

平成22年 5月21日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2008～2009

課題番号：20850015

研究課題名（和文） 高分子電解反応による機能性高分子の創製

研究課題名（英文） Creation of functional polymers by electrochemical polymer reaction

研究代表者

稲木 信介（INAGI SHINSUKE）

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・助教

研究者番号：70456268

研究成果の概要（和文）：本研究は、「有機電解合成」と「高分子反応」の融合により、「高分子電解反応」という新規分野の開拓を目的とした。導電性高分子の塗布膜を電極上に作成し電解反応を行うことで、固相反応でありながら選択的かつ定量的な分子変換に成功した。本系では電解フッ素化や塩素化などが適用可能であることが見出され、また、反応機構の解明にも成功した。以上、当該期間内において高分子電解反応の基礎を確立することができた。

研究成果の概要（英文）：A novel research area “electrochemical polymer reaction” has been developed. In this system, selective and quantitative reaction of conducting polymers could be achieved even in solid-phase. Electrochemical fluorination and chlorination of conducting polymers were successfully carried out to afford functional polymers.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,520,000	756,000	3,276,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子反応，有機電解反応，イオン液体，導電性高分子，含フッ素高分子，ポリフルオレン，ポリチオフェン，環境調和型プロセス

1. 研究開始当初の背景

(1) 電極との電子授受に基づいた有機合成法である有機電解合成法は環境調和型プロセスとして次世代型の有機合成として注目されていた。

(2) 有機電解合成において高分子化合物を添加剤として利用する場合があります、溶液系では高分子化合物が電極不活性であるという

考え方が常識であった。

(3) 一方で、導電性高分子膜のエレクトロクロミック現象などのように、電極上に作成した導電性高分子膜は効率的に電子授受を行うことが可能であり、可逆な電子移動反応を達成していた。

(4) 有機電解合成の概念を適用すれば、電子移動後の高分子の反応が可能であると考え

られるが、これまでにわずか数例しか報告されておらず、それらは不溶性の高分子を用いているため、反応解析や生成物の同定などが不十分なものであった。

2. 研究の目的

(1) 研究背景を熟慮した結果、有機電解合成を高分子反応に適用することが可能と考え、二つの分野の融合領域として「高分子電解反応」を開拓することを目的とした。

(2) 高分子電解反応により、機能性高分子の簡便な合成法の確立を目指した。

(3) 具体的な指針としては可溶性の導電性高分子を用いて電解反応を行うこととした。これにより、各種スペクトルによる反応追跡が可能となり、反応メカニズム解析なども行えると考えた。

3. 研究の方法

(1) 反応活性な部位を有する導電性高分子を合成し、電極上にキャスト成膜することで、導電性高分子膜を電極上に固定した。

(2) 支持電解質(兼求核剤)を含む電解液もしくはイオン液体中で、定電流電解もしくは定電位電解を行った。電解反応後は高分子膜を洗浄し、有機溶媒に再溶解させ、各種スペクトルによる同定を行った。

(3) 生成物の物性測定を行い、所望の機能化の成否を検討した。

4. 研究成果

(1) ポリフルオレン誘導体の電解フッ素化(図1)

①高分子合成および電解フッ素化

酸化反応活性部位を有するポリフルオレン誘導体を鈴木-宮浦カップリング重合およびジチオアセタール化を行うことで合成した。フッ化水素塩イオン液体を電解メディア、支持塩兼フッ素源として用い、定電流電解法により陽極フッ素化反応を行ったところ、24 F/mol の通電により望みの脱硫フッ素化が進行し、フルオレン9位にフッ素が2つ導入された。

反応後のフィルムをクロロホルムに溶解させ、NMR や GPC による解析を行い、生成物を同定した。その結果、本系は固相反応でありながらほぼ定量的な反応率を達成し、さらに通電量による反応率の制御が可能であることが見出された。

② フッ素化高分子の特性

フルオレン9位がフッ素化されたポリフルオレンはこれまでに報告がなかった。紫外可視吸収スペクトルや蛍光スペクトル、電気化学測定などの結果により、フッ素化フルオレンが電子受容基(n型ユニット)として高分子の特性に大きな影響を与えていることが示唆された。現在有機半導体分野において

優れたn型特性を有する材料が求められているが、本研究で合成したフッ素化ポリフルオレンがその有力な候補となることが示唆された。

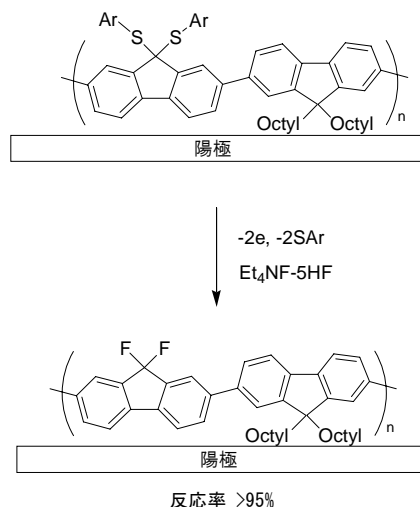


図1. ポリフルオレン誘導体の電解脱硫フッ素化

(2) ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の電解塩素化(図2)

①高分子合成および電解塩素化

有機半導体としてよく用いられるポリ(3-ヘキシルチオフェン)の電解塩素化を検討した。3-ヘキシルチオフェンの化学酸化重合によりポリマーを合成し、テトラエチルアンモニウムクロリドを支持塩兼塩素源として含むアセトニトリル溶液中で定電位電解反応を試みたところ、48 F/mol の通電で約74%の塩素導入率を達成した。(1)と同様にNMR や GPC により反応の解析を行い、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)のチオフェン環4位に選択的に塩素が導入されていることが明らかとなった。

②塩素化ポリチオフェンの特性

塩素化前後におけるポリチオフェンの光学測定を行ったところ、塩素化後では吸収スペクトル、発光スペクトルともに短波長シフトが見られた。これはチオフェン環4位に塩素を導入したことにより、主鎖の平面性が悪くなったためである。密度汎関数法による計算結果からもこの立体反発による平面性の低下が示唆された。

また、各ポリマーの電気化学測定からは、塩素化後にポリチオフェンの耐酸化性が増していることが示唆された。電子求引基である塩素の導入による誘起効果およびさきほど上げた平面性の低下が塩素化ポリマーの酸化電位を引き上げたものと考えられる。このように、ポリチオフェンへの塩素導入により、光学特性や電気化学特性を変えることに成功した。

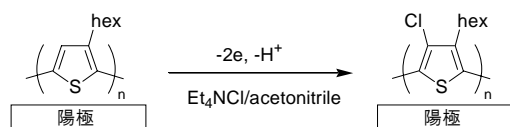


図2. ポリヘキシルチオフェンの電解塩素化

(3) チオフェン-フルオレン交互共重合体の電解ハロゲン化 (図3)

①高分子合成および電解ハロゲン化

チオフェン-フルオレン交互共重合体は鈴木-宮浦カップリング重合により合成した。テトラエチルアンモニウムハライドを支持塩兼ハロゲン源として含むアセトニトリル中で定電流電解ハロゲン化を行ったところ、ハロゲン源として塩化物イオンを用いた場合、チオフェン環3, 4位に塩素が1.7個導入されたことが明らかとなった。また、臭素化の場合はチオフェン環に1つの臭素導入が見られ、ヨウ素化は進行しなかった。これはハライドとポリマーの陽極酸化が競合したため、酸化電位の低いヨウ化物イオンは自身の酸化が優先してしまったものと考えられる。

②反応メカニズム解析

電解臭素化反応をモデルに、反応機構の検討を行った。定電位電解や臭素の求電子置換反応などの検討により、本系ではポリマーが十分に酸化された後に、ハライドアニオンが求核的に置換反応するという機構が妥当であると判断した。

③塩素化ポリマーの特性

チオフェンユニットあたり1.7個の塩素が導入されたポリマーの光学特性、電気化学特性を検討した。(2)と同様に、塩素導入による主鎖平面性の低下および酸化電位の向上が見られた。これらは塩素の導入率により段階的に変化しており、塩素化の反応率により、光学・電気化学特性を制御できることが示唆された。

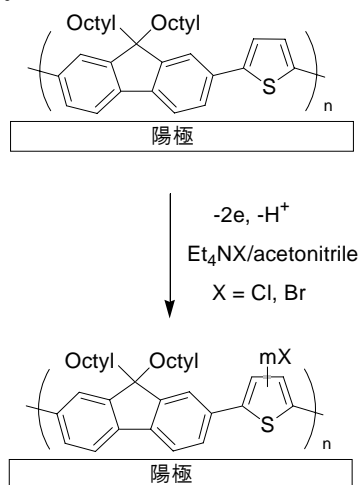


図3. 交互共重合体の電解塩素化

(4) 総括

以上のように、本研究では有機電解合成の概念を用いた高分子反応に成功し、高分子電解反応法を確立した。電極上に固定化したフィルムを固相反応でありながら効率よく分子変換することができ、さらに通電量による反応率制御が可能であることを見出した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計13件)

① S. Inagi, K. Hosaka, S. Hayashi, T. Fuchigami, Solid-Phase Halogenation of a Conducting Polymer Film via Electrochemical Polymer Reaction, Journal of The Electrochemical Society, 157, E88-E91 (2010), 査読有

② S. Inagi, T. Yamaguchi, S. Hayashi, K. Koseki, T. Fuchigami, Electropolymerization of 9,9-difluorofluorene in $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ toward a photostable n-type material, Electrochemistry Communications, 12, 661-663 (2010), 査読有

③ S. Hayashi, S. Inagi, T. Fuchigami, Electrochemical Modification of a Fluorene-Carbazole Alternating Copolymer toward a Novel Donor-Acceptor Type Conjugated Polymer, Electrochemistry, 78, 114-117 (2010), 査読有

④ S. Hayashi, S. Inagi, K. Hosaka, T. Fuchigami, Post-functionalization of Poly(3-hexylthiophene) via Anodic Chlorination, Synthetic Metals, 159, 1792-1795 (2009), 査読有

⑤ S. Inagi, S. Hayashi, K. Hosaka, T. Fuchigami, Facile Functionalization of a Thiophene-fluorene Alternating Copolymer via Electrochemical Polymer Reaction, Macromolecules, 42, 3881-3883 (2009), 査読有

⑥ S. Hayashi, S. Inagi, T. Fuchigami, Synthesis of 9-Substituted Fluorene Copolymers via Chemical and Electrochemical Polymer Reaction and Their Optoelectronic Properties, Macromolecules, 42, 3755-3760 (2009), 査読有

⑦ S. Inagi, S. Hayashi, T. Fuchigami,

Electrochemical Polymer Reaction: Selective Fluorination of a Poly(fluorene) Derivative, Chemical Communications, 1718-1720 (2009), 査読有

⑧ S. Inagi, T. Fuchigami, Electronic Property and Reactivity of Novel Fused Thiophene, Synthetic Metals, 158, 782-784 (2009), 査読有

〔学会発表〕(計28件)

① 稲本 信介, 高分子電解反応を利用した共役系高分子の機能化(依頼講演), 電気化学会第77回大会, 2010年3月30日, 富山大学五福キャンパス

② S. Inagi, S. Hayashi, T. Fuchigami, Electrochemical Functionalization of Conjugated Polymers, The 11th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-11), 2009年11月10日, リーガロイヤルホテル京都

③ S. Inagi, K. Hosaka, S. Hayashi, T. Fuchigami, Anodic Halogenations of Poly(thiophene) Derivatives, 216th ECS Meeting, 2009年10月4日, Vienna, Austria

④ S. Inagi, T. Fuchigami, Polymerization of Novel Fused Thiophene, Pacific RIM Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME 2008), 2008年10月12日, Honolulu, HI, USA

⑤ 稲本 信介・林 正太郎・保坂 健太・淵上 寿雄, 導電性高分子化合物の陽極置換反応(優秀講演賞受賞), 日本化学会第89春季年会, 2009年3月27日, 日本大学理工学部・船橋キャンパス

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

①

名称: 導電性高分子化合物の電気化学的改質法

発明者: 淵上寿雄・稲本信介・林正太郎

権利者: 東京工業大学

種類: 特許権

番号: 特開2010-65242

公開年月日: 2010年3月25日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ

<http://www.echem.titech.ac.jp/~fuchi/index.html>

東京工業大学リサーチリポジトリホームページ

<http://t2r2.star.titech.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

稲本 信介 (INAGI SHINSUKE)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・助教

研究者番号: 70456268

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし