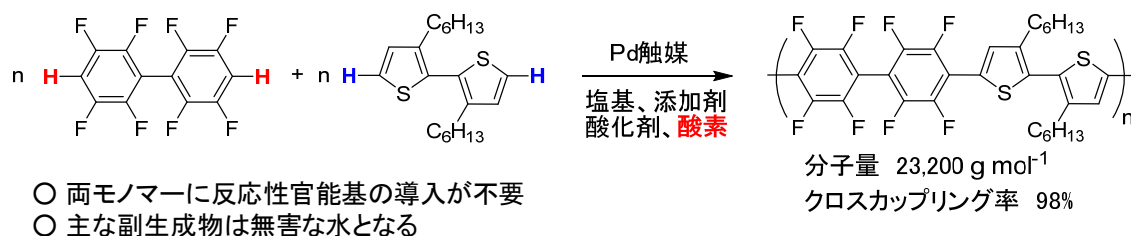
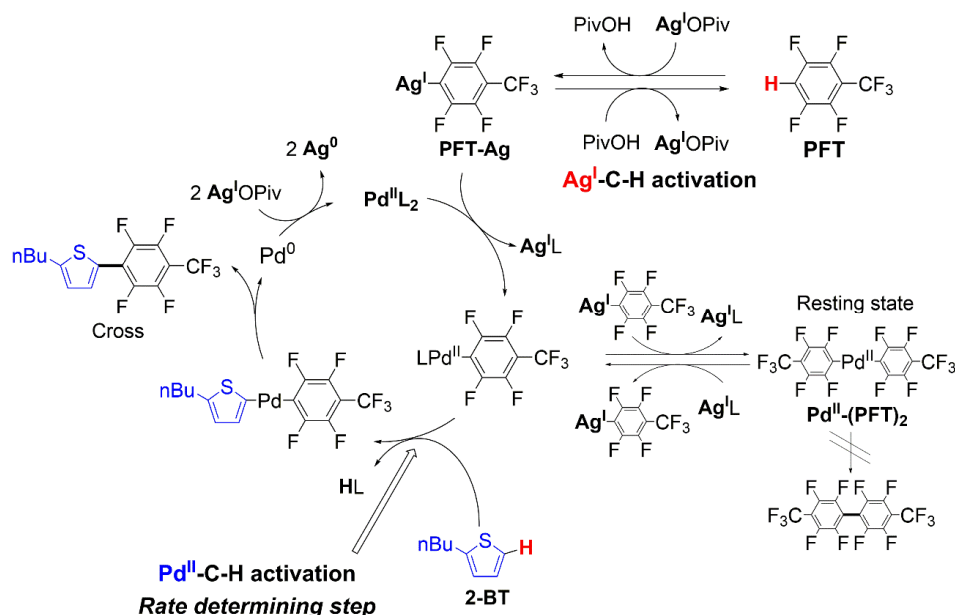


脱水素型クロスカップリング反応の反応機構を調べる

当研究室では、近年、2種類の芳香族モノマーの脱水素型クロスカップリング反応を利用して高分子半導体を得る重合法を開発しました。この反応では、モノマーに事前に反応性官能基を導入する必要がなく、従来法よりも省資源・低環境負荷な高分子半導体の合成が実現できます。



この重合反応が効率よく進行するためには、モノマーとして使用するポリフルオロベンゼンとチオフェン誘導体の反応性の差が大切なポイントでした。本研究では、予想する触媒反応機構に基づいて、この触媒反応の各素反応を詳しく調べるとともに、反応速度論的な解析を行い、2種類の芳香族モノマーのC-H結合の反応性を明らかにしました。その結果、ポリフルオロベンゼンのC-H結合の反応には、銀塩が大きな役割を担っており、トランスメタル化反応を経てPd錯体と優先して反応していることが分かりました。一方で、ポリフルオロベンゼンから生成するPd-ビアリール錯体は還元的脱離反応が起こりにくく、触媒サイクルから外れた休止種として存在しており、これによってホモカップリング反応が抑制されているものと推定されます。対するチオフェンのC-H結合は、加熱によってPd錯体触媒と直接反応します。その結果、還元的脱離反応を経てクロスカップリング反応が効率よく進んでいるものと考察しました。本研究で明らかになった触媒サイクルを以下に示します。



本研究により、銀塩が酸化剤としてのみならず、芳香族モノマーの特定のC-H結合を活性化する助触媒としても重要な役割を担っていることが明らかとなりました。今後はさらに各種芳香族モノマーに対する助触媒の検討を進め、広範な基質に適用できるような触媒反応設計・選択指針の確立を目指します。