

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 13 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：26620095

研究課題名(和文)可溶性ポリ(アリーレン-ビニレン)を経由する元素ハイブリッド炭素ナノリボンの創製

研究課題名(英文)Elements-hybrid Carbon Nanoribbons via Soluble Poly(arylene-vinylene)s

研究代表者

富田 育義(Tomita, Ikuyoshi)

東京工業大学・総合理工学研究科(研究院)・教授

研究者番号：70237113

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文): 拡張した共役系を主鎖にもつ高分子材料の簡便かつ高効率な合成手法の開拓を目的に、テトラアリーールエチレン部位を繰返し単位とするポリ(アリーレン-ビニレン)誘導体の光反応および電気化学反応に基づく閉環反応を検討した。その結果、目的とする高分子反応が進行し、電子系の拡張に伴い、発光特性の顕著な変化が起こることが示された。また、ヘテロ元素でドーパされたグラフェンナノリボンの構築を目的として、2,3-ジ(2-チエニル)スチルベンなどのヘテロ元素をもつモデル化合物の閉環反応と閉環化合物の電解重合を検討し、特異なエレクトロクロミズム特性を示す共役高分子を得た。

研究成果の概要(英文): Photochemical and electrochemical ring-closing reactions of poly(arylene-vinylene) derivatives possessing tetra-aryl ethylene units were performed to obtain  $\pi$ -conjugated polymers possessing extended  $\pi$ -electron systems. Under the examined conditions, the objective annulation occurred smoothly to give the products that exhibit entirely different luminescent properties. The model annulation reactions using 2,3-di(2-thienyl)stilbene were likewise performed to evaluate the possibility to obtain heteroatom-doped graphene nanoribbons. The benzodithiophene derivatives produced by the model experiments were subjected to the electrochemical polymerization to give  $\pi$ -conjugated polymer thin films that exhibit electrochromic properties.

研究分野：高分子合成

キーワード：合成化学 グラフェンナノリボン 高分子合成 元素ハイブリッド材料 高分子反応 共役高分子

1. 研究開始当初の背景

グラフェンナノリボン等の $\pi$ 電子系が同一平面上に拡張された縮環構造を有する $\pi$ 共役高分子(拡張型 $\pi$ 共役高分子)は、優れた電子移動度や導電性を示す機能性材料として様々な研究分野において高い関心がもたれる研究対象である。このような拡張型 $\pi$ 共役高分子は、その剛直な主鎖骨格により一般に各種有機溶媒に難溶であり、直接合成を行うことは困難である。このため、可溶性の前駆体高分子を合成し、これを不均一系で高分子反応を行うことによって拡張型 $\pi$ 共役高分子へと変換する手法が種々検討されてきている。例えば、基板上に前駆体高分子を分子レベルで配列させつつ高温で縮環反応を進行させる手法や、金属塩等の酸化剤を大過剰量用いる条件での変換などが報告されているが、実用的な穏やかな酸化条件を用いた拡張型 $\pi$ 共役高分子の構築はほとんど報告が無い状況であった。

2. 研究の目的

*cis*-スチルベン誘導体やテトラフェニルエチレンは光反応や電気化学的な酸化反応といった温和な条件下で環化反応を起こし、フェナントレン誘導体を効率よく与えることが報告されている(図1)。

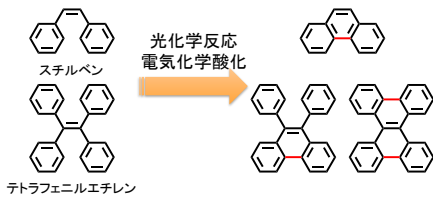


図1. *cis*-スチルベン誘導体やテトラフェニルエチレンの閉環反応

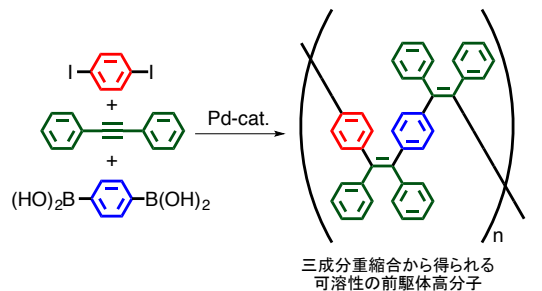


図2. 三成分重縮合法を用いた *cis*-ポリ(*p*-フェニレン-ビニレン) (PPV) 誘導体の合成

本研究では、グラフェンナノリボンおよびこれに相当する拡張型 $\pi$ 共役系を主鎖にもつ高分子材料の簡便かつ高効率な合成手法の開拓を目的に、申請者らの確立した3成分重縮合法によって容易に合成できるテトラアリーレンエチレン部位を繰返し単位とするポリ(アリーレン-ビニレン)誘導体(図2)を前駆体として用い、温和かつ高効率な分子内環化反応を種々の反応条件下で検討した。特に、前駆体高分子へのヘテロ元素の付与は拡張型 $\pi$ 共役高分子の適切な部位に望みに応じてヘテロ元素を付与できることから、従来に

はない元素ドープ型の材料を創出できると期待できることから、この点についても検討を行った。

3. 研究の方法

3成分重縮合法により合成を報告しているテトラフェニルエチレン骨格を繰返し単位にもつ *cis*-ポリ(*p*-フェニレン-ビニレン) (PPV) 誘導体を用い、光化学反応および電気化学反応に基づく閉環反応を検討し、 $\pi$ 電子系の拡張を進行させる可能性を追求した。つぎに、ヘテロ元素でドープされた $\pi$ 電子系の広がりをもつ構造の明確な高分子の合成を目的として、まずモデル反応として、2,3-ジフェニルスチルベンなどの単量体の光閉環反応詳細に検討した。また、これらの閉環反応で得られる縮環構造をもつチオフェン誘導体をモノマーとした電解重合による $\pi$ 共役高分子への変換についても検討を行った。

4. 研究成果

4-1. *cis*-ポリ(*p*-フェニレン-ビニレン) (PPV) 誘導体の光化学反応および電気化学反応に基づく拡張型 $\pi$ 共役高分子の合成

まず、テトラフェニルエチレンおよび二量体化合物をモデル化合物として用い、光反応による閉環反応の検討を行った。その結果、定量的に閉環反応が進行し、ジフェニルフェナントレンが高効率で得られた。この際、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルでは反応の進行に伴い、縮環構造に特徴的な低磁場のシグナルが新たに観測され、また蛍光(PL)スペクトルでは凝集誘起発光型の分子であるテトラフェニルエチレンが通常の発光特性を持つフェナントレン誘導体に変化することで溶液中では発光強度の増加が、固体状態では発光強度の顕著な低下が認められた(図3)。

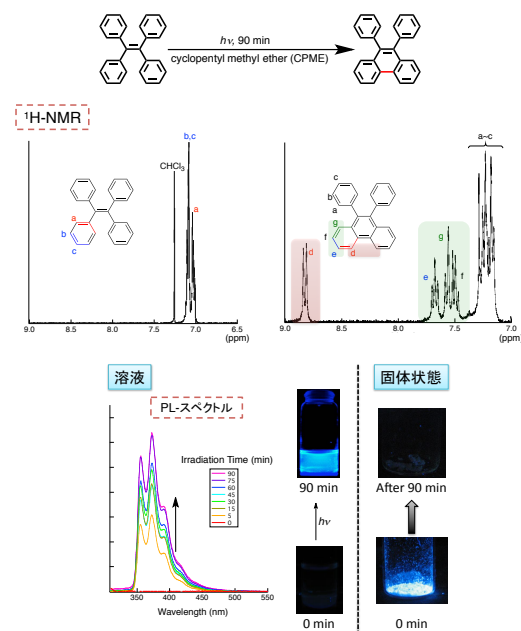


図3. テトラフェニルエチレンの光閉環反応

また、*p*-ジヨードベンゼン、フェニルボロン酸、およびトランから得られる二量体モデル化合物を用いて光反応を行った場合にも、テトラフェニルエチレンと同様に、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルおよび発光特性の変化から閉環反応の進行が支持された。

つぎに、*cis*-ポリ(*p*-フェニレン-ビニレン) (PPV) 誘導体を用いて、同様の光照射条件下で閉環反応検討したところ、上述のモデル反応の場合と同様に閉環に伴う <sup>1</sup>H-NMR スペクトルの低磁場領域の新たなシグナルの出現と、溶液系における PL 強度の明確な増加とフィルム状態における PL 強度の顕著な低下が観測され、目的とする閉環反応に伴う  $\pi$ 電子系の拡張が進行していることが支持された(図 4)。

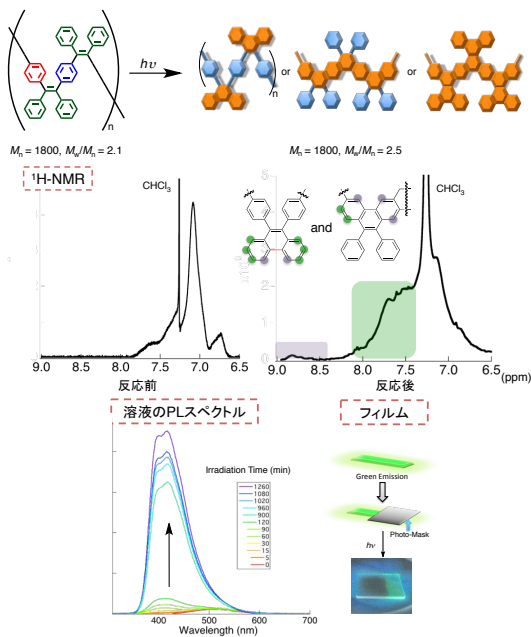


図 4. *cis*-ポリ(*p*-フェニレン-ビニレン) (PPV) 誘導体の光閉環反応

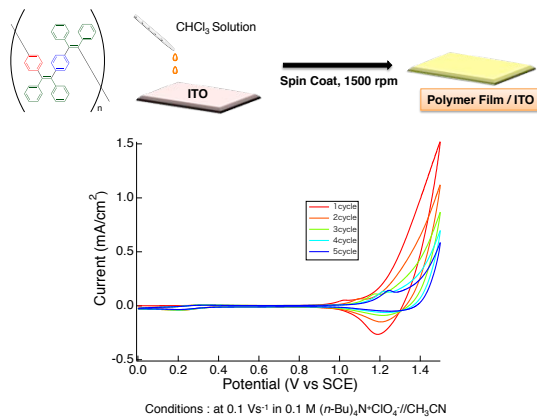


図 5. 電解酸化による PPV 誘導体の閉環反応

さらに、ITO 電極上に *cis*-ポリ(*p*-フェニレン-ビニレン) (PPV) 誘導体をスピコート法によりキャストし、飽和カロメロ電極 (SCE)を参照電極として使い、サイクリックボルタンメトリーにより掃引条件で電解酸

化による閉環反応を行い、拡張型 $\pi$ 共役高分子の合成を検討した。その結果、1.0~1.4 V 付近に不可逆な酸化波が観測され(図 5)、反応後に得られたフィルムは各種有機溶媒には不溶であった。さらに、得られたフィルムの蛍光スペクトル(PL)測定を行うと、光閉環反応の場合と同様に、フィルム状態において顕著な蛍光強度の低下が観測されたことから電界酸化反応においも閉環反応が進行し拡張型 $\pi$ 共役高分子フィルムが得られていることが強く示唆された(図 6)。

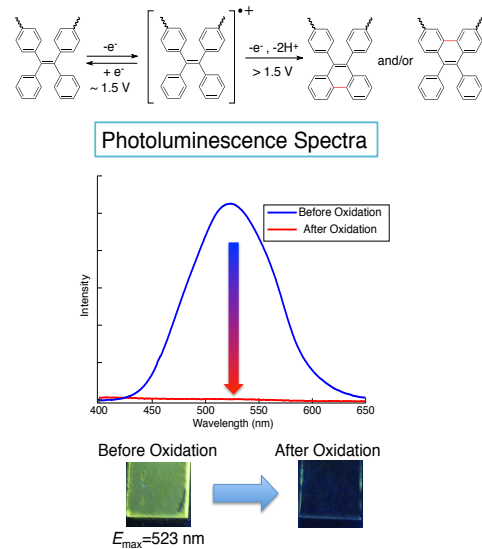


図 6. PPV 誘導体の電解酸化による閉環反応前後の発光特性の変化

#### 4-2.ヘテロ元素でドーブされた拡張型 $\pi$ 共役高分子への展開

ヘテロ元素でドーブされた拡張型 $\pi$ 共役高分子の構築を目的として、チオフェン環などのヘテロ元素をもつ芳香環を付与した前駆体を設計、合成し、これらの閉環挙動について検討を行った。まず、三成分カップリング反応を用いて合成した 2,3-ジ(2-チエニル)スチルベン (シス、トランス混合物) の光反応を行うと、シス体への光異性化を伴いながらチオフェン側が選択的に閉環を起こし、および、二量体を用いた場合においても選択性よくチオフェン環のみが閉環することを明らかにした(図 7)。

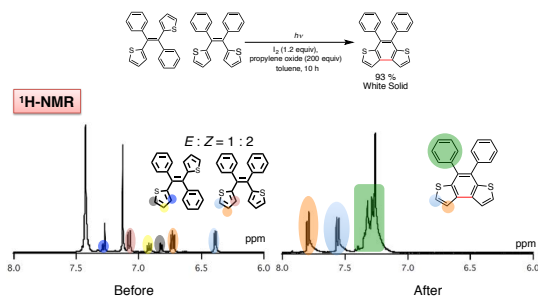


図 7. 2,3-ジ(2-チエニル)スチルベンの光閉環反応前後の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル変化

つぎに、同骨格をもつ  $\pi$  共役高分子の合成を目的として、2,3-ジ(2-チエニル)スチルベン光閉環反応によって得られたベンゾジチオフェン誘導体の電解重合を行ったところ、主鎖に同骨格を有する  $\pi$  共役高分子薄膜が得られた。得られた高分子薄膜はエレクトロクロミズム特性を示し、中性状態では黄色を+1.4 Vの酸化状態では青色を可逆的に呈することが分かった(図 8)。

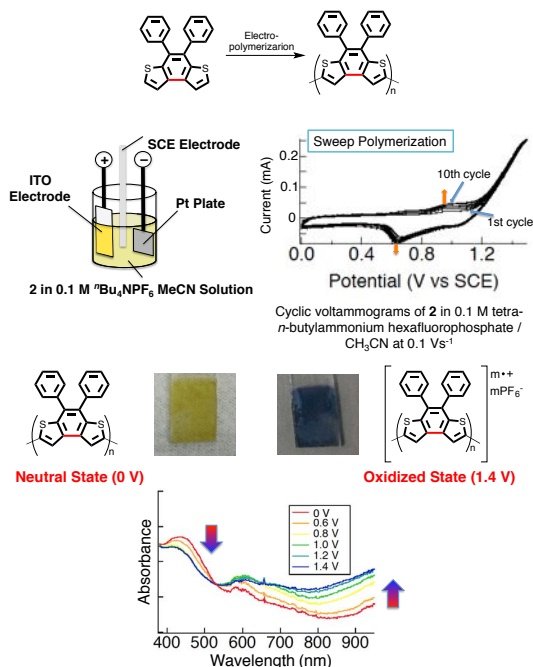


図 8. ベンゾジチオフェン誘導体の電解重合により得られる  $\pi$  共役高分子薄膜のエレクトロクロミズム特性

以上のように、当初目標としていた PPV 誘導体を用いた光化学反応および電気化学反応に基づく閉環反応により、新たな拡張型  $\pi$  共役高分子の合成法を開拓した。また、2,3-ジ(2-チエニル)スチルベン等の光閉環反応が円滑に推進できることが示された。今後、本研究により得られた知見に基づき、本研究をさらに発展させることにより、ヘテロ元素を適切に配置した拡張型  $\pi$  共役高分子への展開が期待される。

## 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 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 三成分重縮合により得られるポリ(*p*-フェニレンビニレン)誘導体の高分子反応に基づく新規  $\pi$  拡張型共役高分子の合成, 若菜翔・西山寛樹・稲木信介・富田育義, 第 63 回高分子討論会(長崎, 9 月 25 日, 2014).
- ② Synthesis of Functional  $\pi$ -Extended Conjugated Polymers by Reaction of Poly(*p*-phenylene-vinylene) Derivatives,

Sho Wakana, Hiroki Nisshiyama, Sinsuke Inagi, Ikuyoshi Tomita, The 10<sup>th</sup> SPSJ International Polymer Conference (IPC2014) (Tsukuba, Dec. 5, 2014)

③ ジチエノベンゼン誘導体の合成とその電解重合による  $\pi$  共役高分子薄膜の構築, 若菜翔, 西山寛樹, 稲木信介, 富田育義, 第 64 回高分子討論会(仙台, 9 月 15 日, 2015).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

富田育義 (Tomita, Ikuyoshi)  
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授

研究者番号 : 70237113

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号 :

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号 :