

# TCNQ-アルキン間の付加反応を用いた重合と置換基の効果

Functional group effects on the polymerization using the TCNQ-alkyne addition reactions

鷲野佑輔<sup>1</sup>、村田季美枝<sup>2</sup>、川内進<sup>1</sup>、道信剛志<sup>2</sup>

1 東京工業大学 大学院 理工学研究科 有機・高分子物質専攻

2 東京工業大学 大学院 グローバルエッジ研究院

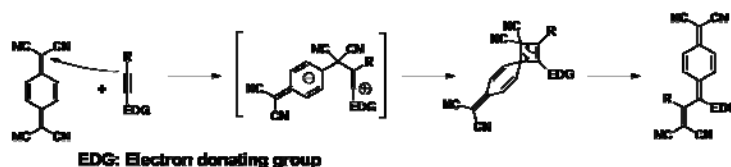
## <要旨>

7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ) 部位と電子供与基により活性化されたアルキンの付加反応を用いて高分子合成を実施した。電子供与基として芳香族アミンおよびフェロセンを選択し、それらが重付加の進行に及ぼす影響について調査した。得られたポリマーの光学的・電気化学的性質および耐熱性についても報告する。

## 1. 緒言

重付加は副生成物がないため原子利用効率が高い高分子合成法であり、工業的にも重要である。今世紀に入りクリックケミストリーの概念が提唱されて以来、新しい重付加が数多く報告されている。特に、クリックケミストリー反応の代表で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を用いた重付加は、様々なモノマー構造に適応できるため有用である。しかしながら、金属触媒を完全に除去できない問題やアジド基以外の反応性基を使用する要請などから、他のクリックケミストリー反応による重付加の開発も活発に進められている。

我々は、最近、電子供与性基が置換した活性アルキンとシアノ基含有アクセプター分子の高収率付加反応を、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し、高分子のポスト機能化を報告してきた<sup>1)</sup>。アクセプター分子としてテトラシアノエチレン (TCNE) または7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ) を用いると、温和な条件下で副反応無く反応進行することを明らかにした。Scheme 1 にアクセプター分子としてTCNQを採用した場合の反応機構を示す。生成物はドナー・アクセプター構造になるため、可視領域に電荷移動吸収バンドが現れ、着色する。すなわち、このポスト機能化は、新しい有機色素作製法や芳香族高分子の電子状態制御法として有効であることが分かっている。さらに研究を進め、本反応が高分子のポスト機能化だけではなく高分子合成の手法として利用できることを見出した。芳香族アミンやフェロセンなどの電子供与性基が置換したアルキンの二官能性モノマーとTCNQの二官能性モノマーを設計し、重付加を実施した<sup>2)</sup>。電子供与基の違いによる重合能を詳細に調査した。



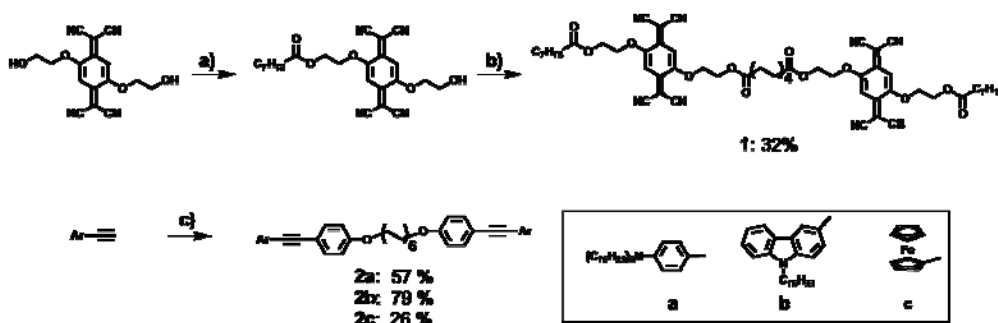
**Scheme 1** Thermal addition reaction between TCNQ and alkyne substituted by electron-donating groups.

## 2. 実験

### 2.1. モノマー合成

アクセプター性の二官能性モノマーを設計する際、置換基を導入できるTCNQの誘導体に着目した。2,5-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンを出発物質とし、2段階のエステル化を経て二官能性TCNQモノマー**1**を32%の収率で合成した

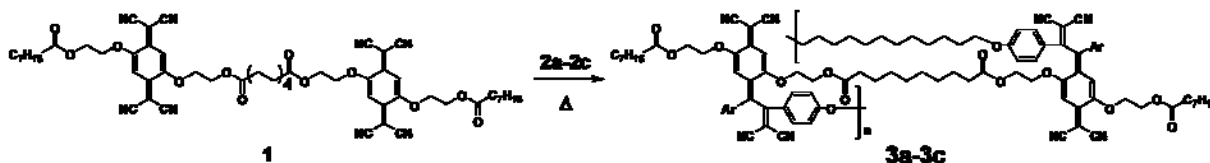
(Scheme 2)。一方、ドナー性の二官能性モノマー**2a-2c**は、それぞれ対応するエチニレン化合物との菌頭反応より26~79%の収率で得た。



**Scheme 2** Synthesis of monomers: a)  $C_7H_5COCl$ , DMF; b)  $ClCOC_8H_{16}COCl$ , toluene, reflux, 4.5 h; c)  $I-Ph-OC_{12}H_{24}O-Ph-I$ ,  $(iPr)_2NH$ ,  $CuI$ ,  $PdCl_2(PPh_3)_2$ .

## 2.2. 重合

モノマー**1**と**2a-2c**をそれぞれ等モルで仕込み、加熱による重合を試みた (Scheme 3)。**2a**と**2c**の重合は1,2-ジクロロエタン溶媒中で実施したが、**2b**は塊状重合により行った。



**Scheme 3** Synthesis of linear polymers **3a-3c**.

## 3. 結果及び考察

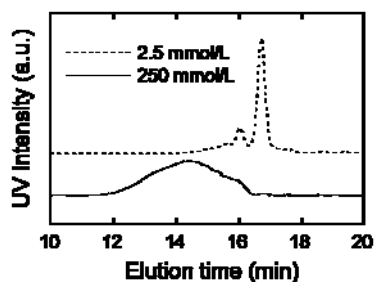
### 3.1. 電子供与基による反応性への影響

TCNQとアルキンの付加反応は、アルキンの置換基によって反応性が大きく異なる。ジアルキルアニリン、アルキルカルバゾール、フェロセンの3種類の電子供与性基について反応性を調査した。ジアルキルアニリンが置換した二官能性モノマー**2a**とアルキルカルバゾールが置換した二官能性モノマー**2b**を用いた場合、二官能性TCNQモノマー**1**との重合は進行し、対応するポリマー**3a**および**3b**が得られた。一方、フェロセンが置換した二官能性モノマー**2c**はTCNQ部位と全く反応せず、対応するポリマー**3c**は得られなかった。

### 3.2. 重合

#### 3.2.1. ジアルキルアニリン系ポリマー**3a**

250mMの濃度で**1**および**2a**を1,2-ジクロロエタンに溶解し、70°Cに加熱すると徐々に溶液色が橙色から緑色へと変化した。これは、付加反応が進行して分子内ドナーアクセプター相互作用に由来する構造が生成したことを示唆している。70°Cで7日間攪拌すること



**Figure 1** The dependence of monomer concentrations on molecular weights.

により、重合を完了させた。副生成物がないため、溶媒を減圧留去するだけで目的ポリマー**3a**が得られた。**3a**はTHFやクロロホルムなどの一般的な有機溶媒に可溶であった。THFを展開溶媒としたサイズ排除カラムクロマトグラフィ(SCE)により分子量を見積もった所、重量平均分子量 $M_w$ が60000の高分子量体であることが明らかとなった。モノマー濃度を2.5mMとして同様の重合を行なった場合、低分子の環状化合物が主生成物となった。Figure 1にモノマー仕込み濃度の違いによるSECカーブを示している。MALDI-TOF MSおよび $^1\text{H-NMR}$ から未反応のTCNQ部位が存在していないことが確認され、環状化合物の生成を支持した。

### 3.2.2. アルキルカルバゾール系ポリマー**3b**

ジアルキルアニリン誘導体と同様に1,2-ジクロロエタン中、70°Cに加熱して重合を試みたが対応するポリマーは得られなかった。そこで、モノマー**1**および**2b**の粉末を混合し、160°Cに加熱して熔融条件下で塊状重合を試みた。この条件では重合が進行し、溶媒不溶な黒色ポリマー**3b**が得られた(Figure 2)。熔融時に自由に成形できるため、任意の形状で硬化させることができた。例えば、Figure 2にはアルファベットの鋳型中で重合を実施し、文字の形に成形している。

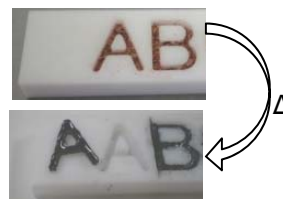


Figure 2 Bulk polymerization of **1** and **2b**.

### 3.3. 熱特性

TG-DTAによりポリマー**3a**および**3b**の熱分析を実施した。**3a**の5%重量減少温度は316°C、**3b**のそれは328°Cであり、両ポリマー共に300°C超の高い熱安定性を有していることが明らかとなった。これは反応進行にともない形成されるドナーアクセプター構造の分子間相互作用が高い熱安定性に寄与しているためと考えられる。一方、いずれのポリマーもDSCによる相転移は観測されなかった。

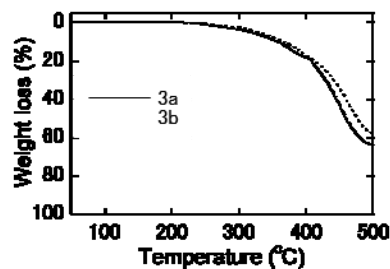


Figure 3 Thermogravimetric analysis of **3a** and **3b**.

### 3.4. 動的粘弾性 (DMA)

ポリマー**3a**および**3b**について動的粘弾性測定によるガラス転移温度の評価を行なった。ポリマー**3a**は20°C前後からポリマーの軟化が観測され、60°C前に $\tan\delta$ の極大値を示した(Figure 4a)。これは、この温度での**3a**の緩和を意味している。0°C付近まで冷却した所、柔軟性の無いポリマーとなったことから、この緩和はガラス転移である可能性が高い。一方、ポリマー**3b**は測定温度範囲で緩和点が観測されなかった(Figure 4b)。**3b**は塊状重合で合成しており、溶液重合から得られた**3a**よりも高分子量となったため緩和点が上昇したと推測される。さらに**3b**はより $\pi$ 共役系の広いカルバゾール部位を有していることから、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用に基づく分子間力が増大していると考えられる。

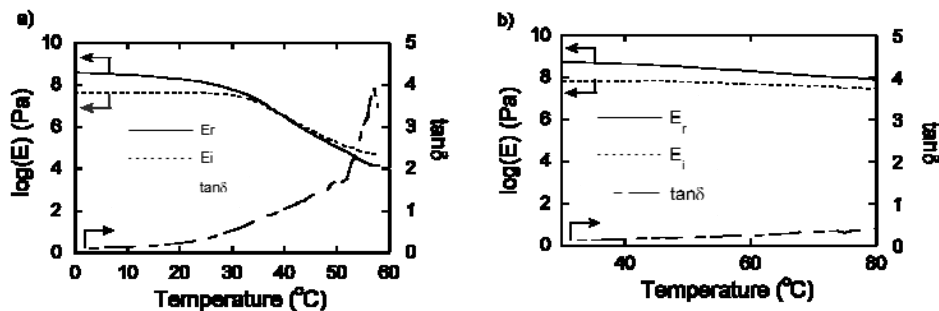


Figure 4 DMA curves of (a) **3a** and (b) **3b**.

### 3.5. 紫外可視近赤外吸収スペクトル及びサイクリックボルタモグラム

溶媒可溶性ポリマー**3a**に対して、UV-Vis-NIR スペクトルおよびサイクリックボルタメトリーによる評価を行なった。ジクロロメタン中のUV-Vis-NIR スペクトルでは、ドナーアクセプター構造に由来する電荷移動吸収バンドが669 nmに明確に観測された (Figure 5)。吸収末端は近赤外領域に到達しており、光学的バンドギャップは1.44 eVであった。モノマー**1**の吸収端から算出した光学的バンドギャップは2.32 eVであることから、ドナーアクセプター構造の形成によるバンドギャップの低下が示唆された。

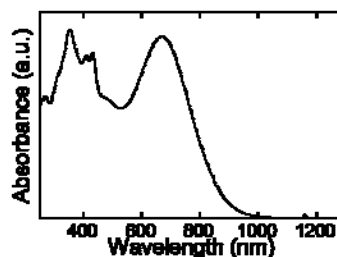


Figure 5 UV-Vis-NIR spectrum of **3a**.

この結果は電気化学測定からも支持された。モノマー**1**とポリマー**3a**をジクロロメタン中 (+0.1M ( $n\text{C}_4\text{H}_9$ ) $_4\text{NClO}_4$ ) でサイクリックボルタモグラム測定した。**3a**はジアルキルアニリン部位由来の酸化波を0.38Vに、シアノアクセプター部位由来の還元波を-1.28Vに示した (Figure 6)。立ち上がり電位から算出した電気化学的バンドギャップは1.25Vであり、光学的バンドギャップと良い一致を示した。さらに、-0.3V付近に微弱な還元波が観測された (Figure 6 網掛け部分)。このピークは**1**の第一還元波と対応しており、未反応のTCNQ部位が末端に存在する鎖状構造の存在を示している。

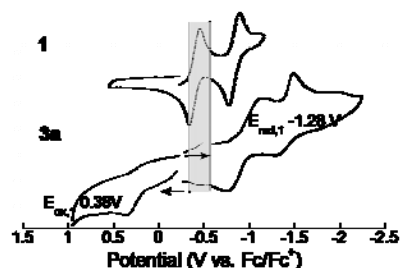


Figure 6 Cyclic voltammograms of **1** and **3a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (+0.1 M ( $n\text{C}_4\text{H}_9$ ) $_4\text{NClO}_4$ ).

## 4. 結論

本研究ではTCNQ-アルキン間の付加反応を用いて重合を実施し、芳香族ポリマーの合成に成功した。モノマーの重合能はアルキンに置換した電子供与性基に依存しており、使用する化学構造によって重合速度や得られるポリマーの特性が調整できることが示された。例えば、ジアルキルアニリンを電子供与性基として採用したモノマーでは比較的低温で重合が進行し、溶液重合が適していた。一方、カルバゾールを電子供与性基としたモノマーは重合温度が高く、塊状重合が最適な重合法であった。さらに、熱重量測定および動的粘弾性測定の結果より、得られたポリマーは高い熱安定性を有していることが明らかとなった。

## 5. 参考文献

- 1) Washino Y, Murata K, Ashizawa M, Kawauchi S, Michinobu T. Creation of persistent charge-transfer interactions in TCNQ polyester. *Polym. J.* **43**, 364–369 (2011)
- 2) Washino Y, Michinobu T. Application of Alkyne-TCNQ Addition Reaction to Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.*, **32**, 644–648 (2011)

Yusuke WASHINO, Kimie MURATA, Susumu KAWAUCHI, Tsuyoshi MICHINOBU, Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan.

Tel: +81-3-5734-3774, FAX: +81-3-5734-3774, E-mail: washino.y.aa@m.titech.ac.jp