

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 31 日現在

機関番号：12608

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2012～2016

課題番号：24102007

研究課題名（和文）高分子反応による多彩な元素ブロック高分子の構築法の開拓

研究課題名（英文）Development of Synthetic Methods of Versatile Elements-block Polymers Based on Polymer Reactions

研究代表者

富田 育義 (Tomita, Ikuyoshi)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：70237113

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 35,100,000円

研究成果の概要（和文）：光・電子特性を自在に制御しつつ 共役高分子を設計・合成できる手法を確立することは様々な応用研究の観点からも重要な位置付けにある。様々な元素を含む構成単位（元素ブロック）を電子系に付与した 共役高分子は多様な電子特性発現の観点から興味深い研究対象であるが合成化学的な制約から一部が報告されるに留まっていた。本研究では、様々な元素ブロック 共役高分子を創出できる合成手法の確立を目指し、高分子主鎖に反応点をもつ有機金属ポリマーを設計・合成し、これを主鎖型反応性高分子として用い、高分子反応により種々の元素ブロックを導入し、未踏の元素ブロック 共役高分子の合成とそれらの応用についての検討を行った。

研究成果の概要（英文）： -Conjugated polymers possessing diverse elements and elements-blocks are attractive materials for advanced optoelectronic applications. Due to the highly reactive nature of the elements-containing building blocks, however, most of these materials are hardly accessible by the conventional synthetic methods such as the transition metal-catalyzed polycondensation technique. We have established the synthesis method of novel -conjugated polymers possessing various elements-blocks units by polymer reactions of regioregular organometallic polymers possessing reactive titanacyclopentadiene units with the electrophilic reagents possessing element-blocks. Their applications to opto-electronic devices have also been performed to demonstrate their excellent features originated from the elements-blocks.

研究分野：高分子合成

キーワード：高分子合成 合成化学 高分子反応 共役高分子 元素ブロック 機能性高分子 太陽電池 有機導体

1. 研究開始当初の背景

共役高分子は、適切な分子設計により興味深い光・電子特性を示し、多彩な分野への応用が期待される機能性高分子である。これらの高分子の光学特性や電子特性を自在に制御しつつ望みに応じた分子設計を高い自由度で達成できる合成手法を確立することは、高分子合成化学の研究分野においてはもちろんのこと、多岐にわたる応用分野において多大な波及効果が見込まれる重要な研究課題と考えられる。共役高分子の光・電子特性の制御を高効率で推進する上で、様々な元素を含む構成単位(元素ブロック)を電子系に付与する分子設計が有効であることが理論計算等から示唆されているが、現状では限られた元素の組み合わせからなる高分子が合成されているのみである。

共役高分子は多くの場合、遷移金属触媒を用いるカップリング反応に基づく重縮合法により合成されており、目的の機能発現を目指した材料の設計や合成が力強く推進されている。しかしながら、重合活性な官能基の数の制御をはじめとする反応性の部位をもつモノマーの分子設計は困難な場合が多く、さらにモノマーの合成に成功しても、遷移金属触媒による重縮合の反応条件において、目的の重合反応以外の副反応が進行することが懸念される。このため、既存の合成手法では構築可能な機能性共役高分子の構造には制約が課せられているのが現状であり、これらの問題点を解決できる新たな合成手法の開拓が望まれてきた。

2. 研究の目的

本研究では、様々な元素ブロックを共役高分子に組み込んだ新しい機能材料の創出を行うことができる合成手法の確立を目指し、研究の推進を行った。すなわち、主鎖の組み替えを伴う高分子反応を新たに開拓しつつ研究を推進し、優れた光・電子特性が期待されるものの従来法では合成が困難である様々な元素ブロック部位を有するπ共役高分子を合成し、これらの光・電子特性を活かした機能材料としての応用を行った(図1)。

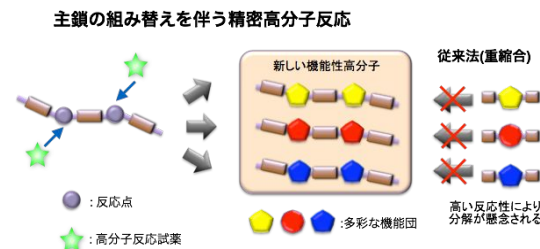


図1. 高分子反応によるπ共役高分子の合成。

3. 研究の方法

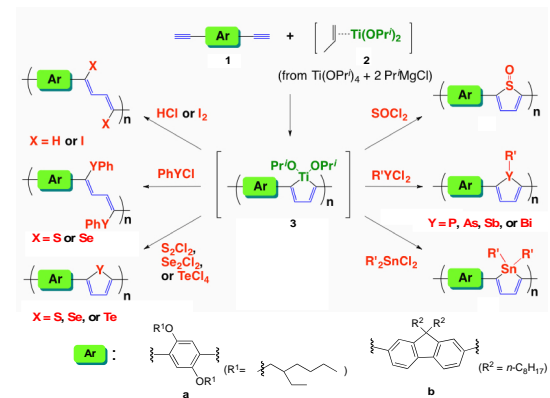
反応性の高い元素ブロックを含む様々な部分構造を電子系にハイブリッド化した共役高分子の新しい合成法として、多彩かつ高効率な反応性を示す金属-炭素結合をも

つ前駆体高分子を設計、合成し、それらの主鎖の組み替えを伴う高分子反応に基づく方法について検討を行った。特に、主鎖の結合位置が規制されたチタナシクロペンタジエン骨格を有する反応性高分子を用い、(1)様々な元素ブロックを含む親電子試薬の反応を検討し、主鎖に様々な元素ブロックを付与した未踏の共役高分子が得られることを明らかにした。さらに、(2)得られる元素ブロック共役高分子へのさらなる高分子反応によるインターエレメント結合をはじめとするユニークな元素ブロック部位をもつ共役高分子の創成を行った。また、(3)これらの新手法を用いて、有機金属ポリマーの合成の際に用いるジイン類の簡単な分子設計に基づく元素ブロック共役高分子の分子設計を行い、機能材料としての応用の可能性についても併せて検討した。

4. 研究成果

1) 有機チタンポリマーを経由する新規元素ブロック共役高分子の合成法の開拓

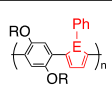
これまでにほとんど合成例のない元素ブロック共役高分子の構築を目的として、芳香族ジイン類(1)と低原子価チタン錯体(2)の位置特異的なメタラサイクル化を伴う重合により得られる有機チタンポリマー(3)と、様々な元素ブロック部位をもつ親電子試薬との高分子反応を検討した(式1)。例えば、第15族のリン、ヒ素、アンチモン、およびビスマス元素を含む親電子試薬との高分子反応を温和な条件で行うと、それぞれホスホール、アルソール、スチボール、およびビスモール骨格を有する新規元素ブロック共役高分子が得られた(式1)。なかでも、アルソール骨格をもつポリマーについては、A01班の中らとの共同研究に基づき、同氏らが開発した低揮発性でハンドリングが比較的容易なフェニルジヨードアルシンを安全な前駆体から系中で発生させる方法で変換が効率よく達成でき、またA04班の田中らの理論的な支援により円滑に研究を推進することができた。



つぎに、上述の方法で合成した第15族元素ブロック共役高分子の光学特性を紫外可視吸収(UV-vis)スペクトルを用いて評価した結果、

理論計算による HOMO-LUMO 準位差から予想される結果とよく一致してスチポール骨格を含む (6) が最も長波長域に吸収を有し、狭バンドギャップ性を示すことが分かった (表 1)。

表 1. 有機チタンポリマー (3a) から得られる第 15 族元素ブロック 共役高分子の光学的性質。

	E	λ_{\max} (nm) ^{a)}	λ_{onset} (nm) ^{a)}	Band gap (eV) ^{b)}
	P	510	622	1.99
	As	517	612	2.03
	Sb	550	685	1.81
	Bi	517	648	1.93

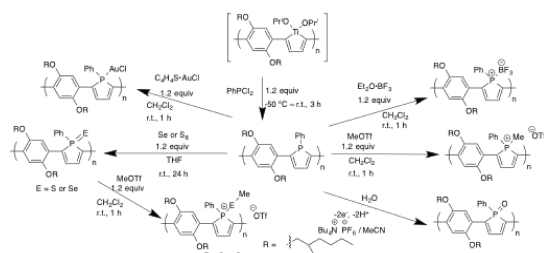
a) Measured in THF. b) Optical band gap, estimated from their λ_{onset} .

同様に、有機チタンポリマー (3) の第 16 族元素ブロック 共役高分子への変換についても効率よく進行し、例えば TeCl_4 , Se_2Cl_2 , および S_2Cl_2 との反応により各々テルロフェン、セレンフェン、およびチオフェン部位をもつポリマーが得られ、それらの LUMO エネルギー準位は $\text{S} < \text{Se} < \text{Te}$ の順に低下しこの順で狭バンドギャップ性が高まること示されている。また、 SOCl_2 との反応ではチオフェンオキシド部位をもつ 共役高分子が生成し、顕著な LUMO エネルギー準位の低下と狭バンドギャップ特性の発現が示された。

2) 元素ブロック 共役高分子の反応

ホスホール含有 共役高分子の反応によるインターエレメント型元素ブロック 共役高分子の創成

有機チタンポリマー (3a) から得られるホスホール部位をもつ 共役高分子に対し、ルイス酸や遷移金属との錯形成、オニウム化、酸化などを各々行ったところ、いずれの場合にも高効率で高分子反応が進行し、これらの化学修飾によってポリマーの光・電子特性が顕著に変化することが示された (式 2)。



式 2.

例えば、セレンとの反応後にさらにアルキル化を行うと、顕著な狭バンドギャップ化が起こり、UV-vis スペクトルにおける最大吸収波長 (λ_{\max}) は 130 nm 程度長波長シフトし、LUMO エネルギー準位は 0.4 eV 程度低下することが示された (図 2)。

つぎに、ホスホール部位をもつ 共役高分子を用い、ホスホール部位のリチオ化とこれに続く化学修飾についても検討を行ったと

ころ、ホスファチタノセン骨格を有するポリマーや各種機能性置換基をもつホスホール骨格をもつ 共役高分子が得られ、これらの場合にも付与する部分構造に応じて光・電子特性が制御できることが示された (式 3)。

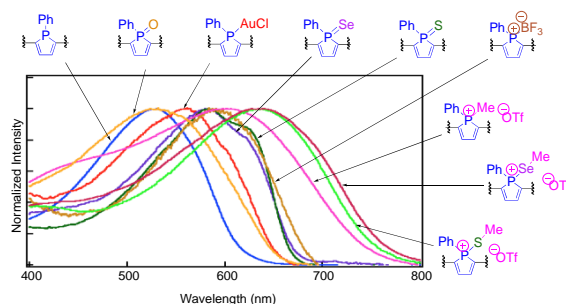
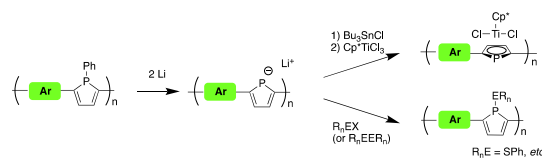


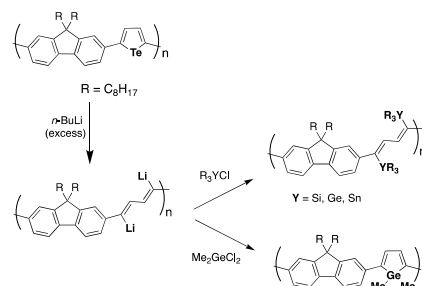
図 2. 有機チタンポリマー (3a) から誘導されるホスホール含有 共役高分子の化学修飾に伴う紫外可視吸収スペクトルの変化。



式 3.

テルロフェン部位をもつ 共役高分子の高分子反応

有機チタンポリマー (3b) から誘導されるテルロフェン部位をもつ 共役高分子を用い、炭素-テルル結合の反応性を活かした高分子反応を検討した結果、有機チタンポリマーの変換では合成できなかった元素ブロックをもつ 共役高分子ができることが示された (式 4)。



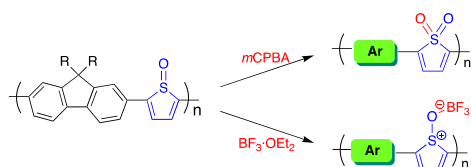
式 4.

すなわち、 $n\text{-BuLi}$ との反応によって、炭素-リチウム結合をもつ高反応性の前駆体高分子へと変換し、ここに各種親電子試薬を加え高分子反応を行ったところ、ゲルモール部位やケイ素置換ジエン部位など、第 14 族元素ブロックを含む様々な元素部位を付与した 共役高分子が得られることが示された。

チオフェン-1-オキシド部位をもつポリマーの変換反応

有機チタンポリマー (3b) と塩化チオニル

の反応で得られるチオフェン-1-オキソ部位をもつ 共役高分子を用い、種々の高分子反応を検討した。メタクロロ過安息香酸 (mCPBA) による酸化反応では、チオフェン-1,1-ジオキソ骨格を有する 共役高分子が得られた。また、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル(BF₃·OEt₂)との錯形成を行うと、顕著な狭バンドギャップ化が起こることが分かった(式5)。



式 5.

3) 元素ブロック 共役高分子の機能材料としての応用

ホスホール部位をもつ 共役高分子を一例として用い、機能材料への応用の可能性を検討した。まず、同ポリマーの蛍光特性とリン原子のルイス塩基性等の特徴を活かし、ゲスト分子を選択的に検出できる蛍光化学センサーとしての応用を検討したところ、金属イオン、ルイス酸、爆薬のモデルである有機ニトロ化合物等を効率よく検出できる蛍光化学センサーとして機能することが示された。

また、有機半導体への応用を検討したところ、n型シリコン上に同ポリマーを塗布した場合にはヘテロール類をもつ 共役高分子全般に共通する HOMO エネルギー準位が高い特徴から p型の半導体としての整流効果を示し、p型シリコン上に塗布した場合には LUMO エネルギー準位の低い特徴を反映して n型の半導体としての挙動が認められた(図3)。

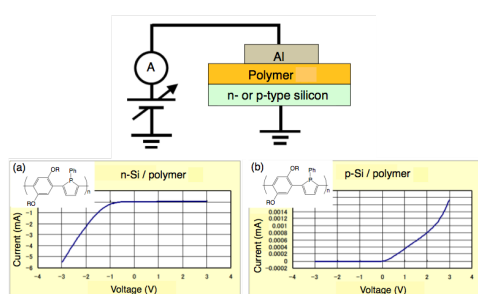


図 3. 有機チタンポリマー (3a) から誘導されるホスホール含有 共役高分子の半導体特性。

さらに、ホスホール誘導体を付与した有機無機ハイブリッド薄膜 (PSQ-P) を構築し、これを用いた電子デバイスの作成を A03 班の松川および A04 班の渡瀬らと共同で行ったところ、上述のホスホール部位をもつ 共役高分子の場合と同様に、本ハイブリッド薄膜が有機半導体としてダイオード特性を示すこと、およびカルバゾール部位をもつポリシル

セスキオキサン (PSQ-Cz) との混合薄膜を作成すると電界発光素子の発光層として機能し、電圧印加により緑色発光を呈することが明らかとなった(図4)。

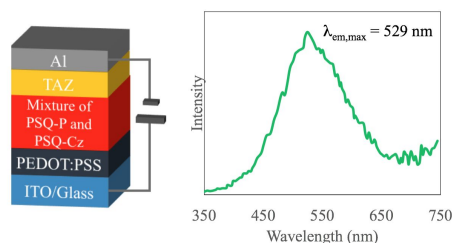


図 4. ホスホール部位をもつ有機無機ハイブリッド (PSQ-P) を一成分とする有機 EL デバイスの構造および EL スペクトル。

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 29 件)

Eguchi, H.; Nishiyama, H.; Inagi, S.; *Tomita, I., 1,2-Bis(diarylmethylene)cyclobutane as an Effective Building Block for Aggregation-Induced Emissive Materials. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 165-168. (査読有, DOI: 10.1002/ajoc.201600564)

Yamauchi, A.; Shirai, A.; Kawabe, K.; Iwamoto, T.; Wakiya, T.; Nishiyama, H.; Inagi, S.; *Tomita, I., Well-defined Polymer Microspheres Formed by Living Dispersion Polymerization: Precisely Functionalized Crosslinked Polymer Microspheres from Monomers Possessing Cumulated Double Bonds. *NPG Asia Mater.* **2016**, *8*, e307. (査読有, DOI:10.1038/am.2016.123)

Matsumura, Y.; Ishidoshiro, M.; Irie, Y.; Imoto, H.; Naka, K.; Tanaka, K.; Inagi, S.; *Tomita, I., Synthesis of Arsole-Containing π -Conjugated Polymer by the Post-Element-Transformation Technique, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15040-15043. (査読有, DOI: 10.1002/anie.201608404)

Murakami, K.; Ohshita, J.; Inagi, S.; Tomita, I., Synthesis, and Optical and Electrochemical Properties of Germanium-Bridged Viologen, *Electrochemistry*, **2015**, *83*, 605-608. (査読有, DOI: org/10.5796/electrochemistry.83.605)

Ishidoshiro, M.; Matsumura, Y.; Imoto, H.; Irie, Y.; Kato, T.; Watase, S.; Matsukawa, K.; Inagi, S.; Tomita, I.; *Naka, K., Practical Synthesis and Properties of 2,5-Diarylarsoles, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4854-4857. (査読有, DOI: 10.1021/acs.orglett.5b02416)

Suto, T.; Nishiyama, H.; Inagi, S.; *Tomita, I., Synthesis of Polymers Possessing Tetraphenylethylene Units by Three-component Coupling Reactions of Poly(*p*-phenylene ethynylene) Derivative with Aryl Halides and Phenylboronic Acid, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 787-791. (査読有, DOI: 10.1002/pola.27503)

Matsumura, Y.; Ueda, M.; Fukuda, K.; Fukui, K.; Takase, I.; Nishiyama, H.; Inagi, S.; *Tomita, I., Synthesis of π -Conjugated Polymers Containing Phosphole Units in the Main Chain by Reaction of an Organometallic Polymer Having Titanacyclopentadiene Unit, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 124-127. (査読有, DOI: 10.1021/mz500693r)

Matsumura, Y.; Fukuda, K.; Inagi, S.; *Tomita, I., Parallel Synthesis of Photoluminescent π -Conjugated Polymers by Polymer Reactions of an Organotitanium Polymer Having Titanacyclopentadiene Unit, *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 660-664. (査読有, DOI: 10.1002/marc.201400667)

Nishiyama, H.; *Tomita, I., Tuning of Electronic Properties of π -Conjugated Polymers Possessing 1,4-Mercapto-1,3-butadiene-1,4-diyl Units by Variation of Oxidation States of Sulfur Atoms, *Electrochemistry*, **2013**, *81*[5], 388-393. (査読有, DOI: org/10.5796/electrochemistry.81.388)

[学会発表] (計 384 件)

Tomita, I., π -Conjugated Polymers Possessing Group 14-16 Elements-blocks by Post-element-transformation Technique, Indo-Japan Joint Symposium on Polymeric Materials, Kerala, India, 2017/2/1. [招待講演]

Tomita, I., π -Conjugated Polymers Possessing Versatile Elements-blocks by Precision Polymer Reactions, Annual Meeting of the Polymer Society, Taipei and International Conference on Advanced Polymer Science and Technology, Taichung, Taiwan, 2017/1/13-14. [招待講演]

Tomita, I., π -Conjugated Polymers Possessing Unique Elements-blocks by Precision Polymer Reactions, The 6th International Conference on Mathematics and Natural Sciences (ICMNS 2016), Bandung, Indonesia, 2016/11/2-3. [全体講演]

Tomita, I., π -Conjugated Polymers Possessing Versatile Elements-Blocks by Post-element-transformation Technique, IUPAC 12th International Conference on

Novel Materials and their Synthesis (NMS-XII), Changsha, China, 2016/10/14-19. [基調講演]

富田育義, 精密高分子反応を基盤とする第14族~第16族元素ブロックをもつ未踏の π 共役高分子の開拓, 第65回高分子学会年次大会, 神戸, 2016/5/25-27. [受賞講演]

Tomita, I.; Matsumura, Y.; Komatsuzaki, Y.; Nishiyama, H.; Inagi, S., π -Conjugated polymers containing versatile elements-blocks, Pacificchem 2015, Honolulu, USA, 2015/12/15-20. [招待講演]

Tomita, I., Conjugated Polymers Possessing Versatile Elements-blocks, US-Japan Workshop on Advances in Organic/Inorganic Hybrid Materials 2015, Akoh, Japan, 2015/5/18-22. [招待講演]

Tomita, I., Matsumura, Y., Suto, T., Lee, J.-H., Komatsuzaki, Y., Nishiyama, H., Inagi, S., Miyazaki, M., Ohshita, J., π -Conjugated Polymers Possessing Versatile Elements-Blocks, IUPAC 10th International Conference on Novel Materials and Synthesis(NMS-X) Zhengzhou, China, 2014/10/10-15. [基調講演]

Tomita, I., Matsumura, Y., Suto, T., Lee, J.-H., Komatsuzaki, Y., Nishiyama, H., Inagi, S., Miyazaki, M., Ohshita, J., Reactive organometallic polymers as precursors for elements-block-containing π -conjugated polymers, 248th American Chemical Society National Meeting & Exposition, San Francisco, 2014/8/10-14. [招待講演]

Tomita, I., Elements-block π -Conjugated Polymers through Polymer Reactions, 2014 International Symposium on Polymer Materials, Harbin, China, 2014/7/2. [招待講演]

Tomita, I., Low Band Gap Materials Based on Elements-Block π -Conjugated Polymers, 4th Asia Materials Symposium, Tokyo, 2014/5/24. [招待講演]

富田育義, 松村吉将, 李鍾赫, 稲木信介, 多彩な光・電子特性をもつ元素ブロック π 共役高分子の創製, 電気化学会第81回大会, 大阪, 2014/3/29-31. [特別講演]

Tomita, I., Matsumura, Y.; Lee, J.H.; Nishiyama, H.; Suto, T.; Inagi, S., Low band gap π -conjugated polymers containing versatile elements-blocks., 247th American Chemical Society National Meeting & Exposition, Dallas, 2014/3/16-20. [招待講演]

Tomita, I., π -Conjugated Polymers Possessing Versatile Elements-Blocks, IUPAC 9th International Conference on

Novel Materials and Synthesis (NMS-IX) & 23rd International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXIII), Shanghai, 2013/10/17-22. [基調講演]

富田育義, π 共役高分子に元素ブロックを自在に組み込む新しい高分子反応, 第 41 回東北地区高分子若手研究会夏季ゼミナール, 郡山, 2013/8/5-7. [招待講演]

Tomita, I., π -Conjugated Polymers Possessing Versatile Elements-Blocks from Reactive Organotitanium Polymers, The 3rd Asia Materials Symposium, Beijing, 2013/4/6. [招待講演]

富田 育義, 有機金属化学に基づく反応性高分子の設計と元素ブロック π 共役高分子への展開, 12-2 高分子学会講演会, 東京, 2013/02/08. [招待講演]

Tomita, I.; Nishiyama, H.; Lee, H.; Matsumura, Y., π -Conjugated Polymers Possessing Group 15 and 16 Elements-Blocks from Organotitanium Polymers, IUPAC 8th International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-VIII) & 22nd International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXII), Xi'an, China, 2012/10/14-18. [Keynote Lecture]

[産業財産権]

出願状況 (計 37 件)

名称: 新規 π 共役高分子並びにその製造方法、中間体及び用途

発明者: 富田育義, 西山寛樹, 高瀬一郎, 福井和寿

権利者: 国立大学法人東京工業大学, 株式会社ダイセル

種類: 特許権

番号: 特願 2015-045209

出願年月日: 2015/03/06

国内外の別: 国内

名称: 有機半導体用 π 共役高分子並びにその製造方法及び用途

発明者: 富田育義, 小松崎佑介, 高瀬一郎, 福井和寿

権利者: 国立大学法人東京工業大学, 株式会社ダイセル

種類: 特許権

番号: 特願 2014-192965

出願年月日: 2014/09/22

国内外の別: 国内

名称: 有機半導体用有機ヘテロ高分子及びそれをを用いた半導体デバイス

発明者: 富田育義, 松村吉将, 福井和寿, 高瀬一郎

権利者: 国立大学法人東京工業大学, 株式会社ダイセル

種類: 特許権

番号: 特願 2013-235281

出願年月日: 2013/11/13

国内外の別: 国内

名称: ジチエノゲルモール骨格を有する有機ヘテロ高分子及びその製造方法

発明者: 富田育義, 松村吉将, 高瀬一郎, 福井和寿

権利者: 国立大学法人東京工業大学, 株式会社ダイセル

種類: 特許権

番号: 特願 2013-101570

出願年月日: 2013/05/13

国内外の別: 国内

名称: 有機ヘテロ高分子

発明者: 富田育義, 松村吉将, 高瀬一郎, 福井和寿

権利者: 国立大学法人東京工業大学, 株式会社ダイセル

種類: 特許権

番号: 特願 2013-045763

出願年月日: 2013/03/07

国内外の別: 国内

取得状況 (計 1 件)

名称: フェロセン構造を有する有機ヘテロ高分子

発明者: 富田育義, リ ジョンヒョク, 高瀬一郎, 福井和寿

権利者: 国立大学法人東京工業大学, 株式会社ダイセル

種類: 特許権

番号: 特許第 6066190 号

取得年月日: 2013/03/07

国内外の別: 国内

[その他]

受賞

Tomita, I. " π -CONJUGATED POLYMERS POSSESSING VERSATILE ELEMENTS-BLOCKS BY POST-ELEMENT-TRANSFORMATION TECHNIQUE ", Distinguished Award 2016 for IUPAC 12th International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XII), 2016/10/18.

富田育義, 「精密高分子反応を基盤とする第 14 族 ~ 第 16 族元素ブロックをもつ未踏の π 共役高分子の開拓」, 平成 27 年度高分子学会賞, 2016/5/26.

ホームページ等

<http://www.echem.titech.ac.jp/~tomita/tomita.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富田 育義 (Ikuyoshi Tomita)
東京工業大学・物質理工学院・教授
研究者番号: 70237113