

平成21年5月26日現在

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2006～2008

課題番号：18205015

研究課題名（和文） ホウ素の特性を活かした新しい π 共役系高分子の創出研究課題名（英文） Synthesis of New π -Conjugated Polymers Based on the Characteristic Properties of Boron Element

研究代表者

中條 善樹 (CHUJO YOSHIKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70144128

研究成果の概要：

有機ホウ素の特性、すなわち高い反応性やルイス酸性を高分子設計に活かして、ホウ素原子を主鎖に組み込んだ新しい共役電子系の高分子を合成することに成功した。具体的には、ジエチニルベンゼンなどの芳香族ジイン類とモノアルキルボランとのヒドロボレーション重合を行うことにより、主鎖部分にフェニレンやアルケニレンなどの π 共役系とともにホウ素原子が導入された高分子を得ることができた。このような高分子はホウ素原子の空軌道が π 共役系に関与した構造となっており、これまでの共役系高分子とは異なった新しい非局在電子系の高分子として、興味深い特性を示した。例えば、強い蛍光発光や優れた三次非線形光学特性を示すことが明らかになった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	20,500,000	6,150,000	26,650,000
2007年度	10,500,000	3,150,000	13,650,000
2008年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
年度			
年度			
総計	37,800,000	11,340,000	49,140,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：有機ホウ素高分子、共役系高分子、重付加、ヒドロボレーション重合、蛍光発光、三次非線形光学材料、有機EL材料、アニオンセンサー

1. 研究開始当初の背景

有機ホウ素を含むポリマーに関しては、これまでに有機ホウ素含有モノマーの重合が研究されているが、得られたポリマー中の有機ホウ素ユニットは高分子の側鎖に含まれており、その変換反応を行っても、結果的に側鎖に官能基が導入されるのみである。これらに対して、主鎖に炭素-ホウ素結合を有する有機ホウ素ポリマーは、主鎖変換反応によ

り多様な官能基の導入された高分子の合成が可能となる。主鎖型有機ホウ素ポリマーに、さらに π 電子共役系を組み合わせようとする試みは、本研究者のグループ以外にはほとんど見られない。このような主鎖型有機ホウ素ポリマーの合成は従来ほとんど研究されていない分野であるにもかかわらず、その多彩な特性を考慮すると、高分子機能材料として重要であることが分かる。

2. 研究の目的

本研究では、有機ホウ素の特性、すなわち高い反応性やルイス酸性を高分子設計に活かして、ホウ素原子を主鎖に組み込んだ新しい共役電子系の高分子を創成することを目的とした。このような高分子は、ホウ素原子の空軌道が π 共役系に関与した構造となっており、これまでの共役系高分子とは異なった新しい非局在電子系の高分子として、種々の特異な特性が期待できる。

3. 研究の方法

芳香族ジエンとして、ジエチニルベンゼンやジエチニルチオフェン、ジエチニルピリジンなどを用い、メシチルボランあるいはトリピルボランとのヒドロボレーション重合を行った。その際、モノマーの仕込みモル比や温度、溶媒などの反応条件を変えて検討した。生成したポリマーは、赤外分光装置や核磁気共鳴装置などを用いて特性解析を行った。また、その高次構造については、走査プローブ顕微鏡により評価した。

さらに、ヒドロボレーション重合以外に、遷移金属触媒によるカップリング反応やメタル交換反応などを利用して、ホウ素を含む主鎖型の共役系高分子を種々合成した。

このようにして得られたポリマーは、その溶解性、成膜特性、安定性（空気、熱、水分）などの材料特性を評価した。加えて、紫外分光光度計や蛍光光度計などにより、その光学特性を評価し、分子構造との関連について考察した。

4. 研究成果

ジエチニルベンゼンなどの芳香族ジエン類とモノアルキルボランとのヒドロボレーション重合を行うことにより、主鎖部分にフェニレンやアルケニレンなどの π 共役系とともにホウ素原子が導入された高分子を得ることができた。このような高分子は、ホウ素原子の空軌道が π 共役系に関与した構造となっており、これまでの共役系高分子とは異なった新しい非局在電子系の高分子として、種々の特異な特性が期待できる。

有機ホウ素ポリマーの分子量を正確に測定し、共役系ポリマーの分子量が、光学特性、電子特性に大きく影響しないことを明らかにした。また、得られた高分子の蛍光を測定した結果、強い青色の発光が観測された。得られた有機ホウ素共役系高分子の有機EL材料としての可能性について検討するために、基本的な発光特性の評価とともに、実際にデバイス作成を試みた。その結果、キャストニングやスピニングの手法により、容易に自立膜が作成できることが分かった。

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12件)

- (1) Y. Tokoro, A. Nagai, K. Kokado, Y. Chujo, "Synthesis of organoboron quinoline-8-thiolate and quinoline-8-selenolate complexes and their incorporation into p-conjugated polymer main-chain", *Macromolecules*, 42, 2988-2993 (2009).
- (2) A. Nagai, J. Miyake, K. Kokado, Y. Nagata, Y. Chujo, "A facile synthesis of chiral luminescent organoboron polymers by hydroboration polymerization utilizing chiral borane", *Macromolecules*, 42, 1560-1564 (2009).
- (3) Y. Nagata, Y. Chujo, "Synthesis and luminescent properties of pyrenylvinylene substituted tripylborane", *J. Organometal. Chem.*, 694, 1723-1726 (2009).
- (4) F. Matsumoto, Y. Chujo, "Chiral π -conjugated organoboron polymers", *Pure & Appl. Chem.*, 81, 433-437 (2009).
- (5) A. Nagai, K. Kokado, Y. Nagata, Y. Chujo, "1,3-Diketone-based organoboron polymers: Emission by extending π -conjugation along a polymeric ligand", *J. Org. Chem.*, 73, 8605-8607 (2008).
- (6) A. Nagai, J. Miyake, K. Kokado, Y. Nagata, Y. Chujo, "Highly luminescent BODIPY-based organoboron polymer exhibiting supramolecular self-assemble structure", *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 15276-15278 (2008).
- (7) A. Nagai, K. Kokado, Y. Nagata, M. Arita, Y. Chujo, "Highly intense fluorescent diarylboron diketonate", *J. Org. Chem.*, 73, 8605-8607 (2008).
- (8) Y. Nagata, Y. Chujo, "Main-chain type N,N'-chelate organoboron aminoquinolate polymers: Synthesis, luminescence, and energy transfer behavior", *Macromolecules*, 41, 3488-3492 (2008).
- (9) Y. Nagata, Y. Chujo, "Synthesis of methyl-substituted main-chain type organoboron quinolate polymers and their emission color tuning", *Macromolecules*, 41, 2809-2813 (2008).
- (10) Y. Nagata, H. Otaka, Y. Chujo, "Synthesis of new main-chain type organoboron quinolate polymer linked on quinolate ligand", *Macromolecules*, 41, 737-740 (2008).
- (11) Y. Nagata, Y. Chujo, "Main-chain type organoboron quinolate polymers: Synthesis

and photoluminescence properties”, *Macromolecules*, 40, 6-8 (2007).

(12) F. Matsumoto, Y. Chujo, “Synthesis of transition-metal containing poly(pyrazabole)s”, *Pure & Appl. Chem.*, 78, 1407-1411 (2006).

〔学会発表〕 (計 8 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中條 善樹 (CHUJO YOSHIKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70144128

(2) 研究分担者

森崎 泰弘 (MORISAKI YASUHIRO)

京都大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：60332730