

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：12608
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23750172
 研究課題名（和文） 固相反応場を活かした高分子のパラレル反応法の構築
 研究課題名（英文） Parallel Polymer Reactions on Site-Isolated Solid Electrodes

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・講師
 研究者番号：70456268

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、陽極酸化反応および陰極還元反応をワンポット中で同時に行うことで、1種類の共役系高分子から2種類の生成高分子を得ることに成功し、従来法では不可能であった高分子のパラレル反応という概念を確立するに至った。両極利用することで電流効率に優れ、環境低負荷型の反応手法であることを示した。さらに、バイポーラ電極を用いることで新しい傾斜材料やパラレル反応場の構築にも成功した。所期の目的を達成すると共に、予想外の進展があった。

研究成果の概要（英文）：In this work, a novel method involving anodic oxidation and cathodic reduction for polymers in one-pot was developed. These parallel polymer reactions successfully produced two products from a single polymer at the same time with high current efficiencies. The use of bipolar electrochemistry well extended the parallel reactions to provide novel gradient materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：高効率反応設計、高分子反応、電解反応、導電性高分子、バイポーラ電解、環境調和型プロセス、パラレル反応、傾斜材料

1. 研究開始当初の背景

ワンポット中で複数の反応を同時に行うパラレル反応は時間・空間の短縮、省エネルギーである点から注目され、有機電解合成においては陽極酸化・陰極還元を同時に行う両極反応としてこれまで発展してきた。しかしながら酸化生成物と還元生成物が系中で混合するため、副反応により単離収率が悪いことがしばしばあった。

一方で、高分子化合物のパラレル反応は未だ達成されたことがなく、非常に困難とされていた。パラレル反応に供する出発高分子および生成高分子が溶液中に混在した場合、複数の高分子を分離（単離精製）するのは事実

上不可能であり、パラレル高分子反応という概念自体が挑戦的であったといえる。

2. 研究の目的

本研究で提案する高分子のパラレル反応は、ワンポットでの電解反応系において、高分子基質を電極に固定化し固相のまま反応を進行させることで、上述した溶出による副反応の問題、生成高分子の単離精製の問題を一挙に解決できる画期的な反応システムの開発を試みた。電極固定化した高分子の反応については科学研究費補助金（若手研究（スタートアップ）20850015 平成 20～21 年度）において既に確立しており、本研究では発展

型であるパラレル反応系構築を主目的とした。

3. 研究の方法

本研究を推進するにあたり、(1)ポリフルオレノール誘導体の両極反応、(2)バイポーラ電極上での傾斜的両極反応、(3)複数のバイポーラ電極を用いたパラレル反応、の3課題について具体的な検討を行った。

まず、両極反応(パラレル反応)に適した高分子の設計および合成を行い、それを高分子基質として用いた。電極上に高分子基質を塗布し、高分子固定化電極を作成し、電解反応に用いた。高分子が不溶な電解液(貧溶媒)中で電解反応後、電極上の高分子膜は溶媒で洗浄・乾燥後、NMRなどの分光学的測定を行い、反応の進行を確認した。

バイポーラ電気化学に関する研究はすでに確立したバイポーラ電解用セルや駆動電源を使用し、同様にバイポーラ電極上に高分子の塗布膜を作成し、バイポーラ電解に用いた。

4. 研究成果

(1) ポリフルオレノール誘導体の両極反応

1種類の出発物質から陽極酸化反応、陰極還元反応により2種類の生成物を得るダイバージェント型の両極反応を検討するにあたり、モデル高分子としてポリフルオレノール誘導体(P1)を設計し、化学的に合成を行った(図1)。P1のアルコール部位は酸化反応によりケトンに、還元反応によりメチレンにそれぞれ変換される。

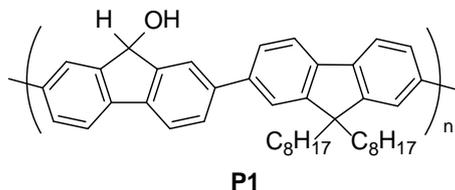


図1. P1の構造式

一室型セルに電解液を満たし、P1の塗布膜を作成した陽極および陰極を設置し、定電流電解法により両極電解反応を行った。種々の検討の結果、電解液として0.1 Mテトラエチルアンモニウムパラトルエンスルホネートを含むイソプロパノール電解液、白金陽極、亜鉛陰極の組み合わせが最適であった。16 F/mol 通電後、ほぼ定量的にそれぞれの反応を達成した。酸化反応後にはフルオレノンを含む高分子 P2、還元反応後にはフルオレンを含む高分子 P3 をそれぞれ得ることができ、NMR、IR による構造解析を行った。両極同時に利用することで、単独の電解反応と比較し、約2倍の電流効率を得ることに成功した(図2)。この成果は環境調和型プロセス

開発に貢献できたといえる。さらに本系は生成物の単離精製が非常に簡便であった。生成高分子は電解液中に溶出することなく電極表面に留まり、反応終了後、メタノールで洗浄するだけで定量的に回収することができた。従来法では困難であったパラレル高分子反応に世界で初めて成功した。

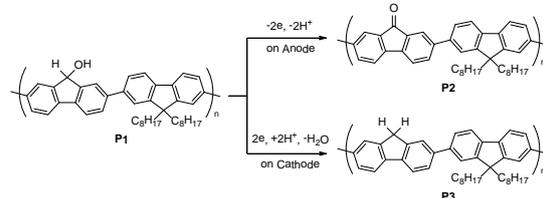


図2. P1のパラレル反応によるP2およびP3の合成

基質として用いた P1 ならびに生成高分子 P2、P3 はいずれも興味深い発光特性を示し、特に薄膜状態での発光挙動が特徴的であった。紫外線照射下、P1 は強い青緑色発光を示すのに対し、P2 は非常に弱い橙色発光、P3 は強い黄色発光を示し、電解反応前後で高分子の光学特性を大きく変化させることに成功した(図3)。

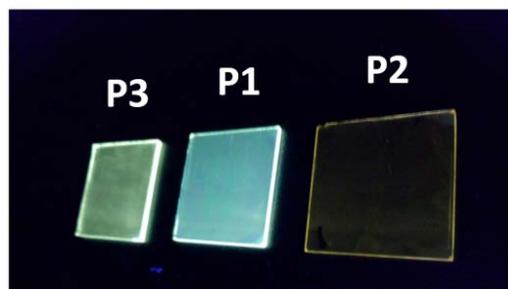


図3. ガラス基板上に塗布した高分子膜の紫外光照射下における発光挙動

さらに、これら高分子の電気化学特性を調べたところ、HOMO レベルはほとんど変化が見られなかったが、LUMO レベルが顕著に異なることが分かった。このように、本パラレル反応系は光学特性、電気化学特性が異なる生成物を高効率に合成できる画期的な手法であるといえる。

(2) バイポーラ電極上での傾斜的両極反応

バイポーラ電極、すなわち陽陰極を同時に発現するワイヤレス電極を用い、研究成果(1)で示したポリフルオレノール誘導体の両極反応を検討した。まず、電極材料の最適化を行い、ホウ素ドーパダイヤモンド(BDD)がこれら反応に適していることを見出した。そこで BDD 基板上に P1 を塗布成膜し、バイポーラ電解反応に供した(図4)。

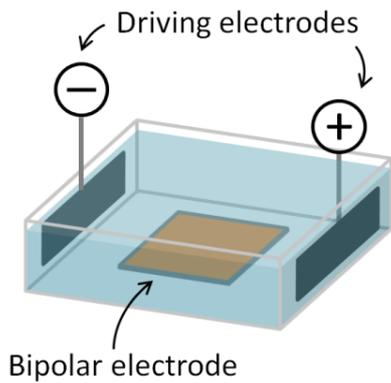


図4. 傾斜的両極反应用のバイポーラ電解装置図

種々の検討の結果、5 mM テトラエチルアンモニウムパラトルエンスルホネートを含むイソプロパノールを用いた場合に効率的にバイポーラ電極が発現し、さらに駆動電極間の電流を制御することでバイポーラ電極上の電位の強さを調節することができた。図5には最適条件下でのバイポーラ電解後の高分子膜の写真を示す。紫外線照射下において、中心部は青色発光を示し、左端が消光し、右端が黄色発光を示しているのがわかる。高分子膜をBDD基板上からセロテープではがし取り、それぞれの部分をはさみで切りだした後、蛍光測定を行ったところ、それぞれの部分の発光スペクトルが研究成果(1)で示したP1, P2, P3の発光スペクトルとほぼ一致したことから、バイポーラ電極上において所望の両極反応が進行したことが示唆された。バイポーラ電極上での傾斜的な高分子膜改質法は当研究室で初めて開発し、発展させているが、両極での反応を巧みに利用したのは今回が初めてであり、非常に面白傾斜材料と言える。本研究成果は化学系トップジャーナルであるAngew. Chem. Int. Ed.に発表し、注目を集めている。

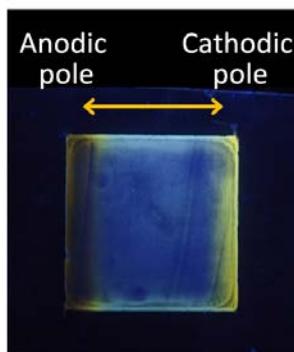


図5. バイポーラ電解後の傾斜機能高分子膜の写真(紫外光照射下)

(3) 複数のバイポーラ電極を用いた平行反応

バイポーラ電極は同一系中に複数枚配置した場合でもすべて同時に発現することが知られており、本研究で目的として掲げた平行電解反応のための反応場として適していると考えた。すなわち、高分子膜をバイポーラ電極の陽極部分あるいは陰極部分に固定化することで、従来の陽陰極のペアだけでなく、より反応場を増やすことができる。本研究では図6のようにBDD基板の端にP1を塗布したものをバイポーラ電極として使い、逆向きに平行に並べた。

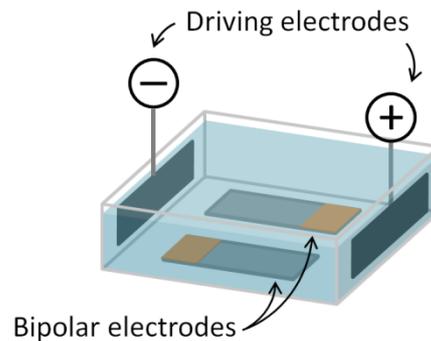


図6. 複数のバイポーラ電極を用いた電解装置図

その結果、それぞれのバイポーラ電極において酸化反応によりP2、還元反応によりP3が生成し、図7のような発光挙動を示した。これら高分子膜の発光スペクトル、またNMR測定からそれぞれの生成高分子を同定することができ、本研究の着想原理の妥当性を示すことに成功した。

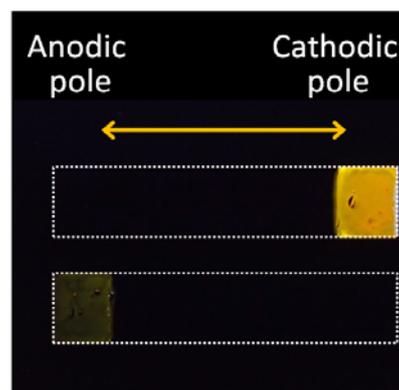


図7. 2つのバイポーラ電極を用いたバイポーラ電解後の高分子膜の写真(紫外光照射下)

以上、本研究においては当初目標としていた陽陰極上での平行高分子反応に成功し、その電流効率も予想通り向上し、環境調和型プロセスとして提案した。さらに、バイポーラ電気化学との融合により、両極反応を活かした新しい傾斜材料合成および複数の電解反応場を構築することができた。これら

は当初は想定していなかったが、本研究を遂行する過程で生まれてきた挑戦的課題であり、得られた成果は非常にインパクトの高いものとなった。

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15件)

- ① S. Inagi, H. Nagai, I. Tomita, T. Fuchigami, Parallel Polymer Reactions of a Polyfluorene Derivative via Electrochemical Oxidation and Reduction, *Angew. Chem. Int. Ed.* 査読有 (2013), in press.
- ② N. Shida, Y. Ishiguro, M. Atobe, T. Fuchigami, S. Inagi, Electro-Click Modification of Conducting Polymer Surface Using Cu(I) Species Generated on a Bipolar Electrode in a Gradient Manner, *ACS Macro Lett.* 査読有 1, 656-659 (2012).
- ③ Y. Ishiguro, S. Inagi, T. Fuchigami, Site-controlled Application of Electric Potential on a Conducting Polymer "Canvas", *J. Am. Chem. Soc.* 査読有 134, 4034 (2012).

[学会発表] (計47件)

- ① 稲木信介, 電極電子移動に基づいた導電性高分子膜の機能化に関する研究, 電気化学会第80回大会(招待講演), 東北大学川内キャンパス, 2013年3月30日
- ② S. Inagi, Gradient Introduction of Fluoro-Functional Groups onto Conducting Polymer Surface, The 8th Japanese-French Joint Seminar on Fluorine Chemistry (招待講演), Otani Hall, Kyoto, 2012年7月20日
- ③ S. Inagi, N. Shida, T. Fuchigami, Solid-state Modification of Conducting Polymers on Electrode, 10th International Symposium on Organic Reactions (招待講演), Keio

University, Yokohama, 2011年11月23日

[図書] (計5件)

- ① S. Inagi, N. Shida, T. Fuchigami, Trends in Polyaniline Research, Nova Science Publishers, Inc. (2013) in press.
- ② S. Inagi, Encyclopedia of Applied Electrochemistry, Springer (2013) in press.

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 高分子膜の製造方法、高分子膜付き導電性基板、高分子膜製造用電解重合装置
発明者: 稲木信介, 淵上寿雄, 石黒豊
権利者: 東京工業大学
種類: 特許
番号: 特願2011-196219
出願年月日: 2011年9月8日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 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・講師

研究者番号: 70456268

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし