

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	共役高分子膜の高効率電解ポスト機能化法の構築
Title(English)	Development of Efficient Reaction Systems for Electricity-driven Post-functionalization of π -Conjugated Polymer Films
著者(和文)	栗岡智行
Author(English)	Tomoyuki Kurioka
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11786号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:稲木 信介,富田 育義,大塚 英幸,佐藤 浩太郎,小西 玄一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11786号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

【博士論文要約】

論文題目：

Development of Efficient Reaction Systems for Electricity-driven Post-functionalization of π -Conjugated Polymer Films (π 共役高分子膜の高効率電解ポスト機能化法の構築)

著者名：栗岡 智行

電解合成は、電気エネルギーを駆動力とした基質と電極間での電子移動を介して、基質の酸化還元反応を行う合成手法である。化学的な酸化還元反応と異なり、電子そのものを試薬として取り扱うため、安価で高効率な環境調和型の合成手法として知られている。電解法は、電位や電流といったパラメータにより基質のレドックス状態を制御可能なため、有機低分子化合物の合成手法のみならず、高分子材料の作製法として有用である。

π 共役高分子膜の電気化学ドーピングは、アクチュエーターやスマートウィンドウなどの有機エレクトロニクス材料開発において重要である。材料科学的な視点では、 π 共役高分子膜の可逆的な電気化学ドーピングおよび脱ドーピングを可能とする電解系が好ましい。一方で、合成化学的な視点で電気化学ドーピングを考えると、ドーピングにより生じるラジカルイオン種や、ジカチオンあるいはジアニオンは、反応性の高い活性種としてみなすことが可能である。例えば、陽極上の π 共役高分子膜をドーピングすると、支持電解質由来のアニオン種がドーパントとして高分子膜内に挿入される。このドーパントが求核性を有している場合、ドーパ状態の高分子主鎖に対して求核的に作用し、後続反応を誘起することによって、 π 共役高分子主鎖の分子変換が達成される。このような高分子反応はポスト機能化と呼ばれ、特に電気化学的なポスト機能化法は高分子電解反応として知られている (Figure 1)。

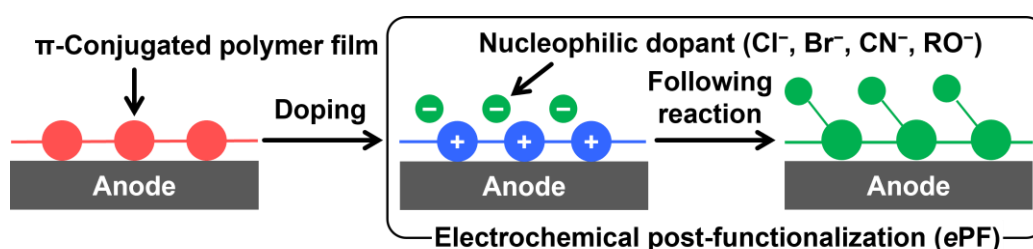


Figure 1. Electrochemical post-functionalization (ePF) of a π -conjugated polymer (CP) film via anodic oxidation using nucleophilic dopants.

高分子電解反応において、求核性ドーパントに塩化物イオンを用いる電解塩素化反応は、最も深く研究されており、 π 共役高分子の電子物性制御や、導電性高分子膜のパターニングなどに展開されている。一方で、電解塩素化反応の電流効率は低く、本反応を用いて高

塩素化率の高い高分子を得るためには、理論通電量よりも過剰量の通電量が必要である。また、 π 共役高分子膜の構造はその電子物性に密接に関与することが知られており、これを踏まえ、電子移動を介して進行する高分子電解反応においても、膜の構造の影響を明らかにすることは重要である。以上より、本博士論文では、高分子電解反応の更なる発展・拡張に供するため、より高効率な電解反応系の設計および高分子構造化学的な知見に基づく高効率電解反応系の構築を目指し研究を進めた。

第 1 章では、電気化学的なポスト機能化法である高分子電解反応の開発に至るまでの背景や着想、これまでの報告例を概略したうえで、高分子電解反応、特に電解塩素化反応の実用性の向上に向けて解決すべき 2 つの課題を示し、その意義と目的について論述した。

第 2 章では、電解塩素化反応の高電流効率化を目的として、ルイス酸に着目した高効率電解塩素化系の開発に成功した。第 1 部では、ルイス酸である $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ が、芳香族化合物の電解酸化を促進することに注目して、ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) の電解塩素化反応の高電流効率化について検討した。サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定より、基質である P3HT の陽極酸化は、 $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ 中において期待通り促進されることが分かった。また、電解塩素化反応における副反応である塩化物イオンの電解酸化は、 $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ 中において抑制されることが分かった。これら 2 つの相乗効果の結果、 $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ を用いることによって、P3HT の電解塩素化反応の高電流効率化に成功した。検討の結果、 $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ の使用量を 0.1 M としたアセトニトリル (MeCN) 溶液が最適であることが分かり、従来法よりも高電流効率な電解塩素化反応系の構築に成功した (Figure 2)。

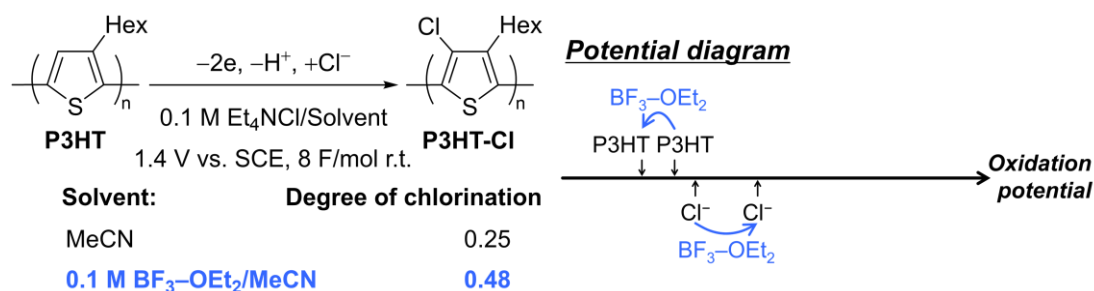


Figure 2. Anodic chlorination of P3HT in the $\text{BF}_3\text{-OEt}_2/\text{MeCN}$ system. The potential diagram of both a P3HT film in this system and the electrolytic solution was also illustrated.

第 2 部では、第 1 部の結果を踏まえ、更なる高効率電解系の構築を目指した。条件検討の結果、塩化アルミニウム (AlCl_3) をルイス酸兼塩素源とする MeCN 溶液が、最も適した電解系であることが分かった。この $\text{AlCl}_3/\text{MeCN}$ 系の耐酸化性は $\text{BF}_3\text{-OEt}_2/\text{MeCN}$ 系よりも優れており、また、基質である π 共役高分子の陽極酸化も促進することが CV 測定より明らかになった。 $\text{AlCl}_3/\text{MeCN}$ 系を用いて P3HT の電解塩素化反応を行った結果、

塩素化率が約 0.7 までは、通電量に対して定量的に反応が進行し、 $\text{BF}_3\text{-OEt}_2/\text{MeCN}$ 系よりも高効率な電解系の構築に成功した。また、 $\text{AlCl}_3/\text{MeCN}$ 系は、P3HT よりも耐酸化性の高いポリ(*p*-フェニレン) 類 (PPPs) やポリ(9,9-ジオクチルフルオレン) (PFO) の電解塩素化反応にも適用可能であることが分かった (Figure 3)。

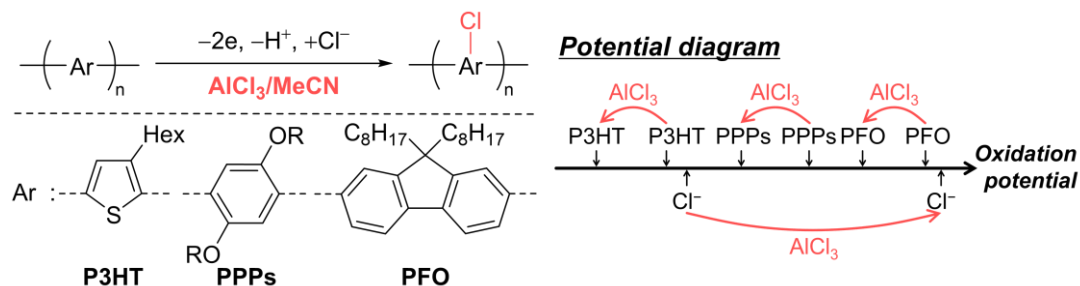
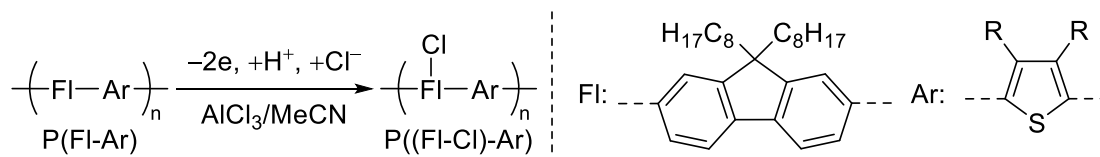


Figure 3. Anodic chlorination of CPs in the $\text{AlCl}_3/\text{MeCN}$ system. The potential diagram of both CP films in this system and the electrolytic solution was also illustrated.

第 3 部では、高分子電解反応の更なる基質適用範囲の拡大を目指して、フルオレン骨格を有する各種交互共重合 π 共役高分子 (P(FI-Ar)) の電解塩素化反応を検討した (Scheme 1)。第 2 部で構築した $\text{AlCl}_3/\text{MeCN}$ 系を用いて P(FI-Ar) 類の電解反応を行った結果、導入するアリーレンユニットの電子密度や側鎖構造の違いに応じて、P(FI-Ar) は異なる反応性を示した。その反応性の違いについて、NMR 測定による解析および理論計算より明らかにした。また、塩素化フルオレンユニットを含む交互共重合 π 共役高分子は、対応する前駆体高分子とは異なる発光特性を示すことが分かった。



Scheme 1. Synthesis of P((FI-Cl)-Ar) derivatives via anodic chlorination facilitated by AlCl_3 .

第 3 章では、高分子電解反応における π 共役高分子膜の構造の影響を明らかにすることを目的として、ポリ(3-(2-エチルヘキシル)チオフェン) (P3EHT) の電解塩素化反応をモデル反応として検討を行った。具体的には、P3EHT 膜を作製する製膜溶媒を変更することにより、P3EHT 膜の構造を制御し、膜の構造が電解塩素化反応に及ぼす影響を調査した。その結果、アモルファスな P3EHT 膜を与えるクロロホルム (CHCl_3) やクロロベンゼン (Ph-Cl) を製膜溶媒に用いた時、P3EHT 膜の電解塩素化反応はほとんど進行しなかった。一方、テトラヒドロフラン (THF) を製膜溶媒に用いた時、結晶性の高い P3EHT 膜を与え、これは同一電解条件で塩素化されることが分かった (Figure 4)。

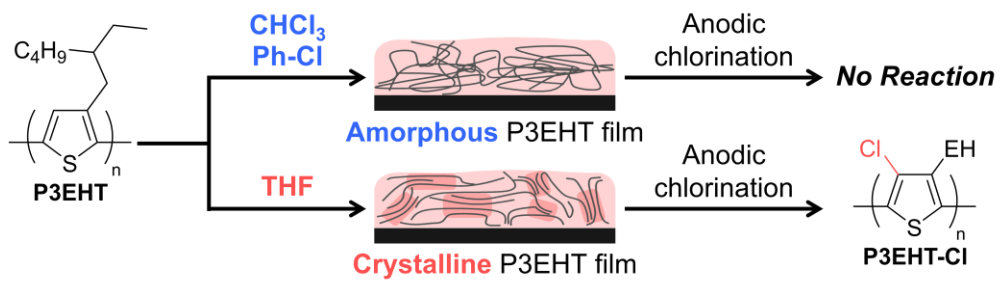


Figure 4. Structural effects of the P3EHT films on the reactivity on anodic chlorination.

第4章では、本博士論文を総括した。