

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620173

研究課題名(和文) 直接的アリール化重縮合による共役高分子の合成とアニオン認識

研究課題名(英文) Synthesis and Anion Recognition Behavior of Conjugated Polymers by Direct Arylation Polycondensation

研究代表者

道信 剛志 (Michinobu, Tsuyoshi)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：80421410

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、カルバゾール1,8-位で連結された共役高分子を環境負荷が低い重合法で合成し、得られた高分子のイオン認識能を調査することを目的とした。炭素-水素結合活性化による直接アリール化重縮合法を用いた場合、立体障害のため目的高分子を得ることができなかった。一方、アルキンとアジドのクリック反応を用いると、対応するポリ(1,8-カルバゾール)を得ることができた。得られたポリ(1,8-カルバゾール)の溶液中でのイオン認識能を調査した結果、シアン化物イオンとスズイオンを選択的に認識して発光特性が変化することが分かった。

研究成果の概要(英文)：1,8-Carbazole-based conjugated polymers were synthesized by environmentally-friendly polymerization methods. When direct arylation polycondensation was applied, the desired polymers could not be obtained due to the steric reason. In contrast, poly(1,8-carbazole)s could be produced by the azide-alkyne click polymerization. The resulting poly(1,8-carbazole)s showed the specific fluorescence changes in response to the cyanate anion and tin cation.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子合成 有機導体 環境材料

### 1. 研究開始当初の背景

(1) カルバゾール含有共役高分子はカルバゾールの連結様式によって半導体から蓄電材、発光材まで幅広く設計することができる。例えば、3,6-位連結カルバゾール高分子は優れた酸化還元特性を示し、それを利用してエレクトロクロミズム材として応用されている。一方、2,7-位連結カルバゾール高分子は半導体特性が向上し、有機薄膜太陽電池や薄膜トランジスタの活性層に用いられている。

(2) 当研究室では、1,8-位連結カルバゾール高分子を新たに開発した。吸収波長から見積ったバンドギャップは2,7-位連結カルバゾール高分子と同等であった。また、カルバゾール窒素に対する連結様式は3,6-位連結カルバゾール高分子と同じ分類に属する。そのため、ポリ(3,6-カルバゾール)とポリ(2,7-カルバゾール)両者の特性を併せ持つことが期待された。しかし、様々なポリ(1,8-カルバゾール)誘導体を合成して有機薄膜太陽電池や薄膜トランジスタへ応用したが、ポリ(2,7-カルバゾール)に匹敵する特性は得られなかった。さらに、酸化還元特性もポリ(3,6-カルバゾール)には及ばなかった。一方で、オリゴマーの計算化学を含めた複合的な考察で優れた発光特性を示すことを見出した。

(3) 共役高分子の発光特性を利用してイオンセンサーを作製することができる。微量の金属イオンやアニオンを検出する際、低分子よりも高分子を用いる方が高い感度を示すという利点がある。カルバゾール9位の水素原子はインドールやピロールと同等の弱い酸性 ( $pK_a = 17$ ) を示すため、選択的なアニオン認識サイトとなることが期待できる。

(4) 共役高分子の合成法は Pd 等の金属触媒によるクロスカップリング重合が用いられてきた。近年、環境負荷が低い新規合成法として、炭素-水素結合を直接反応に利用して炭素-炭素結合を形成する直接アリール化重縮合法が注目されている。モノマー合成のステップ数を減らすことができると共に、環境負荷が低い副生物のみを生じるため、炭素循環型社会の材料創製法として重要性が増している。過去の研究では、従来法である Stille カップリングを用いた重合用より高分子量体が得られたという報告もある。

(5) カルバゾール1,8-位の炭素-水素結合を直接アリール化反応で活性化するためには特別な仕掛けが必要となる。例えば、カルバゾール9位にピリミジン基を置換しておく、ピリミジン基の2つの窒素原子が金属触媒と配位することによって一番近傍にあるカルバゾール1,8-位の炭素-水素結合を選択的に活性化することが予想される。さらに、ピリミジン基は200 以上に加熱すると脱保護できるため、カルバゾール9位の酸性水素原子

を再生できる。

### 2. 研究の目的

(1) イオン認識サイトであるカルバゾール9位に置換基を持たないポリ(1,8-カルバゾール)を環境負荷が低い重合法を用いて合成する。

(2) ポリ(1,8-カルバゾール)のアニオン認識能を調査する。特定イオンを高感度に認識できるかを網羅的に調べ、結果を整理する。

### 3. 研究の方法

(1) まず、カルバゾールの3,6-位に可溶性置換基を導入したカルバゾール誘導体を合成する。その後、カルバゾール9位にピリミジン基または tert-ブトキシカルボニル (BOC) 基を導入して重合用モノマーとする。

(2) ジプロモチオフェン誘導体を共モノマーとして選択し、1,8-カルバゾールモノマーと当モル比で混合し、直接アリール化重縮合を実施する。金属触媒 (Pd または Ru) と配位子、塩基の組合せを詳細に調査し、高分子量体を得る条件を決定する。

(3) 1,8-ジプロモカルバゾール誘導体と5,5'-ビス(トリブチルスズ)-2,2'-ビチオフェンをモノマーとして Stille カップリング重合を実施し、同じ構造のポリ(1,8-カルバゾール)を比較試料として合成する。

(4) 当初の予定通り直接アリール化重縮合法でポリ(1,8-カルバゾール)を得ることが出来ない場合は他の環境負荷が低い重合法を用いる。例えば、クリックケミストリーは温和な条件下で高収率で目的物を与える付加反応を指し、副生成物がないか、あったとしても環境に悪影響を与えないため、本研究の目的に合致している。1,8-ジエチルカルバゾール誘導体とジアジドモノマーから対応するポリ(1,8-カルバゾール)を合成する。

(5) 直接アリール化重縮合で合成したポリ(1,8-カルバゾール)はピリミジン基あるいは BOC 基がカルバゾール9位に置換されている。これらの保護基を除去した後、均一溶液中で一連のアニオンに対する認識挙動を調査する。

### 4. 研究成果

(1) まず、カルバゾール3,6-位に可溶性置換基として tert-ブチル基を導入した。次に、カルバゾールの9位にピリミジン基または BOC 基を導入して重合用モノマーとした。さらに、ジプロモチオフェンやジプロモフルオレン等の共モノマーと等モル比で混合し直接アリール化重縮合を実施した。金属触媒 (Pd または Ru) と配位子、塩基の組合せを変えて実験したが、高分子量体を得ることは

できなかった。一方、Stilleカップリングを用いた重縮合で同様のポリ(1,8-カルバゾール)を合成したところ、目的とする高分子量が得られた。この結果は、金属触媒が9位置換基と強く相互作用しすぎている可能性を示唆している。

(2) 直接アリール化重縮合法によって当初目的としていたポリ(1,8-カルバゾール)は得られなかったが、本当に9位置換基が原因なのか探索するために9位にエチルヘキシル基を置換したジプロモカルバゾール誘導体(3,6-ジプロモカルバゾール、2,7-ジプロモカルバゾール、3,6-ジ-tert-ブチル-1,8-ジプロモカルバゾール)を合成し、直接アリール化重縮合を試験した。共モノマーとしては炭素-水素結合の活性化能が高い3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)を用いた。また、様々な予備実験からホスフィン配位子を使用せず、Pd(OAc)<sub>2</sub>触媒とKOPiv塩基存在下、ジメチルアセトアミド(DMAc)中、マイクロ波を照射する条件を用いて直接アリール化重縮合を実施した。その結果、カルバゾールの連結様式が異なる3つの試料で異なる重合結果が得られた。3,6-ジプロモカルバゾールをモノマーとした場合は、最適化した条件(80℃、30分)において数平均分子量(Mn)5600、多分散度(Mw/Mn)1.9の直鎖型高分子を87%の収率で得た。一方、2,7-ジプロモカルバゾールの場合はより穏やかな条件(低温、短時間)においてもゲル化が生じ、溶媒可溶性直鎖型高分子は得られなかった。生成物を詳細に分析した結果、2,7-ジプロモカルバゾールモノマーの3,6-位に位置する炭素-水素結合が反応に関与し、結果として架橋高分子が生成していることが分かった。さらに、3,6-ジ-tert-ブチル-1,8-ジプロモカルバゾールを用いた場合、このモノマーの大部分は未反応であり、オリゴマーがわずかに生成しているだけであった。これは、嵩高いカルバゾール9位の置換基による立体障害が原因と考えられる。したがって、本研究で用いた直接アリール化重縮合の条件下では3,6-位連結型カルバゾール高分子しか得ることができなかった。9位置換基はアルキル基で除去することはできないため、イオン認識能の調査は実施しなかった。しかし、3,6-位連結型カルバゾール高分子は酸化還元活性であることが知られているため、エレクトロクロミック特性を調査したところ、0~0.8V(vs. Ag/Ag<sup>+</sup>)範囲で2電子酸化に由来する可逆なエレクトロクロミズムを示した。

(3) 直接アリール化重縮合では目的とするポリ(1,8-カルバゾール)が得られなかったため、他の環境負荷が低い重合法を試験することとした。銅触媒存在下でのアルキンとアジドの付加環化はクリックケミストリーの代表的反応であり、重合に用いた報告例は数多い。そこで、3,6-ジ-tert-ブチル-1,8-ジ

エチルカルバゾールを合成し、2,7-ジアジドフルオレン誘導体と共重合することとした。出発物質であるカルバゾールの3,6-位にtert-ブチル基を導入後、N-ヨードスクシンイミドを作用させて1,8-位をヨウ素化した(図1)。菌頭反応を用いて1,8-位にトリメチルシリル基を導入後、シリル脱保護により3,6-ジ-tert-ブチル-1,8-ジエチルカルバゾールを重合用モノマーとして得た(全収率48%)。共モノマーである2,7-ジアジド-9,9-ジオクチルフルオレンは対応するジアミノフルオレン誘導体から合成した。これら二つのモノマーを等量仕込み、テトラヒドロフラン(THF)-水混合溶媒中、銅触媒(CuSO<sub>4</sub>、アスコルビン酸ナトリウム)存在下で72時間重合した。再沈殿精製を繰返し、目的とする直鎖型ポリ(1,8-カルバゾール)を得た(収率10%)。構造は<sup>1</sup>H-NMRおよびIRから確認した。また、GPCより算出した分子量はMn 2400、Mw/Mn 1.5であった。

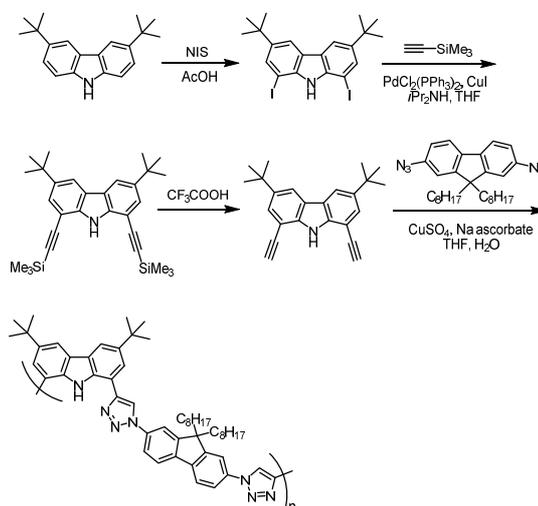


図1 ポリ(1,8-カルバゾール)の合成

(4) 得られたポリ(1,8-カルバゾール)のクロロホルム溶液を調製し、蛍光測定したところ、394nmに発光ピークを示した。この溶液にテトラブチルアンモニウムをカウンターカチオンとする各種アニオン(CN<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、AcO<sup>-</sup>、HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>、N<sub>3</sub><sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、TfO<sup>-</sup>)のTHF溶液を20当量加えた後、1分間攪拌して発光スペクトルを測定した。CN<sup>-</sup>を加えた際のみ発光強度の増大が観測され、イオン選択的であった(図2)。これは、クリック重合で用いた微量の銅触媒がトリアゾール部位に残存している可能性を示唆している。CN<sup>-</sup>が銅イオンを脱着したため、ポリ(1,8-カルバゾール)本来の発光強度が回復したと考えた。同様に銅触媒の残存が生成物に悪影響を及ぼす例として生体材料への応用が挙げられる。銅イオンは生体毒であるため、この分野では銅触媒を使用しないアルキンとアジドの付加環化反応として、シクロオクチンなどの歪んだアルキンを用いて反応性を上げる試みが続けられている。

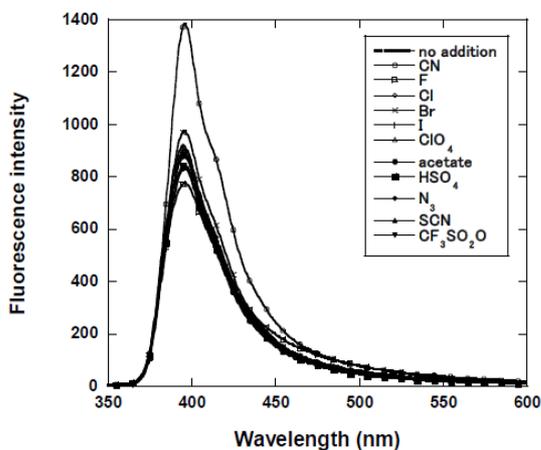


図 2 ポリ(1,8-カルバゾール)にアニオンを添加した際の発光スペクトル変化

(5) ポリ(1,8-カルバゾール)中のトリアゾール環に金属イオンが配位する可能性が示唆された。そこで、アニオンの他に各種カチオン ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) の認識能も調査した。カウンターアニオンは  $\text{TfO}^-$ あるいは  $\text{Cl}^-$ を選択した。一連の実験結果から  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ を添加した際に発光強度の減少が起きることが分かった(図3)。特に  $\text{Sn}^{2+}$ を添加した場合は発光波長の長波長シフトも見られており、極めて

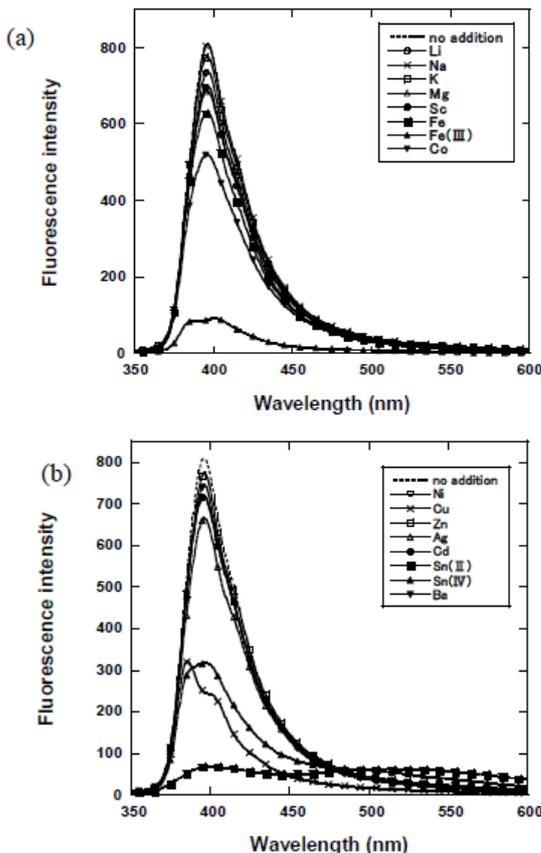


図 3 ポリ(1,8-カルバゾール)にカチオンを添加した際の発光スペクトル変化

特異的であった。以上より、クリックケミストリーで合成したポリ(1,8-カルバゾール)は選択的に  $\text{CN}^-$ と  $\text{Sn}^{2+}$ を認識することが示された。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計4件)

Y. Wang, H. Masunaga, T. Hikima, H. Matsumoto, T. Mori, T. Michinobu, New Semiconducting Polymers Based on Benzobisthiadiazole Analogues: Tuning of Charge Polarity in Thin Film Transistors via Heteroatom Substitution, *Macromolecules*, 査読有, Vol. 48, No. 12, 2015, pp. 4012-4023 DOI:10.1021/acs.macromol.5b00802

W. Li, T. Michinobu, Träger's Base-Containing Aromatic Polymers with Unexpected Properties Endowed by the Insertion of Alkyne Spacers, *Macromol. Chem. Phys.*, 査読有, Vol. 217, No. 7, 2016, pp.863-870 DOI:10.1002/macp.201500494

T. Michinobu, N. Yamada, Y. Washino, K. Nakayama, Novel Design of Carbazole-Based Donor-Acceptor Molecules for Fullerene-Free Organic Photovoltaic Devices, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 査読有, Vol. 16, 2016, 印刷中 DOI:10.1166/jnn.2015.11905

W. Li, T. Michinobu, Structural Effects of Dibromocarbazoles on Direct Arylation Polycondensation with 3,4-Ethylenedioxythiophene, *Polym. Chem.*, 査読有, Vol. 7, 2016, 印刷中

〔学会発表〕(計4件)

多根静香、道信剛志、1,8-ジエチニルカルバゾール誘導体のクリック重合とイオンセンサーへの応用、平成27年度繊維学会年次大会、2015.6.10-2015.6.12、タワーホール船堀

多根静香、道信剛志、1,8-位連結カルバゾールを主鎖に含む高分子のクリック合成と金属イオン認識能の評価、平成27年度繊維学会秋季研究発表会、2015.10.22-2015.10.23、京都工芸繊維大学

多根静香、道信剛志、1,8-位連結カルバゾールを主鎖に含む高分子のクリック合成と金属イオン認識能の評価、繊維学会関東支部平成27年度学生論文発表会、2015年12月19日、東京農工大学

W. Li, T. Michinobu, Direct Arylation Synthesis of Carbazole-Based Conjugated Polymers and Their

Applications to Electrochromic  
Materials, 第 65 回高分子年次大会、  
2016.5.25-2016.5.27、神戸国際会議場・  
展示場

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.op.titech.ac.jp/lab/michinobu/jp/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

道信 剛志 (MICHINOBU TSUYOSHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：80421410

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし