

平成22年6月1日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20750084

研究課題名（和文）ドナーアクセプター型共役高分子の「クリック」合成と機能開拓

研究課題名（英文）Click Synthesis of Donor-Acceptor Type Conjugated Polymers

研究代表者

道信 剛志（MICHINOBU TSUYOSHI）

東京工業大学・グローバルエッジ研究院・テニユア・トラック助教

研究者番号：80421410

研究成果の概要（和文）：

電子豊富アルキンと強力アクセプター分子であるテトラシアノエチレンの高収率付加反応を利用してドナーアクセプター型共役高分子の効率的な一段階合成法を開発した。室温で100%反応進行し、特別な精製操作が必要ないため、目的高分子を低コストで大量生産することができる。得られた高分子はドナーアクセプター構造に由来した可視光吸収のため強く着色しており、光学材料としての応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：

A highly efficient synthetic method of donor-acceptor type conjugated polymers was developed by using the quantitative addition reaction between electron-rich alkynes and a strong acceptor molecule, tetracyanoethylene. This method is suitable for mass production of the desired polymers with low cost because of the absence of any special purification procedures. The obtained donor-acceptor type polymers featured strong charge-transfer bands in the visible absorption region, which offers the application possibility as optoelectronic materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

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：クリックケミストリー、共役高分子、高分子反応、電気化学、電荷移動吸収

1. 研究開始当初の背景

(1) 本研究は、研究代表者が見出した電子豊富アルキンと強力アクセプター分子の定量的な付加反応を高分子反応に応用するために計画された。以前、低分子化合物を用いて

電子豊富アルキンの電子供与性基と反応収率の相関を調査していた所、アニリン誘導体を電子供与性基として用いると室温で定量的に反応進行することが分かった。付加反応であるため副生成物がないことや煩雑な精

製操作が必要ないことを考慮して、クリックケミストリー概念を満たす反応と位置付けた。

(2) クリックケミストリーは今世紀に入り提唱された新しい概念であり、温和な条件下で進行する定量的な付加反応と定義される。従来報告があるクリックケミストリーの反応は、銅触媒存在下のアジドとアルキンの付加環化反応やチオールとアルケンの付加反応などであり、共役電子系に適用する利点を強調できていなかった。一方、電子豊富アルキンと強力アクセプター分子の付加反応で生成する分子骨格はドナーアクセプター型構造であり、共役電子系に由来した様々な光電子機能性を示すことが期待される。すなわち、共役高分子に適用できる全く新しいクリックケミストリーの開発に繋がる可能性がある。

2. 研究の目的

(1) 電子豊富アルキンを分子中に含有する共役高分子を合成し、温和な条件下で強力アクセプター分子であるテトラシアノエチレン (TCNE) を付加させることで、ドナーアクセプター型共役高分子のアトムエコノミカル合成手法を開発する。

(2) 分子内ドナーアクセプター相互作用に由来する狭いバンドギャップを紫外可視吸収変化や電気化学応答から見積り、新たに合成したドナーアクセプター型共役高分子が有する特徴を明確にする。また、それによって本手法が共役高分子の高機能化を実現する新しいクリックケミストリーと成り得ることを示す。

3. 研究の方法

(1) 共役高分子中でアルキンを活性化させる電子供与性基として芳香族アミンまたはフェロセンを用いて研究を進めた。まず、それぞれの電子供与性基で活性化されたアルキンが失活しないよう注意しながら重合条件を検討し、分子量1万以上の前駆体高分子を得た。

(2) 得られた前駆体高分子の溶液に TCNE 溶液を滴下し、紫外可視吸収スペクトル変化から副反応の有無を確認した。さらに、前駆体高分子および TCNE 付加体高分子の吸収スペクトル、電気化学測定、熱分析を総合的に実施し、反応前後でのフロンティア軌道準位および耐熱性の変化を整理した。

4. 研究成果

(1) まず、芳香族アミンが置換したアルキンを含むアニリンモノマーを合成した。このモノ

マーと 2,7-ジブromofluorene 誘導体を Pd/P 触媒を用いて等モル比で重縮合し、前駆体高分子として分子量 $M_n=14400$ の芳香族アミン高分子を得た。

(2) 得られた高分子のジクロロメタン溶液に室温大気開放下で TCNE を加えると、反応溶液が瞬時に黄色から赤色へと変化した。アルキン含有量と当量の TCNE を加えてドナーアクセプター型高分子へと変換し、NMR、IR、元素分析などより構造を確認した。 ^{13}C NMR では、多重結合を形成する炭素ピークが目的本数検出された。前駆体高分子で確認された IR におけるアルキン伸縮振動は、TCNE 付加後には完全に消失し、代わりにシアノ基由来の伸縮振動が現れた。MALDI-TOF-MS では、目的とする絶対分子量が明確に観測され、ピーク間隔の拡大より TCNE の定量的付加を確認した。より詳細に反応を追跡するために紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、TCNE 付加と共に可視領域全体に新たな電荷移動吸収が現れた。ジクロロメタン中での吸収極大は 470nm 付近にあった。TCNE 添加量を一定で滴定実験したところ、等吸収点を通るスペクトル変化が観測されたことより、副反応無く反応進行していることを示している。TCNE 付加体高分子をジクロロメタン中 (含 0.1 M Bu_4NClO_4) で電気化学測定したところ、前駆体高分子では観測されなかった還元波が新たに現れ、LUMO 準位の大幅な低下が実証された。また、酸化波も高電位にシフトしていたことより、HOMO 準位の低下も示唆された。熱分析したところ、TCNE 付加体高分子では、ガラス転移点および熱分解温度が TCNE 付加量と共に上昇していることが分かった。これは、極性シアノ基間の双極子型相互作用が高分子固体においても有効に働いているためだと考えられる。

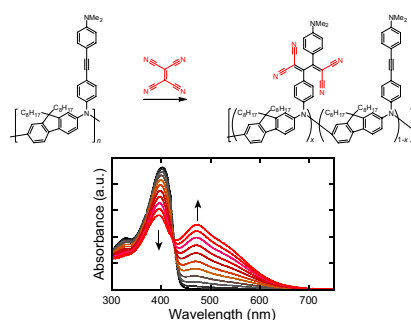


図1 芳香族ポリアミンへの TCNE 付加

(3) 次に、フェロセンで活性化されたアルキンを含む共役高分子を合成した。ジヨードフェロセンとジエチニルベンゼン誘導体を等モルで仕込み、菌頭反応により重縮合するこ

とで、分子量 Mw=41100 の高分子量体ポリアリーレンエチニレンを得た。

(4) 得られたフェロセン含有ポリアリーレンエチニレンと TCNE の反応を試した。低分子モデル化合物として合成したエチニルフェロセン誘導体と TCNE の反応は室温で定量的に進行しており、同様の反応性が期待された。しかし、高分子量体のポリアリーレンエチニレンは室温では TCNE と全く反応しなかった。加熱すると反応溶液が徐々に橙色から緑色に変化し、高温になるほど色変化は迅速であった。高分子の熱分解温度以下になるよう反応条件を 100°C、3 時間と最適化し、目的とするドナーアクセプター型共役高分子を得た。未反応の TCNE は昇華により容易に除去することができたため、煩雑な精製操作は必要なかった。そのため、反応前後の重量増加から収率を計算することができ、75% の繰返し単位に TCNE が付加していることが明らかになった。得られたドナーアクセプター型共役高分子の紫外可視吸収スペクトルは、長波長域に分子内電荷移動相互作用に基づく吸収を示しており、吸収端は近赤外領域にまで到達していた。また、電気化学測定においても TCNE 付加体高分子はアクセプター部位由来の還元波が低電位に観測され、高分子のバンドギャップが低下していることを明確に示した。

(5) 同様の実験は芳香族アミンを主鎖中に含むポリアリーレンエチニレンやポリアリーレンブタジエニレンに対しても実施することができる。これらの高分子は末端アルキンの酸化反応や還元反応を重合に適用することで容易に合成することができる。TCNE との反応は条件を最適化することで極めて高い収率が達成できると予想する。ドナーアクセプター型共役高分子の従来合成法は、ドナ

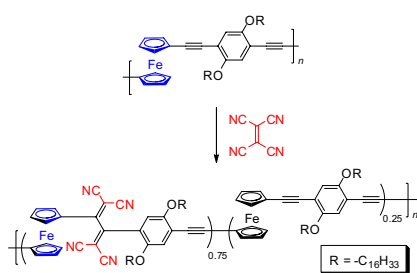


図 2 フェロセン含有共役高分子への TCNE 付加

一性モノマーとアクセプター性モノマーの金属触媒を用いた重縮合がメインであった。本手法は、汎用の前駆体高分子から一段階で目的高分子を得る全く新しい方法であり、国内外に類似の報告例はない。極めて簡便な合

成手法であるため、今後、得られた高分子の最適な応用例を提示できれば、様々な分野に波及していく技術になると期待する。

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 9 件)

- ① Tsuyoshi Michinobu, Click Synthesis of Donor-Acceptor Type Aromatic Polymers, *Pure Appl. Chem.*, 印刷中 (2010). 査読有
- ② Tsuyoshi Michinobu, Haruka Osako, Kimie Murata, Kiyotaka Shigehara, Blue, Green, and Red Light Emission of 1,8-Carbazole-Based Conjugated Polymers, *Chem. Lett.*, 39, 168-169 (2010). 査読有
- ③ Yongrong Li, Tsuyoshi Michinobu, Sequential double click reactions: a highly efficient post-functionalization method for optoelectronic polymers, *Polym. Chem.* 1, 72-74 (2010). 査読有
- ④ Tsuyoshi Michinobu, Hiroe Kumazawa, Eiji Otsuki, Hiroaki Usui, Kiyotaka Shigehara, Synthesis and Properties of Nitrogen-Linked Poly(2,7-carbazole)s as Hole-Transport Material for Organic Light Emitting Diodes, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 47, 3880-3891 (2009). 査読有
- ⑤ Tsuyoshi Michinobu, Fumiaki Kato, Jun Inui, Hiroyuki Nishide, Two-Dimensionally Extended Aromatic Polyamines for Optimization of Charge Transporting Properties by Partial Oxidation, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 47, 4577-4586 (2009). 査読有
- ⑥ Tsuyoshi Michinobu, Hiroe Kumazawa, Keiichi Noguchi, Kiyotaka Shigehara, One-Step Synthesis of Donor-Acceptor Type Conjugated Polymers from Ferrocene-Containing Poly(aryleneethynylene)s, *Macromolecules*, 42, 5903-5905 (2009). 査読有
- ⑦ Tsuyoshi Michinobu, Haruka Osako, Kiyotaka Shigehara, Synthesis and Properties of Conjugated

- Poly(1,8-carbazole)s, *Macromolecules*, 42, 8172-8180 (2009). 査読有
- ⑧ 道信 剛志, Click-Type Reaction of Aromatic Polyamines, *高分子*, 58, 453-453 (2009). 査読無
- ⑨ suyoshi Michinobu, Click-Type Reaction of Aromatic Polyamines for Improvement of Thermal and Optoelectronic Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 14074-14075 (2008). 査読有
- [学会発表] (計 1 1 件)
- ① 道信 剛志, クリック型反応によるドナーアクセプター型共役高分子の合成、日本化学会第 90 春季年会、2010.3.28、大阪
- ② Tsuyoshi Michinobu, Click Synthesis of Donor-Acceptor Alternating Polymers from Poly(aryleneethynylene)s, NRF-JSPS Core University Program Advanced Polymeric Materials and Technology Symposium, 2010.1.26, Jeju, Korea
- ③ Tsuyoshi Michinobu, Click Synthesis of Donor-Acceptor Type Conjugated Polymers, Symposium on Creation of Functional Materials 2009, 2009.12.4, Tsukuba
- ④ 道信 剛志、熊澤 宏枝、重原 淳孝、ドナーアクセプター型共役高分子の一段階合成、第 58 回高分子討論会、2009.9.18、熊本
- ⑤ 道信 剛志、尾嶸 春香、重原 淳孝、カルバゾール骨格を主鎖に含む共役高分子の合成と物性、第 58 回高分子討論会、2009.9.17、熊本
- ⑥ Tsuyoshi Michinobu, Click Synthesis of Donor-Acceptor Type Aromatic Polymers, 13th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2009.7.21, Luxembourg
- ⑦ 道信 剛志、熊澤 宏枝、重原 淳孝、フェロセン含有共役高分子の機能化、平成 21 年度繊維学会年次大会、2009.6.11、東京
- ⑧ 道信 剛志、尾嶸 春香、重原 淳孝、共役カルバゾール高分子の合成と物性、平成 21 年度繊維学会年次大会、2009.6.10、東京

- ⑨ 道信 剛志、熊澤 宏枝、重原 淳孝、ドナーアクセプター型共役高分子の合成と電気化学特性、第 58 回高分子学会年次大会、2009.5.27、神戸
- ⑩ Tsuyoshi Michinobu, Electronic State Tuning of Conjugated Polymers by Click-Type Reaction, Japan-Korea Polymer Young Scientist Symposium, 2008.10.24, Niigata
- ⑪ 道信 剛志、クリック型反応による共役高分子の機能化、第 57 回高分子討論会、2008.9.24、大阪

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

①

名称：光電子機能部位を有する高分子化合物およびその製造方法

発明者：道信 剛志、李 永榮

権利者：東京工業大学

種類：特願

番号：2009-250942

出願年月日：2009 年 10 月 30 日

国内外の別：国内

②

名称：電子状態の制御された共役高分子化合物及びそれを用いた有機半導体材料

発明者：道信 剛志

権利者：東京農工大学

種類：特願

番号：2008-121632

出願年月日：2008 年 5 月 7 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

道信 剛志 (MICHINOBU TSUYOSHI)

東京工業大学・グローバルエッジ研究院・テ

ニューア・トラック助教

研究者番号：8 0 4 2 1 4 1 0

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし