



## 世界初！3-ヘキシルチオフェンと塩化鉄微粒子の酸化重合系反応機構を解明 -有機半導体高分子の低コスト創造プロセスに期待-

### 概要

九州大学先導物質化学研究所の平井智康助教、高原淳主幹教授、大学院総合理工学研究院の西堀麻衣子准教授、故・寺岡靖剛教授（当時九州大学シンクロトロン光利用研究センター長）らの研究グループは、高知工科大学環境理工学群の杉本隆一教授、西郷和彦教授、九州大学シンクロトロン光利用研究センターと共同で、佐賀県立九州シンクロトロン光利用研究センター内（佐賀県鳥栖市）に九州大学が設置しているビームライン（※1）を使用したX線吸収微細構造（XAFS）（※2）の測定により、3-ヘキシルチオフェン（3HT）（※3）と塩化鉄を用いた酸化重合（※4）の反応機構を世界で初めて明らかにしました。

この結果を分子設計にフィードバックすることで、有機薄膜太陽電池（※5）の重要な構成材料として注目されているポリ 3-ヘキシルチオフェン（P3HT）（※6）の製造を、分子鎖のばらつきを抑制させ、かつ低コストでの実現が期待されます。

本研究成果は、2015年6月17日（水）に国際学術誌『Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry』で公開されました。

### 背景

P3HTの合成法には、これまでに2種類の方法が提案されています。このうちニッケル系の触媒（※7）では、分子の鎖の長さが良く整った高分子が得られる一方で、触媒が高価であるため製造プロセスの低コスト化に課題があります。また、塩化鉄微粒子による酸化重合反応では、安価な塩化鉄と3HTを混合するだけで簡単にP3HTを得ることができる一方で、分子鎖の長さを制御することが困難です。

塩化鉄を用いた酸化重合反応は環境負荷が少なく、さらに他の遷移金属と比較して安価であるため工業的なプロセスへの応用が期待されています。しかしながら、不均一反応であることと、磁性を示す鉄を含むために核磁気共鳴（※8）を用いた反応追跡を行うことが出来ず、反応機構は計算化学と重合後に得られたP3HTの構造解析に基づく推測での報告例しかありません。塩化鉄を用いたP3HTの酸化重合の反応機構を明らかにすることで、分子鎖の構造のばらつきを抑制するために必要な反応系や分子設計を提案することが可能となります。

### 内容

X線微細吸収構造（XAFS）測定法は、測定対象となるX線吸収原子の電子状態や局所構造などの情報を得る手法です。この手法は磁性を示す鉄であっても価数や原子間距離、配位数を精密に評価することができます。

本研究グループは、放射光X線を利用したXAFS測定により（図1）、3価の塩化鉄（ $\text{FeCl}_3$ ）と3HTをクロロホルム中で4:1の割合で混合した反応系中に存在する鉄に着目し、反応中のFe-K吸収端近傍スペクトル（※9）の変化を追跡しました。その結果、反応初期において、 $\text{FeCl}_3$ は2価の塩化鉄（ $\text{FeCl}_2$ ）に速やかに還元されることがわかりました。この現象は、 $\text{FeCl}_3$ が3HTを一電子酸化することに由来します。その後、還元された $\text{FeCl}_2$ は、反応時間の経過にともない、再び $\text{FeCl}_3$ に酸化されることが明らかになりました（図2）。この結果は、 $\text{FeCl}_3$ は従来提案されている酸化剤としてだけではなく、触媒として機能していることを示しており、本研究により初めて見出された現象です。

さらに、クロロホルムの代わりにヘキサンを用いて同様の実験を行ったところ、反応初期に $\text{FeCl}_3$ は $\text{FeCl}_2$ に速やか還元されましたが、反応時間において再び $\text{FeCl}_2$ から $\text{FeCl}_3$ へ酸化されることはありませんでした。これらの結果は、クロロホルムが $\text{FeCl}_2$ を再び酸化し $\text{FeCl}_3$ を生成することを強く支持しており、塩化鉄を用いる3HTの酸化重合反応では溶媒の選択がターンオーバー数に大きな影響を及ぼすことを初めて明らかにしました（図3）。



図 1. 九大ビームラインでの実験

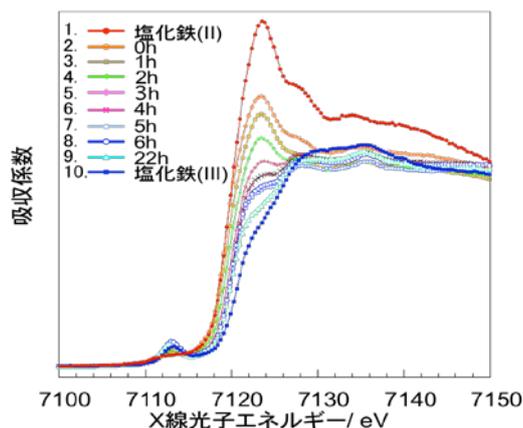


図 2. XAFS スペクトル 投稿論文より抜粋

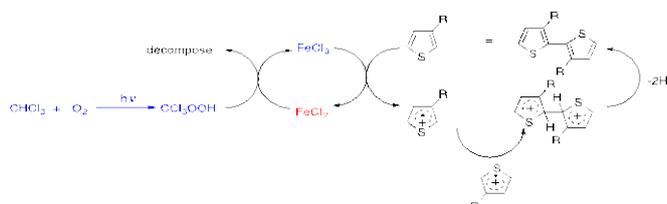


図 3. 明らかにした反応機構 投稿論文より抜粋

## ■ 効果

本研究では、安価な塩化鉄を反応に用いた場合、溶媒を選択することでそれらが触媒循環を示すことを見出しました。触媒循環の発見は、反応に添加する化学種の量を著しく減らすことができるため、低コストでの製造プロセスには必要不可欠です。さらに、明らかにした反応機構を分子設計にフィードバックすることで、塩化鉄を用いた酸化重合では、これまでに達成できていない分子鎖のばらつきが抑制された P3HT の合成が可能になることが期待されます。これらの観点から、本研究は学術的、工業的、さらに社会経済に大きく貢献すると思われまます。

## ■ 今後の展開

今回の XAFS 測定では、反応系中の鉄に注目することで、3HT の酸化重合反応では溶媒の選択が重要な因子であることを明らかにしましたが、反応機構の全貌が明らかになったわけではありません。今後、3HT を構成する元素に着目した XAFS 測定を行うことで、重合反応機構の全貌を明らかにし、得られた知見を分子設計にフィードバックすることで、分子鎖のばらつきが抑制された P3HT の合成を目指します。

## ■ 研究について

本研究は、文部科学省光・量子融合研究開発プログラム「量子ビーム連携によるソフトマテリアルのグリーンイノベーション」（平成 25-29 年度 代表 高原淳）の一環として実施されました。

## ■ 発表論文情報

タイトル: X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) Study on the Role of Solvent in Polymerization of 3-Hexylthiophene with Solid FeCl<sub>3</sub>

著者: Tomoyasu Hirai, Masanao Sato, Makoto Kido, Yusuke Nagae, Katsuhiko Kaetsu, Yudai Kiyoshoma, Shota Fuji, Tomoyuki Ohishi, Kevin L. White, Yuji Higaki, Yasutake Teraoka, Maiko Nishibori, Kazutaka Kamitani, Kenji Hanada, Takeharu Sugiyama, Ryuichi Sugimoto, Kazuhiko Saigo, Ken Kojio, Atsushi Takahara

引用情報: Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. Doi: 10.1002/pola.27720

## ■ 用語解説

(※1) ビームライン: 強い放射光 X 線を利用して、様々な物質の原子、分子レベルでの構造や性質を明らかにすることができる。

(※2) X 線吸収微細構造 (XAFS): X 線吸収分光 (XAS) 法であり、物質に入射する X 線のエネルギーを変えながら X 線の透過率を測定して吸収スペクトルを得る。対象となる元素の存在の有無、電子状態、結合情報、隣接原子、原子間距離や配位数に関する情報を得ることができる。

(※3) 3-ヘキシルチオフェン (3HT) : 導電性高分子を調製するために用いられている単量体。

(※4) 酸化重合 : 単量体の酸化により重合する反応。

(※5) 有機薄膜太陽電池 : n 型、p 型の導電性高分子を混ぜ合わせることで形成される電池。太陽光が照射されることで、電流が流れる。

(※6) ポリ 3-ヘキシルチオフェン (P3HT) : 有機薄膜太陽電池やトランジスタの p 型成分として汎用的に用いられている導電性高分子。

(※7) 触媒: 特定の化学反応に必要なエネルギーを下げる化学種。反応に伴い消費されても、その中で再生し、見かけ上の変化が見られない。

(※8) 核磁気共鳴 : ラジオ波を用いた吸収スペクトルであり、対象となる物質の一次構造に関する情報が得られる。

(※9) Fe-K 吸収端近傍スペクトル : 1s (K 殻) 電子の吸収に対応する吸収スペクトルの不連続 (K 吸収端)。この K 吸収端のエネルギーは元素固有であり、Fe の場合は 7.1keV になる。

**【お問い合わせ】**

先導物質化学研究所

助教 平井 智康 (ひらい ともやす)

電話 : 092-802-2516

FAX : 092-802-2518

Mail : t-hirai@cstf.kyushu-u.ac.jp

主幹教授 高原 淳 (たかはら あつし)

電話 : 092-802-2517

FAX : 092-802-2518

Mail : takahara@cstf.kyushu-u.ac.jp

大学院総合理工学研究院

准教授 西堀 麻衣子 (にしぼり まいこ)

電話 : 092-583-7130

FAX : 092-583-8853

Mail : m-nishibori@mm.kyushu-u.ac.jp