

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB	2官能性ジアゾ酢酸エステルを原料とする共役系高分子の新しい合成法の開発				
研究テーマ (欧文) AZ	New Synthetic Method for Conjugated Polymers from Bisdiazooacetates				
研究氏 代表名 者	カナ字 CC	姓)イハラ	名)エイジ	研究期間 B	2013 ~ 2015年
	漢字 CB	井原	栄治	報告年度 YR	2015年
	ローマ字 CZ	IHARA	EIJI	研究機関名	愛媛大学
研究代表者 CD 所属機関・職名	愛媛大学大学院理工学研究科物質生命工学専攻・教授				
<p>概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)</p> <p>本研究計画において、その開発を目指す新しい高分子合成反応を Scheme 1 に示す。この合成法の開発により、2官能性ジアゾ酢酸エステル 1-3 をモノマーとして、主鎖中の全てのビニレン炭素にエステルが結合した構造のポリ(アリレンビニレン) (PAV) を得ることができる。代表的な π 共役高分子として知られる PAV であるが、全てのビニレン炭素にエステルが結合したものの合成法の報告は今までに報告がない。さらに、エステルのような電子吸引基のビニレン炭素への置換は、PAV の有機 EL としての物性向上に寄与すると考えられている。</p>					
<p style="text-align: center;">Scheme 1. 2官能性ジアゾ酢酸エステルをモノマーとする PAV の合成法</p>					
<p>この重合に使用する触媒の探索を、Scheme 2 に示す低分子化合物 4 のモデル反応について実施した。その結果、金属錯体触媒として、ルテニウム錯体 Cp*Ru(COD)Cl を用いた場合に、ビニレン部の高い trans 選択性(96%)を伴って、高収率で生成物 5 が得られることを見出した。</p>					
<p style="text-align: center;">Scheme 2. 重合のモデル反応</p>					
<p>そこで、この Cp*Ru(COD)Cl を触媒として、Scheme 1 の Ar 部がビフェニルの構造のモノマー1を用いて、重合反応を行った。系統的な反応条件の探索の結果、トルエン中、100°C、[モノマー]/[触媒] = 10 という条件において、収率は15%と低いものの、数平均分子量 (M_n) = 54500 のポリマーを得ることに成功した。モデル反応と同様に、主鎖中のビニレン部の構造は trans 体が優先的(85%)に生成していることを確認した。同様の条件下で、Ar 部がフェニルのモノマー2の重合において、M_n = 9800 のポリマーを収率 34%で得た。</p> <p>モノマー1 から得られたポリマーの有機 EL としての性能の測定を、共同研究先の研究室に依頼中である。さらに、1の2つのベンゼン環の共役が効果的になったモノマー3の合成に取り組んでおり、その重合と物性測定へと展開する予定である。</p>					
キーワード FA	ジアゾ酢酸エステル	ポリアリレンビニレン	ルテニウム錯体触媒	有機 EL	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA				研究課題番号 AA						
研究機関番号 AC				シート番号						

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要^{EZ}

Poly(arylene vinylene) (PAV), which contains alternating aromatic ring and C=C bond, has attracted much attention because of its applicability as an organic electroluminescence (EL) material. In this project, we are trying to develop a new method for the synthesis of PAV, utilizing characteristic reactivity of diazoacetate. In the course of our exploiting diazoacetate for polymer synthesis, we have found that C=C coupling reaction of a certain kind of bisdiazoacetate would yield PAVs bearing an ester group on each vinylene carbon atom. The polymerization could be of high importance, because the presence the ester substituent on the vinylene framework has been reported to improve properties of the PAVs as organic EL materials.

By systematic investigation using model reaction for searching an effective catalyst for the polymerization, we have succeeded in finding that a Ru complex, Cp^{*}Ru(COD)Cl, is quite effective for the C=C bond formation with a high trans selectivity. When the catalyst was applied for the polymerization of a bisdiazoacetate with biphenyl framework as an aromatic ring, a high molecular weight PAV of the expected structure was obtained under a certain condition (at 100 °C in toluene) in 15% yield. As in the model reaction, the trans selectivity in the vinylene moiety was confirmed. The investigation of properties as an organic EL material of the obtained polymer is now underway.

Expecting more improved properties, we are trying to prepare PAV from a bisdiazoacetate bearing a fluorene group as an aromatic ring, where the conjugation of the two benzene ring is much more effective than that in the above-mentioned biphenyl-containing monomer.