

第三世代パイ共役ポリマーの創製と 外部刺激応答性蛍光材料への展開

Design of third-generation π -conjugated polymers for external stimuli-responsive fluorescence materials

京都工芸繊維大学大学院 工芸科学研究科物質工学部門 助教 本柳 仁
Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology, **Jin Motoyanagi**

要旨

新規に合成したジエチルベンゼン担持型のリビングカチオン重合開始剤 (**TMS-DEVE-TFA**) を、活性化剤及び添加塩基として各々 EtAlCl_2 とジオキサンを組み合わせて用いることで、イソブチルビニルエーテルのリビングカチオン重合が進行することを確認するとともに、ジエチルベンゼン末端型ポリビニルエーテル (**DE-PIBVE**) の精密合成に成功した。さらに、得られた **DE-PIBVE** をマクロモノマーとして用い、ピリジン中、酢酸銅を用いた酸化的カップリング反応による末端エチル基間での重縮合を行うことで、ポリフェニレンブタジレン骨格を主鎖に、ポリビニルエーテルを側鎖に有するグラフト化パイ共役ポリマー [Poly (**DE-PIBVE**)] の合成が可能であることを見出した。そして、得られたポリマーの溶液状態での発光特性を評価した結果、Poly (**DE-PIBVE**) が溶媒の種類や温度に依存して J 会合体を形成し、それに伴い発光色や溶液色の可逆的な変化が誘起されることを明らかにした。

1. はじめに

電子・光機能性を有する有機材料は、次世代デバイスを担う素材として強く関心を惹いており、軽量性や柔軟性といった特徴から有機半導体や有機薄膜太陽電池、有機 EL などのデバイス材料として数多くの研究が行われている。なかでもパイ電子が一次元状に広がった構造を有するパイ共役ポリマーは簡便な手法でデバイス作製が可能のため、多様なパイ共役ポリマーがこれまで分子設計されており、パイ造形科学を牽引する主要分野の一つとして注目されている。[1-3] 従来のパイ共役ポリマーは、パイ共役による機能発現を担う主鎖構造の分子設計に主眼を置いて検討されている例が多く、アルキル側鎖や dendritic な側鎖構造は、ポリマー分子の溶解性の改善や凝集を抑制して個々の分子を孤立させるために導入されていた。そこで本研究では、柔軟な骨格構造からなると同時に種々の機能基を担持可能なポリビニルエーテル (Poly**VE**) を側鎖に有するグラフト化パイ共役ポリマーの合成を検討した。

新規グラフト化パイ共役ポリマーの合成にあたり、筆者らはマクロモノマーを用いるグラフティングスルー法 [4, 5] に着目した。すなわち、重合によりパイ共役系の主鎖骨格を形成可能な反応性部位を末端基として導入したマクロモノマーを合成し、その単独重合を検討した。本手法を用いることで、主鎖骨格の繰り返し単位すべてにグラフト鎖を導入することが可能となり、原料マクロモノマーの精密重合による合成と相まって、グラフト側鎖の結合部位、導入率ならびに化学構造が明確なグラフト化パイ共役ポリマーの系統的な合成が可能となる。

筆者らはすでに、フラーレンやエチルベンゼンを有するリビングカチオン重合開始剤を設計し、これらの開始剤を用いることで機能基を α 末端に有する Poly**VE** を効率的に精密合成可能であることを報告している。[6, 7] 本研究では、ジエチルベンゼン (**DE**) 前駆体を担持させた重合開始剤 (**TMS-DEVE-TFA**) を新たに合成した。そして、得られた **TMS-DEVE-TFA** を重合開始剤として用い、ビニル

エーテル (**VE**) 類をリビングカチオン重合することで、ジエチニルベンゼン機能基を α 末端に有する分子鎖長が均一なポリビニルエーテルの合成を検討した。続いて、末端ジエチニル基の酸化カップリング反応を行うことで炭素-炭素結合形成を行い、目的とするグラフト化一次元パイ共役ポリマーの合成を試みた (Fig. 1)。さらに、得られたパイ共役ポリマーの固体状態ならびに溶液状態での発光特性を調べ、poly**VE** グラフト鎖の構造がパイ共役ポリマーの集合体形成や発光特性に及ぼす影響を検討した。

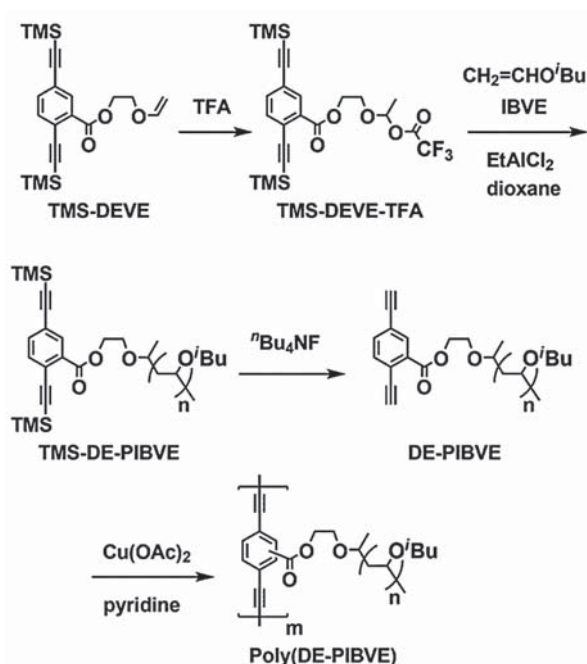


Figure 1. Synthesis of a poly**VE**-based macromonomer (**DE-PIBVE**) via living cationic polymerization of **IBVE** using a **DE**-appended initiator (**TMS-DEVE-TFA**) in conjunction with EtAlCl₂ and dioxane, followed by deprotection with **TBAF**, and formation of a brush-shaped polymer [Poly(**DE-PIBVE**)] obtained by oxidative coupling reaction of the diethynylbenzene group of **DE-PIBVE**.

2. 実験方法

2.1 TMS-DEVE-TFA を重合開始剤として用いた重合反応の検討

ヒートガンによりベーキングしたシュレンク管中、乾燥窒素雰囲気下で、**TMS-DEVE** (39 mg, 0.10 mmol) をトルエン (2.0 mL) に加え溶解させ、1 当量の TFA (20 mM トルエン溶液、0.25 mL, 0.10 mmol) を加え 0 °C で 90 分間反応させ、**TMS-DE** 基担持重合開始剤 (**TMS-DEVE-TFA**) を調製した。続いて、**TMS-DEVE-TFA** を重合開始剤とし、モノマーに **IBVE** を 30 当量 (0.39 mL, 3.0 mmol)、活性化剤及び添加塩基として各々 EtAlCl₂ (1.0 M ヘキサン溶液、0.25 mL, 0.25 mmol) とジオキサン (2.1 mL, 25 mmol) を組み合わせた重合系を用いて 0 °C で重合反応を行った。反応後、停止剤 (MeOH / NH₃ aq., 1 mL) を用いて反応を停止させ、得られた反応溶液を蒸留水で 4 回洗浄し、エバポレーターで溶媒を除去した後、真空乾燥させた。

得られた **TMS-DE-PIBVE** (600 mg, 0.14 mmol) を THF (20 mL) に溶かし、**TBAF** (1 M THF 溶液、5 mL, 5 mmol) を加え、室温で 15 時間かくはんした。反応溶液にトルエンを加えた後、蒸留水で 4 回洗浄し、エバポレーターで溶媒を除去した後、真空乾燥させた。最後に分取 SEC で精製することでオイル状の化合物である **DE-PIBVE** を得た (収量; 380 mg、収率; 67%)。

2.2 マクロモノマー DE-PIBVE を用いた重合反応

DE-PIBVE (20 mg, 5.0 μmol) をピリジン (0.50 mL) に溶かし、Cu(OAc)₂ (4.5 mg, 25 μmol) を加え、25 °C で 24 時間反応した後、蒸留水 (5.0 mL) を加え、反応を停止させた。水層から酢酸エチルを用いて抽出して有機層をまとめた後、エバポレーターで溶媒を除去した。最後に分取 SEC で精製することで薄黄緑色化合物である Poly (**DE-PIBVE**) を得た (収量; 6.9 mg、収率; 35%)。

3. 結果と考察

リビングカチオン重合により α 末端にジエチニルベンゼン (DE) 基を担持したポリ VE を合成するために、TMS-DE 基担持ビニルエーテル (TMS-DEVE) を合成した。得られた化合物の構造確認は、 ^1H NMR 及び ^{13}C NMR 測定並びに高分解能質量分析を用いて行った。 ^1H NMR 測定の結果から目的化合物由来の 9 種のプロトンのシグナルが確認することができ、特に 6.5 ppm 付近に末端ビニル基由来のダブルダブレットのシグナル (f) が出現していることから、得られた化合物はビニル基を有していることを確認した (Fig. 2a)。次いで、前駆体 (TMS-DEVE) を重合開始剤 (TMS-DEVE-TFA) へと変換するため、VE 部位への TFA の選択的付加反応を検討し、乾燥 N_2 雰囲気下、 0°C で 1 当量の TFA を添加することで TMS-DEVE-TFA を調製した。得られた TMS-DEVE-TFA 溶液の溶媒を溜去した後、 ^1H NMR 測定を行った結果、6.5 ppm 付近のビニル基由来のシグナル (f) がほぼ消失し、新たに 6.1 ppm 付近にメチン基由来のシグナル (f) を確認した (Fig. 2b)。このことから、VE 部位に選択的に TFA の付加反応が定量的に進行し、重合開始剤 TMS-DEVE-TFA が得られたことを明らかにした。

得られた TMS-DEVE-TFA を重合開始剤とし、活性化剤 / 添加塩基として EtAlCl_2 / ジオキサンを用いる重合系により、IBVE をリビングカチオン重合させることで、TMS 基によって保護されたジエチニルベンゼン部位を α 末端に担持したポリ VE である TMS-DE-PIBVE の合成を試みた ($[\text{TMS-DEVE-TFA}]_0 / [\text{IBVE}]_0 / [\text{EtAlCl}_2]_0 = 20 \text{ mM} / 600 \text{ mM} / 50 \text{ mM}$)。重合挙動を検討したところ、SEC 解析の結果、生成ポリマー TMS-DE-PIBVE のピークは反応時間の経過とともに高分子量側へとシフトした (Fig. 3a)。そして、ガスクロマトグラフィーから算出したモノマー転化率を重合時間に対してプロットした結果、開始後 90 分で重合は定量的に進行したことを確認した (Fig. 3b)。さらに、得られたポリマーの数平均分子

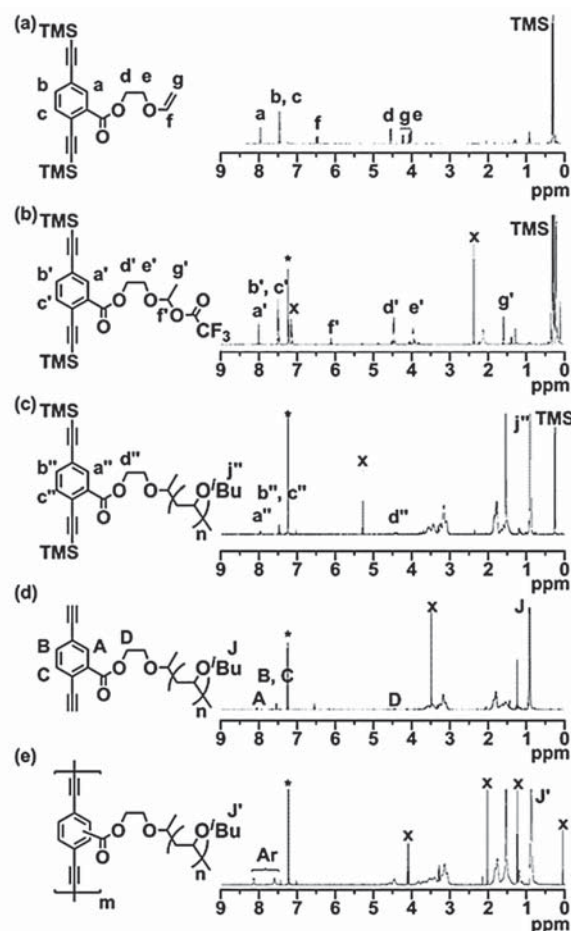


Figure 2. ^1H NMR spectra of (a) TMS-DEVE, (b) TMS-DEVE-TFA, (c) TMS-DE-PIBVE, (d) DE-PIBVE macromonomer, and (e) Poly (DE-PIBVE) in CDCl_3 . (Asterisk and x indicate CHCl_3 and remaining solvents, respectively.)

量をモノマー転化率に対してプロットしたところ、両者の間には比例関係が見られ、重合を通して生成ポリマーの分子量分布は 1.3 以下と狭い値を維持していた (Fig. 3c)。以上より、TMS-DEVE-TFA を開始剤として活性化剤 / 添加塩基と組み合わせた開始剤系により、IBVE がリビングカチオン重合可能であることを明らかにし、TMS 基によって保護されたジエチニルベンゼン部位を α 末端に持つ VE ポリマーを効率良く得ることに成功した。合成したマクロモノマー前駆体 TMS-DE-PIBVE は、単峰性で比較的狭い分子量分布 (TMS-DE-PIBVE; $M_n = 3,400$, $M_w/M_n = 1.15$) (Fig. 4a) を有しており、 ^1H NMR 解析の結果、分子設計通りの重合度 15 であることを確認した (Fig.

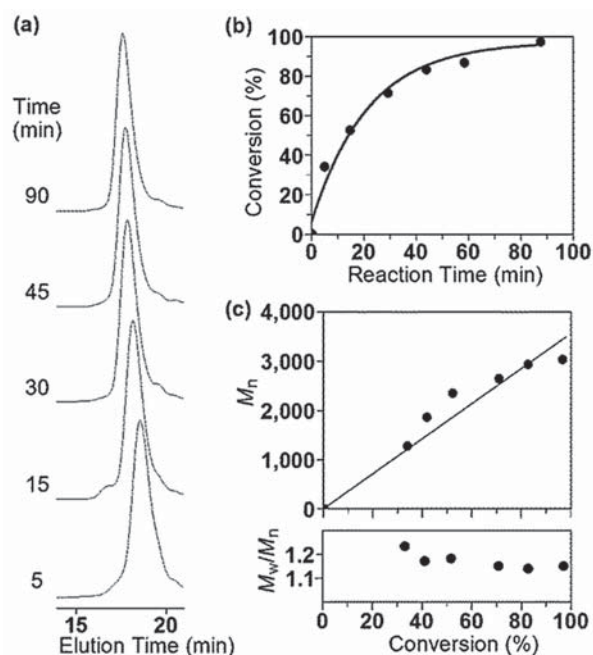


Figure 3. (a) SEC curves of **TMS-DE-PIBVE** using THF as the eluent, (b) a time-conversion curve for the polymerization of **IBVE**, and (c) M_n and M_w/M_n values of **TMS-DE-PIBVE** plotted against monomer conversion. Polymerization was conducted with **TMS-DEVE-TFA** / EtAlCl_2 / dioxane in toluene at 0°C ($[\text{IBVE}]_0 = 600 \text{ mM}$, $[\text{EtAlCl}_2]_0 = 50 \text{ mM}$, $[\text{dioxane}]_0 = 500 \text{ mM}$, $[\text{TMS-DEVE-TFA}]_0 = 20 \text{ mM}$).

2c)。続いて、**TBAF** を用いて **TMS** 基の脱保護反応を行い、 $^1\text{H NMR}$ 解析から **TMS** 基が定量的に脱保護していることを確認した (Fig. 2d)。以上の結果、Poly (**IBVE**) の α 末端にジエチニルベンゼン基を有する目的の **DE-PIBVE** を得ることに成功した。

末端のジエチニルベンゼン部位は、銅を用いた酸化のカップリング反応を行うことで一次元パイ共役ポリマーであるポリフェニレンブタジニレンとなることが知られている。[8-10] そこで、得られたポリマーをマクロモノマーとして使い、末端エチニル基の酸化のカップリング反応による重縮合を行うことで、パイ共役ポリマーであるポリフェニレンブタジニレンを骨格とするグラフトポリマーの合成を試みた。**DE-PIBVE** のピリジン溶液中に過剰量の $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ を添加して、 25°C で 24 時間反応させ

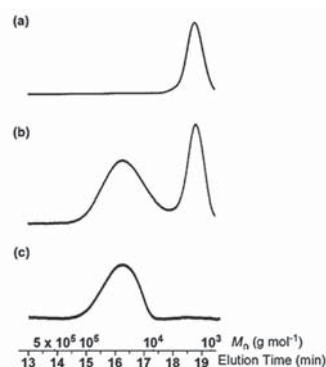


Figure 4. SEC curve of (a) **DE-PIBVE** macromonomer, (b) reaction mixtures of the polymerization of **DE-PIBVE** with $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ and (c) isolated Poly(**DE-PIBVE**) by preparative SEC.

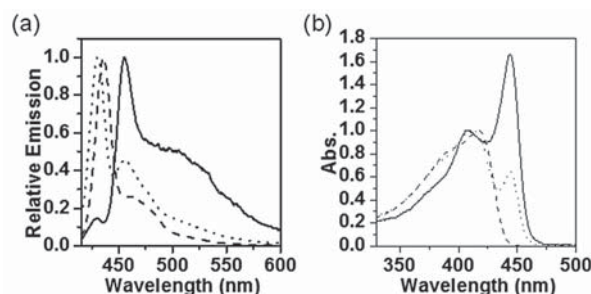


Figure 5. (a) Fluorescence spectra and (b) UV-vis spectra of poly(**DE-PIBVE**) solutions in hexane (solid line), in AcOEt (dot dash line) and in CH_2Cl_2 (dot line) (conc. = $5\mu\text{g} / \text{mL}$).

た後、反応溶液を酢酸エチルで希釈し、水で洗浄した。反応混合物を SEC 解析した結果、未反応の **DE-PIBVE** と共により高分子量のピークが新たに観測され Poly (**DE-PIBVE**) の生成を確認した (Fig. 4b)。新たに生成したポリマーを分取 SEC により単離して $^1\text{H NMR}$ 測定を行ったところ、主鎖となるポリフェニレンブタジニレン骨格由来のピーク ($\delta = 7.61, 8.17 \text{ ppm}$) を確認することができ (Fig. 2e)、目的とするブラシ状パイ共役ポリマー Poly (**DE-PIBVE**) ($M_n = 27,000$, $M_w/M_n = 1.36$) (Fig. 4c) の合成に成功した。Poly (**DE-PIBVE**) 溶液の蛍光発光について検討した結果、溶媒によって発光色が変化することを見出した (Fig. 5a)。一方、グラフト側鎖の鎖長を長くした poly (**DE-PIBVE**) では、溶媒によって発光

挙動がほとんど変化することはなかった。この結果から、導入した側鎖ポリマーの鎖長は、パイ共役ポリマーの溶存状態と発光挙動に影響を及ぼすものと推測した。続いて、溶媒により異なる発光を示した poly (**DE-PIBVE**) の溶液について、吸収スペクトルを測定した結果、ポリフェニレンブタジニレン骨格由来の吸収 (420 nm) に加えて、溶媒の種類に依存して 450 nm に新たな吸収ピークを示した (Fig. 5b)。この長波長シフトは、溶媒中における本ポリマーの J 会合体の形成を示唆している。

4. まとめ

新たに分子設計したジエチルベンゼン担持重合開始剤 (**TMS-DEVE-TFA**) が **IBVE** のリビングカチオン重合に適用可能であることを見出し、ジエチルベンゼンを α 末端に有する Poly (**IBVE**) を精密合成することに成功した。得られた **DE-PIBVE** をマクロモノマーとして用い、エチル基どうしを酸化的カップリング反応させることで、ポリフェニレンブタジニレン骨格を主鎖に、Poly (**IBVE**) を側鎖に有するグラフト化パイ共役ポリマー [Poly (**DE-PIBVE**)] を得ることに成功した。さらに、得られたポリマーの溶液状態での発光特性を評価した結果、Poly (**DE-PIBVE**) が溶媒の種類や温度に依存して J 会合体を形成し、それに伴い発光色や溶液色の可逆的な変化が誘起されることを明らかにした。本手法は、リビングカチオン重合を用いてマクロモノマーを合成するので、機能基担持モノマーに適用することでグラフト側鎖に対応する機能基を容易に導入することが可能である。

謝辞

本研究は、京都工芸繊維大学大学院の箕田雅彦教授、倉田彰弘氏、石川岳人氏との共同研究です。本研究にヒドロキシエチルビニルエーテルを提供していただいた丸善石油化学 (株) に感謝致します。また、本研究の一部は、公益財団法人京都技術科学センターおよび文部科学省科学研究費補助金若手研究 (B) (No.

26820314) の助成により行われたものであり、ここに感謝致します。

参考文献

- [1] U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.*, **100**, 1605 (2000).
- [2] F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, and A. P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.*, **105**, 1491 (2005).
- [3] P. M. Beaujuge, and J. R. Reynolds, *Chem. Rev.*, **110**, 268 (2010).
- [4] Y. Tukahara, K. Mizuno, A. Segawa, and Y. Yamashita, *Macromolecules*, **22**, 1546 (1989).
- [5] M. Minoda, T. Shimizu, S. Miki, and J. Motoyanagi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **51**, 786 (2013).
- [6] J. Motoyanagi, R. Miyabara, M. Suzuki, S. Miki, and M. Minoda, *Polym. Chem.*, **3**, 329 (2012).
- [7] J. Motoyanagi, K. Higashi, and M. Minoda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **52**, 2800 (2014).
- [8] D. Mössinger, S.-S. Jester, E. Sigmund, U. Müller, and S. Höger, *Macromolecules*, **42**, 7974 (2009).
- [9] A. S. Hay, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **7**, 1625 (1969).
- [10] Y. Nishihara, T. Kato, J.-i. Ando, A. Mori, and T. Hiyama, *Chem. Lett.* **30**, 950 (2001).

研究成果発表

- 1) 石川岳人、本柳仁、箕田雅彦、第 63 回高分子学会年次大会、名古屋、2014
- 2) 石川岳人、本柳仁、箕田雅彦、第 60 回高分子研究発表会 (神戸)、神戸、2014
- 3) 石川岳人、本柳仁、箕田雅彦、第 63 回高分子討論会、長崎、2014
- 4) 石川岳人、本柳仁、箕田雅彦、第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014、東京、2014
- 5) 本柳仁、石川岳人、箕田雅彦、第 23 回ポ

リマー材料フォーラム、奈良、2014；ポスター賞受賞
6) 本柳仁、石川岳人、箕田雅彦、日本化学会

第 95 春季年会、船橋、2015
7) 本柳仁、石川岳人、箕田雅彦、高分子論文集、*in press*