

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 10 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410131

研究課題名(和文) 触媒トラップ法によるポリチオフェン末端への簡便で確実な官能基導入

研究課題名(英文) Simple and Reliable Introduction of Functional Groups to Polythiophene Termini by the Catalyst Trap Method

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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、3,4位に置換基を導入したチオフェン誘導体を末端停止剤前駆体として合成し、熊田触媒移動型重合(KCTP)によって得られるポリ(3-ヘキシルチオフェン)の鎖末端を官能基修飾することを目的とした。

メトキシチオフェンの場合、メトキシ基の置換位置によって末端修飾結果が大きく異なった。モデル反応から、電子豊富なチオフェンがゼロ価ニッケル錯体を捕捉していることが示唆された。一方、立体的に嵩高いオキサゾリルチオフェンの場合は、turboグリニヤール試薬によって反応性を向上させ、過剰量のスチレンによってゼロ価ニッケル錯体を分子間捕捉することで、生長末端にのみ官能基を導入することに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this project, the introduction of functional groups to poly(3-hexylthiophene) termini was investigated by using the thiophene derivatives bearing functional groups at the 3- and 4-position as the chain terminating precursor.

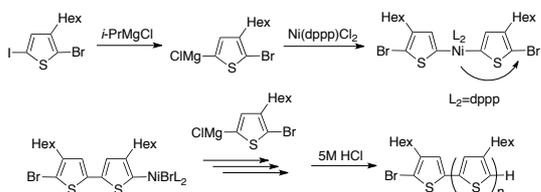
As for the methoxythiophene, the position of methoxy group remarkably influenced the results. Based on the model reaction, it was suggested that the electron-rich thiophene unit captures the zero-valent nickel species. On the other hand, as for the bulky oxazolylthiophene, the application of turbo Grignard reagent was required to improve the reactivity and the addition of excess amount of styrene was effective to capture the zero-valent nickel species intermolecularly, which resulted in the introduction of functional group solely at the propagating end of poly(3-hexylthiophene).

研究分野：高分子化学

キーワード：ポリチオフェン 熊田触媒移動型重合 ニッケル触媒 末端官能基化

1. 研究開始当初の背景

共役系高分子は、印刷技術によって安価に製造でき、大面積かつ軽量で柔軟な有機デバイスのための活性層として重要な位置づけにある。チオフェンを基盤とする共役系高分子、なかでも最も単純な構造を有するポリ(3-ヘキシルチオフェン)は、優れた化学安定性、高い電荷移動度、有機溶剤に対する溶解性などの点から多くの注目を集めてきた。特に、McCulloughら[1]とRiekeら[2]によって、高度に頭尾結合に制御されたポリ(3-ヘキシルチオフェン)の合成が報告されたことで、有機半導体材料として一躍脚光を浴びるようになった。さらに、横澤らにより、モノマー構造を見直し、高い頭尾結合含率に加え、所望の分子量と明確な末端構造をもつポリ(3-ヘキシルチオフェン)の合成法、いわゆる熊田触媒移動型重合(KCTP)が開拓され、同高分子の価値が一層高まった(式1)[3]。重合のリビング性を利用して、従来の逐次重合では不可能であった全共役ブロック共重合体の合成も報告されている。



式1 KCTPによるリビングポリチオフェンの重合機構

一方、KCTPは非常に洗練された重合法であるが、その機構ゆえ、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の末端修飾は、リビング生長末端を別のGrignard試薬で反応停止させるか、単離した高分子の開始末端にあるプロモ基を利用して高分子反応させるしか手段は無く、どちらも欠点を有している。前者の場合、用いるGrignard試薬によって、生長末端のみ、あるいは生長末端と開始末端双方に官能基が導入され、信頼性の高い方法とは言い難い[4]。後者の場合、低い反応性をカバーするために、触媒や試薬を過剰量用いねばならず、非効率的であることが問題である[5]。しかし、セレン化カドミウムや酸化チタンと混合することで高い電力変換効率を示す有機無機ハイブリッド太陽電池が作製できる[6,7]など、末端修飾ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の有用性は今後益々高まると考えられ、簡便で確実な停止反応による官能基導入が喫緊の課題である。

参考文献

- [1] McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 904.
 [2] Chen, T. A.; Wu, X. M.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233.
 [3] Miyakoshi, R.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17542.
 [4] Jeffries-El, M.; Sauv , G.; McCullough, R.

D. Macromolecules **2005**, *38*, 10346.

[5] Liu, J.; Sheina, E.; Kowalewski, T.; McCullough, R. D. *Angew. Chem.* **2002**, *41*, 329.

[6] Liu, J.; Tanaka, T.; Sivula, K.; Alivisatos, A. P.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6550.

[7] Lin, Y.; Wei, Q.; Qian, G.; Yao, Li.; Watkins, J. J. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8665.

2. 研究の目的

応募者は、3位にピリジン環を有する2,5-ジプロモチオフェン誘導体とGrignard試薬との選択的なハロゲン-金属交換反応(いわゆるGRIM反応)を経由するKCTPにより、頭尾結合の割合が98%と非常に高く、分子量制御されたポリ(3-ピリジルチオフェン)を合成することに成功した。ここで生成するチオフェンGrignardモノマーは、「間違っ設計された」モノマー[8]と考えられるが、市販のニッケル触媒でも制御された重合が進行することが分かった。MALDI-ToF質量スペクトルによる詳細な解析から、重合機構に関する重要な知見を得ることができた。

本研究では、これまでに得られた知見を活用し、3,4位に置換基を導入したチオフェン誘導体を合成し、ここから発生させたチオフェンGrignard試薬を停止剤、かつ官能基導入試薬として用いることにより、先に掲げた課題を解決する(図1)。

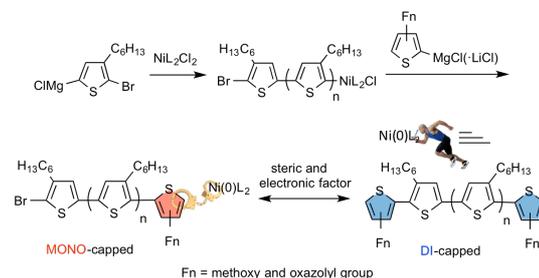


図1 官能基を有するチオフェン停止剤による末端修飾

参考文献

- [8] Tkachov, R.; Senkovskyy, V.; Komber, H.; Kiriy, A. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2006.

3. 研究の方法

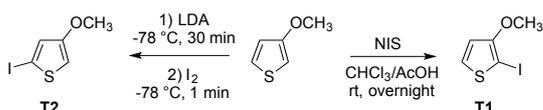
2-プロモ-5-クロロマグネシオ-3-ヘキシルチオフェンのKCTPを行ない、一定時間後に3(4)位に置換基を導入したチオフェンGrignard試薬を反応させた。置換基の位置や電子密度、ニッケル錯体に含まれるリン配位子の種類を系統的に変化させて実験を行なった。単離したポリ(3-ヘキシルチオフェン)の各種スペクトル測定により、分子量、分子量分布、末端構造を解析し、生長末端に一つだけ停止剤ユニットが導入される条件を決定した。この際、生長末端の構造を模倣したモデル化合物を別途合成し、スペクトル解析に役立てた。また、モデル反応も平行して実施し、停止反応メカニズムの詳細を明らかにした。分子量測定は、Shodex 104システムにLF-404カラムを2本接

続して行い、標準ポリスチレン試料から作成した検量線を用いた。スペクトル解析には、Bruker Avance III HD 400 FT-NMR 装置、JEOL JMS-S3000 MALDI-ToF 装置を用いた。*trans*-2-[3-(4-tert-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile (DCTB)をマトリックスとし、イオン化助剤は加えずに測定した。

4. 研究成果

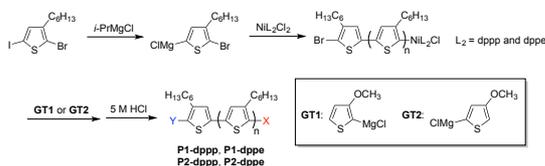
①メトキシチオフェンによる停止反応

チオフェン Grignard 停止剤の前駆体は、3-メトキシチオフェンの位置選択的なヨウ素化により行った(式2)。**T1**および**T2**と *i*-PrMgCl とのハロゲン-金属交換反応により、停止剤となる**GT1**および**GT2**を調製した。



式2 停止剤前駆体**T1**および**T2**の合成

横澤らの報告にならって、Ni(dppp)Cl₂ (5 mol%) による 2-ブロモ-5-クロロマグネシオ-3-ヘキシルチオフェンの KCTP を行ない、触媒に対して 20 当量の**GT1**を加え、最後に 5M HCl でクエンチした(式3)。メタノールに沈殿して得られるポリマー(**P1-dppp**)を GPC 測定したところ、数平均分子量 3500、分子量分布 1.22 であった。同様にして、dpe 配位子を有するニッケル錯体による KCTP、また**GT2**による停止反応を行った。どの場合も、分子量が仕込み比から算出される値に近く、連鎖重合機構で重合していることを確認した。



式3 **GT1**と**GT2**による停止反応

P1-dppp の ¹H-NMR スペクトルを過去の報告と照らし合わせると、芳香族領域のシグナルから、高い頭尾結合含率を有していることが分かる(図2、上図)(他のポリマーも同様であった)。一方、2.8 ppm のシグナルは、主鎖の α-メチレンプロトン由来であり、2.50 ppm と 2.65 ppm のシグナルは、末端の頭頭結合したピチオフェン単位に帰属されることから、メトキシチオフェン末端に隣接するチオフェンの α-メチレンプロトンは 2.7 ppm に見られることが分かる(図2、下図)。モデル化合物 **M1** との比較から、**P1-dppp** における停止剤由来のシグナルが 6.84, 6.93, and 7.24 ppm および 3.91 ppm に観測された。GPC から求まる重合度と積分強度比から、**P1-dppp** と **P1-dppe** いずれもポリマー鎖あたり平均 1 つのメトキシチオフェンユニットを有することが分かった。すなわち、ニッケル触媒の配位子は、停止反応に影響しないことが分かった。

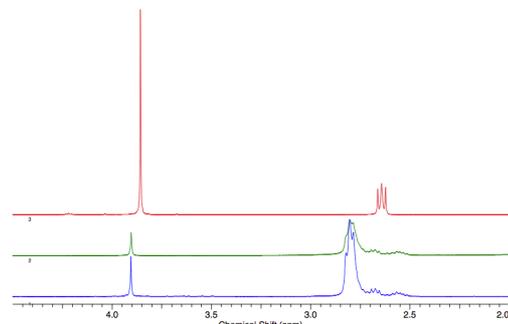
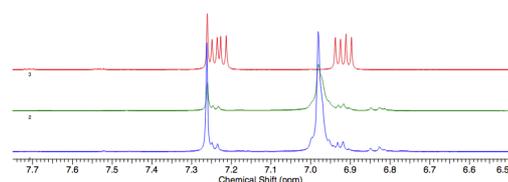


図2 **M1** (top), **P1-dppe** (middle), **P1-dppp** (bottom) の ¹H-NMR スペクトル(上図: 芳香族領域、下図: 脂肪族領域)

GT2 による停止反応で得られる **P2-dppp** および **P2-dppe** の ¹H-NMR スペクトルをモデル化合物 **M2** とともに図3に示す。先と同様な方法により、どちらもポリマー鎖あたり平均 2 つのメトキシチオフェンユニットを有することが分かった。

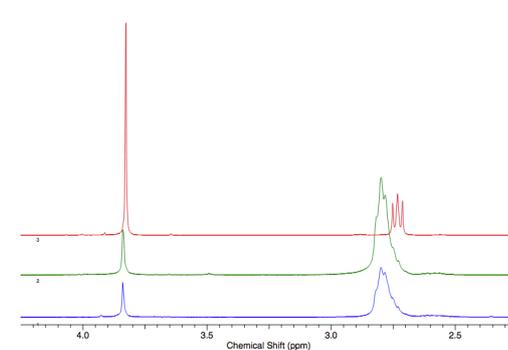
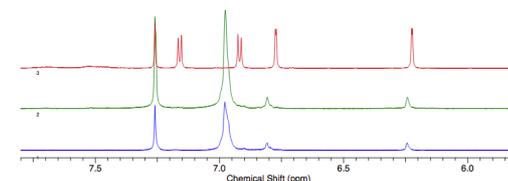


図3 **M2** (top), **P2-dppe** (middle), **P2-dppp** (bottom) の ¹H-NMR スペクトル(上図: 芳香族領域、下図: 脂肪族領域)

次に、ポリマーの末端構造を詳細に解析するため、MALDI-ToF マススペクトルを測定した。**P1-dppp** のスペクトルでは、4 種類のピークが観測された(図4)。理論値と実測値を比較した結果、生長末端のみ、および両末端にメトキシチオフェンユニットを有することが分かった。この理由は、式4に示す反応機構により説明が可能である。なお、式中の略称は、トランスメタル化: TM、還元的脱離: RE、酸化的付加: OA、触媒移動: CW を示すものとする。**GT1** は立体的に嵩高いため、TM が阻

害されやすく臭素/水素末端になったと思われる。無事に TM と RE が起こることで、臭素/メトキシチオフェン末端が生成する。CW と OA が起こった場合は、水素/メトキシチオフェン末端、さらに TM と RE が起こった場合はメトキシチオフェン/メトキシチオフェン末端が生成すると考えると結果をうまく説明できる。

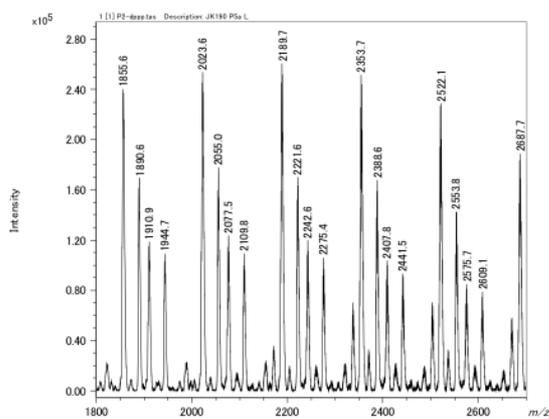
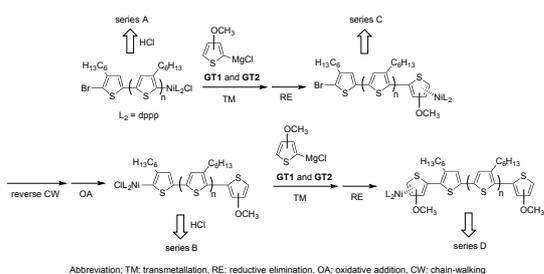


図 4 P1-dppp の MALDI-ToF マススペクトル



式 4 P3HT 末端へのメトキシチオフェンの導入メカニズム

一方、P2-dppp のスペクトルは大きく異なり、両末端にメトキシチオフェンを有する P3HT が主ピークとして観測された (図 5)。GT2 が反応せずに生成する臭素/水素末端は非常に小さなピークとして観測されるだけであった。これは GT2 が立体的に空いている Grignard 試薬であるため、TM が問題なく起こったと考えられる。さらに、興味深いことに、生長末端にのみメトキシチオフェンが導入された臭素/メトキシチオフェン末端は全く観測されなかった。つまり、ニッケル触媒の CW と OA が速やかに起こったことを意味している。GT1 と GT2 の違いは、メトキシ基の置換位置だけである。GT2 の場合は、生長末端にメトキシチオフェンが一つ付加して得られるピチオフェンが頭尾構造となるため、平面性が高い構造となり、末端からポリマー鎖内への 0 価ニッケル触媒の移動がスムーズに起こったものと考えている。MALDI-ToF マススペクトルは、ポリマーの末端構造について定量的な評価を与えないが、上記の結果は、チオフェン Grignard 停止剤の微妙な立体環境の違いが末端停止反応に大きく影響することを定性的に示す有益な結果である。

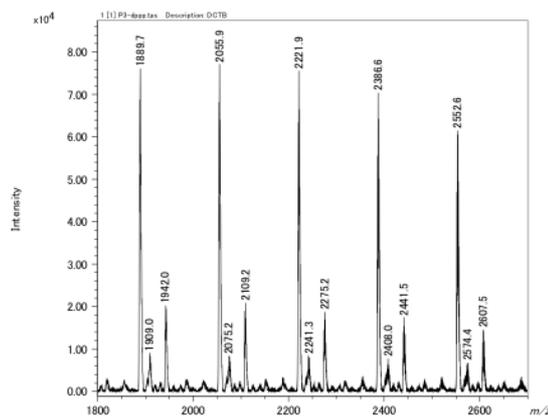
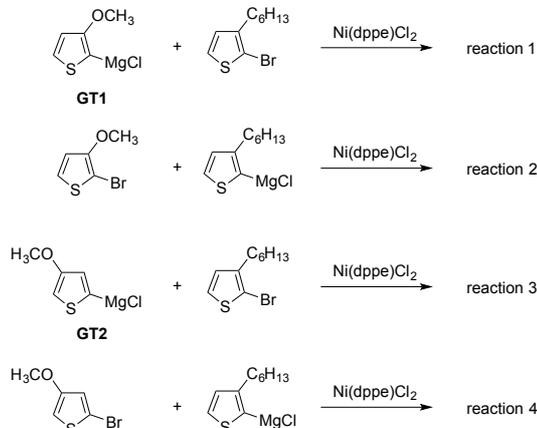


図 5 P2-dppp の MALDI-ToF マススペクトル

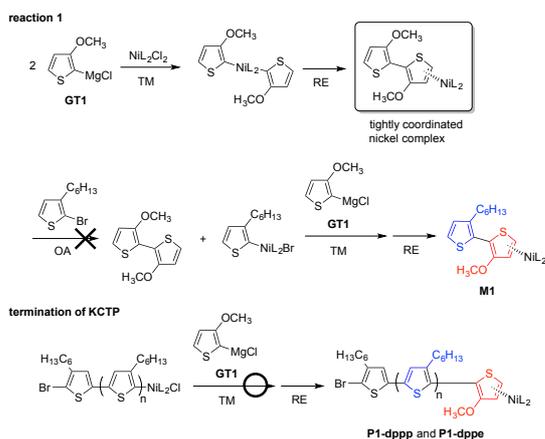
②モデル反応

先に示すように、停止末端の構造解析は、モデル化合物 M1 と M2 のスペクトルを参考に行った。これらモデル化合物は、T1 や T2 と 3-ヘキシルチオフェン-2-ボロン酸との鈴木宮浦クロスカップリングによって合成した。しかし、興味深いことに、GT1 や GT2 と 2-ブromo-3-ヘキシルチオフェンとの熊田クロスカップリングでは、ほとんど、もしくは全く生成物を得ることができなかった (式 5)。特に、モデル反応 1 や 3 が KCTP の末端停止反応と類似しているにもかかわらず全く目的物を与えなかったことは興味深い。



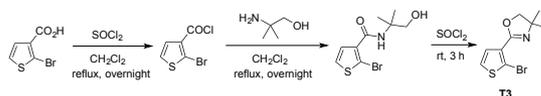
式 5 さまざまな組み合わせにおけるモデル反応 (どれも十分に目的物を与えなかった)

現在のところ、式 6 に示す仮説を立てている。モデル反応 1 では、2 分子の GT1 が NiL₂Cl₂ と TM し、0 価ニッケル触媒が RE するところから反応が開始する。触媒サイクルが回って M1 を与えるためには、ここで生成するジメトキシピチオフェンから 2-ブromo-3-ヘキシルチオフェンへとニッケルが分子間移動する必要がある。しかし、電子密度の高いジメトキシピチオフェンに触媒が強く捕捉され、分子間移動が妨げられるものと推測される。これに対して、ポリマー生長末端には、常にニッケルが存在するため、GT1 の TM と RE がスムーズに進行したと考えている。



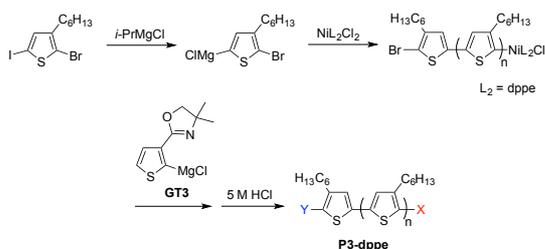
式 6 モデル反応 1、およびポリマー生長末端におけるヘキシルチオフェンとメトキシチオフェン間での炭素-炭素結合生成反応

③オキサゾリルチオフェンによる停止反応
チオフェン Grignard 停止剤の前駆体は、式 7 に示すルートに従って合成した。



式 7 停止剤前駆体 T3 の合成

P1-dppe の合成と同様にして、2-ブロモ-5-クロロマグネシオ-3-ヘキシルチオフェンの KCTP を行ない、触媒に対して 20 当量の **GT3** を加え、最後に 5M HCl でクエンチした (式 8)。メタノールに沈殿して得られるポリマー (**P3-dppe**) を GPC 測定したところ、数平均分子量 4300、分子量分布 1.26 であった。



式 8 GT3 による停止反応

MALDI-ToF マススペクトルを測定した結果、主ピークは **GT3** が反応せずに生成する臭素/水素末端であった。立体的に嵩高い **GT3** では、TM が起こりにくかったと思われる。次に、*i*-PrMgCl の代わりに *i*-PrMgCl·LiCl を用いた停止反応を行って **P3'-dppe** を得た。MALDI-ToF マススペクトルで臭素/水素末端は観測されず、代わりにオキサゾリルチオフェン/オキサゾリルチオフェン末端が見られた。生長末端にのみ停止剤が反応したピークは、副ピークとして観測されるのみであった。**GT1**、**GT3** どちらも生長末端に付加して得られるのは、頭頭構造のピチオフェンである点に差異はない。しかし、オキサゾリルチオフェンは、電子不足であるため、0 価ニッケル触媒を捕捉する

能力が相対的に低く、開始末端への CW が起こってしまったと思われる。そこで、0 価ニッケル触媒を分子間で捕捉することを狙って、過剰量のスチレン存在下で **GT3**·LiCl による停止反応を行った。得られた **P3'-dppe-St** の数平均分子量は 6000、分子量分布は 1.14 であった。MALDI-ToF マススペクトルを測定した結果、臭素/オキサゾリルチオフェン末端のみが見られ、生長末端にのみ官能基を有するチオフェン環を導入することに成功した (図 6、上図)。また、¹H-NMR スペクトルでは、3.92 ppm にオキサゾリン環のメチレンプロトンシグナルが観測された (図 6、下図)。

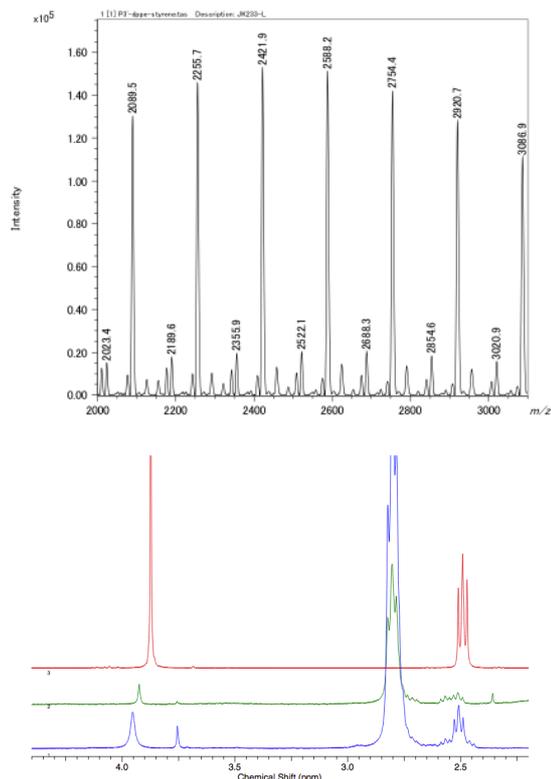


図 6 (上図) **P3'-dppe-St** の MALDI-ToF マススペクトル (下図) **M3** (top), **P3'-dppe-St** (middle), **P3'-dppe** (bottom) の ¹H-NMR スペクトル (脂肪族領域)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

Koji Takagi, Ryo Kouchi, and Junpei Kawai
Synthesis of Polythiophene Derivative bearing Methoxy and Pyridine Groups at the β -Position and Formation of an Intramolecular Hydrogen Bonding through the Polymer Reaction
Polymer, **2017**, 114, 221–230 (査読有)
DOI: 10.1016/j.polymer.2017.03.005.

Koji Takagi, Junpei Kawai, and Ryo Kouchi
Termination Reaction of Living Poly(3-hexylthiophene) using Thiophene Grignard Reagents: Substituent Effect on the Functionalization
Polymer, **2017**, 117, 354–363 (査読有)
DOI: 10.1016/j.polymer.2017.04.041.

〔学会発表〕（計 5 件）

Ryo Kouchi, Shin-ichi Matsuoka, Masato Suzuki,
and Koji Takagi

Synthesis, Reaction, and Optical Properties of
Polythiophenes bearing Nitrogen Heterocycles at
the Side Chain

Polycondensation 2014 (2014/9/8)

Tokyo Institute of Technology

河内亮, 松岡真一, 鈴木将人, 高木幸治
窒素ヘテロ環を側鎖に有するポリチオフェン
の合成と反応および光学特性
第 63 回高分子学会年次大会 (2014/5/28)
名古屋国際会議場

川合純平, 高木幸治
さまざまな停止剤によるリビングポリチオフェン
の末端修飾
第 64 回高分子討論会 (2015/9/15)
東北大川内キャンパス

高木幸治, 川合純平
熊田触媒移動重合で合成されるリビングポリチオフェン
の末端停止反応
第 65 回高分子学会年次大会 (2016/5/25)
神戸国際会議場

高木幸治, 川合純平
リビングポリチオフェン末端に対する各種グリニャール試薬の反応：ニッケル触媒移動に関する考察
第 65 回高分子討論会 (2016/9/14)
神奈川大

〔図書〕（計 0 件）

〔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

(2) 研究協力者

河内 亮 (KOUCHI, Ryo)

川合 純平 (KAWAI, Junpei)