

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 16 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550135

研究課題名(和文) 側鎖型反応性共役高分子の精密合成と三次元ネットワーク構造の構築

研究課題名(英文) Precision Synthesis of Side-Chain Reactive Conjugated Polymer and Formation of Three-Dimensional Network Structure

研究代表者

高木 幸治 (Takagi, Koji)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60303690

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、側鎖に官能基を有するポリチオフェン共重合体を“側鎖型反応性共役高分子”として精密合成し、官能基を利用した高分子反応を行うことで、共役高分子の三次元ネットワークを構築することを目的とした。

側鎖にピリジンもしくはピリミジン環を有するポリチオフェン誘導体の分子量と頭尾構造制御に成功し、平面性の向上と有効共役長の伸張を確認した。窒素ヘテロ環の塩基性を利用することで共役高分子ナノ凝集体を形成させることができた。また、ワンポットで共役高分子ナノゲルの合成にも成功した。

研究成果の概要(英文)：In this project, the precision synthesis of side-chain reactive conjugated polymer s carrying functional groups and the formation of three-dimensional network structure using polymer reactions were investigated.

The control of molecular weight and head-to-tail structure were achieved in the synthesis of polythiophene derivatives with pyridine and pyrimidine, and the increase of planarity and the elongation of effective conjugation length were confirmed. By using the basicity of nitrogen heterocycles, the conjugated polymer nano-aggregate was obtained. The conjugated polymer nano gel was also obtained by the one-pot two-stage protocol.

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：共役高分子 分子量制御 頭尾構造制御 高分子反応 ネットワーク構造

1. 研究開始当初の背景

近年、制御・リビングラジカル重合や連鎖重縮合の発展にともない、一次構造が精密に制御された高分子が合成可能になっている。モノマー配列、立体規則性、分子量に代表される一次構造は、高分子鎖の性質を決定づける最も基本的な因子である。一方、高分子材料は固体や薄膜として利用する場面が多いため、高分子が示す諸特性は、一次構造だけでなく、複数の高分子鎖がとる高次構造（からみ合いなどに見られる集合状態）によって大きく変化する。

共役高分子は、薄膜トランジスタおよび有機電界効果トランジスタにおいて、近年活性層としての将来性を有望視されている。このように熱い期待を集める共役高分子においても、一次構造のみならず、三次元に形成されるネットワーク構造を制御することが重要であることが分かっている。すなわち、有機薄膜太陽電池の革新的な性能向上には、『頭尾結合、分子量、ネットワーク構造が全て制御された共役高分子材料』を簡便に合成できる技術の開発が課題である。

2. 研究の目的

これまでに研究代表者は、3位にピリジン環を有する2,5-ジブロモチオフェン誘導体を用いると、高い位置選択性で2位がハロゲン-金属交換(Grignard交換)を起こすこと、ニッケル触媒による熊田カップリング重合により頭尾結合の割合が96%と非常に高く、ほぼ望み通りの分子量をもつ新規ポリチオフェンが合成できることを明らかにした。本研究では、側鎖に官能基を有するポリチオフェン(共)重合体を“側鎖型反応性共役高分子”として精密合成し、官能基を利用した高分子反応を行うことで、共役高分子の三次元ネットワークを構築することを目的とする。

3. 研究の方法

3位に反応性基を有する2,5-ジブロモチオフェン誘導体を合成し、Grignard試薬と位置選択的にハロゲン-金属交換を起こす条件を決定する。続いて、ニッケル錯体触媒による熊田カップリング重合において、触媒の配位子や濃度、重合温度を系統的に変えて重合を行い、頭尾構造や分子量の制御を検討する。この際、既知の2,5-ジブロモ-3-ヘキシルチオフェンとの共重合も行う。最後に、側鎖の官能基の反応性を利用することで、共役高分子の三次元ネットワーク(共役高分子ナノ凝集体)を構築する。

本研究課題では、(1)窒素ヘテロ環を導入した新規チオフェンモノマーの重合、(2)高分子反応を利用する共役高分子ナノ凝集体の形成、(3)多官能性モノマーを用いる共役高分子ナノ凝集体のランボット合成について研究した。

4. 研究成果

(1)窒素ヘテロ環を導入した新規チオフェンモノマーの重合

過去に研究代表者は、2,5-ジブロモ-3-(6'-ヘキシルピリジン-2'-イル)チオフェンから頭尾結合の割合が96%と非常に高いポリチオフェン(polyM0)が合成できることを報告している(*J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 4013)。しかし、期待に反して、ポリマー主鎖はねじれた構造をとることが示唆された(図1)。本研究では、この仮説に基づき、5位にヘキシル基を導入する(M1)、かつピリジン環を用いる(M2)、以上2点を考慮した新規モノマーを合成し、Grignard交換反応と熊田カップリング重合を検討した。

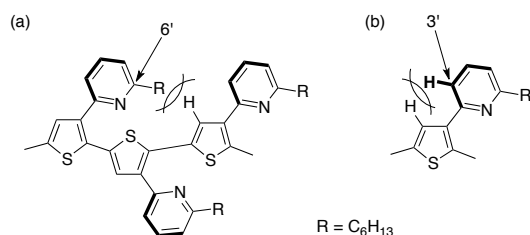
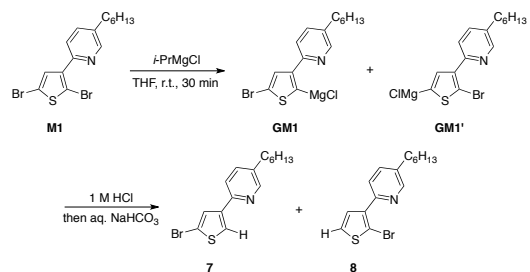


図1 予想されるねじれの要因

M1に対して等量の*i*-PrMgClを室温に加え、30分攪拌後に1M塩酸で反応を停止した。GC分析の結果、転化率は94%と高く、86:14の選択性で2位優先的にハロゲン-金属交換を起こすことが分かった(式1、図2)。以前の報告同様に、ピリジン窒素が分子内キレート配位していることが原因と考えられる。



式1 M1のGrignard交換反応

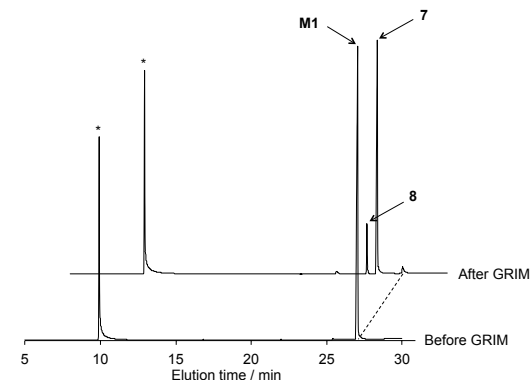


図2 Grignard交換反応前後のGCチャート

続いて、系中で発生させたGrignardモノマーに対し、Ni(dppp)Cl₂を加え、THF還流温度で2時間重合させたところ、赤色のpolyM1が収率64%で得られた。M1から選択的に得

られる **GM1** は、クロロマグネシオ基のオルト位に置換基を有するため、重合しない可能性も考えられたが、ピリジンの配位による活性化のため、問題なく重合が進行したと考えられる。**M1** に対する触媒濃度を変えることで、数平均分子量が 6,700 から 23,400 の範囲で調節可能であった (図 3)。しかし、低い触媒濃度では、低分子両側に GPC チャートがテーリングし、分子量分布も広がったため、副反応の存在が示唆された。

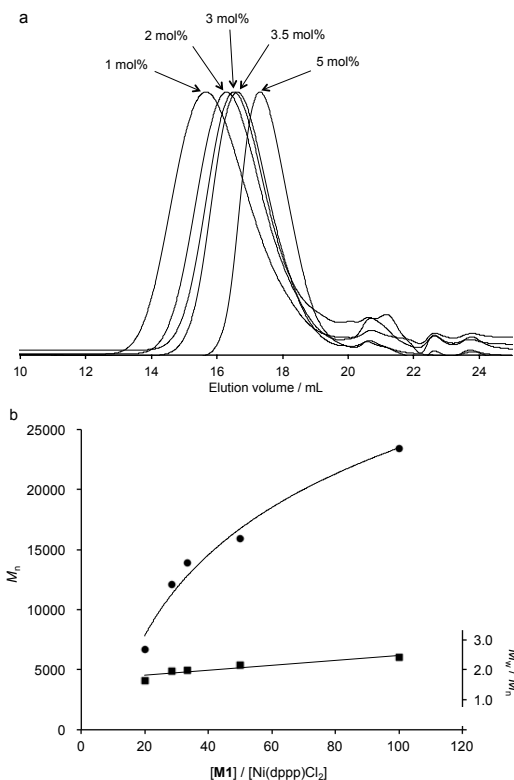


図 3 触媒濃度を変えた重合における GPC チャート (a) および分子量と分子量分布 (b)

MALDI-TOF マススペクトルにより **polyM1** を解析した結果、開始末端/生長末端が Br/H のものと Br/Br のものが検出され、ニッケル触媒が生長末端から拡散していること (副反応) が明らかになった。なお、同スペクトルでは、**M1** が還元的カップリングした二量体も検出されたことから、横澤らが提唱しているメカニズムで重合が起こっていると考えられる。重合進行を GC で追跡、および **polyM1** の ^1H NMR スペクトル (図 4) を解析した結果、頭尾結合の割合を 89% と算出した。さらに条件を最適化したところ、*i*-PrMgCl-LiCl で Grignard 交換を行い、Ni(dppe)Cl₂ を触媒に用いて重合を行うと、頭尾結合 99% が達成できた。

ピリミジン環を有する **M2** についても同様に検討した結果、79:21 の割合で 2 位優先的にハロゲン-金属交換を起こすこと、熊田カップリング重合により、数平均分子量 29,100、頭尾結合 85% の **polyM2** が得られることが分かった。

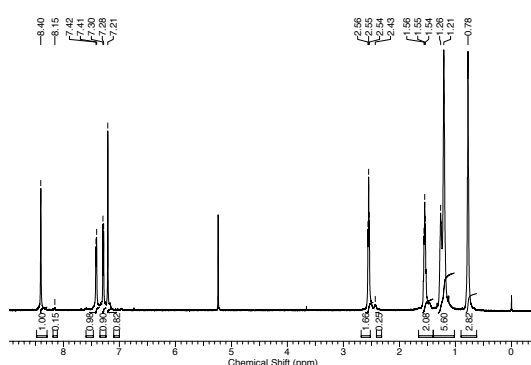


図 4 **polyM1** の ^1H NMR スペクトル

polyM1 ($M_n=16,900$, H-T=89%) と **polyM2** ($M_n=19,100$, H-T=85%) の吸収スペクトルを測定した (図 5)。CHCl₃ 溶液では、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の吸収極大 450nm と比較すると、**polyM1** の吸収極大 441nm は短波長側に観測された。また、スピコートフィルムで測定した際のシフト幅 20nm もポリ(3-ヘキシルチオフェン)の 99nm と比べて小さかった。ただ、以前に合成した **polyM0** (10nm) と比較すると大きくなっていることが分かった。さらに、**polyM2** の吸収極大は 451nm に見られ、より長波長シフトした。DFT 計算によりモデルオリゴマーの構造最適化を行うと、**polyM0** から **polyM1** そして **polyM2** になるにつれ、芳香環のなす二面角が小さくなっていることが示され、平面性が高く有効共役長が長いポリチオフェン誘導体を合成することに成功した。

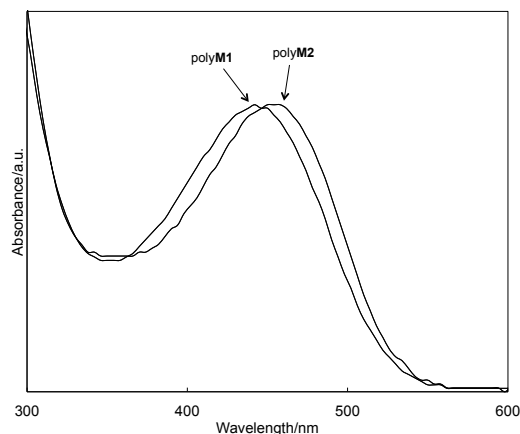


図 5 CHCl₃ 溶液の吸収スペクトル

(2) 高分子反応を利用する共役高分子ナノゲルの形成

前項で述べたように、**M1** から調製される Grignard モノマーの熊田カップリング重合では、ニッケル触媒が生長末端から拡散していること (副反応) が明らかになった。一方、2,5-ジブromo-3-ヘキシルチオフェンから調製される Grignard モノマーは、擬リビング的に重合し、ブロック共重合体が合成可能であることが報告されている。そこで、2,5-ジブromo-3-ヘキシルチオフェンを第一段階、**M1** を第二段階に重合させたところ、数平均分子量 17,300、分子量分布 1.27 のブロック共重合

体 (**PolyHT-b-PolyPT**) が得られた (式 2、図 6)。¹H NMR スペクトルの積分強度比から、セグメント比を 56 (**PolyHT**) / 44 (**PolyPT**) と決定した。

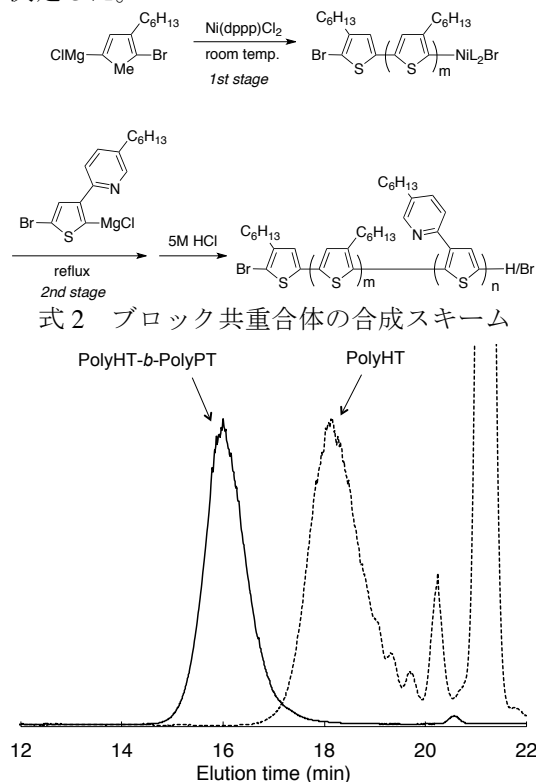


図 6 **PolyHT** と **PolyHT-b-PolyPT** の GPC チャート

まず、単独重合体 **PolyPT** を 1M 塩酸で処理し、ピリジン環がプロトン化された **PolyPT(H)** を得た。¹H NMR スペクトルでは、芳香環シグナルとピリジン環に隣接するメチレンプロトンシグナルが低磁場シフトすることを確認した。**PolyPT** は、CHCl₃、トルエン、THF に可溶であるのに対し、**PolyPT(H)** は、CHCl₃、CH₃OH に可溶であり、有機溶媒への溶解性が変化した (シクロヘキサンには両者とも不溶)。**PolyPT** と **PolyPT(H)** の吸収および発光スペクトルを CHCl₃ 溶液で測定した (図 7a)。**PolyPT** で見られた 271nm と 438nm の吸収極大は、**PolyPT(H)** では 290nm と 416nm にシフトした。プロトン化によって、チオフェンとピリジニウムの電荷移動相互作用は顕著になるのに対し、立体障害が発生するため、共役主鎖のねじれは大きくなったと考えられる。発光極大 (563nm) は、殆ど違いが見られなかった。次に、**PolyPT(H)** の吸収および発光スペクトルを THF 溶液で測定した (図 7b)。THF には完全に溶解するものの、吸収極大 (428nm) は、CHCl₃ 溶液のそれと比べて長波長シフトした。発光極大 (563nm) は、CHCl₃ 溶液と同じ 563nm であった。これとは対照的に、THF/シクロヘキサン溶液 (体積比 1/9) では、吸収および発光スペクトルともに大きく長波長シフトした (吸収極大 483nm、発光極大 626nm)。溶液が黄色から紫色に変化することも確認した。一方で、プロトン化されていない **PolyPT** は、

溶媒の種類によらず、殆ど同じスペクトルを示した。よって、**PolyPT** のピリジン環をプロトン化することで、電子状態だけでなく溶解性にも影響が現れ、貧溶媒中において凝集構造をとることが明らかになった。

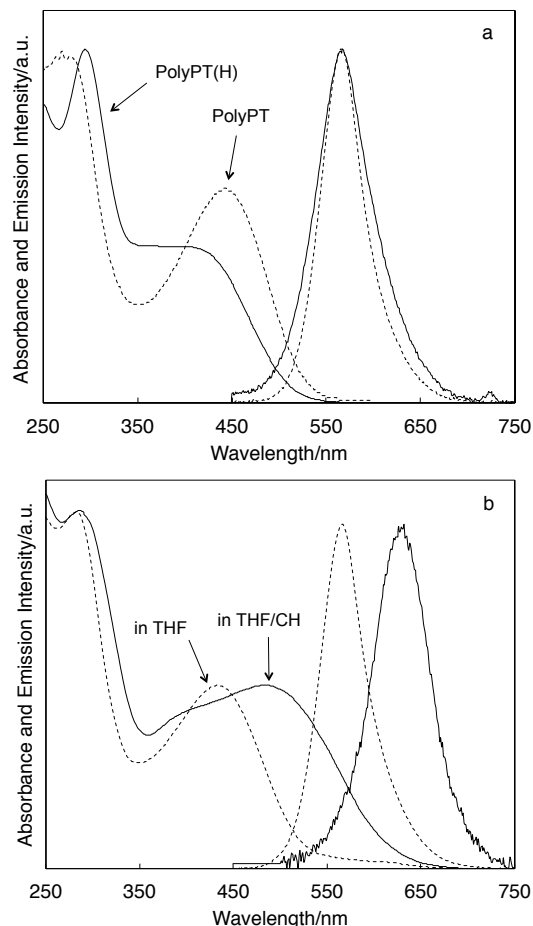


図 7 (a)**PolyPT** と **PolyPT(H)** の吸収および発光スペクトル (CHCl₃ 溶液), (b) 異種溶媒中における **PolyPT(H)** の吸収および発光スペクトル (写真は左から右へ: **PolyPT** in THF, **PolyPT** in THF/cyclohexane, **PolyPT(H)** in THF, and **PolyPT(H)** in THF/ cyclohexane)

上で得られた結果に基づき、ブロック共重合体 **PolyHT-b-PolyPT(H)** の自己集合を検討した。THF/シクロヘキサン溶液では、吸収スペクトルのテーリングが見られたものの、極大波長については、THF 溶液と同様な値が得られた。両セグメントともにシクロヘキサンは貧溶媒であるため、両者の凝集力が拮抗した結果、凝集構造が効果的に形成されなかったと考えられる。そこで、**PolyPT(H)** には良溶媒、**PolyHT** には貧溶媒として振る舞う CH₃OH をシクロヘキサンの代わりに用いた。図 8 に示すように、THF/CH₃OH 溶液 (体積比 1/9) では、454nm へと極大吸収がシフトし、蛍光発光はほぼ消光した。**PolyHT** をコア、**PolyPT(H)** をシェルとするミセル状の凝集体を形成していると考えられる。THF-d₈/CD₃OD 中で ¹H NMR スペクトルを測定すると、**PolyHT** に由来する芳香環シグナルが極端に小さくなった。また、DLS 測定

結果、THF 中では 9nm であったのに対し、THF/CH₃OH では 205nm の会合体の存在が確認された。今後は、ミセル形状の具体的な特定を行う必要がある。

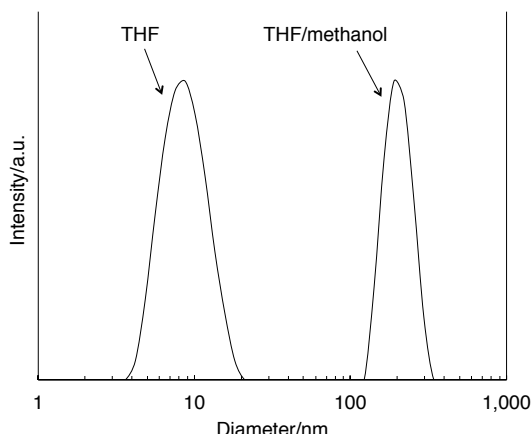
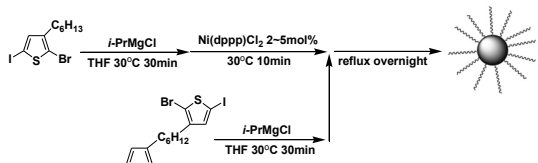


図 8 異種溶媒中における PolyHT-*b*-PolyPT(H)の DLS プロファイル

(3) 多官能性モノマーを用いる共役高分子ナノ凝集体のワンポット合成

多官能性モノマーとして、1,6-ビス(2'-ブromo-5'-ヨード-3'-チエニル)ヘキサン (**M3**) を新たに合成した。**M3** と 2 当量の *i*-PrMgCl を THF 中、30°C で 1 時間反応させ、1M 塩酸で反応停止し、得られた化合物の ¹H NMR スペクトルを測定した。積分強度比から算出される転化率は 93% であり、ほぼ完全に 2 カ所のヨウ素が Grignard 交換を起こしたことが分かった。次に、Ni(dppe)Cl₂ を触媒として、2,5-ジブromo-3-ヘキシルチオフェンを第一段階、**M3** を第二段階に重合させた (式 3)。2,5-ジブromo-3-ヘキシルチオフェンに対する **M3** のモル比を増やすほど、またニッケル触媒のモル比を減らすほど、最終的に生成するポリマーの数平均分子量は大きくなる傾向が見られた。例えば、2,5-ジブromo-3-ヘキシルチオフェン : **M3** : Ni(dppp)Cl₂ が 7:1:5 の場合は数平均分子量 14,300 のポリマーが、7:2:2 の場合は数平均分子量 40,200 のポリマーが得られた。ゲル化に関与しなかったホモポリマー (**P3HT**) も混入していたが、簡便に共役高分子ナノ凝集体を合成することができた。DLS 測定から、数平均分子量 14,300 のポリマーは 7.8nm、数平均分子量 27,800 のポリマーは 14.8nm の平均粒径をとっていることが分かった (図 9 に一例を示す)。



式 3 ワンポット二段階反応による共役高分子ナノ凝集体の合成

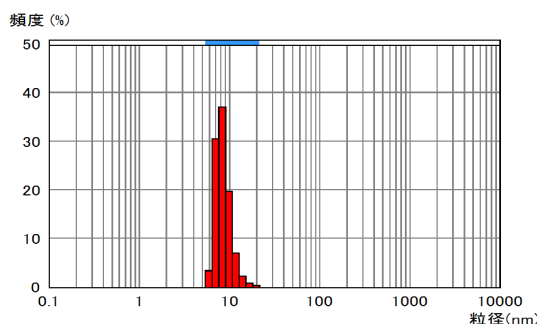


図 9 共役高分子ナノ凝集体 (数平均分子量 14,300) の DLS プロファイル

CHCl₃ 溶液では、吸収および発光スペクトルともにホモポリマー (**P3HT**) との違いは見られなかった。スピコートフィルムでは、**P3HT** が 503nm に吸収極大を示したのに対し、共役高分子ナノ凝集体では、より短波長に吸収極大を示した。共役高分子ナノ凝集体の特異な形状が **P3HT** のスタッキングを抑制したものと考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

① **Koji Takagi**, Hyunho Joo, Yusuke Yamashita, Eiki Kawagita, and Chikako Torii
Regioselective Grignard Metathesis Reaction of 2,5-dibromo-3-(6'-hexylpyridine-2'-yl)thiophene and Kumada Coupling Polymerization
J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **2011**, *49*, 4013–4020 (査読有)
doi: 10.1002/pola.24843

② **Koji Takagi**, Eiki Kawagita, and Ryo Kouchi
Synthesis and Characterization of Polythiophene Derivatives with Nitrogen Heterocycles at the Side Chain
J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. in press (査読有)
doi: 10.1002/pola.27228

[学会発表] (計 6 件)

① 川北英生、松岡真一、鈴木将人、高木幸治
ポリチオフェンにおけるピリジン環の導入による頭尾構造の制御
第 60 回高分子学会年次大会 (2011/5/25)
大阪国際会議場

② 川北英生、朱賢鎬、松岡真一、鈴木将人、高木幸治
ポリチオフェンにおけるピリジン環の導入による頭尾構造の制御
第 137 回東海高分子研究会夏期合宿 (2011/9/2)
三重県湯の山温泉グリーンホテル

③ Eiki Kawagita, Shin-ichi Matsuoka, Masato Suzuki, and **Koji Takagi**
Control of Polymerization and Aggregation Behavior of Polythiophene Derivatives Utilizing Reactivity of Pyridine Group
Polycondensation2012 (2012/9/16–19)
San Francisco, CA, USA

④富田篤志、松岡真一、鈴木将人、高木幸治
イミダゾリウム塩部位を側鎖に有するポリチ
オフェン共重合体の合成と光学特性
第61回高分子討論会（2012/9/19-21）
名古屋工業大学

⑤河内亮、川北英生、松岡真一、鈴木将人、
高木幸治
官能基修飾 π 共役ポリマーの合成と架橋反応
第62回高分子討論会（2013/9/11-13）
金沢大学

⑥河内亮、松岡真一、鈴木将人、高木幸治
官能基修飾 π 共役ポリマーの合成と架橋反応
第145回東海高分子研究会夏期合宿
（2013/9/27-28）
長良川観光ホテル石金

〔図書〕（計 1 件）

高木幸治 他、シーエムシー出版、有機電子
デバイスのための導電性高分子の合成と評
価、2012、25

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://polysyn.web.nitech.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高木幸治 (TAKAGI, Koji)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教
授

研究者番号：60303690