

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：82723

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750116

研究課題名(和文)全共役型トポロジーの構築：剛直な星型・くし型高分子の合成とその機能解析

研究課題名(英文)Synthesis of fully conjugated topological polymers and their characterization

研究代表者

林 正太郎 (Hayashi, Shotaro)

防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工・その他部局等・助教)

研究者番号：00532954

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：様々な構造(かたち)を有する共役系高分子の合成を目的として、直接的アリール化(重縮合、高分子反応)を駆使した構造制御法の開発を行った。均一系パラジウムを触媒とした直接的アリール化重縮合では分岐状またはネットワーク高分子が得られるが、Pd/Cを触媒とすると位置選択性が向上し直鎖状高分子が得られた。また、本手法により、直鎖のみならず、分岐構造を有する様々な共役系高分子の合成に成功した。分岐状高分子の未反応C-Hに注目し直接的アリール化高分子反応を行ったところ、そのポスト機能化に成功した。更に、3官能性モノマーの直接的アリール化により合成したネットワーク高分子がマイクロ孔を有している事がわかった。

研究成果の概要(英文)：We have developed the synthetic methodology of various π -conjugated topological polymers via direct arylation (polycondensation, polymer reaction) approaches. Direct arylation polycondensation of thiophenes using homogeneous catalyst furnished branched and network polymers, but regioselective direct arylation polycondensation for linear polythiophenes was achieved by using Pd/C catalyst. On the other hand, direct arylation polycondensation of fluoroarenes gave linear, bent, branched and π -conjugated polymers. The direct arylation polymer reaction for the π -conjugated branched polymer was successfully developed when we focused on the underreacted C-H of fluoroarene unit in the branched polymer. Moreover, the fluoroarene monomers furnished network polymers, affording a microporous.

研究分野：有機・高分子化学

キーワード：共役系高分子 触媒 重縮合 電子機能

1. 研究開始当初の背景

近年、 π 共役系高分子の電子・光機能を高め、様々な有機半導体デバイスへ応用しようとする研究がすすめられている。デバイスの例としては、有機薄膜太陽電池や電界トランジスタ、有機 EL などあげられる。一方、報告者はこれまでに、ポリフルオレンやポリチオフェンなど、 π 共役系高分子の合成および合成プロセスを主軸として、その秩序構造の構築および物性評価を研究してきた。このような π 共役系高分子合成の分野において近年飛躍的に発展を遂げてきたのが触媒的クロスカップリング反応である。これにより、 π 共役系高分子の構造、分子量および分布、立体規則性を制御できるようになったことで、一般的な興味は π 共役系高分子の持つ基本的な光電子機能発現にとどまらず、その自己集積・配列および自己組織化などの秩序構造の形成に広がった。

これまでリビング重合の発展に伴って、高分子の基本的な性質のみならず"一次構造が制御された共重合体"や"かたち(トポロジー)"まで、広く興味もたれてきた。必然的に、 π 共役系高分子を多様な重縮合によって合成できることが可能になったことから、全共役ブロック共重合体といった新しい試みが行われている。しかし、現時点で報告されている特殊構造を有する全共役高分子はこのブロック共重合体に限られているうえ、分子量制御された π 共役系高分子の"トポロジー"に関してあまり報告例がない。

そこで、特に"分岐構造"に注目し、高分子のかたちを制御する方法を確立できれば、新規構造を有する π 共役系高分子の合成とその構造(かたち)に特異的な性質が創出できると考えた。

2. 研究の目的

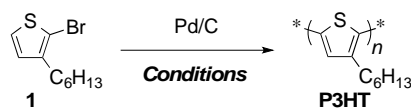
本研究では、クロスカップリングを利用した位置選択的な反応(重縮合)法の開発とそれによる様々な直鎖または分岐構造を有する π 共役系高分子の合成を行った。

3. 研究の方法

(1) 直接的アリール化重縮合による1次元構造制御法の開発と直鎖/分岐構造を有するポリチオフェンの物性

2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェン(1)をモノマーとした直接的アリール化を検討したところ、(条件: 1 (1 mmol)、ピバル酸 1 当量、炭酸カリウム 3 当量、DMAc、100°C、18 時間)一般的に良く用いられる均一系触媒である酢酸パラジウムを使用するとゲル化が起こり、溶媒可溶性ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)は低収率(<10%)で得られた。一方で、パラジウム炭素(Pd/C)を触媒とし、1の直接的アリール化重縮合を行うと溶媒不溶性高分子は得られなかった(スキーム1)。¹H NMR からグリニャールメタセシスで合成した HT-P3HT のシグナルと比較する

と良い一致を示した(図1(a))ことに加え、吸収スペクトルの結果(図1(b))から得られた高分子は直鎖状の HT-P3HT である事がわかった。また、分子量も1万を超えるもの($M_n = 16300$, $M_w/M_n = 3.17$)となり、良好な結果であった。以上の結果から、パラジウム炭素を触媒とした系においては効率的に"位置選択的直接的アリール化重縮合"が達成できるという事がわかった。



スキーム 1. 直接的アリール化による直鎖状 P3HT の合成。

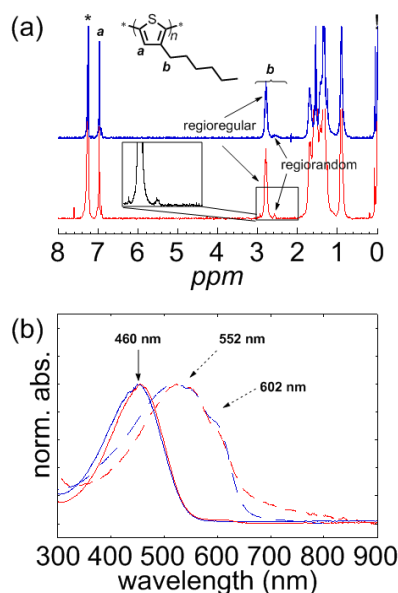


図 1. HT-P3HT (青)と直接的アリール化により合成した P3HT (赤)の¹H NMR スペクトル(a)と吸収スペクトル(b)。実線はクロロホルム溶液中、点線はフィルム。

均一系触媒(酢酸パラジウム)を用いた直接的アリール化重縮合によって合成した P3HT は¹H NMR スペクトルから分岐構造に由来するシグナルが観測された(図2)。また、吸収スペクトルと蛍光スペクトルをグリニャールメタセシスで合成した HT-P3HT と比較したところ、分岐構造の存在に由来するブルーシフトを示していた(図3)。このようなブルーシフトは分岐構造の発生により共役平面のねじれが生じたためである。したがって、このような分岐構造は固体状態における自己組織化にも大きな影響を及ぼした。これらの結果は、均一系触媒を用いるとネットワーク高分子が精製し、溶媒可溶性高分子の収率が大幅に低下するものの、1ステップで分岐状の π 共役系高分子へ展開できるという可能性も示している。更に、構造(かたち)の違いによって、物性や自己組織化構造に大きな影響をもたらしたといえる。

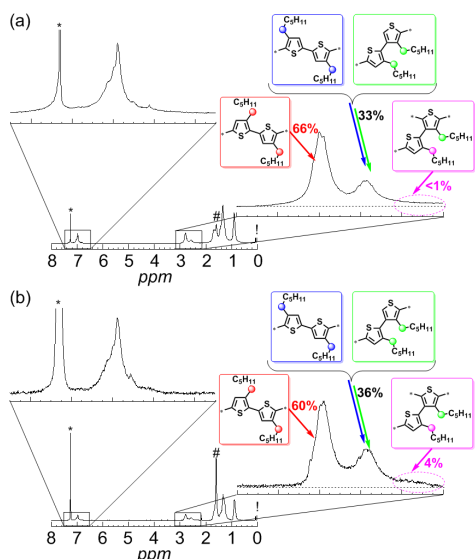


図 2. 1.25 mol% (a) または 2.50 mol% (b) の酢酸パラジウムを用いた直接的アリール化により合成した P3HT の ^1H NMR スペクトル。

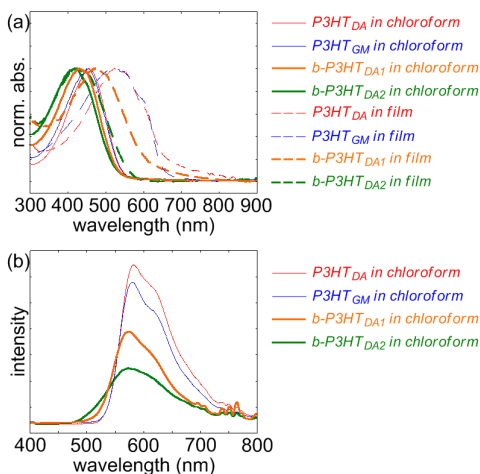


図 3. P3HT の吸収スペクトル(a)と蛍光スペクトル(b)。Pd/C を用いた直接的アリール化で合成した P3HT_{DA}、グリニャールメタセシスで合成した P3HT_{GM}、1.25 mol% の酢酸パラジウムを用いた直接的アリール化で合成した b-P3HT_{DA1}、2.5 mol% の酢酸パラジウムを用いた直接的アリール化で合成した b-P3HT_{DA2}。

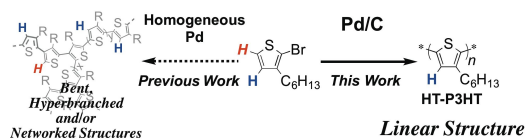
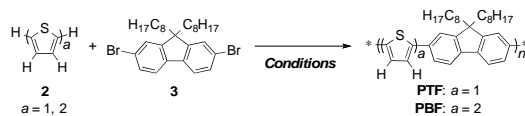


チャート 1. 直接的アリール化における位置選択性。

このパラジウムを触媒とした直接的アリール化をこれまでに達成されていなかったモノマーの重縮合へ応用した。チオフェン(またはピチオフェン)は 2,5 位の C-H に対して、分岐構造の形成を引き起こす 3,4 位の C-H が存在するため、これまでに重縮合による直鎖状 π 共役系高分子合成を達成する事ができなかった。しかしながら、パラジウム炭素を触媒としたチオフェン (2a) (または

ピチオフェン (2b)) と 2,7-ジブromo-9,9-ジオクチルフルオレン (3) の重縮合により、直鎖状の交互共重合体が得られる事がわかった (スキーム 2)。

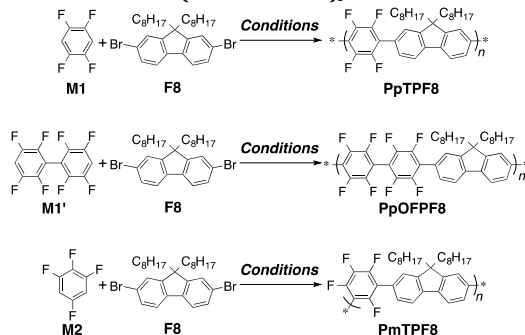


スキーム 2. チオフェンまたはピチオフェンの直接的アリール化重縮合。

本研究により、チオフェンモノマーを用いた直接的アリール化重縮合へ利用可能となり、より多くの π 共役系高分子へと展開が見込める。

(2) フッ素化ベンゼンの直接的アリール化条件の検討とフッ素化ベンゼンをモノマーとした直接的アリール化重縮合による分岐状 π 共役系高分子の合成とその吸収・蛍光特性

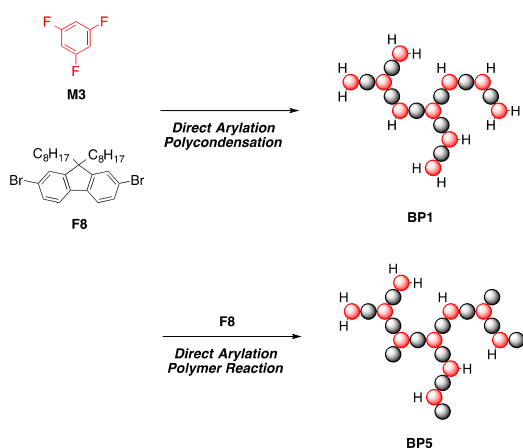
1,2,4,5-テトラフルオロベンゼン (M1) の直接的アリール化重縮合条件を検討したところ、M1 (0.30 mmol), F8 (0.30 mmol), Pd(OAc)₂ (2.5 mol%), ^tBu₂MePHBF₄ (5.0-10.0 mol%), 酢酸 (0.60 mmol), トルエン (0.50 mL), 120°C, 24 時間の条件において高分子量の交互共重合体が得られた ($M_n = 61000$, $M_w/M_n = 3.75$)。また、2,2',3,3',5,5',6,6'-オクタフルオロビフェニル (M1') の重縮合においても高分子量の交互共重合体が得られた ($M_n = 43700$, $M_w/M_n = 3.76$)。そこで、1,2,3,5-テトラフルオロベンゼン (M2) をモノマーとし、交差共役高分子の合成を試みたところ、分子量は比較的小さかったものの目的とする高分子が得られた ($M_n = 7300$, $M_w/M_n = 1.92$)。これは、M2 の酸性度が M1 や M1' と比べ低いため、反応性が低かったためである。しかしながら、この結果により直接的アリール化に展開できるフルオロアレーンの種類と得られる高分子の構造を拡張する事ができたといえる (スキーム 3)。



スキーム 3. 様々なフルオロアレーンと 2,7-ジブromo 9,9-ジオクチルフルオレンの直接的アリール化重縮合。

そこで、1,3,5-トリフルオロベンゼン (M3) の様な 3 官能性 C-H モノマーを利用すれば、分岐状高分子の合成が行えると考え、

直接的アリール化重縮合を試みた。その結果、低分子量ながら分岐状共役系高分子 ($M_n = 2900$, $M_w/M_n = 1.51$) が得られた。この分岐状高分子には未反応の C-H が多く残されており、再(直接的アリール化)反応を行えば、機能化が行えると考えた。そこで、この高分子に 2,7-ジブromo-9,9-ジオクチルフルオレンを再反応させたところ分子量は劇的に向上 ($M_n = 10600$, $M_w/M_n = 3.02$) した。この結果は初となる“直接的アリール化高分子反応”である(スキーム 4)。

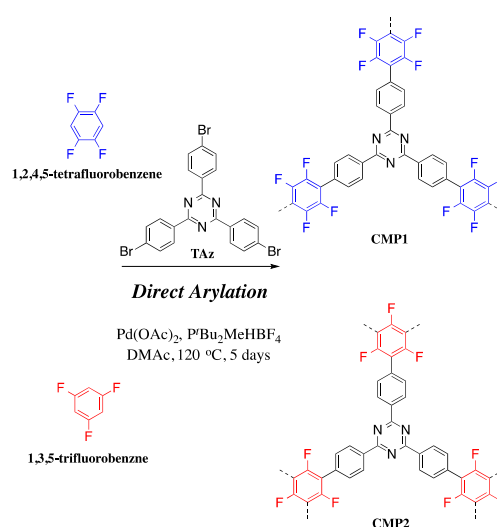


スキーム 4. 1,3,5-トリフルオロベンゼンと 2,7-ジブromo-9,9-ジオクチルフルオレンの直接的アリール化重縮合と後続の高分子反応。

このような分岐構造を有する高分子は吸収スペクトルから分子内エネルギー移動に由来する特徴的な吸収バンドが観測された。これは、分子内の軌道が設計された高分子構造によって接近したかたちに由来する影響である。

(3) フッ素化ベンゼンをモノマーとした直接的アリール化によるネットワーク高分子の合成

これまでのように、直接的アリール化を駆使する事で、分岐構造を有する共役系高分子の合成が行えた。そこで、新たなネットワーク高分子へと展開する事で、細孔構造を有する系材料が得られないかと考えた。1,2,4,5-テトラフルオロベンゼン(M1)または 1,3,5-トリフルオロベンゼン(M3)と三官能性モノマーであるトリアジン(TAz)の直接的アリール化を行う事で、意図的にネットワーク高分子を合成した(スキーム 4)。構造解析は固体(^{13}C , ^{19}F) NMR によって行い、細孔分布測定により π 共役系マイクロポーラス高分子(CMP1, CMP2)が得られた事がわかった。重縮合に用いたフルオロアレーンモノマーによって、窒素や二酸化炭素の脱吸着能に大きな差が現れた。多くの分岐点を得る事ができるトリフルオロベンゼンを含む CMP2 がより広い比表面積を持ち、多くの二酸化炭素を吸着した。



スキーム 4. 直接的アリール化重縮合によるネットワーク高分子合成。

4. 研究成果

以上、パラジウム炭素を触媒とする事により直接的アリール化重縮合を位置選択的に行えた。また、直接的アリール化を駆使する事により、様々な分岐構造を有する π 共役系高分子の合成を達成した。この方法により、今後も多様な π 共役系骨格を有する高分子の合成が期待できる。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 6 件)

1. Shotaro Hayashi, Toshio Koizumi, Two Synthetic Approaches from Di(thien-2-yl)-2,5-pyridine to a BF_3 -Modified Polymer Film, Chemistry Letters, Vol. 41, No.9, pp. 979-981, 2012.
2. Shotaro Hayashi, Toshio Koizumi, From Thiopheneboroles to Boron-containing Conjugated Macromolecules via Electropolymerization, Electrochemistry, Vol. 81, No.5, pp. 340-342, 2013.
3. Shotaro Hayashi, Atsushi Asano, Toshio Koizumi, Trifluoroborate-Modification of Both Pyridine and *N*-Alkyldiarylamine-Based π -Conjugated Polymer Films: Tuning the Electronic Communication and the Mean Conjugated Length Based on Two Types of Nitrogen in the Conjugated Main Segments, RSC Advances, Vol. 3, pp. 7375-7380, 2013.
4. Shotaro Hayashi, Toshio Koizumi, Solubility Switching of Fluorescent Polymer Films via Lewis Acid-Base Vapor Treatments, Journal of Polymer Science Part A; Polymer Chemistry, Vol. 52, pp 3142-3145, 2014.
5. Shotaro Hayashi, Yoshihisa Kojima, Toshio Koizumi, Highly Regioselective Pd/C-Catalyzed Direct Arylation toward Thiophene-based π -Conjugated Polymers, Polymer Chemistry, Vol. 6, pp 881-885, 2015.
6. 小島 督央, 外川 雪, 林 正太郎, 小泉 俊雄, パラジウム炭素を触媒源とした

1,2,4,5-テトラフルオロベンゼンの直接的
アリール化重縮合, 高分子論文集,
Accepted, 2015.

〔学会発表〕(計3件)

1. 林 正太郎, 小泉 俊雄, 塩化物イオン
によって促進される直接的アリール化重
縮合, 日本化学会第95回春季年会,
3B1-15, 2015.
2. 林 正太郎, 外川 雪, 小泉 俊雄, 5,6-
ジフルオロベンゾカルコゲンジアゾール
の直接的アリール化, 日本化学会第95
回春季年会, 3B1-17, 2015.
3. 外川 雪, 林 正太郎, 小島 督央, 小
泉 俊雄, 無極性溶媒下における直接的
アリール化重縮合による含フッ素 π 共役
系高分子の合成, 日本化学会第95回春
季年会, 3B1-19, 2015.

6. 研究組織

(1)研究代表者

林 正太郎 (HAYASHI SHOTARO)

防衛大学校・応用化学科・助教

研究者番号: 005322954