

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655097

研究課題名(和文) 亜鉛アート錯体を用いた含官能基チオフェンモノマーの化学選択的な連鎖重合法の開発

研究課題名(英文) Chemoselective polycondensation of functional thiophene-based monomers using zincate complex

研究代表者

東原 知哉 (Higashihara, Tomoya)

山形大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：50504528

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、導電性高分子を合成するための亜鉛アート錯体を用いた新しい重合法の開発、特に触媒配位子の詳細検討や保護基を必要としない含官能基(電子欠損)モノマーの化学選択的な連鎖重合法の開発を目的とした。Ni触媒リン配位子の詳細な検討の結果、分子量のそろった構造の明確なp型導電性高分子やブロック共重合体の合成に初めて成功した。また、適切な金属触媒とリン配位子を使用することで、n型導電性高分子の重合系にも応用可能であり、本手法の有用性が示された。

研究成果の概要(英文)：Regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT) has been a commonly used p-type semi-conducting material for solution processable organic electronics. To establish a living system of "Negishi-type pe Catalyst-Transfer Polycondensation" using zincate complex as a synthetic method for well-defined P3HT, the ligands of Ni catalyst were optimized. As a result, a ligand of 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethane produced P3HTs with highly controlled number average molecular weights (1,700-33,000) and very low D values (1.03-1.17). The polymerization results were strongly influenced by steric hindrance and/or electron-donating ability of the ligands. In addition, we succeeded in the post-polymerization of P3HT and the synthesis of P3HT-b-Poly(3-octadecylthiophene), the latter of which is the first demonstration by NCTP using zincate complex. This methodology could also apply to an electron-deficient monomer containing the naphthalene bisimide group to synthesize an n-type semi-conducting material.

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：半導体高分子 精密合成 亜鉛錯体 重縮合 ポリチオフェン

### 1. 研究開始当初の背景

これまでの長波長吸収型新規 共役高分子材料の開発では、2 官能性ドナー分子と 2 官能性アクセプター分子を重縮合させた交互共重合体を用いたものがほとんどであった。特に、鈴木-宮浦カップリング反応や Stille カップリング反応を用いた例がその大半を占めている。しかしながら、通常これらの重縮合は逐次的に進行し、分子量分布がモノマー転化率とともに 2 に近づくため、分子量分布の狭い 共役系高分子の合成やブロック共重合体の合成に不向きであった。近年、横澤らや McCullough らが独立に開発した触媒移動型連鎖重合法により、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリピロール類をはじめとする様々な 共役高分子材料の一次構造制御 (レジオレギュラリティー、分子量、分子量分布等) やそれらをセグメントとする新規ブロック共重合体の合成が可能になってきている。しかしながら、Grignard 試薬型チオフェンモノマーの Ni 触媒移動型連鎖重合では、側鎖がアルキル基のものが多く、エステル、ケトン、アミド等の官能基を導入した例は少ない。これは、様々な官能基が Grignard 試薬と共存できないことに帰する。我々は、活性プロトンに比較的安定な高い亜鉛アート錯体である  $t\text{Bu}_4\text{ZnLi}_2$  を用い、亜鉛アート錯体型チオフェンモノマーを用いることで、化学選択的に重合が進行し、保護基を用いずにレジオレギュラーなポリ (3-(6-ヒドロキシヘキシル)チオフェン) の合成に初めて成功した。

### 2. 研究の目的

本研究では、立体障害が大きい亜鉛アート錯体を用いた新しい重合法の開発、特に触媒配位子の詳細検討によるチオフェンモノマーの精密重合と保護基を必要としない含官能基 (電子欠損) モノマーの化学選択的な連鎖重合法の開発を目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 触媒配位子の詳細検討

窒素雰囲気下、THF 中室温で 20 分間 3-ヘキシルチオフェンモノマーの亜鉛-ハロゲン交換反応を行った後、異なるリン配位子を持つ 5 つの Ni 触媒 (図 1) を添加して 60 °C で重合反応を行った。5M-HCl を加えて重合停止した後、重合溶液をメタノール/水 (65/35, v/v) に注ぐことで P3HT の沈殿物を得た。ポリ (3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) の分子量、分子量分布は標準ポリスチレンを用いた SEC 測定により求めた。

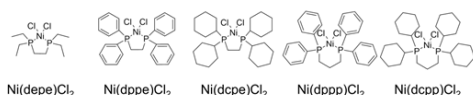


図 1. Ni 触媒の化学構造

### (2) ブロック共重合体の合成

図 2 に示す通り、反応系のリビング重合性を利用して P3HT とポリ (3-オクタデシルチオフェン) (P3ODT) とのブロック共重合体の合成を行った。

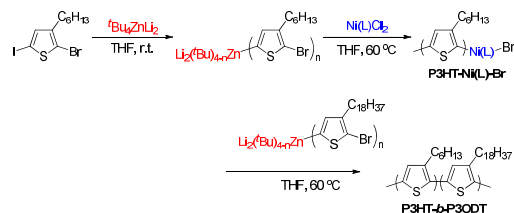


図 2. P3HT-*b*-P3ODT の合成

### (3) 電子欠損型モノマーの亜鉛錯体を用いた重合検討

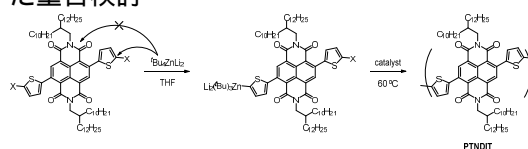


図 3. イミド基を含む電子欠損型モノマーの重合

図 3 に従い、イミド基を含む電子欠損型モノマーの重合を検討した。窒素雰囲気下、THF 中 60 °C で 30 分間反応を行い亜鉛-ハロゲン交換が選択的に進行することを確認した後、Pd 触媒を添加し重合反応を行った。5M-HCl を加えて重合停止した後、重合溶液をメタノール/水 (65/35, v/v) に注ぐことで PTNDIT の沈殿物を得た。PTNDIT の分子量、分子量分布は標準ポリスチレンを用いた SEC 測定により求めた。

### 4. 研究成果

#### (1) 触媒配位子の詳細検討

Ni 触媒が選択的に同一分子鎖内を移動する触媒移動型重縮合においてそのリン配位子が生成ポリマーの一次構造に大きな影響を与えることが知られている (Macromolecules 2011, 44, 5136)。そこで計算化学に基づき選出された立体的高さおよび電子供与吸引効果の異なるリン配位子を持つ 5 つの Ni 触媒 (図 1) を用いて重合検討を行い、リン配位子が P3HT の重合挙動に与える影響について詳しく調査した。

重合結果を表 1 に示した。

表 1. P3HT の重合結果

	Ni 触媒	転化率 (%) <sup>a</sup>	収率 (%) <sup>b</sup>	$M_n$ (kDa) <sup>c</sup>	$D^d$	r.r. (%) <sup>d</sup>
1	Ni(depe)Cl <sub>2</sub>	70	60	5.89	2.31	94
2	Ni(dppe)Cl <sub>2</sub>	84	80	13.0	1.17	98
3	Ni(dcepe)Cl <sub>2</sub>	90	80	13.3	1.03	98
4	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	90	75	16.7	1.36	97
5	Ni(dcpp)Cl <sub>2</sub>	0	0	-	-	-

<sup>a</sup> SEC の面積比により算出。<sup>b</sup> ポリマーの重量より算出。<sup>c</sup> 標準ポリスチレンを元に算出。<sup>d</sup> <sup>1</sup>H NMR 測定より算出した立体規則性。

Depe を配位子とした場合は単離収率が低く、分子量および分子量分布の制御も困難であった (Run 1)。しかし、dppe を配位子とした場合は収率と重合の制御性が向上した (Run 2)。さらに、dcpe を配位子とした場合は高い収率とともに高度に一次構造の制御された P3HT が得られた (Run 3)。一方で dppp を配位子とした場合は高収率で重合が進行するものの重合制御性の低下がみられ (Run 4)、dcpv を配位子とした場合はポリマーが得られなかった (Run 5)。

以上の結果から Ni 触媒配位子の立体的および電子的効果の違いが重合結果に大きな影響を及ぼしていると言える。特に SEC 曲線や MALDI-TOF MS 測定の結果から Ni(dcpe)Cl<sub>2</sub> が特に最適な触媒であることが明らかとなった。

さらに、Ni(dcpe)Cl<sub>2</sub> に対してモノマーの仕込み比 (Monomer/Ni(dcpe)Cl<sub>2</sub>) を変化させたところ仕込み比に依存して非常に小さい分子量分布を保持したまま数平均分子量を制御できることが明らかとなった。

## (2) ブロック共重合体の合成

共重合前の P3HT とブロック共重合体の SEC 曲線を図 4 に示した。SEC 曲線から数平均分子量 15,000、分子量分布 1.08 の P3HT-*b*-P3ODT が得られた。さらに、2<sup>nd</sup> モノマーを添加した後に、高分子両側にピークがシフトしていることからリビング的にブロック共重合が進行していることが示された。<sup>1</sup>H NMR 測定により目的物が得られていることおよびモノマーの仕込み比と各ブロックの組成比が一致することが確認された。このことより、亜鉛アート錯体を使用する新規手法の有用性が示された。

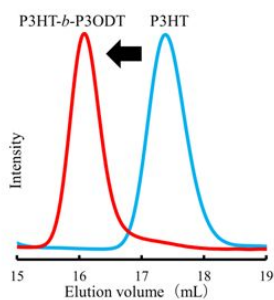


図 4. P3HT と P3HT-*b*-P3ODT の SEC 曲線

## (3) 電子欠損型モノマーの亜鉛錯体を用いた重合検討

図 3 に従い重合反応を行った結果を表 2 に示した。

初めに選択的亜鉛-ハロゲン交換反応の検討を行った。脱離するハロゲンとして臭素を用いた場合は温度に関わらず亜鉛-ハロゲン交換は選択的に進行しなかった (Run 5, 6)。一方、ヨウ素を用い 60 °C に

昇温したところ、反応停止して得られた化合物の <sup>1</sup>H NMR スペクトルから亜鉛-モノハロゲン交換反応が選択的に進行し、イミド基への副反応が起こっていないことが確認された。

表 2 . 含官能基 NDI モノマーの重合結果

X	温度	亜鉛-ハロゲン交換	触媒	重合結果 <sup>a</sup>
6	Br	r.t.	x	-
7	Br	60 °C	-	-
8	I	r.t.	-	-
9	I	60 °C	Ni(dppe)Cl <sub>2</sub>	x
10	I	60 °C	Ni(dcpe)Cl <sub>2</sub>	x
11	I	60 °C	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	x
12	I	60 °C	PEPPSI <sup>TM</sup> -IPr	x
13	I	0 °C	Pd(OAc) <sub>2</sub> , P( <i>o</i> -Tolyl) <sub>3</sub>	M <sub>n</sub> = 5,500 PDI = 1.24
14	I	0 °C	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> , P( <i>o</i> -Tolyl) <sub>3</sub>	M <sub>n</sub> = 5,900 PDI = 1.23
15	I	60 °C	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> , P( <i>o</i> -Tolyl) <sub>3</sub>	M <sub>n</sub> = 8,400 PDI = 1.35

<sup>a</sup>標準ポリスチレンより算出。

次に反応溶液に金属触媒を加え重合反応を行った結果、Pd 触媒 Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> とリン配位子 P(*o*-Tol)<sub>3</sub> の組み合わせを用いた場合に最も大きな分子量の重合体を得た (Run 14)。比較実験として反応性の高い <sup>1</sup>PrMgCl を用いて同条件で重合を試みたところ重合物が全く得られなかったことから、本研究で用いた <sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>ZnLi<sub>2</sub> が官能基を含むモノマーの重合に非常に有用であることが示された。

## 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 5 件)

- (1) T. Higashihara, E. Goto, Controlled synthesis of low-polydisperse regioregular poly(3-hexylthiophene) and related materials by zincate-complex metathesis polymerization, *Polym. J.* 査読有, 46, 2014, Advance online publication. DOI: 10.1038/pj.2014.14
- (2) T. Higashihara, M. Ueda, Precision Synthesis of Tailor-made Polythiophene-based Materials and Their Application to Organic Solar Cells, *Macromol. Res.*, 査読有, 21, 2013, 257-271. DOI: 10.1007/s13233-013-1123-5
- (3) J. Wang, C. Lu, T. Mizobe, M. Ueda, W. C. Chen, T. Higashihara, Synthesis and Characterization of All-Conjugated Graft Copolymers Comprised of n-Type or p-Type Backbones and Poly(3-hexylthiophene) Side Chains, *Macromolecules*, 査読有, 46, 2013, 1783-1793. DOI: 10.1021/ma400043s
- (4) H. Fujita, T. Michinobu, M. Tokita, M. Ueda, T. Higashihara, Synthesis and Postfunctionalization of Rod-Coil Diblock and Coil-Rod-Coil Triblock

- Copolymers Composed of Poly(3-hexylthiophene) and Poly(4-(4'-N,N-dihexylaminophenyl)styrene) Segments, *Macromolecules*, 査読有, 45, 2012, 9643-9656. DOI: 10.1021/ma301692b
- (5) T. Higashihara, H.C. Wu, T. Mizobe, C. Lu, M. Ueda, W. C. Chen, Synthesis of Thiophene-Based  $\pi$ -Conjugated Polymers Containing Oxadiazole or Thiadiazole Moieties and Their Application to Organic Photovoltaics, *Macromolecules*, 査読有, 45, 2012, 9046-9055. DOI: 10.1021/ma302005j
- [学会発表](計 20 件)
- (1) 東原 知哉, ポリチオフェン類の精密合成と有機太陽電池材料への応用、野口遵助成金講演会、2014 年 3 月 11 日、野口研究所、東京・竹橋・如水会館
- (2) T. Higashihara, Precision Synthesis of Tailor-made Polythiophene-based Materials and Their Application to Organic Solar Cells, The 3rd International Symposium of Green Map Institute and Life 3D-Printing Innovation Center at Yamagata University, Jan. 23-25, 2014, Yonezawa, Yamagata, Japan
- (3) 東原 知哉, ポリチオフェンの精密合成と有機薄膜太陽電池材料への応用、第 49 回茨城地区活動講演会、2013 年 11 月 27 日、住友化学(株)
- (4) T. Higashihara, Precision Synthesis of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Using Zincate Complex, The 13th Pacific Polymer Conference (PPC2013), Nov. 17-22, 2013, Kaohsiung, Taiwan
- (5) T. Higashihara, Precision Synthesis of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Using Zincate Complex, 10th IUPAC International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME2013), August 18-22, 2013, Durham University, Durham, UK.
- (6) T. Higashihara, T. Mizobe, W. C. Chen, M. Ueda, Synthesis of New Thiadiazole-Containing Polythiophene Derivatives and Their Application to Organic Solar Cells, The 30th International Conference of Photopolymer Science and Technology, Materials & Process for Advanced Microlithography and Nanotechnology, June 25-28, 2013, Chiba, Japan
- (7) T. Higashihara, Precision Synthesis of Tailor-made Polythiophene-based Materials and Their Application to Organic Solar Cells, 第 93 春季年会 Asian International Symposium-Polymer- (立命館大学, 2013 年 3 月 22 日~25 日, 滋賀)
- (8) T. Higashihara, Synthesis of Block Copolymers and Their Application to Organic Photovoltaics, 4th International Symposium for Young Organic Chemists (ISYOC), Mar. 7-8, 2013, NIMS, Tsukuba
- (9) 東原 知哉, 含ポリチオフェン鎖共重合体の合成と有機薄膜太陽電池への応用、グループ研究セミナー「先端光科学技術と光機能性材料開発の最前線」, 2012 年 12 月 21 日、横浜国立大学
- (10) J. Wang, T. Higashihara, M. Ueda, All-conjugated Graft Copolymers with P3HT Brushes via Grafting-From Process, The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2012), December 11-14, 2012, Kobe, Japan
- (11) T. Higashihara, M. Ueda, and M. Ree, Synthesis of Block Copolymers with Poly(3-hexylthiophene) Segments and Their Application to Organic Photovoltaics, The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2012), December 11-14, 2012, Kobe, Japan
- (12) 東原 知哉, Ryo Yecheol, Ree Moonhor, 上田 充, 半導体ブロック共重合体の合成と有機薄膜太陽電池への応用、第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 19~21 日、名古屋工業大学
- (13) チョン ミンアン, 東原 知哉, 上田 充, 深 HOMO 化ポリチオフェン誘導体の合成と有機薄膜太陽電池への応用、第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 19~21 日、名古屋工業大学
- (14) E. Goto, T. Higashihara, M. Ueda, Protection-free Synthesis of Functionalized Polythiophene Derivatives by Using Zincate Complex, Polycondensation2012 Meeting, September 16-19, 2012, San Francisco, CA, USA
- (15) T. Mizobe, T. Higashihara, H. C. Wu, C. Lu, W. C. Chen, M. Ueda, Polycondensation2012 Meeting, September 16-19, 2012, San Francisco, CA, USA
- (16) T. Higashihara, Y. C. Lai, J. H. Tsai, W. C. Chen, and M. Ueda, Enhancement of P3HT/PCBM photovoltaic efficiency and stability based on surfactant approach, 244th ACS National Meeting, August 19-23, 2012, Philadelphia, PA, USA

- (17) T. \_\_\_\_\_ Higashihara,  
Purification-free and Regioregular  
Poly(3-hexylthiophene) and Poly  
International Symposium on Polymer  
Chemistry (PC2012), June 2-6, 2012,  
Changchun, China
- (18) 東原 知哉、大清水 薫、Yecheol  
Ryo、高橋 歩、Moonhor Ree、上田 充、  
両親媒性ブロックポリチオフェンの  
合成と相分離観察第 61 回高分子年次  
大会、2012 年 5 月 29 ~ 31 日、横浜
- (19) 後藤 栄祐、東原 知哉、上田 充、  
亜鉛アート錯体を用いたポリ(3-(6-ヒ  
ドロキシ)ヘキシルチオフェン)の合成、  
第 61 回高分子年次大会、2012 年 5 月  
29 ~ 31 日、横浜
- (20) 溝邊 哲成、東原 知哉、上田 充、  
オキサジアゾールまたはチアジアゾー  
ールを主鎖に有する新規共役系高分子の  
合成、第 61 回高分子年次大会、2012  
年 5 月 29 ~ 31 日、横浜

〔その他〕

東原研究室 URL :

[http://higashihara-lab.yz.yamagata-u.  
ac.jp/](http://higashihara-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/)

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

東原 知哉 (HIGASHIHARA, Tomoya)  
山形大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号 : 50504528

### (2)研究協力者

陳 文章 (CHEN, Wen-Chang)  
国立台湾大学・教授

後藤 栄祐 (GOTO, Eisuke)  
山形大学・大学院理工学研究科・博士前  
期過程 2 年