

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：34416

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655106

研究課題名(和文)テルル特有化学反応を利用した含テルルポリマーの合成と性質

研究課題名(英文)Synthesis and property of novel tellurium containing polymers

研究代表者

工藤 宏人(Kudo, Hiroto)

関西大学・化学生命工学部・准教授

研究者番号：30343635

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：四塩化テルルとジフェニルエーテル、ジフェニルスルフィド、およびビフェニルとの縮合反応を、 $\text{AlCl}_3$ を触媒として用い、 $\text{CHCl}_3$ 中、60度、48時間の条件で検討した結果、対応するポリマーは得られず、環化反応が進行していることが示唆された。次に、 $\text{TeCl}_4$ とトリフェニルメタンとの縮合反応を同様にして検討した結果、対応する含テルルポリマーが高収率で得られることが分かった。さらに、ビス(4-ヒドロキシフェニル)テルリウムクロリド(HPT)を用いて、含テルルポリエステル合成について検討した。合成された含テルルポリマーは、良好な溶解性、成膜性、高耐熱性、および高い屈折率特性を有することが判明した。

研究成果の概要(英文)：We examined the condensation reaction of  $\text{TeCl}_4$  with certain aromatic compounds biphenyl, diphenyl ether, and diphenyl sulfide in  $\text{CHCl}_3$  using  $\text{AlCl}_3$  at 60 °C for 48 h. As the result, no polymer obtained. Furthermore, condensation reaction of  $\text{TeCl}_4$  and triphenyl methane (TPM) was examined in the same way, to give corresponding polymers poly(Te-TPM) with  $M_n$ 's = 2070 ~ 6860 in 52 ~ >99% yields. This polymer had good solubility, good film-forming property, high thermal stability, and high refractive index property. Furthermore, we examined the reaction of bis(4-hydroxy phenyl)tellurium dichloride (HPT) and phthaloyl dichloride using pyridine in dimethylacetamide at room temperature for 48 h, to afford corresponding polyesters with  $M_n$ 's = 6020 ~ 9200 in 76 ~ 83% yields. The synthesized polyesters had good solubility, good film-forming property, high thermal stability, and high refractive index property.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：合成 テルル ハイブリッド 重縮合 高屈折率

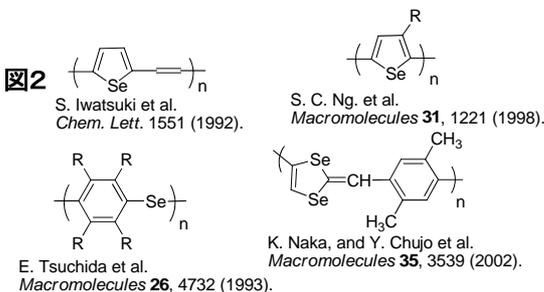
### 1. 研究開始当初の背景

Te(テルル)は、酸素、硫黄、セレン、およびポロニウムと共に8属の元素である(図1)。テルルやセレンの元素を、同族の酸素

図 1

					2 He ヘリウム
5 B ホウ素	6 C 炭素	7 N 窒素	8 O 酸素	9 F フッ素	10 Ne ネオン
13 Al アルミニウム	14 Si ケイ素	15 P リン	16 S 硫黄	17 Cl 塩素	18 Ar アルゴン
31 Ga ガリウム	32 Ge ゲルマニウム	33 As ヒ素	34 Se セレン	35 Br 臭素	36 Kr クリプトン
49 In インジウム	50 Sn スズ	51 Sb アンチモン	52 Te テルル	53 I ヨウ素	54 Xe キセノン
81 Tl タリウム	82 Pb 鉛	83 Bi ビスマス	84 Po ポロニウム	85 At アスタチン	86 Rn ラドン

と硫黄と比較すると、電気陰制度、イオン化エネルギー、電子親和力など、元素としての性質が硫黄とよく似ているので、その化学反応性も酸素より硫黄に類似した性質を示すことが知られている(“セレンを用いる求核性オレフィンのシアノ化およびニトロ化”友田修司、有機合成化学協会誌、43, 453 (1985), “テルル化合物を用いた有機合成”鈴木仁美、有機合成化学協会誌、45, 603 (1987))。さらに、テルル、セレン、およびポロニウムを有するポリマーについて調査をしてみると、含セレンポリマーの報告例は数例程度報告されているが含テルルおよび含ポロニウムポリマーの報告例は全く存在しなかった。また、報告されている含セレンポリマーは、 $\pi$ 共役特性について評価検討されているが、屈折率特性に関する検討は全くなかった(図2)。

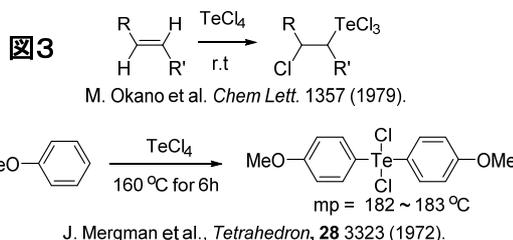


### 2. 研究の目的

主鎖および側鎖にテルル元素を有するポリマーを合成し、それらの物理特性を明らかにすることを目的とする。テルル化合物は他の元素には特有な反応として、ハロゲン化テルルと電子供与性基を有するベンゼン化合物との反応や、二重結合部位が共鳴安定化骨格ではないオレフィン化合物との付加反応が容易に進行する。これらの反応により主鎖および側鎖にテルル元素を有するポリマーを合成し、その合成法の確立を目指し、含テルルポリマーの一般的な合成法として確立させる。さらに、合成したポリマーの物理特性を詳細に検討しようとするものである。

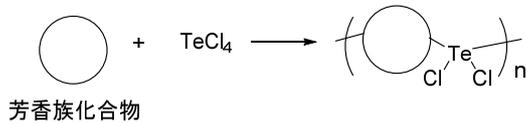
### 3. 研究の方法

含セレン、含テルル、および含ポロニウムポリマーの合成を、一般的なポリマー(ポリメチルメタクリレートやポリスチレンなど)骨格になるようにすること、合成が容易であること、合成されたポリマーが安定であること、および原料が安いこと(手に入り易いこと)を考慮されるべきであると考えられる。ポロニウムは、一般的試薬として市販されていないが、セレンとテルル化合物は市販されている。さらに、テルルに関して図3に示すような特異的反応が可能であることが報告されている。



そこで、本研究期間中において、図4に示すような含テルルポリマーを合成し、それらの物理特性、屈折率特性について明らかにしようとするものである。

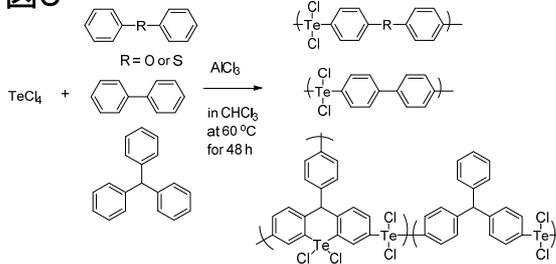
図4 主鎖にテルルを有するポリマー



#### 4. 研究成果

本研究では、四塩化テルルとの縮合反応をジフェニル化合物およびトリフェニルメタンを用いて検討した。また、得られた含テルルポリマーの物理的特性(溶解性、耐熱性、屈折率)について検討した(図5)。

図5



湿度 10%以下のグローブボックス中で摺付き試験管に、四塩化テルル(TeCl<sub>4</sub>)とビフェニル(BP)を仕込み比(1:1)、塩化アルミニウム(AlCl<sub>3</sub>)を種々のモル比(0mmol、0.2mmol、2.2mmol)で仕込み、CHCl<sub>3</sub>中、60℃、48時間の条件で反応を行った。反応終了後、ジエチルエーテルを用いて沈殿を析出させ、濾過後紫色固体を得た。同様に、四塩化テルル(TeCl<sub>4</sub>)とビフェニル(BP)、ジフェニルスルフィド(DPS)、ジフェニルエーテル(DPE)、トリフェニルメタン(TPM)との縮合反応について検討した。得られた生成物の構造解析を<sup>1</sup>HNMRおよびIRスペクトルを用いて行い、SECを用いて高分子量体の生成を確認した。TeCl<sub>4</sub>とジフェニルスルフィドとの縮合反応では、高分子量体が全く得られず、64%の収率で分子内環化化合物が得られた。構造確認は<sup>1</sup>NMRおよびIRスペクトルを用いて行った。同様に、ジフェニルエーテルおよびビフェニルの場合も、それぞれ91、89%の収率で環化化合物が得られた。次に、TeCl<sub>4</sub>

とトリフェニルメタン(TPM)との反応を、仕込み比TeCl<sub>4</sub>/TPM=2/3~1/2で検討を行ったところ、数平均分子量(*M<sub>n</sub>*)=2070~6860、分子量分布(*M<sub>w</sub>*/*M<sub>n</sub>*)=1.84~4.15の対応するポリマー類 poly(Te-TPM)が、収率42~78%で得られた(表1)。

表1. Condensation reaction of TeCl<sub>4</sub> and TPM

Run	Feed Ratio TeCl <sub>4</sub> :TPM	yield(%) <sup>a)</sup>	<i>M<sub>n</sub></i> ( <i>M<sub>w</sub></i> / <i>M<sub>n</sub></i> ) <sup>b)</sup>	<i>n</i> <sup>c)</sup>
1	2:3	78	2,070 (1.84)	- <sup>d)</sup>
2	1:1	42	3,369 (2.34)	1.68
3	1:2	52	6,860 (4.15)	1.68

<sup>a)</sup> Ethyl ether insoluble part.

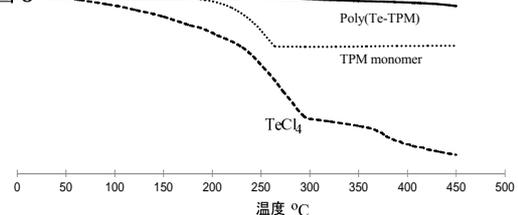
<sup>b)</sup> Estimated by SEC (eluted of LiBr and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in DMF)

<sup>c)</sup> *n*; refractive index. <sup>d)</sup> Not obtained.

得られたポリマーの構造解析を<sup>1</sup>HNMRおよびIRスペクトルを用いて行った結果、TeCl<sub>4</sub>とTPMとの縮合生成物であることが判明した。合成した poly(Te-TPM)はテトラヒドロフラン(THF)やN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)などの有機溶媒に可溶で、良好な製膜性を有することが分かった。さらにそれらの屈折率(*n*)値は、シリコンウエハー上にポリマーの溶液をスピンコートして行い、約0.1 μmの薄膜を調整し、エリブソメーターを用いて測定した。その結果、*n*=1.68の高い屈折率特性を示すことが判明した。

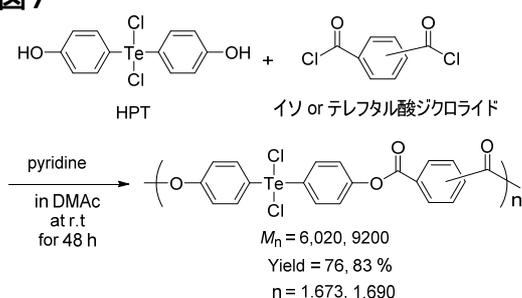
さらに、合成した Poly(Te-TPM)の耐熱性をTGAで測定したところ、450℃以上でも安定であることが判明した(図6)。このことは、スーパーエンブラであるポリイミドやポリベンゾオキサゾールに匹敵またはそれ以上の耐熱性を有することを示している。このことは、poly(Te-TPM)は、分子内環化骨格を有することが示唆された。

図6



次に、ビス(4-ヒドロキシフェニル)テルリウムジクロライド(HPT)とビス酸クロリドとの縮合反応による含テルルポリエステルの合成について検討した。また、合成したポリマーの物理的特性(溶解性、耐熱性、屈折率)について検討した(図7)。

図7



HPT の合成は、ビス(4-メトキシフェニル)テルリウムジクロライド(MPT)をジクロロメタン中、触媒として三臭化ホウ素を用い、-20℃、48時間の条件で行い、黄色固体を得た。構造確認を<sup>1</sup>HNMRとIRスペクトルを用いて行った。<sup>1</sup>NMRスペクトルより3.7ppm付近に起因するメトキシ基のピークが消失し、10ppm付近にヒドロキシ基に起因するピークが確認された。また、IRスペクトルでは、1030cm<sup>-1</sup>付近にエーテル結合に起因するピークが消失し、3300cm<sup>-1</sup>付近にヒドロキシ基に起因するピークが確認された。以上より、80%の収率で対応するHPTが合成されたことが判明した。

次に、HPTとイソフタル酸ジクロリド(IPC)との反応をDMAC中、触媒としてトリエチルアミン存在下、48時間、室温下の条件で行った。反応終了後、水を用いて再沈殿を行い、メタノールを用いて洗浄し、白色固体を得た。SECを用いて分子量を測定したところ数平均分子量( $M_n$ ) = 1500程度のオリゴマー( $M_w/M_n = 1.10$ )であることが分かった。さらに、構造解析を<sup>1</sup>HNMRスペクトルを用いて行い、HPTとIPCの縮合反応が進行した対応するエステル化合物が48%の収率で得られたことが判明した(Run 1 in 表2)。

同様に、HPTとテレフタフタル酸ジクロリド(TPC)との縮合反応を検討した結果、同様に対応するオリゴマーが56%の収率で得られた(Run 2 in 表2)。次に、HPTとIPCおよびTPCの縮合反応を、触媒にピリジンを用いて同様に検討した。その結果、 $M_n = 6020$  ( $M_w/M_n = 1.24$ )と $M_n = 9200$  ( $M_w/M_n = 1.47$ )の対応する含テルルポリエステルが、76%と83%の収率でそれぞれ得られた(Runs 3 and 4 in 表2)

表2. Condensation reaction of HPT with IPC and TPC<sup>a</sup>.

Run	Catalyst	Yield (%)	$M_n(M_w/M_n)^b$	$T_d^{5\%c}$	$n^d$
1	NEt <sub>3</sub>	49	1500(1.10)	238.0	1.658
2	NEt <sub>3</sub>	56	1500(1.10)	254.0	1.661
3	pyridine	76	6020(1.24)	285.3	1.673
4	pyridine	83	9200(1.47)	287.3	1.690

<sup>a</sup> Conditions; concentration = 0.3 mol/L, for 48 h. <sup>b</sup> Estimated by SEC(eluted of Libr and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in DMF). <sup>c</sup> 5% weight loss temperature. <sup>d</sup> n; refractive-index

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

Hiroto kudo, Hiroki ogawa, Kazunori Karitomi, Yuka Murata, Hiromi Kano, and Mitsukazu Ochi, "Novel Epoxy Thermosetting Resin System using ε-Caprolactam" *Chemistry Letters, in press* (2014). (査読有)

Hiroto Kudo, Yuki Takeshi, "Synthesis of Cyclic polysulfides: Controlled Ring-Expansion Polymerization of Cyclic tetrathioester with Thiirane" *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 52,2014, 857 – 866. (査読有)

工藤宏人・青木 英之・西久保 忠臣 ”末端にメタクリロイル残基を有するハイパーランチポリエーテルの合成とそれらのUV硬化性樹脂への応用” *ネットワークポリマー* Vol. 35 No.1, 2014, 2 – 9. (査読有)

Nobumitsu Niina, Hiroto Kudo, Hiroaki Oizumi, Toshiro Itani, and Tadatomi Nishikubo " Synthesis and Property of Noria (Water-Wheel Like Macrocyclic) Derivatives with Pendant Alkoxy and Adamantyl Ester Groups, and Their Application for Extreme Ultraviolet

(EUV) Resist" *Thin Solid Films* 534, 2013, 459 – 464. (査読有)

工藤宏人, "UV硬化性ハイパーブランチポリマーおよび環状オリゴマーの合成と性質" *ネットワークポリマー* 34(5), 2013, 233 -244. (査読有)

工藤宏人, "極端紫外線用分子レジスト材料の開発" *日本接着学会誌* 49(6), 2013, 211 – 223. (査読有)

Hiroto Kudo, Toshiki Ohshiro, Hiroyuki Atsumi, Ayako Kamio, Tadatomi Nishikubo, Saeko Murakami, "Synthesis and property of novel amino acid-based polymers by self-polyaddition of monomers containing both oxetanyl and carboxyl groups" *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 50 (3), 2012, 458 – 465. (査読有)

Nadzrinahamin. A. Nazir, Hiroto. Kudo, Tadatomi Nishikubo, Thein Kyu, "Impregnation of waterwheel supramolecules as proton carriers in Nafion-perfluorinated ionomer membranes" *J Mater Sci.* 47, 2012, 7269–7279. (査読有)

Hiroto Kudo, Nobumitsu Niina, Tomoharu Sato, Hiroaki Oizumi, Toshiro Itani, Takuro Miura, Takeo Watanabe, Hiroo Kinoshita " Extreme Ultraviolet (EUV)-Resist Material Based on Noria (Water Wheel-like Macrocycle ) Derivatives with Pendant Alkoxy and Adamantyl Ester Groups" *J. Photopolym. Sci. Technol.* 25(5), 2012, 587 -592. (査読有)

Hiroyuki Seki, Shingo Kuwabara, Hiroto Kudo, and Tadatomi Nishikubo "Synthesis of Triple-ringed[14]Arene via Dynamic Covalent Chemistry Mechanism in Condensation Reaction of Phenols with *m*-Benzenedicarboaldehyde" *Chemistry Letters.* 41, 2012, 699 - 701 [selected paper] (査読有)

工藤宏人、西久保忠臣 "動的共有結合化学システムによるラダー型環状オリゴマーの合成と、それらを基盤とした光機能性材料 (UV硬化樹脂・分子レジスト) への応用" *有機合成化学協会誌* 5月号 (総合論文) 2012, 492 – 507. (査読有)

[その他]

ホームページ等

<http://www2.kansai-u.ac.jp/kudo-lab/index.html>

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

工藤宏人 (Kudo, Hiroto)

関西大学・化学生命工学部・准教授

研究者番号：30343635