

酸化重合による樹状ポリチエニルフェニルアミンの合成

(慶大理工) 内田 久美子・小嶋 洋二郎・鹿野 淳・樋口 昌芳・山元 公寿

Synthesis of Dendritic Poly(thienylphenylamine) by Oxidative Polymerization
 Kumiko UCHIDA, Yojiro KOJIMA, Jun SHIKANO, Masayoshi HIGUCHI, and Kimihisa YAMAMOTO
 Department of Chemistry, Faculty of Science & Technology, Keio University

1. 緒言

ポリチオフェンやトリフェニルアミンのようなπ電子系分子は、導電性物質として、有機薄膜太陽電池やエレクトロルミネッセンス素子のホール輸送材料としての利用が期待される。しかしながらこれらの分子は、高い結晶性によるホール輸送効率の低下や、加工性、耐熱性に乏しいなどの問題を有している。近年、3次元に広がった構造を持ち、溶解性、加工性の高い樹状高分子の研究が注目されている。本研究では、酸化重合により新規π共役樹状高分子(Figure 1)の合成を行い、樹状高分子の電気化学的特性について調べた。

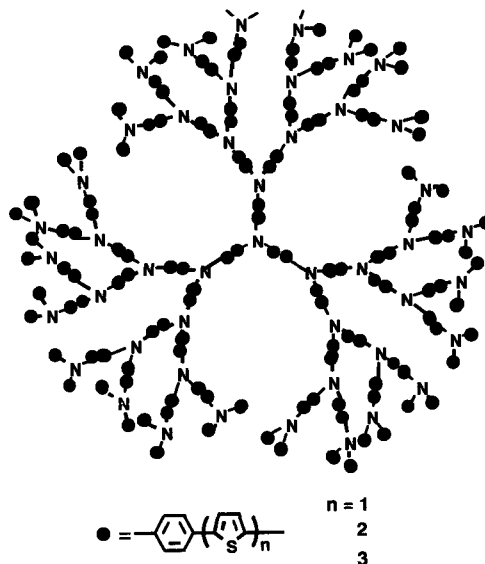
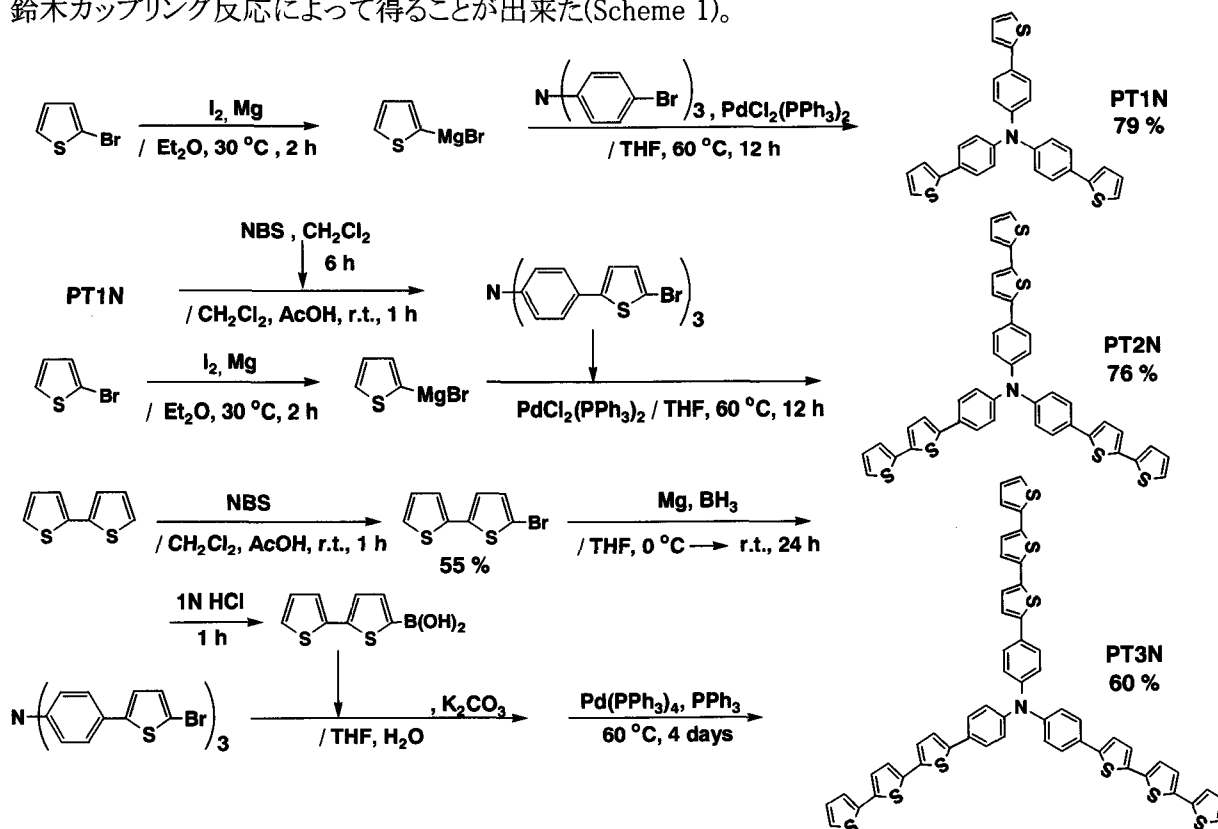


Figure 1 樹状高分子

2. 方法・結果

2-1 モノマー合成

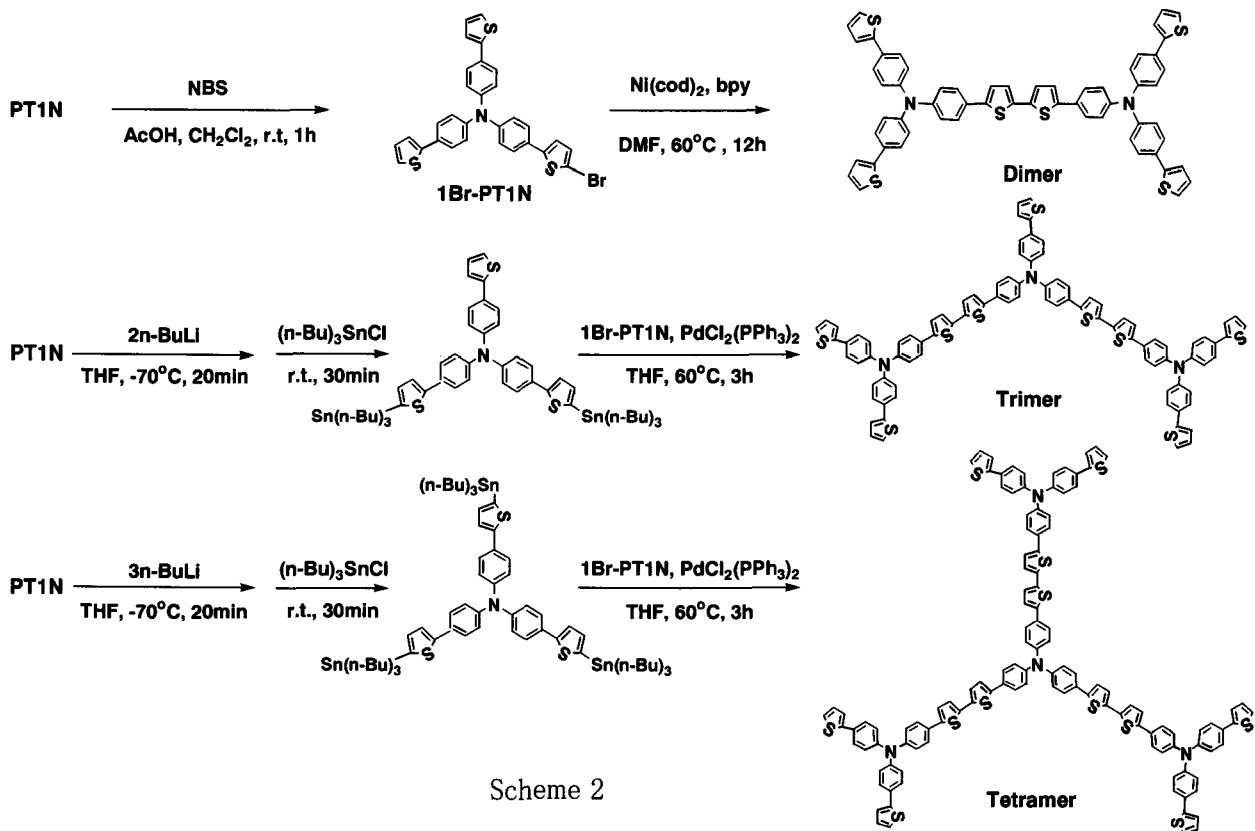
樹状高分子のモノマーとして、PT1N, PT2N, PT3Nをパラジウム触媒を用いたクロスカップリング反応、鈴木カップリング反応によって得ることが出来た(Scheme 1)。



Scheme 1

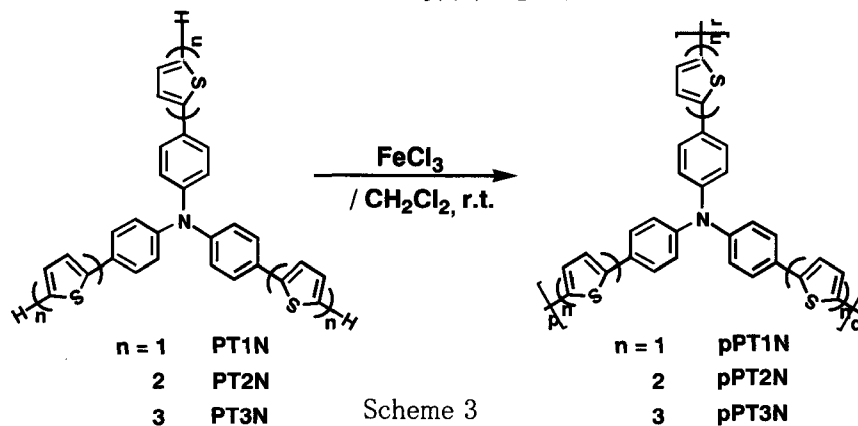
2-2 オリゴマー合成

PT1Nの2量体、3量体、4量体をプロモ置換したPT1Nのホモカップリングおよびスタン置換したPT1Nとのクロスカップリング反応によって得ることが出来た(Scheme 2)。



2-3 ポリマー合成

酸化剤として塩化第2鉄を用いた化学的酸化重合を行い(Scheme 3)、新規樹状高分子ポリチエニルフェニルアミン(pPT1N, pPT2N, pPT3N)を収率97~98%で得ることが出来た。熱クロロナフタレンの可溶成分の分子量はGPCにより6010~17000と算出できた(Table 1)。



2-4 ポリマー物性

PT1N、2量体、pPT1Nの¹³C-NMRをFigure 2に示す。2量体のスペクトルにおける137ppmの炭素は、カップリングしたチオフェン環の4級炭素であると帰属できる。ポリマーのスペクトルにおいてもこのピークが出現していることから、pPT1Nは末端

Table 1 Characterization of polymers

polymer	yield (%)	THF extracts (%)	M _w	σ (×10 ⁻⁵ S/cm)
pPT1N	97	22	6010	2.31
pPT2N	98	28	17000	0.24
pPT3N	98	37	12200	0.33

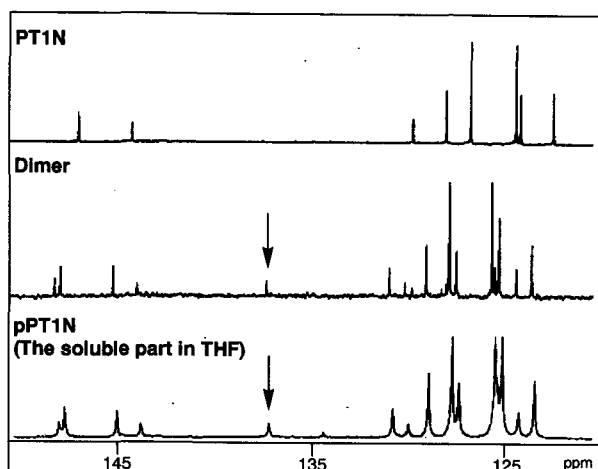


Figure 2 ^{13}C -NMR spectra

チオフェン環の選択的カップリング（2位-5位カップリング）により重合が進んでいることが確認出来た。

Figure 3にUV-vis スペクトルを示す。2量体、4量体及びpPT1Nでは、チオフェン環とビチオフェン環の $\pi-\pi^*$ 遷移に基づく2つの吸収が見られた。ビチオフェン環の吸収の増加と末端チオフェンの吸収の減少は、重合度の増加に伴い観測された。蛍光スペクトルでは、カップリングしたオリゴチオフェン鎖と末端チオフェンに基づく2つの発光が見られた。

ポリマーの耐熱性を調べたところ、10%重量減少温度は直鎖状高分子のポリチオフェンに比べ、200°C高い550°C以上となり、従来耐熱性を示すエンジニアリングプラスチックと比較しても、100°C近く高く、優れた熱安定性を示した(Figure 4)。

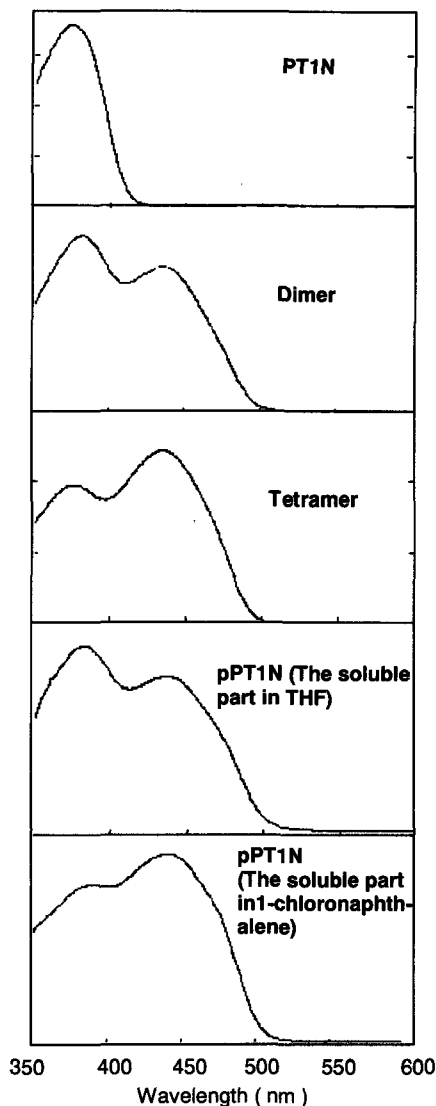


Figure 3 UV-vis spectra

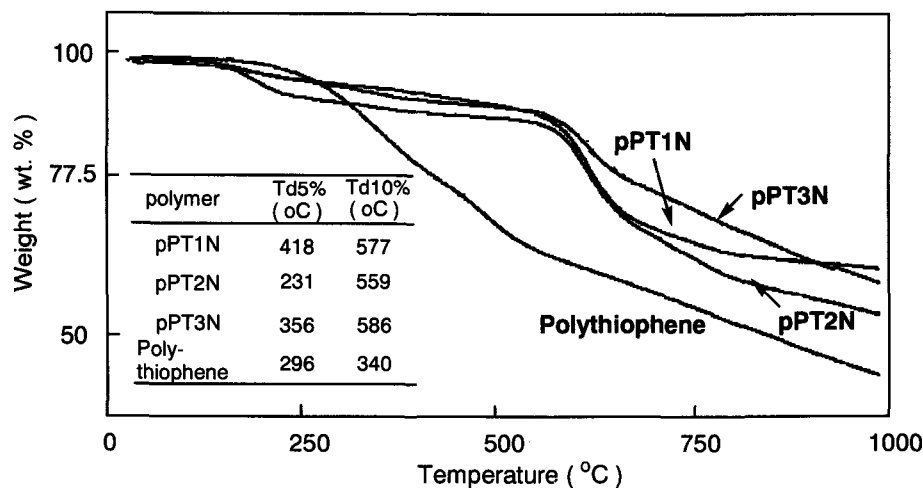


Figure 4 TGA

2-5 電解重合、電気化学特性

樹状高分子はアセトニトリル中での電解重合によっても得ることが出来た。得られたポリマーフィルムは可逆なレドックス挙動を示した(Figure 5)。CV測定において、掃引速度と酸化ピーク電流値の

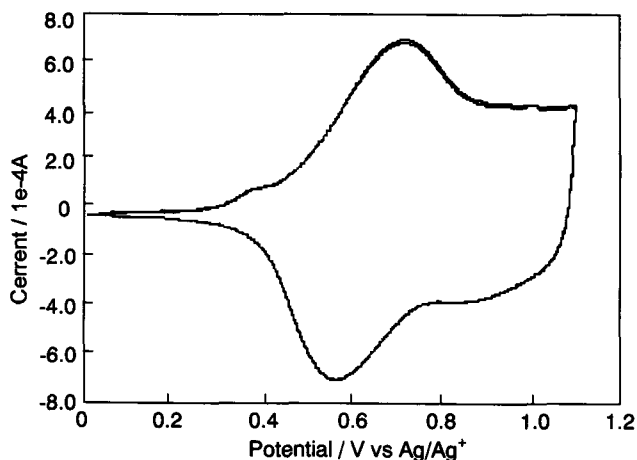


Figure 5 CV of pPT1N

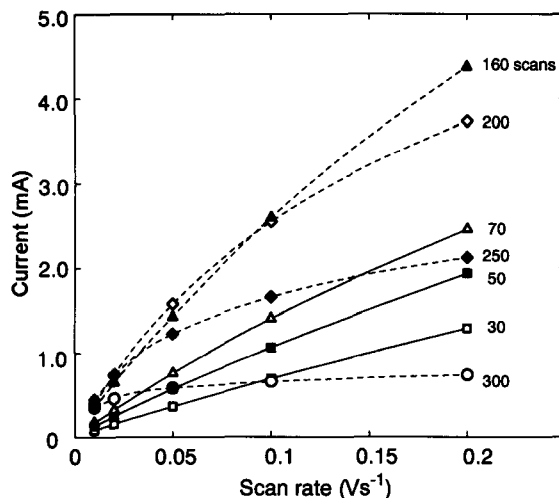


Figure 6 Scan rate versus oxidation peak current of pPT1N

関係を調べたところ、膜の応答性が良好な場合直線となり、掃引回数が増えるに従い直線からずれる傾向が見られた (Figure 6)。これは、厚い膜ではレドックス応答性が悪くなるためである。グラフの相関係数が0.997以上 (Figure 6における実線部分) において、電気容量と酸化ピーク電流値は樹状高分子の方が直鎖状高分子に比べ高いということが確認できた (Figure 7)。

ポリマーの電極におけるフェロセンのRDV測定を行ったところ、フェロセンの酸化が樹状高分子では直鎖状高分子に比べ低い電位で観測された (Figure 8)。この結果は、ポリマー形態の違いにより樹状高分子への電子移動が直鎖状高分子よりも速いということが示唆される。

3. 結論

PT1Nの2量体、3量体、4量体の合成に成功し、PT1N, PT2N, PT3Nより、樹状高分子 (pPT1N, pPT2N, pPT3N) を化学的および電気化学的酸化重合によって得ることが出来た。これら樹状高分子の電気容量及び酸化ピーク電流値は直鎖状高分子よりも高くなった。また、樹状高分子の電極におけるフェロセンの酸化は直鎖状高分子よりも低電位で観測された。

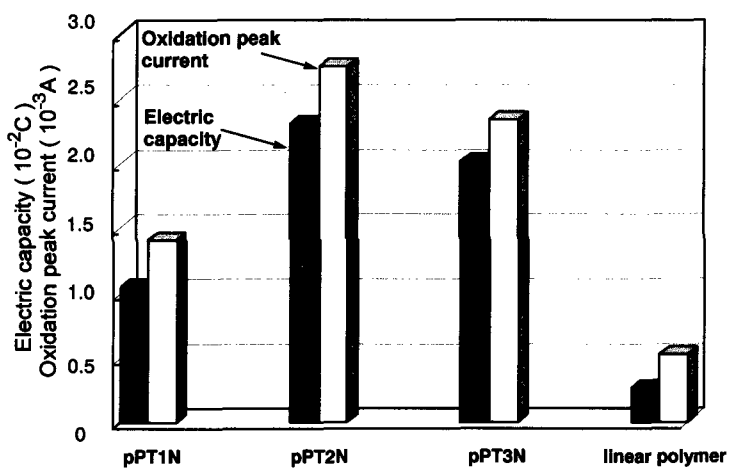


Figure 7 Electric capacity and oxidation peak current of polymers

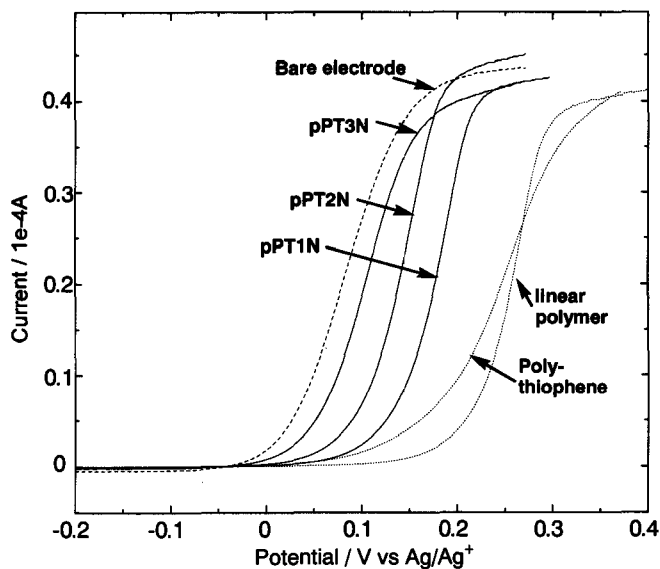


Figure 8 Oxidation of ferrocene with the electrode of polymers