

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 25 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13691

研究課題名(和文) 共役オリゴマー分子の革新的合成システムの開発

研究課題名(英文) Development of a novel synthetic system for preparation of pi-conjugated oligomers

研究代表者

跡部 真人 (Atobe, Mahito)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・教授

研究者番号：90291351

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：オリゴチオフェン類は、様々な光・電子材料に応用されている機能性高分子である。現在、オリゴチオフェン類の合成法に関しては、有機金属触媒を用いたクロスカップリング反応に基づいたものが主流となっているが、この合成法は多段階かつ煩雑な合成手順が必要になり、また、環境負荷のかかる有機金属触媒を用いなければならない。

そこで本研究では、フローマイクロリアクターを用いたオリゴチオフェン類の電解合成システムを開発した。すなわち、フローマイクロリアクターでは流路内の滞在時間を厳密に制御することができるため、生成物の分子量分布を制御することが可能になり、また、バッチ式リアクターに比べて効率的な合成が達成された。

研究成果の概要(英文)：Oligothiophenes have been used in many high-technological applications including OLEDs, OFETs and OPVs. However, their synthesis is usually required complicated multi-step processes and toxic transition metal catalysts.

On the other hand, the integrated use of microflow technology for organic electrosynthesis would offer one of the most sophisticated processes in organic chemistry. In the present work, we have successfully developed the novel electrosynthetic system for the preparation of oligothiophenes without their deposition using a flow microreactor. Molecular weight and its distribution of oligothiophenes could be controlled by selecting the reaction conditions.

研究分野：有機電気化学、電解合成、電解重合

キーワード：反応場 マイクロリアクター 電解合成

1. 研究開始当初の背景

π 共役オリゴマー分子は従来導電性ポリマーのモデル化合物として研究されていたが、分子量の制御された単分散な π 共役オリゴマー分子は均一な電子構造を有しているため、導電性ポリマーに比べてシャープな光電物性を示すことが見出され、それ以降は π 共役オリゴマー分子それ自身を光・電子機能性材料へ応用する研究も活発に行われるようになった。また、ナノメートルサイズの分子長を有する共役オリゴマーは分子ワイヤとも称され、分子素子への応用が期待されている。¹⁾中でも優れた電気化学的特性を有し、熱や光に対して安定で化学修飾が比較的容易なオリゴチオフェンは、最も有望視されている機能性物質の一つに挙げられる。このような π 共役オリゴマー分子の合成に関する報告(報文や特許)は枚挙に暇がないが、そのほとんどが、有機金属触媒を用いたカップリング反応に基づいたもので、いずれも所望の分子量に応じて反応・精製を繰り返す多段階かつ煩雑な合成手順が必要になってくる。²⁾

一方、芳香族化合物の陽極酸化法は有機金属触媒のような試薬を必要とせず、芳香族化合物を陽極での電子移動により酸化的にカップリングすることができるが、カップリング自体が電位の印加により瞬時に起こるため、分子量制御が難しい上、分子量自体も極めて大きくなり、結果的には不溶性の高分子量体が陽極表面上に析出してしまふ。これに対し、静岡大学の坂口らは、電位を局時的なパルスで印加することにより、高分子化を防いだオリゴチオフェンナノワイヤをヨウ素修飾金電極上に形成させることに成功した。³⁾しかしながら、この方法により得られるオリゴチオフェンは極めて微量であり、捕集・生産性の点に大きな課題が残されている。

これに対し、我々は以下のような諸条件を満たす反応システムを構築することで**所望の分子量を有する単分散性 π 共役オリゴマー分子を極めて簡便かつ生産的に合成**できるものと考えた。

1. カップリング反応の駆動には、電解法(陽極酸化法)を用いる。
2. 陽極材料には、電位印加に対する急激な重合が起こりづらい上、生成オリゴマーの電極表面への核析出・形成も抑制されることが知られているステンレス板を

用いる。

3. 電解液には適度な誘電率を有し、かつ π 共役オリゴマー分子に対して良溶媒でもあるTHFを用いる。
4. 電解液を流通させ、反応を連続的に行うことで、生産性を上げる。
5. 高いコンバージョンおよび流速による反応器内部の滞在時間を厳密に制御することが出来るように陽・陰極間の距離はマイクロオーダーとしたフロー式電気化学マイクロリアクターを反応器に用いる。

このような着想のもと、当該研究をスタートするための予備研究では上記の条件を満たすフロー式の電気化学マイクロリアクターを構築し(研究の方法におけるFigure 1参照)、チオフェンをモデル基質とする電解液を流通の上、通電(電解酸化)した。その結果、5量体を主成分とする単分散性の高いオリゴチオフェンをワン・パスのみで収率よく得ることに成功しており、本研究を推進するための端緒は既に得られていた。

2. 研究の目的

本研究は厳密な空間的・時間的制御が可能になるフロー式の電気化学マイクロリアクターを利用し、単分散性 π 共役オリゴマー分子を簡便かつ効率的に合成しようとするものである。その方法論的原理は前述(研究開始当初の背景に記載)に基づいており、予備研究において原理の妥当性も検証されていた。従って、交付を希望する交付期間内では、この合成システムのさらなる高度化と汎用化を図るために**【種々の分子量を有する単分散性オリゴチオフェンの合成】**と**【各種 π 共役オリゴマー分子の合成】**に焦点を絞り研究を展開した。

3. 研究の方法

Figure 1に本研究で使用したフローマイクロリアクターの概略図を示す。マイクロリアクターはスペーサーを介して二枚の電極板を挟み込むことで作製し、電極間距離が一定である薄層型の流路となるようにした。この際、電極作用面積が $1 \times 3 \text{ cm}^2$ になるように調整し、送液用のテフロンチューブを接続した後、エポキシ樹脂でリアクター全体をシーリ

ングした。電解溶液はシリンジポンプを用いて、流速を制御しながらリアクター内に流通させた。本研究では、主に3-ヘキシルチオフェンをモノマーとして検討を行った。電解液にはモノマー (10 mM) と支持電解質を含む溶液を用いた。電解合成は定電流電解法で行い、回収した電解溶液はゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 法により平均分子量及び分子量分布を測定した。

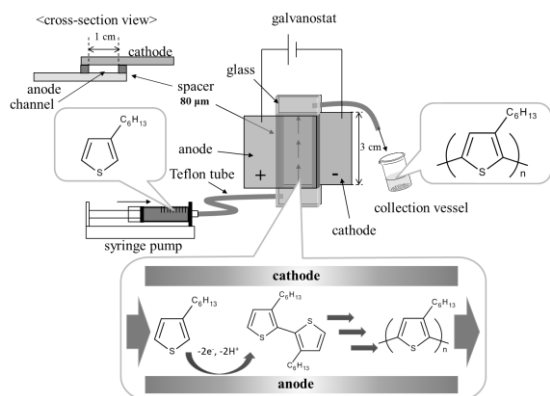


Figure 1. Schematic representation of an electrochemical flow microreactor system.

また、比較検討として従来のバッチ式リアクターを用いた場合においても、同様の実験条件で電解合成を行った。さらに、フローマイクロリアクターを用いた場合において、支持電解質、通電量等の反応条件について検討することによって、生成物であるオリゴ (3-ヘキシルチオフェン) の分子量及び分子量分布の制御を試みた。

4. 研究成果

4. 1. 反応器の比較

電解合成後の電極表面の様子を観察した結果、バッチ式リアクターを用いた場合には陽極表面上に3-ヘキシルチオフェンが高分子量化した膜の形成が確認された。一方、フローマイクロリアクターを用いた場合では、膜の形成はほとんど見られなかった (Figure 2)。また、Table 1 に示すように、フローマイクロリアクターを用いた場合の方がバッチ式リアクターを用いた場合に比べて、反応基質 (モノマー) の消費率が向上した。さらに、分子量分布について分析した結果、フローマイクロリアクターを用いた場合の方がより単分散性の高い重合生成物を得られること

がわかった。この結果は、モノマーや中間体オリゴマーに対するフローマイクロリアクター内での厳密な滞在時間の制御によるものと結論された。

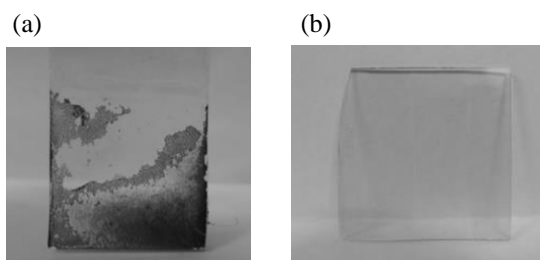


Figure 2. Photographic images of anode surface after the electrosynthesis using (a) batch-type reactor and (b) flow microreactor.

Table 1. The average molecular weight and polydispersity of oligo(3-hexylthiophene) obtained by electropolymerization using batch-type reactor and flow microreactor^a

Reactor type	Monomer			
	conversion ^b (%)	M_n^c	M_w^c	M_w/M_n^c
Batch-type reactor	13	610	2100	3.5
Flow microreactor	53	550	900	1.7

^aElectrolysis conditions: substrate, 10 mM of 3-hexylthiophene; solvent, MeCN; supporting electrolyte, 50 mM of Bu_4NClO_4 ; anode, ITO; cathode, stainless; current density, 5.0 mA cm^{-2} ; flow rate, 0.47 mL min^{-1} ; electricity, 2.0 F mol^{-1} .

^bDetermined by HPLC. ^cDetermined by GPC.

4. 2. 支持電解質の検討

フローマイクロリアクターを用いた場合において、各種反応条件を検討することによってオリゴ (3-ヘキシルチオフェン) の分子量の制御を試みた。Table 2 に、アニオン部の異なる支持電解質を用いた場合における電解合成の結果を示す。この結果からわかるように、用いる支持電解質のアニオン部によって生成物の分子量に大きな違いが生じ、アニオン部の電子供与性が小さくなるほど生成物の分子量が大きくなるという傾向が見られた。これはアニオン部の電子供与性が小さくなるほど、中間体のラジカルカチオンを安定化させる作用が弱まり、ラジカルカチオンのカップリング反応の速度が速くなったためと考えられる。

Table 2. The average molecular weight and polydispersity of oligo(3-hexylthiophene) obtained by electropolymerization using various supporting electrolytes^a

Supporting electrolyte	Donor number ³⁾	M_n^b	M_w^b	M_w/M_n^b
Bu ₄ NOTf	16.90	500	790	1.6
Bu ₄ NClO ₄	8.44	800	1100	1.4
Bu ₄ NBF ₄	6.03	1200	2800	2.3
Bu ₄ NPF ₆	2.50	1900	4700	2.4

^aElectrolysis conditions: substrate, 10 mM of 3-hexylthiophene; solvent, CH₂Cl₂; anode, graphite; cathode, stainless; current density, 5.0 mM cm⁻²; flow rate, 0.47 mL min⁻¹; electricity, 2.0 F mol⁻¹. ^bDetermined by GPC.

4. 3. 通電量の検討

オリゴ(3-ヘキシルチオフェン)の分子量の更なる制御を行うために、通電量の検討を試みた。その結果、Table 3に示すように、通電量が大きくなるほど生成物の分子量が大きくなるという傾向が見られた。このように、通電量を変化させることで生成物の分子量を簡便に制御することにも成功した。

Table 3. The average molecular weight and polydispersity of oligo(3-hexylthiophene) obtained by electropolymerization with the various electricity^a

Electricity / F mol ⁻¹	M_n^b	M_w^b	M_w/M_n^b
0.5	2100	4100	1.9
1.0	2500	5000	2.0
1.5	3100	7600	2.4

^aElectrolysis conditions: substrate, 10 mM of 3-hexylthiophene; solvent, CH₂Cl₂; supporting electrolyte, 200 mM of Bu₄NPF₆; anode, graphite; cathode, stainless; current density, 5.0 mM cm⁻². ^bDetermined by GPC.

<引用文献>

- 1) Tetsuo Otsubo, Yoshio Aso, Kazuo Takimiya, Functional Oligothiophenes as Advanced Molecular Electronic Materials, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2565-2575 (2002).
- 2) Hidetaka Nakanishi, Naoto Sumi, Yoshio Aso, Tetsuo Otsubo, Synthesis and Properties of the Longest Oligothiophenes:

The Icosamer and Heptacosamer, *J. Org. Chem.*, **63**, 8632-8633 (1998).

- 3) Benjamin Grevin, Patrice Rannou, Electrochemistry: Arrays of Polymer Nanowires, *Nature Mater.*, **3**, 503-504 (2004).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 山田 彬人、松村 吉将、跡部 真人、回転ディスク電極を用いるポリアニリン膜の構造制御型電解合成、高分子論文集、査読有、印刷中 (掲載決定済). <https://www.jstage.jst.go.jp/browse/koron/-char/ja/>
- ② Eisaku Tanaka, Hiroyuki Tateno, Yoshimasa Matsumura, Koji Nakabayashi, and Mahito Atobe, Electrochemical Polymerization on Porous Electrodes in Neat and Highly Concentrated Monomer Solutions, *Chem. Lett.*, **45**, 1271-1273 (2016). DOI: org/10.1246/cl.160627

[学会発表] (計 6 件)

- ① 水野正嗣、館野拓之、松村吉将、跡部真人、フローマイクロリアクターを用いた3-ヘキシルチオフェンの電解重合、第40回電解技術討論会、アクトシティ浜松、2016年11月18日。
- ② Masatsugu Mizuno, Hiroyuki Tateno, Mahito Atobe, Electrooxidative Polymerization of 3-Hexylthiophene in a Flow Microreactor, PRiME 2016, Hawaii Convention Center, October 3, 2016.
- ③ 水野正嗣、館野拓之、跡部真人、“フローマイクロリアクターを利用した3-ヘキシルチオフェンの電解重合に関する研究”、第5回CSJ化学フェスタ2015、タワーホール船堀、2015年10月14日。
- ④ 水野正嗣、館野拓之、跡部真人、フローマイクロリアクターを利用した3-ヘキシルチオフェンの電解重合、2015年電気化学秋季大会、埼玉工業大学、2015年9月11日。
- ⑤ Masatsugu Mizuno, Hiroyuki Tateno, Mahito Atobe, Electrochemical Synthesis of Poly(3-hexylthiophene) Using a Flow Microreactor”, 第4回JACI/GSCシンポジウム、一橋大学、2015年7月8日。
- ⑥ 水野正嗣、館野拓之、跡部真人、“フローマイクロリアクターを利用したポリ(3-ヘキシルチオフェン)の電解合成に関する研究”、第39回有機電子移動化学討論会、長崎大学、2015年6月25日。

[その他]

ホームページ等

<http://www.atobe-lab.ynu.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

跡部 真人 (ATOBE MAHITO)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・教授
研究者番号：90291351