

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05577

研究課題名(和文)有機セレン化合物の特異な機能と結合特性を活用した次世代高分子材料の創成

研究課題名(英文) Development of next-generation polymeric materials using specific functions and binding characteristics of organic selenium compounds

研究代表者

森 秀晴 (Mori, Hideharu)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・教授

研究者番号：00262600

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：新規セレン含有高屈折ポリマー群を開発した。2-ビニルセレンフェンの単独重合体が高い屈折率、良好なアッペ数、高い透明性を示した。また、マレイミド誘導体との共重合において比較的高収率で交互共重合体が得られることを見出した。さらに、側鎖にビニル基を有するセレン含有共重合体のチオール-エン反応による光架橋フィルムの作製にも成功した。一方、セレン含有(メタ)アクリレートのラジカル重合及びメチルメタクリレートとの共重合により高透明性高屈折率ポリマーを合成した。光学材料として必須となる透明性や熱特性を損なうことなく屈折率向上とアッペ数の制御を達成する事ができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、セレン化合物を基本骨格(キーマテリアル)として取り上げ、その特異な機能と結合特性を活用した機能性高分子材料の創成を実現した。セレン含有ビニルモノマー類は多様な構造類似体が合成可能であり、機能性材料のリード化合物としての有用性を見いだした。さらに、セレン化合物を活用した機能性高分子の設計指針・合成手法を確立すると共に分子構造-材料特性の相関を学術的観点から明らかにした。我が国のセレンの生産量は世界の約25%にのぼり、日本が優位性をもって産出することのできる数少ない資源である。このセレンを有効に機能性材料へと変換する手法を開拓した本研究成果は、極めて大きい社会的意義があると言える。

研究成果の概要(英文)：Novel high refractive index selenium-containing polymers have been developed. The homopolymer obtained from 2-vinylselenophene showed a high refractive index, a reasonable Abbe number, and high transparency. Copolymerization with maleimide derivatives afforded copolymers with a moderate alternating tendency and relatively high yields. Selenophene-containing copolymers with pendant N-vinyl units was successfully employed for the formation of photo-induced crosslinked film by a thiol-ene reaction. High transparent high-refractive-index polymer series were prepared by the radical polymerization of selenium-containing (meth)acrylates and their copolymerization with methyl methacrylate. This enabled the achievements of enhanced refractive indexes and tunable Abbe numbers, without lowering their transparencies and thermal properties, which are required as optical materials.

研究分野：高分子化学

キーワード：セレン ラジカル重合 高屈折率材料 光学材料 精密重合 アッペ数

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

セレン (Se) は、酸素や硫黄と同じ第 16 族元素に属するカルコゲン元素の 1 つでセレンウムとも呼ばれる。半導体特性や光伝導性を示すことから有機薄膜太陽電池などの有機エレクトロニクス分野の部材や医療用 X 線画像診断装置の主要材料として利用されている。また、セレンは硫黄原子と比べて大きな原子半径を持ち、炭素と同程度の低い電気陰性度を有するためセレン化合物は高反応性・高感受性を示す。近年、セレンは微量であれば人体にとって必須元素であり、抗酸化作用などの機能・特性も認識されてきたことから有機セレン誘導体のケミストリーは著しい発展を遂げている。一方、セレンを分子内に持つ高分子材料は古くから知られていたが、活用できる合成・重合手法が限られており、この材料が本来持っている極限的な性能・機能を発揮するには至っていない。

2. 研究の目的

本研究は、有機セレン化合物を基本骨格 (キーマテリアル) として取り上げ、その特異な機能 (半導体、光伝導性、高屈折率) と結合特性 (動的共有結合、構造の多様性、高反応性・高感受性) を精密重合及び高分子ナノ構造体の構築に関する技術と融合させ次世代高分子材料を創成する事を目的とする。

3. 研究の方法

多様な機能が期待できる新規セレン含有ビニルモノマー類を合成し、そのフリーラジカル重合や可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合を検討する。セレンは一般的に高い原子屈折率を持つことが知られている硫黄よりも高い原子屈折を有し、硫黄に比べて原子半径が大きく高い分極率を示す。ローレンツ・ローレンツの式 (1) において原子屈折が大きくなり高屈折率化が期待できる。このセレンを分子骨格に組み込むことで、高屈折率、高アッペ数を示し、凝集が起こらない光学用途に適した新規高分子材料を開発する。

$$n = \sqrt{\frac{1 + 2[R]/V_0}{1 - [R]/V_0}} \quad (1)$$

n : 屈折率、 R : 分子屈折、 V_0 : 分子体積

4. 研究成果

4-1. ポリビニルセレンオフェン誘導体の合成

チオフェンの硫黄をセレンに置換したセレンオフェン含有主鎖型ポリマーは有機エレクトロニクス分野の基盤材料として注目されている。一方、このセレンオフェンを側鎖に有した溶解性・加工性に優れた側鎖型ポリマーの合成の報告例は殆どない。近年、チオール-エン/エポキシ反応は温和な条件下での熱・光重合等により簡便に目的物が得られる手法として注目さ

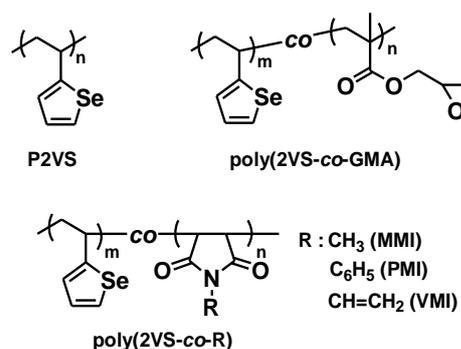


Fig 1. Structures of poly(vinylselenophene) derivatives.

れている。本研究では側鎖にセレンフェンを有する高屈折ポリマーの合成を目指し、ビニルセレンフェンのラジカル共重合によりチオール-エン/エポキシ反応へ利用可能な共重合体を合成した(図1)。さらにその光架橋反応の検討を行った。

セレンフェンを出発原料としてアルデヒド誘導体(2-selenophenecarbaldehyde)を合成し、そのWitting反応により目的の2-ビニルセレンフェン(2VS)を合成した。モノマーの構造確認は ^1H NMRと ^{13}C NMRで行った。次に合成した2VSの単独フリーラジカル重合、2VSとglycidyl methacrylate(GMA)及びマレイミド誘導体(MMI, PMI, VMI)とのラジカル共重合を検討した。2VSの単独重合では収率13%で目的のポリマーが得られた($M_n = 3900$, $M_w/M_n = 1.30$)。RAFT重合により鎖長の揃ったポリビニルセレンフェンの合成も可能であった。マレイミド誘導体との共重合において比較的高収率(27-45%)でポリマーを得た($M_n = 3300-4000$, $M_w/M_n = 1.62-1.86$)。 ^1H NMRより評価したマレイミドとの共重合体中の2VSの組成比は45-49%であった。マレイミド誘導体は典型的な電子受容性モノマーであることから、電子供与性モノマーと考えられる2VSと交互的に重合が進行したと考えられる。VMIとの共重合においてはカルボニル基に隣接された二重結合が優先的に反応し、*N*-ビニル基がほとんど残存していることが ^1H NMRにより確認された。この結果からも共重合が交互的に進行していることが示唆される。また、GMAとの共重合において仕込み比 $[2\text{VS}]:[\text{GMA}] = 30:70$ とGMAを過剰量加えた場合、共重合体の組成比がほぼ50:50となった。2VSとスチレン等の共役モノマーとの共重合においては低収率でポリマーが得られる一方、*N*-ビニルピロリドン等の非共役モノマーとの共重合では同条件下で重合はほぼ進行しなかった。

次に得られたポリマーについて諸物性を評価した。分光エリプソメーターにより薄膜の屈折率等を評価した結果、ビニルセレンフェンの単独重合体が比較的高い屈折率(1.642 at 589 nm)と高い透明性(87% at 400 nm)を示すことが見出された。共重合体の測定ではセレンフェン含有量が減少するにつれて屈折率は低下した。いずれのポリマーにおいても高い熱安定性が得られたが、マレイミドとの共重合体で特に高い熱安定性と高いガラス転移温度を示した($T_{d5} = 322-374$ °C, $T_g = 158-160$ °C)。一方、ビニル基を有するpoly(2VS-co-VMI)においては昇温により架橋が進行したと考えられるため T_g は検出されなかった。次に、poly(2VS-co-VMI)の側鎖二重結合と1,6-hexanedithiolとのチオールエン反応による光架橋で硬化フィルムの作製を試みた(図2)。FT-IRよりビニル基に由来するピークが減少したことから架橋の進行を確認した。硬化フィルムの屈折率は1.6296と向上しており、有機溶媒に不溶な光架橋高屈折率フィルムの形成が可能であった。

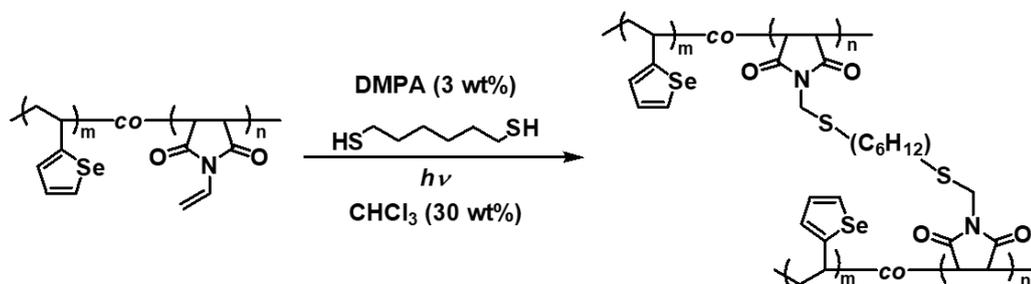


Fig 2. Formation of cross-linked films by thiol-ene reaction under UV irradiation.

4-2. (メタ)アクリレート型セレン含有ポリマーの合成

セレンを有機ガラス(アクリルガラス)として知られているポリメチルメタクリレートの分子骨格に組み込むことで、高屈折率、高アッペ数を示し、凝集が起こらない光学用途に適した材料を開発した(図3)。高い透明性が期待できる(メタ)アクリレート型のセレン含有モノマー群の単独重合体及びメチルメタクリレート(MMA)との共重合体を合成し、その屈折率、透明性、熱特性等を評価した。

Diphenyl diselenide と Methacryloyl chloride(あるいは Acryloyl chloride)を窒素下で 60 °C、2 時間、加熱攪拌することでセレン含有モノマー(PhSeM 及び PhSeA)を合成した(収率 24-34%)。次に、セレン含有(メタ)アクリレートのフリーラジカル重合を溶媒、温度、仕込み比を変えて行い最適条件を探索した。その結

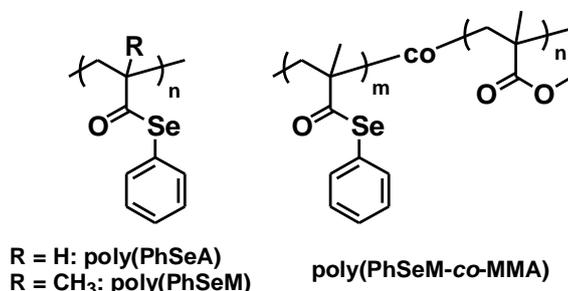


Fig 3. Structures of selenium-containing (meth)acrylate type polymers.

果、PhSeM 及び PhSeA の重合を 80 °C、バルク条件下で行うことで比較的高収率(Yield = 47-50%)で単独重合体を得た($M_n = 5200-5300$, $M_w/M_n = 2.00-2.04$)。いずれの場合も有機溶媒に良好な溶解性を示す poly(PhSeA)と poly(PhSeM)が得られた。次に PhSeM と MMA のランダム共重合を検討した。仕込み比を $[\text{PhSeM}]/[\text{MMA}] = 70/30-10/90$ と変化させ、ジオキサン中、60 °C、24 時間で共重合を行った。その結果、分子量 $M_n = 3500-15000$ ($M_w/M_n = 1.34-1.55$) の poly(PhSeM-co-MMA)を得た。セレン含有量が異なる poly(PhSeM)及び poly(PhSeM-co-MMA)において良好な熱安定性 ($T_{95} = 200-220$ °C)と高い透明性 (>94% at 400 nm)を示した。セレン含有アクリレート(PhSeA)を用いた単独重合及び MMA との共重合でも同様な結果が得られた。これら(メタ)アクリレート型セレン含有ポリマー類の屈折率測定の結果、単独重合体である poly(PhSeM)で 1.6426、poly(PhSeA)で 1.6519 (589 nm)と高い屈折率を示した。また、同時に良好なアッペ数 (27.2-24.1)を示した。さらに PhSeM 及び PhSeA と MMA からなる共重合体では、いずれも MMA 含有量の増加に伴い屈折率が低下する一方でガラス転移温度が高くなることが示された。これらの結果から、光学材料として必須となる透明性や熱特性を損なうことなく屈折率向上とアッペ数の制御を達成する事ができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Y. Tokushita, A. Watanabe, A. Torii, K. Nakabayashi, S. Samitsu, H. Mori	4. 巻 165
2. 論文標題 Photocurable selenophene/maleimide-based high-refractive-index copolymers obtained via radical copolymerization	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Reactive and Functional Polymers	6. 最初と最後の頁 104960
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104960	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Tokushita, S. Furuya, S. Nobe, K. Nakabayashi, S. Samitsu, H. Mori	4. 巻 237
2. 論文標題 Preparation of highly transparent poly(meth)acrylates with enhanced refractive indices by radical (co)polymerization of seleno(meth)acrylates	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 124346
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymer.2021.124346	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 徳下喜久、古家涉悟、森秀晴
2. 発表標題 ラジカル重合による新規側鎖型セレン含有ポリマー群の合成と特性解析
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会(新型コロナウイルス感染症に伴い開催は中止)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 徳下喜久、渡辺愛理、中林千浩、森秀晴
2. 発表標題 高屈折材料を指向したポリビニルセレンオフェン誘導体の合成
3. 学会等名 2019年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 徳下喜久、渡辺愛理、中林千浩、森秀晴
2. 発表標題 ビニルセレンフェンとエポキシ/ビニル含有モノマーとのラジカル共重合による新規セレン含有ポリマーの合成とナノインプリントへの応用
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshihisa Tokushita, Hideharu Mori
2. 発表標題 Selenium-Containing Copolymers with Pendant Vinyl/Epoxy Units by Radical Copolymerization of 2-Vinylselenophene
3. 学会等名 Federation of Asian Polymer Societies Polymer Congress (FAPS2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshihisa Tokushita, Hideharu Mori
2. 発表標題 Synthesis of Vinyl/glycidyl-containing Polyvinylselenophene by Radical Copolymerization
3. 学会等名 The 16th Pacific Polymer Conference (PPC16) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森秀晴
2. 発表標題 RAFT 重合による機能性高分子材料の創出と応用展開
3. 学会等名 第70回高分子討論会 (オンライン開催) (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	佐光 貞樹 (Samitsu Sadaki) (80432350)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・主幹研究員 (82108)	
研究協力者	中林 千浩 (Nakabayashi Kazuhiro)		元山形大学

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------