

平成 26 年 4 月 22 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22685023

研究課題名(和文)多重クリック反応によるマルチカラー高分子アーキテクチャー

研究課題名(英文)Multicolor Macromolecular Architectures by Multiple Click Reactions

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) 18,300,000円、(間接経費) 5,490,000円

研究成果の概要(和文)：電子密度が高いアルキンとシアノアクセプターの付加反応を用いて様々な色彩の高分子を合成した。色の三原色を創り出す経路を確立できたため、有機高分子を基盤とした顔料・色素の構築法として有用である。また、他の反応と組合せることで複雑な構造の巨大分子を効率良く作製できることも示した。さらに、電子密度が高いアルキンを有する共役系高分子にシアノアクセプターを付加させるとエネルギー準位が低下するため、p型半導体からn型半導体へと高分子物性が変化することを実証した。

研究成果の概要(英文)：A wide variety of colorful organic polymers are synthesized by using high-yielding addition reactions between electron-rich alkynes and cyano-acceptors. The three primary colors of red, yellow, and blue are successfully constructed, and accordingly, it is thought that this new synthetic method for producing polymer-based organic dyes and pigments is highly useful in industry. Also, the combined use of other efficient addition reactions allows for the production of complex macromolecular architectures in remarkably high yields. Furthermore, when cyano-acceptors are added to the electron-rich alkynes integrated into conjugated polymers, the energy levels of the precursor polymers are lowered. This result suggests the conversion of the polymer characteristics from p-type into n-type semiconductors.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、高分子・繊維材料

キーワード：高分子合成 合成化学 クリックケミストリー 色彩化学

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 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。最もよく使われる反応は銅触媒存在下で進行するアルキンとアジドの付加環化反応であり、高分子合成を含む様々な分野で利用されている。

(2) 金属触媒を使用しない新しいクリックケミストリーの反応が開発されてきた。アルキンまたはアジドの反応性を向上させたアルキン-アジドの付加環化反応やチオールとアルケン(またはアルキン)のラジカル付加反応、Diels-Alder 反応などが挙げられる。

(3) アルキン-アジドの付加環化反応で生成するトリアゾール環は、窒素原子に金属イオンまたアニオンが配位して光学スペクトルの変化を生起するためイオンセンサーとして活用できる。しかし、チオールのクリック反応生成物や Diels-Alder 反応生成物は特異的な機能を示さない。

### 2. 研究の目的

(1) 電子密度が高いアルキンとシアノアクセプターは温和な条件下で定量的に[2+2]付加環化後、生成したシクロブテン環が開環してドナーアクセプター型生成物を与える。副生成物がないため原子利用効率が高く、新しいクリック反応として捉えることができる。

(2) アルキン-アクセプター間のクリック反応が従来クリック反応と異なる点は、生成物が分子内ドナーアクセプター相互作用のため強く着色していることである。化学構造を変えて電荷移動の程度を調節することで様々な色彩を創り出すことができる。既存の高分子に色彩を付与できれば、安価で効率的な有機顔料・染料の合成法となることが期待できる。また、ドナーアクセプター構造は非線形光学効果や電気化学活性も示し、様々な機能性高分子へ波及する可能性が高い。

(3) まず、ドナーアクセプター相互作用の強さによって電荷移動吸収位置を変化させる。マルチカラー実現のために色の三原色(シアン、マゼンタ、イエロー)を創り出す。

(4) 複数のクリック反応を組み合わせることで高分子を機能化する手法を一般化する。互いに副反応を誘発しないクリック反応の組合せを提示し、連続反応の有効性と適用範囲を正確に評価する。

(5) 共役電子系の光電子機能を調節できる可能性にも踏み込む。耐熱性の芳香族高分子や導電性の共役高分子など幅広く素材として選択し、アルキン-アクセプター反応後の物性について調査する。

### 3. 研究の方法

(1) 様々な色彩を創り出すために、アルキンの電子供与性置換基とシアノアクセプターの組合せを調査し、吸収スペクトルを整理する。また、耐熱性や電気化学特性なども総合的に測定する。

(2) アルキン-アクセプター間のクリック反応を用いて高分子のポスト機能化を実施し、有機高分子を基盤とした顔料・染料の創製法を確立する。汎用高分子の代表としてポリスチレンやポリウレタンを前駆体高分子として選択し、本手法を一般化する。

(3) 電子密度が高い芳香族高分子や共役系高分子を独自に設計し、アクセプター付加によるエネルギー準位の変化を調査する。シアノアクセプター分子は一電子酸化剤としても機能するため、導電性高分子のドーピング技術との比較も実施する。最終的には薄膜トランジスターや薄膜太陽電池などの有機デバイスへの応用まで踏み込む。

### 4. 研究成果

(1) アジド基を側鎖に有するポリスチレンを出発高分子とした。室温、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)中、銅触媒存在下でアルキン-アジドの付加環化反応を実施すると、反応試薬の末端アルキンのみが選択的かつ定量的に反応して黄色の新規ポリスチレン誘導体が得られた。得られたポリスチレン誘導体は電子密度が高いアルキンを側鎖に有

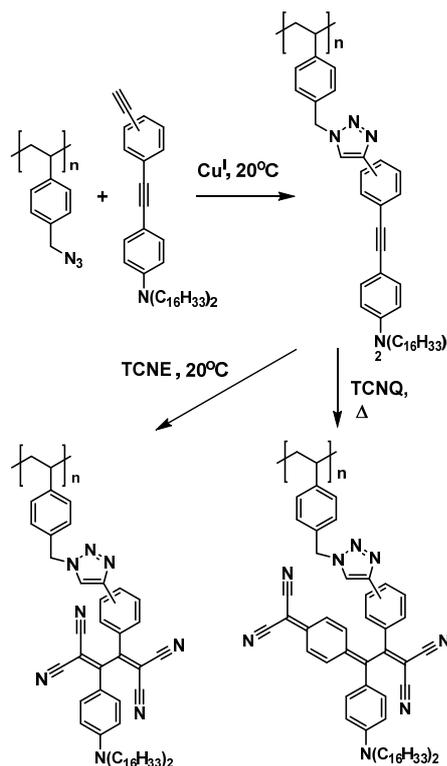


図 1 連続クリック反応による高分子色素の創製

しているため、シアノアクセプターであるテトラシアノエチレン (TCNE) と室温で定量的に付加反応を起こし、赤色のポリスチレン誘導体へと変換することができた。また、電子系が拡張されたシアノアクセプターである 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ) を加えた際も同様に定量的付加が起こり、緑色のポリスチレン誘導体を得られた。

(2) 色の三原色である青色を創り出すため、エレクトロクロミズムを組合せた。電子密度が高いアルキンを側鎖に有するポリウレタン誘導体 P1 を前駆体高分子として準備し、TCNE または TCNQ を付加させることで赤色 (P2) および緑色 (P3) の高分子色素を得た。さらに、前駆体高分子に 0.25V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) の一定電位を印加することでアミニウムカチオンラジカルを生成させ、青色 (P1<sup>+</sup>) を創り出すことに成功した。さらに、シアノアクセプター部位が銀イオン (Ag<sup>+</sup>) に配位することを見出し、色調の微調節を達成した。

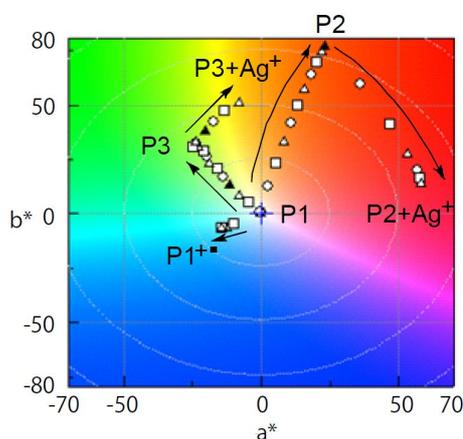


図2 ポリウレタン誘導体のクリック反応、電気化学ドーピング、金属イオン認識による色変化

(3) アルキン-シアノアクセプター間のクリック反応が他の既存クリック反応と同時に使用できることを示すため、多重クリック反応による配列制御型高分子の合成を試みた。アルキン-アジドクリック反応とアルキン-アクセプタークリック反応を連続で実施した場合、反応の順序によらず対応する高分子が得られた。一方、Diels-Alder 反応と組合せた場合は、アルキン-アクセプタークリック反応を先に実施すると副反応が生起することが分かった。得られた高分子は金属イオンの選択的な認識能を有しており、化学センサーとして有用であることを明らかにした。

(4) 電子密度が高いアルキンを含む芳香族高分子や共役系高分子に TCNE を付加させた。アルキンを主鎖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イニレン、白金錯体高分子は立体障害のために付加収率が定量的ではなかった。一方、アルキンを側

鎖に共役連結した芳香族ポリアミンやポリチオフェンは定量的な付加を実現した。TCNE 付加量と共に前駆体高分子のエネルギー準位が低下し、p 型半導体の特性が低下することが示された。また、吸収スペクトルの長波長シフトと電気化学測定における第一還元電位の低下から、n 型半導体特性の向上が示唆された。芳香族ポリアミン試料を用いて薄膜トランジスターを作製し、ホール移動度を評価した。TCNE の付加量と共にホール移動度が減少したため、p 型特性の低下を裏付けた。また、TCNE を付加させた白金錯体高分子を用いて全有機高分子型太陽電池を試作した。非常に弱い効率にも関わらず、光電流の生成を観測することに成功した。

## 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 42 件)

1. T. Michinobu, N. Satoh, J. Cai, Y. Li, L. Han, Novel Design of Organic Donor-Acceptor Dyes without Carboxylic Acid Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Mater. Chem. C*, 査読有, Vol. 2, No. 17, 2014, pp.3367-3372  
DOI: 10.1039/C3TC32165G
2. Y. Yuan, T. Michinobu, J. Oguma, T. Kato, K. Miyake, Attempted Inversion of Semiconducting Features of Platinum Polyene Polymers: A New Approach for All-Polymer Solar Cells, *Macromol. Chem. Phys.*, 査読有, Vol. 214, No. 13, 2013, pp.1465-1472  
DOI:10.1002/macp.201300245
3. 道信剛志, イオン認識能を有する機能性高分子のクリック合成, *有機合成化学協会誌*, 査読有, Vol. 71, No. 2, 2013, pp.149-157  
DOI:10.5059/yukigoseikyokaiishi.71.149
4. T. Michinobu, Y. Li, T. Hyakutake, Polymeric Ion Sensors with Multiple Detection Modes Achieved by a New Type of Click Chemistry Reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, Vol. 15, No. 8, 2013, pp.2623-2631  
DOI: 10.1039/c2cp43203j
5. Y. Yuan, W. Choi, H. Nishide, T. Michinobu, Sequential and Click-Type Postfunctionalization of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) for Realization of n-Doped Multiplet State, *Chem. Sci.*, 査読有, Vol. 4, No. 1, 2013, pp.345-350  
DOI: 10.1039/c2sc21334f
6. H. Fujita, T. Michinobu, M. Tokita, M. Ueda, T. Higashihara, Synthesis and Postfunctionalization of Rod-Coil

- Diblock and Coil-Rod-Coil Triblock Copolymers Composed of Poly(3-hexylthiophene) and Poly(4-(4'-N,N-dihexylaminophenylethynyl)styrene) Segments, *Macromolecules*, 査読有, Vol. 45, No. 24, 2012, pp.9643-9656 DOI: 10.1021/ma301692b
7. Y. Li, M. Ashizawa, S. Uchida, T. Michinobu, Colorimetric Sensing of Cations and Anions by Clicked Polystyrenes Bearing Side Chain Donor-Acceptor Chromophores, 査読有, *Polym. Chem.*, Vol. 3, No. 8, 2012, pp.1996-2005 DOI: 10.1039/c2py20230a
  8. T. Michinobu, C. Seo, K. Noguchi, T. Mori, Effects of Click Postfunctionalization on Thermal Stability and Field Effect Transistor Performances of Aromatic Polyamines, *Polym. Chem.*, 査読有, Vol. 3, No. 6, 2012, pp.1427-1435 DOI: 10.1039/c2py20079a
  9. Y. Yuan, T. Michinobu, Construction of Donor-Acceptor Chromophores in Platinum Polyynes Polymer by [2+2] Cycloaddition or Organic Acceptor, *Macromol. Chem. Phys.*, 査読有, Vol. 213, No. 20, 2012, pp.2114-2119 DOI: 10.1002/macp.201200316
  10. Y. Li, T. Michinobu, Multi-coloration of polyurethane derivatives through click postfunctionalization, electrochemical oxidation, and Ag<sup>+</sup> ion complexation, *J. Mater. Chem.*, 査読有, Vol. 22, No. 19, 2012, pp.9513-9521 DOI: 10.1039/C2JM30298E
  11. Y. Li, T. Michinobu, Click Synthesis and Reversible Electrochromic Behaviors of Novel Polystyrenes Bearing Aromatic Amine Units, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 査読有, Vol. 50, No. 11, 2012, pp.2111-2120 DOI: 10.1002/pola.25990
  12. H. Fujita, T. Michinobu, Synthesis and Photovoltaic Properties of 1,8-Carbazole-Based Donor-Acceptor Type Conjugated Polymers, *Macromol. Chem. Phys.*, 査読有, Vol. 213, No. 4, 2012, pp.447-457 DOI: 10.1002/macp.201100591
  13. Y. Li, M. Ashizawa, S. Uchida, T. Michinobu, A Novel Polymeric Chemosensor: Dual Colorimetric Detection of Metal Ions Through Click Synthesis, *Macromol. Rapid Commun.*, 査読有, Vol. 32, No. 22, 2011, pp.1804-1808 DOI: 10.1002/marc.201100397
  14. T. Michinobu, H. Osako, C. Seo, K. Murata, T. Mori, K. Shigehara, Multicolor Emission and Thin Film Transistor Properties of 1,8-Diethynylcarbazole-Based Conjugated Copolymers, *Polymer*, 査読有, Vol. 52, No. 25, 2011, pp.5756-5763 DOI: 10.1016/j.polymer.2011.10.028
  15. S. G. Hahm, T. J. Lee, D. M. Kim, W. Kwon, Y.-K. Ko, T. Michinobu, M. Ree, Electrical Memory Characteristics of Nitrogen-Linked Poly(2,7-carbazole)s, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, Vol. 115, No. 44, 2011, pp.21954-21962 DOI: 10.1021/jp207211e
  16. M. Morimoto, K. Murata, T. Michinobu, Photochemical control of a highly efficient addition reaction between electron-rich alkynes and tetracyanoethylene, *Chem. Commun.*, 査読有, Vol. 47, No. 35, 2011, pp.9819-9821 DOI: 10.1039/c1cc13476k
  17. H. Fujita, K. Tsuboi, T. Michinobu, High-Yielding Alkyne-Tetracyanoethylene Addition Reactions: A Powerful Tool for Analyzing Alkyne-Linked Conjugated Polymer Structures, *Macromol. Chem. Phys.*, 査読有, Vol. 212, No. 16, 2011, pp.1758-1766 DOI: 10.1002/macp.201100198
  18. Y. Li, T. Hyakutake, T. Michinobu, Oxygen Permeability Change of Polyphenylacetylene Derivatives by Postfunctional TCNE Addition, *Chem. Lett.*, 査読有, Vol. 40, No. 6, 2011, pp.570-572 DOI: 10.1246/cl.2011.570
  19. T. Michinobu, Adapting semiconducting polymer doping techniques to create new types of click postfunctionalization, *Chem. Soc. Rev.*, 査読有, Vol. 40, No. 5, 2011, pp.2306-2316 DOI: 10.1039/c0cs00205d
  20. Y. Washino, T. Michinobu, Application of Alkyne-TCNQ Addition Reaction to Polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, 査読有, Vol. 32, No. 8, 2011, pp.644-648 DOI: 10.1002/marc.201100025
  21. Y. Washino, K. Murata, M. Ashizawa, S. Kawauchi, T. Michinobu, Creation of persistent charge-transfer interactions in TCNQ polyester, *Polym. J.*, 査読有, Vol. 43, No. 4, pp.364-369 DOI:10.1038/pj.2011.2
  22. Y. Yuan, T. Michinobu, M. Ashizawa, T. Mori, Microwave-Assisted TCNE/TCNQ Addition to

- Poly(thienyleneethynylene) Derivative for Construction of Donor-Acceptor Chromophores, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 査読有, Vol. 49, No. 4, 2011, pp.1013-1020  
DOI: 10.1002/pola.24515
23. Y. Yuan, T. Michinobu, Energy Level Tuning of Polythiophene Derivative by Click Chemistry-Type Post-Functionalization of Side Chain Alkynes, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 査読有, Vol. 49, No. 1, 2011, pp.225-233  
DOI: 10.1002/pola.24443
  24. D. Wang, T. Michinobu, One-Step Synthesis of Ladder-Type Fused Poly(benzopentalene) Derivatives with Tunable Energy Levels by Variable Substituents, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 査読有, Vol. 49, No. 1, 2011, pp.72-81  
DOI: 10.1002/pola.24419
  25. T. Michinobu, Click Synthesis of Donor-Acceptor Type Aromatic Polymers, *Pure Appl. Chem.*, 査読有, Vol. 82, No. 4, 2010, pp.1001-1009  
DOI: 10.1351/PAC-CON-09-09-09
  26. Y. Li, K. Tsuboi, T. Michinobu, Double Click Synthesis and Second-Order Nonlinearities of Polystyrenes Bearing Donor-Acceptor Chromophores, *Macromolecules*, 査読有, Vol. 43, No. 12, 2010, pp.5277-5286  
DOI: 10.1021/ma100869m
- [学会発表](計 49件)
1. T. Michinobu, H. Fujita, Covalently-Bonded Layer-by-Layer Thin Films by High-Yielding Alkyne-Acceptor Addition Reactions, 第 62 回高分子討論会, 2013.9.12, 金沢大学
  2. 道信剛志, 百武壮, クリックケミストリーを用いた高分子の機能化とセンサー特性, 平成 25 年度繊維学会秋季研究発表会, 2013.9.12, 金沢大学
  3. 藤田弘幸, 道信剛志, 戸木田雅利, 上田充, 東原知哉, ポリ(3-ヘキシルチオフェン)から成るロッド コイル型ブロック共重合体の合成と有機薄膜太陽電池への応用, 平成 25 年度繊維学会年次大会, 2013.6.12, タワーホール船堀
  4. T. Michinobu, Chemosensor and Photovoltaic Applications of Polymer-Based Organic Donor-Acceptor Dyes, The Polymer Society of Korea Spring Meeting (Invited lecture), 2013.4.12, Daejeon (Korea)
  5. T. Michinobu, Click synthesis of novel biomass-based polymers from lignin-derived stable metabolic intermediate, E-MRS 2012 Fall Meeting, 2012.9.20, Warsaw Univ. Technol. (Poland)
  6. H. Fujita, T. Michinobu, Covalently Bonded Layer-by-Layer Films by High-Yielding Addition Reaction between Electron-Rich Alkynes and Tetracyanoquinodimethane, 244th ACS National Meeting, 2012.8.23, Philadelphia (USA)
  7. H. Fujita, T. Michinobu, Click Synthesis of Low Band Gap Semiconducting Polymers, 244th ACS National Meeting, 2012.8.19, Philadelphia (USA)
  8. T. Michinobu, H. Fujita, Redox-active multilayer thin films by alkyne-acceptor click chemistry, 14th International Conference on Organized Molecular Films, 2012.7.13, Paris (France)
  9. 道信剛志, 原宇平, 山田亮, 川内進, 高い立体規則性を有するポリチオフェン誘導体の還元とポリアニオンラジカルの基底状態に関する研究, 平成 24 年度繊維学会年次大会, 2012.6.8, タワーホール船堀
  10. 道信剛志, 李永榮, 高分子の化学修飾によるイオン認識能の付与, 平成 24 年度繊維学会年次大会, 2012.6.6, タワーホール船堀
  11. T. Michinobu, Y. Li, Polystyrenes Bearing Donor-Acceptor Chromophores as Colorimetric Probe for Anions and Cations, 第 61 回高分子学会年次大会, 2012.5.31, パシフィコ横浜
  12. Y. Yuan, T. Michinobu, Postfunctionalization of P3HT: Regioregular and Narrow Band Gap Polythiophenes, The 12<sup>th</sup> Pacific Polymer Conference, 2011.11.16, Jeju (Korea)
  13. T. Michinobu, Y. Li, Y. Washino, Double click syntheses of highly-colored polymers, The 12<sup>th</sup> Pacific Polymer Conference, 2011.11.16, Jeju (Korea)
  14. T. Hyakutake, I. Nishizaki, T. Michinobu, Luminescent sensory polymer coating for crack inspection, The 12<sup>th</sup> Pacific Polymer Conference, 2011.11.15, Jeju (Korea)
  15. 道信剛志, 原宇平, ポリチオフェン誘導体のポスト機能化による電子状態の変化, 第 60 回高分子討論会, 2011.9.29, 岡山大学
  16. Y. Li, T. Hyakutake, T. Michinobu, Oxygen permeability control of polyphenylacetylene derivatives by postfunctionalization using

- alkyne-TCNE click chemistry, 242<sup>nd</sup> ACS National Meeting, 2011.8.29, Denver (USA)
17. T. Michinobu, Y. Li, Y. Washino, K. Murata, K. Tsuboi, Origin of Second-Order Nonlinear Optical Effects of Nonpoled Donor-Acceptor Chromophores on Surface, International Symposium on Optical Memory 2010, 2010.10.26, Taiwan
  18. 道信剛志, 王冬, ラダー型共役高分子の一段階合成とポスト機能化, 第 59 回高分子討論会, 2010.9.15, 北海道大学
  19. T. Michinobu, Click Chemistry-Type Postfunctionalization of Aromatic Polymers for Organic Electronic Applications, MACRO2010, 2010.7.13, Glasgow (UK)
  20. T. Michinobu, Click-Type Postfunctionalization of Aromatic Polymers, ICSM2010, 2010.7.6, 京都国際会議場
  21. Y. Yuan, C. Seo, J.-i. Inoue, T. Mori, T. Michinobu, N-Type Semiconducting Polythiophene Derivatives Prepared by Click-Type Postfunctionalization, ICSM2010, 2010.7.5, 京都国際会議場
  22. 道信剛志, 王冬, ラダー型共役高分子の一段階合成と性質, 平成 22 年度繊維学会年次大会, 2010.6.18, タワーホール船堀
  23. 道信剛志, クリックケミストリーによる新規共役高分子の開発, 第 59 回高分子学会年次大会(招待講演), 2010.5.27, パシフィコ横浜

〔図書〕(計 3 件)

1. T. Michinobu, T. Hyakutake, Polymer Ion Sensors Based on Intramolecular Charge-Transfer Interactions, in Optical Properties of Functional Polymers and Nano Engineering Applications, V. Jain, A. Kokil Eds., CMC Press - Taylor & Francis, 査読無, 2014, 印刷中
2. T. Michinobu, All-Polymer Solar Cells, in Organometallics for Energy Conversion, R. W. Y. Wong Ed., Springer, 査読無, 2014, 印刷中
3. 道信剛志, アルキンとシアノ基含有アクセプター間の Click 反応, in クリックケミストリー - 基礎から実用まで -, 高田十志和, 小山靖人, 深瀬浩一編, シーエムシー社, 査読無, 2014, 印刷中

〔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