

# 研 究 報 告 書

## 「クリック型反応による有機光電子機能材料の創製」

研究期間：平成20年10月～平成24年3月

研究者：道信 剛志

### 1. 研究のねらい

温和な条件下で定量的に目的物へ変換できる化学反応は、「クリックケミストリー」という新しい概念で総称される。副生成物が無く、環境負荷が少ない条件で新規材料を作り出すことができるため、高分子化学および材料科学分野において重要な地位を築きつつある。銅触媒存在下でのアルキンとアジドの付加環化反応がこれまでの代表例であったが、i)高収率を実現するためには金属触媒が必要、ii)アジド化合物は爆発性有り、iii)生成物のトリアゾール環には光電子機能性無し、等の欠点が指摘されていた。本研究では、これらの問題点を解決するために、新しいクリックケミストリー反応の開発に取り組んだ。具体的には、電子供与性基(EDG)で活性化されたアルキンがテトラシアノエチレン(TCNE)やテトラシアノキノジメタン(TCNQ)等のアクセプター分子と定量的に付加反応を起こすことに着目した(図1)。この反応は従来クリックケミストリー反応の欠点を克服していると共に、生成物のドナーアクセプター型構造に由来する光電子機能が期待できる。例えば、分子内電荷移動吸収が起こるため、可視近赤外域での光吸収が可能になる。また、ドナーアクセプター部位は優れた酸化還元特性を示すため、多くの電荷を貯蔵できる。本研究では、この反応を用いて様々な高分子材料を創り出し、それらが有する光電子機能を明らかにすることを目的とした。

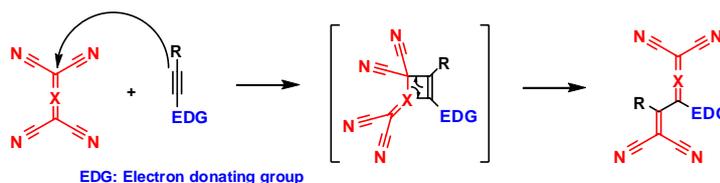


図1 電子豊富アルキンとアクセプター分子の定量的付加反応

### 2. 研究成果

#### (1) 高分子主鎖のポスト機能化

芳香族アミンやフェロセン、白金錯体などの電子供与性基を高分子主鎖に含むアルキン連結高分子は、優れた p 型半導体材料として知られている。共役主鎖中のアルキン部位に TCNE や TCNQ を付加させることで、狭いバンドギャップを有するドナーアクセプター交互型高分子へ変換することに成功した。このポスト機能化法は副生成物がないため、精製操作が全く必要ない。得られた高分子は、分子内電荷移動に由来する低エネルギー吸収とそれに対応する明確な酸化還元応答を示した。また、アクセプター分子の付加量を見積もることで、前駆体高分子の分子量や一次構造の情報を得ることもできた。高分子中のアルキン部位を検出するための新しい手法として利用できる。

#### (2) 高分子側鎖のポスト機能化

側鎖に電子豊富アルキンを共役連結した芳香族高分子に TCNE や TCNQ を添加すると、速やかに付加反応が進行して高分子側鎖にアクセプター部位が構築された。例えば、側鎖に電子豊富アルキンを有するポリチオフェン誘導体に TCNE を加えた場合、TCNE 付加量と共にポリチオフェン誘導体の HOMO 準位および LUMO 準位が徐々に深くなることが分かった(図2)。LUMO 準位は HOMO 準位よりも大きく低下するため、結果としてバンドギャップが狭幅化した。より強力なアクセプター分子である TCNQ を付加させた場合は、少量添加でも LUMO 準位の大幅な低下が起こり、吸収端は近赤外域まで到達した。繰返し単位あたり最大密度のアクセプター部位を有する高分子は、n 型半導体として汎用であるフラレン誘導体と同程度のエネルギー準位を有していた。すなわち、アクセプター分子の種類と添加量を調節

することで、高分子のエネルギー状態を自在に制御できる全く新しい技術である。また、アクセプター部位を多数導入するとシアノ基間の強い相互作用のため、高分子の分解温度およびガラス転位点が上昇し、熱安定性の向上に繋がった。さらに、 $n$ 型半導体の電子状態を有するポリチオフェン誘導体に還元剤を作用させると  $n$

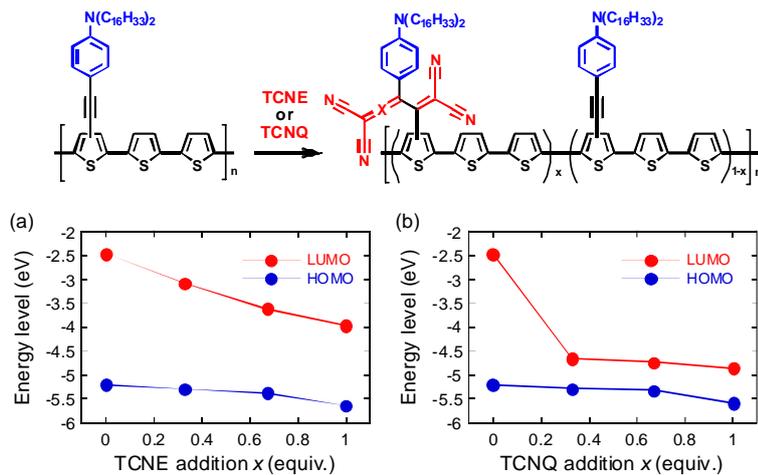


図2 アクセプター分子 ((a) TCNE および (b) TCNQ) 付加によるポリチオフェン誘導体のエネルギー準位制御

型のドーピングが起こった。ポリチオフェン主鎖の立体規則性に基づき、伝導性や磁性が発現することを確認した。また、 $p$ 型半導体高分子である芳香族ポリアミンの側鎖に TCNE を付加させて HOMO 準位を低下させると、薄膜トランジスタのホール移動度が減少することを明らかにした。

### (3) 高分子合成

電子豊富アルキン部位を 2 つ有するモノマーと TCNQ 部位を 2 つ有するモノマーを等モル比で仕込み、 $50^{\circ}\text{C}$  以上に加熱すると重付加が進行してドナーアクセプター部位を主鎖に含む高分子を得ることができた。クリックケミストリー反応を用いているため副生成物は無く、精製操作が必要ない。アルキンに置換した電子供与性基の種類によって、最適な重合法が溶液重合から塊状重合に変化することが明らかとなった。また、モノマー仕込み濃度を調節することで、直線状高分子量体と環状分子を作り分けることができた。反応進行と共に強く着色するため、吸収スペクトルを追跡することで容易に重合の初期速度を算出できた。

### (4) 光電子機能の探索

従来型のクリックケミストリー反応と組合せて汎用高分子のポスト機能化を実施できることも明らかにした。例えば、側鎖にアジド基を配置したポリスチレン誘導体を前駆体高分子として選択し、銅触媒存在下での末端アルキンとの付加環化反応、続くアクセプター分子の付加反応を連続で実施することで側鎖に高密度でドナーアクセプター部位を構築することに成功した。ドナーアクセプター型構造は双極子モーメントを有するため、二次的非線形光学効果が表れる。ガラス基板上にスピンコートした後、電場印加した高分子薄膜について Nd:YAG レーザー ( $1064\text{nm}$ ) を用いて非線形光学特性を調査した。ポスト機能化後の高分子は側鎖に色素構造を有するため、前駆体高分子よりも大きな二次非線形光学効果を示した。

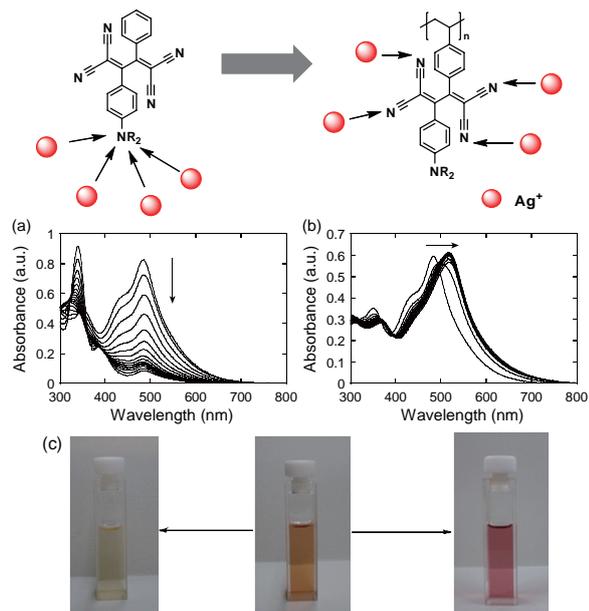


図3 ドナーアクセプター構造を利用した $\text{Ag}^+$ イオン認識: (a) モノマーおよび (b) ポリマーに $\text{Ag}^+$ イオンを添加した場合のスペクトル変化と (c) 色変化

さらに、高分子側鎖に配置されたドナーアクセプター部位が、溶液中で $\text{Ag}^+$ イオンを特異的に認識することを見出した。低分子のドナーアクセプター化合物の場合、 $\text{Ag}^+$ イオンを含む金属イオン全般はアニリン窒素と相互作用するため、484nmに観測された電荷移動吸収バンドの減少のみが観測された(図 3)。一方、高分子の場合には、 $\text{Ag}^+$ イオンは側鎖シアノ基間に多価配位した方が安定となるため、ドナーアクセプター相互作用の強度が変化することにより電荷移動吸収バンドの長波長シフトが生じた。他の金属イオンは、高分子の場合でもアニリン窒素と相互作用するため可視吸収の退色が起こる。この特異的 $\text{Ag}^+$ イオン認識挙動は、高分子薄膜でも迅速に起こる。すなわち、特定金属イオンを目視で簡便に検出できる化学センサーとして利用できる。

### 3. 今後の展開

共役高分子の側鎖に配置したアルキンにアクセプター分子を付加させることで、様々な電子状態を作り出すことができた。次のステップは、有機デバイスへの応用を試験することである。高分子の電子状態とデバイス特性の相関を明らかにして、試料作製に労力を割くことなくデバイス特性の最適化が可能であることを示す。特に、有機薄膜太陽電池のp型半導体として使えるエネルギー準位を創り出せるため、n型のフラレン誘導体と組合せて光電変換特性の最適化に挑戦する。また、フラレン程度までエネルギー準位を低下させたn型半導体高分子を用いて、フラレン不要の有機太陽電池の可能性も探索する。TCNQ誘導体は今回試験した構造以外にも様々な化合物が市販されているため、より強力なn型電子状態の創製にも挑戦する。また、有機太陽電池の積層順を変えた逆型構造も試験し、耐久性の向上を含めた実用化の可能性について議論する。

「クリックケミストリー」に焦点を絞ると、金属触媒不要の新しいクリックケミストリー反応として確立することができた。様々な他のクリックケミストリー反応と併用できるため、機能性高分子材料の簡便合成経路を確立する際に有用である。光電子機能を最大限発揮できる反応条件および化学構造を見出し、実用材料としての展開を考える。

### 4. 自己評価

本研究では、一つの化学反応に焦点を絞り、研究を進めた。研究計画で提案した芳香族高分子のポスト機能化を予定通り実施し、化学構造に基づく反応性の違いを解明することができた。また、共役高分子のエネルギー準位を調節するという全く新しい試みに成功したことは、今後の応用研究に繋がる大きな成果と考えている。

失敗実験からも学び、臨機応変に新しい展開に繋げることができた。例えば、研究計画では固体表面の化学修飾も提案したが、従来知見がない技術であったため、試料作製手順を変更することになった。その際、この反応を高分子合成(重合)に適用できることを見出し、新しい高分子試料を作製することができた。また、光電子機能を探索する際にも、当初予定していなかった金属イオンのセンシング機能を見出した。様々な金属含有試料を作製するため応用可能性は大きく広がり、今後の展望は極めて明るい。

さきがけ研究を始めた当初は、電子豊富アルキンとアクセプター分子の付加反応を研究している研究者は世界でも数人しかいなかったが、3年半の間に様々なグループが参画し、この研究分野は大いに活性化している。高分子材料で研究推進しているのは当グループのみであり、応用研究に近い位置にいると感じている。最近、フランスのグループは、低分子化合物を用いたヘテロ積層型有機薄膜太陽電池が発電することを報告しており、光電変換材料としての高い可能性が提示されている。他グループに遅れを取らぬよう、今後も精力的に本研究テーマを継続したいと考えている。

### 5. 研究総括の見解

「クリックケミストリー」という新しい概念で総称される化学反応は、温和な条件下で定量的に目的物へ変換できる反応であり、副生成物が無く、環境負荷が少ない条件で新規材料を作り出すことができるため、注目を集めている。道信研究者は、従来のクリック型反応の欠点

を取り除く新しいクリックケミストリー型反応の開発に取り組んだ。具体的には、電子供与性基で活性化されたアルキンがテトラシアノエチレン (TCNE) やテトラシアノキノジメタン (TCNQ) 等のアクセプター分子と定量的に付加反応を起こすことに着目して反応系を設計し、生成物のドナーアクセプター型構造に由来する光電子機能材料を創出することに成功した。高分子主鎖や高分子側鎖のポスト機能化、高分子合成反応などにより新規光機能材料を合成し、非線形光学材料、化学センサー、色素増感太陽電池などへの利用を提案した。

今後は、クリック型反応を駆使した新規な光機能材料を創出する研究を更に広く展開すると同時に、有機半導体デバイスの分野の研究者と交流を深めることによる、高機能、耐久性、高純度など実用材料の視点を加えた分子設計に基づいた機能材料の創出に向けた研究展開にも期待したい。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1.	Y. Li, M. Ashizawa, S. Uchida, T. Michinobu, A Novel Polymeric Chemosensor: Dual Colorimetric Detection of Metal Ions through Click Synthesis, <i>Macromol. Rapid Commun.</i> <b>2011</b> , <i>32</i> , 1804–1808.
2.	Y. Washino, T. Michinobu, Application of Alkyne–TCNQ Addition Reaction to Polymerization, <i>Macromol. Rapid Commun.</i> <b>2011</b> , <i>32</i> , 644–648.
3.	Y. Yuan, T. Michinobu, Energy Level Tuning of Polythiophene Derivative by Click Chemistry–Type Post–Functionalization of Side Chain Alkynes, <i>J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.</i> <b>2011</b> , <i>49</i> , 225–233.
4.	Y. Li, K. Tsuboi, T. Michinobu, Double Click Synthesis and Second–Order Nonlinearities of Polystyrenes Bearing Donor–Acceptor Chromophores, <i>Macromolecules</i> <b>2010</b> , <i>43</i> , 5277–5286.
5.	T. Michinobu, H. Kumazawa, K. Noguchi, K. Shigehara, One–Step Synthesis of Donor–Acceptor Type Conjugated Polymers from Ferrocene–Containing Poly(aryleneethynylene)s, <i>Macromolecules</i> <b>2009</b> , <i>42</i> , 5903–5905.

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 11 件(9 件非公開)

- 発明者: 道信 剛志、李 永榮  
 発明の名称: 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  
 出願人: 東京工業大学  
 出願日: 2009/10/30
- 発明者: 道信 剛志、王 冬  
 発明の名称: 縮環芳香族高分子およびその製造方法  
 出願人: 東京工業大学  
 出願日: 2010/1/28

### (3) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

学会発表(国際会議 13 件、国内学会 31 件)

- 道信 剛志、第 59 回高分子学会年次大会(若手招待講演)(2010 年 5 月 27 日)「クリックケミストリーによる新規  $\pi$  共役高分子の開発」
- T. Michinobu, Third International Symposium for Young Organic Chemist (Invited lecture) (2011 年 3 月 4 日)「Click Postfunctionalization of Organic Semiconducting Polymers」

受賞

- 道信 剛志、平成 20 年度高分子研究奨励賞(2009 年 5 月 28 日)「芳香族アミン骨格を用いた機能性高分子の創製」
- 道信 剛志、第 23 回安藤博記念学術奨励賞(2010 年 6 月 19 日)「有機半導体材料の電

子状態変調法に関する研究」

3. 道信 剛志、平成 23 年度コニカミノルタ画像科学進歩賞(2012 年 1 月 20 日)「ホール輸送型芳香族高分子のエネルギー準位制御と有機 EL 素子への応用」