

コバルト触媒を利用したカルバゾールの 2,7 位選択的なヒドロアリール化重付加

(筑波大院数理物質 TREMS) ○岩森 涼太、桑原 純平、神原 貴樹
Co-Catalyzed 2,7-selective hydroarylation polyaddition of carbazole (*Univ. of Tsukuba TREMS*) ○Ryota Iwamori, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara

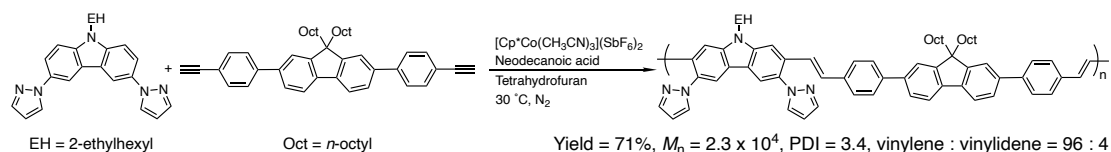
Hydroarylation polyaddition of alkynes is a new synthetic method of poly(arylenevinylene)s for polymer semiconductors. We have developed the Cp*Co(III) catalyzed hydroarylation polyaddition, which proceeds under mild conditions around room temperature without by-products from monomers.⁽¹⁾ In this research, we have newly aimed at activating C-H bonds at 2,7-positions of the carbazole selectively for polyaddition reactions.

Activation of C-H bonds at 2,7-positions of carbazole occurred selectively due to the introduction of 1-pyrazolyl groups at 3,6-positions as directing groups. Hydroarylation polyaddition of the monomer proceeded and gave corresponding poly(arylenevinylene) in 71% yield. The number-average molecular weight and polydispersity index were estimated to be 23,000 and 3.4, respectively, by GPC analysis. Repeating and terminal structures were identified by NMR and MALDI-TOF MS analyses. Vinylene selectivity of the polymer was calculated to 96% from the ¹H NMR spectrum. In the presentation, we will introduce the hydroarylation polyaddition of carbazole with other directing groups.

Keywords : Hydroarylation reaction, Poly(arylenevinylene)s, Directing group, Conjugated polymer, Polyaddition

アルキンのヒドロアリール化重付加は、高分子半導体として機能するポリアリーレンビニレンの新しい合成手法である。我々は Cp*Co(III) 触媒を利用することで、室温付近の温和な条件でモノマー由来の脱離成分を全く排出しない重合系を開発した。⁽¹⁾ 本研究では、新たにカルバゾールの 2,7 位選択的な C-H 結合活性化を引き起こし、カルバゾール誘導体をモノマーとして重付加に適用することを目指した。

カルバゾールの 3,6 位に配向基として 1-pyrazolyl 基を導入することで 2,7 位選択的な C-H 結合活性化が効率よく進行し、室温付近の温和な条件において、対応するポリアリーレンビニレンが 71% の収率で得られた。得られたポリマーの GPC 測定により数平均分子量は 23,000、分子量分散度は 3.4 と見積もられ、NMR 測定及び MALDI-TOF-MS 測定により繰り返し構造及び末端構造が確認された。また、¹H NMR スペクトルよりビニレン結合の選択性は 96% と算出された。発表では、カルバゾールの 3,6 位に導入する配向基を変えたヒドロアリール化重付加の結果についても報告する。



(1) **R. Iwamori**, R. Sato, J. Kuwabara, T. Yasuda, T. Kanbara, *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, 42, 2100283.