〔ノ ー ト〕

フラーレン高分子の合成とマイクロファイバーの作製

道信 剛志^{*1}・村田 季美枝^{*1}・松本 英俊^{*1}

(受付 2015 年 11 月 19 日・審査終了 2016 年 1 月 6 日)

(早期公開 2016 年 2 月 9 日・DOI:10.1295/koron.2015-0073)

1 緒 言

大きな比表面積を有する炭素材料は電荷貯蔵や触媒などへの応用が期待されている。たとえば、ナノカーボンの代表であるフラーレンを素材とした場合、一次的にフラーレン分子が整列したファイバー形状を創り出すと大きな比表面積が得られる。これまでに、液-液界面析出法によりフラーレンナノウィスカーが生成することが報告されている¹⁾。フラーレンナノウィスカーは高いアスペクト比と優れた機械強度、導電性を有していることがわかっている²⁾。また、アルキル鎖が置換したフラーレン誘導体の自己集合を利用して、フラーレンファイバーを得る道筋もある^{3),4)}。この方法では、超分子的な分子間力を上手に制御することでファイバー以外の形状も創り出すことができる。

一方、微細ファイバー製造技術の一つである電界紡糸法では、数千から数万ボルトという高電圧を利用して紡糸を行い、基板上に微細ファイバーを集積させることによってネットワーク構造をもつ不織布状シートを容易に作製することができる⁵⁾。ナノ～マイクロメートル径のファイバーによって構成されるネットワーク構造は効率的なキャリア伝導パスや比表面積の大きな反応場として利用できることから、有機エレクトロニクスデバイスの活性層⁶⁾や燃料電池・二次電池などエネルギーデバイスの電解質・電極材料への応用を目指して多くの研究が行われている⁷⁾。溶媒可溶なフラーレン高分子が合成できれば、電界紡糸法を用いてナノ～マイクロメートル径のファイバーを大量に生産することができる。フラーレン高分子の合成報告は数多くあるが、高いフラーレン密度を保ちつつ有機溶媒への溶解性を確保することは至難の業である⁸⁾。これは、フラーレン部位間の π - π 相互作用が非常に強く、高分子化した際の協同効果によって分子

間の凝集が起きるためである。

本研究では、フラーレン部位の π - π 相互作用を抑制するために1,3,5-トリアルコキシベンゼン誘導体を共モノマーの鍵構造として選択した。十分長いアルキル鎖が置換した1,3,5-トリアルコキシベンゼン誘導体は、フラーレン部位の π - π 相互作用を阻害して分子の融点を低下させることが知られている^{9),10)}。今回は、この特性を高分子の溶解性を向上させるために用いることとした。また、フラーレン高分子を合成する場合、重合反応の選択も重要である。フラーレンの π 電子系と副反応を起こさない反応として、銅(I)触媒存在下でのアルキンとアジドの付加環化反応を利用した¹¹⁾。溶媒可溶で40重量%以上のフラーレン密度を有する直鎖状高分子の合成に成功した。さらに、電界紡糸法を用いて得られたフラーレン高分子のファイバー作製を検討したので報告する。

2 実 験

2.1 試薬

ビス (5-(トリメチルシリル) ペンチン-1-イル) マロネート **3**、 C_{60} 誘導体 **6**、 C_{60} 高分子 **P3** は既報に従い合成した¹²⁾。その他の試薬は市販品 (関東化学 (株) 製、東京化成工業 (株) 製、Aldrich 製) をそのまま使用した。

2.2 合成

2.2.1 ビス (3-(トリメチルシリル) プロピン-1-イル) マロネート **1**

500 mL 三口フラスコにマロン酸クロリド 0.800 mL (8.24 mmol)、3-(トリメチルシリル) プロピン-1-オール 2.40 mL (16.5 mmol)、ピリジン 1.3 mL、 CH_2Cl_2 110 mL を加えた後、窒素雰囲気下、0°C で 16 時間かくはんした。溶媒を除去した後、カラム精製 (CH_2Cl_2) して目的化合物 **1** を得た (2.35 g, 収率 88%)。

¹H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 0.19 (s, 18H), 3.49 (s, 2H), 4.76 ppm (s, 4H). ¹³C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : δ -0.21, 41.09, 53.97, 93.06, 98.18, 165.52 ppm.

^{*1} 東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻
(〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)

2.2.2 ビス (5-(トリメチルシリル) ペンチン-1-イル) マロネート 2

300 mL 三口フラスコにマロン酸クロリド 0.800 mL (8.24 mmol), 4-(トリメチルシリル) ブチン-1-オール 2.74 mL (16.4 mmol), ピリジン 1.33 mL, CH_2Cl_2 110 mL を加えた後, 窒素雰囲気下, 0°C で 17 時間かくはんした. 溶媒を除去した後, カラム精製 (CH_2Cl_2) して目的化合物 **2** を得た (2.60 g, 収率 90%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.12 (s, 18H), 2.56 (t, $J=7$ Hz, 4H), 3.39 (s, 2H), 4.21 ppm (t, $J=7$ Hz, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 0.05, 20.24, 41.32, 63.27, 86.85, 101.77, 166.14 ppm.

2.2.3 C_{60} 誘導体 4

1000 mL フラスコに **1** 400 mg (1.23 mmol), C_{60} 890 mg (1.23 mmol), I_2 480 mg (1.89 mmol), トルエン 900 mL を加え, 室温, アルゴン雰囲気下でかくはんした. その後, ジアザビスクロウンデセン (DBU) 0.46 mL (3.08 mmol) を加えてさらに 22 時間かくはんした後, 反応溶液をシリカゲルに通した. ろ液の溶媒を留去した後, カラム精製 (ヘキサン/ CH_2Cl_2 2 : 1 $\rightarrow$ 1 : 2) して目的化合物 **4** を得た (742 mg, 収率 58%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.19 (s, 18H), 5.31 ppm (s, 4H). IR (neat): ν 2958.3, 2187.9, 1746.2, 1428.0, 1357.6, 1244.8, 1221.7, 1197.6, 1184.1, 1107.9, 1097.3, 1062.6, 1048.1, 1008.6, 980.6, 956.5, 927.6, 840.8, 813.8, 790.7, 758.9, 735.7, 702.9, 634.5 cm^{-1} .

2.2.4 C_{60} 誘導体 5

1000 mL フラスコに **2** 350 mg (1.00 mmol), C_{60} 720 mg (1.00 mmol), I_2 390 mg (1.53 mmol), トルエン 720 mL を加え, 室温, アルゴン雰囲気下でかくはんした. その後, DBU 0.37 mL (2.5 mmol) を加えてさらに 20 時間かくはんした後, 反応溶液をシリカゲルに通した. ろ液の溶媒を留去した後, カラム精製 (ヘキサン/ CH_2Cl_2 2 : 1 $\rightarrow$ 1 : 2) して目的化合物 **5** を得た (580 mg, 収率 54%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.18 (s, 18H), 2.81 (t, $J=7$ Hz, 4H), 4.59 ppm (t, $J=7$ Hz, 4H). IR (neat): ν 2957.3, 2179.2, 1746.2, 1456.0, 1427.1, 1296.9, 1265.1, 1230.4, 1200.5, 1186.0, 1111.8, 1097.3, 1047.2, 1002.8, 901.6, 837.0, 755.0, 730.9, 701.0, 669.2, 639.3 cm^{-1} .

2.2.5 C_{60} 高分子 P1

30 mL フラスコ中で **4** 104.3 mg (0.1000 mmol) を THF 2.5 mL に溶解させた後, 0°C でテトラ (*n*-ブチルアンモニウム) テトラフルオロボレーートの 1M THF 溶液 0.25 mL (2.5 mmol) を加えた. 3 時間かくはんした後, 水と CHCl_3 を加えて有機層を抽出した. Na_2SO_4 で乾燥, ろ過後, ろ液を約 5 mL に濃縮した. そこへ **7** 79.9 mg (0.100 mmol), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 2.5 mg (0.01 mmol), アスコルビン酸ナトリウム 5.9 mg (0.30 mmol), 水 2.5 mL を加えて室

温, 窒素雰囲気下で 24 時間かくはんした. 反応溶液をメタノール 400 mL に沈殿させ, 目的とする **P1** を得た (122 mg, 収率 66%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.84 (br s, 9nH), 1.25 (br s, 54nH), 1.57 (m, 14nH), 3.57 (br s, 6nH), 3.75 ppm (s, 3nH). IR (neat): ν 3298.6, 2920.7, 2849.3, 1731.8, 1575.6, 1429.0, 1368.3, 1292.1, 1200.5, 996.1, 722.2, 711.6, 669.2, 624.8 cm^{-1} . TGA (N_2 flow, $10^\circ\text{C min}^{-1}$): $T_{d5\%}$ 389°C .

2.2.6 C_{60} 高分子 P2

100 mL フラスコ中で **5** 1.60 g (1.50 mmol) を THF 34 mL に溶解させた後, 0°C でテトラ (*n*-ブチルアンモニウム) テトラフルオロボレーートの 1M THF 溶液 3.8 mL (3.8 mmol) を加えた. 3 時間かくはんした後, 水と CHCl_3 を加えて有機層を抽出した. Na_2SO_4 で乾燥, ろ過後, ろ液を約 35 mL に濃縮した. そこへ **7** 1.20 g (1.50 mmol), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 37.5 mg (0.150 mmol), アスコルビン酸ナトリウム 89.1 mg (0.45 mmol), 水 35 mL を加えて室温, 窒素雰囲気下で 24 時間かくはんした. 反応溶液をメタノール 900 mL に沈殿させた. 得られた固体をソックスレーで洗浄 (ヘキサン) 後, CHCl_3 で抽出して目的とする **P2** を得た (0.595 g, 収率 21%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.88 (br s, 9nH), 1.26 (br s, 54nH), 1.59 (m, 14nH), 3.96 (m, 6nH), 4.38 ppm (s, 3nH), 4.61 ppm (t, $J=6.6$ Hz, 4nH). IR (neat): ν 3304.4, 2922.6, 2852.2, 1730.8, 1578.5, 1429.0, 1375.0, 1292.1, 1269.9, 1174.4, 991.2, 721.2, 675.0, 625.8 cm^{-1} . TGA (N_2 flow, $10^\circ\text{C min}^{-1}$): $T_{d5\%}$ 371°C .

2.3 電界紡糸

本研究で使用した電界紡糸装置は, 紡糸液を含むステンレス製紡糸ノズル (内径 0.52 mm) 付きのシリンジ, 直流高圧電源 (松定プレジジョン (株) 製 HAR-100P0.3), シリンジポンプ (ミナトコンセプト社製 MCIPIII), 対電極 (アルミニウム板, $10 \times 10 \text{ cm}^2$) から構成される¹³⁾. 紡糸条件は, 印加電圧 14 kV, ノズル-対電極間距離 10 cm, 溶液供給流速 0.2 mL min^{-1} とした. ファイバー作製後に, 走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子 (株) 製 JCM-5700) を用いて構造観察を行った. 観察試料には, オートファインコーター (日本電子 (株) 製 JFC-1600) を用いて Pt コートを行い, 加速電圧 10 kV で観察を行った.

3 結果および考察

まず, フラーレン (C_{60}) の二官能性アルキンモノマーと 1,3,5-トリアルコキシベンゼン誘導体の二官能性アジド共モノマーを合成し, アルキンとアジドの付加環化反応を用いた重付加により対応する高分子を合成した. フラーレンモノマー中のアルキレンスパーサー長 (x) を変えて, 高分子中のフラーレン密度を変化させた.

マロン酸クロリドから求核アシル置換反応によりマロ

Scheme 1. Synthesis of fullerene polymers by click polymerization.

ン酸エステル誘導体 **1-3** を得た (Scheme 1). DBU, I_2 存在下, トルエン中で **1-3** を C_{60} と反応させてフラーレンモノマー **4-6** へと誘導した. **4-6** のトリメチルシリル基を脱保護した後, すぐにジアジド共モノマー **7** と混合して重合した. アジド基はフラーレンの π 電子系と反応することが知られているが¹⁴⁾, 末端アルキンとの付加環化の方がはるかに速いため, 選択的に直鎖状高分子を得ることができた. しかし, アルキレンスパーサー長 (x) によってフラーレン高分子 **P1-P3** の溶解性に大きな差があることがわかった. **P1** ($x=1$) は THF, CHCl_3 , N -メチルピロリドン, o -ジクロロベンゼン, ジメチルアセトアミドに一部可溶であったが, 大部分は溶媒に不溶であった. **P2** ($x=2$) は THF や CHCl_3 への溶解性が上がりソックスレー抽出により精製することができたが, 一度固化させると再溶解が困難であった. 一方, **P3** ($x=3$) は THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , トルエンなどの汎用有機溶媒に高い溶解性を示し, 各種分光測定による構造解析やスピノコートによる薄膜作製が可能であった¹²⁾. THF を溶離液とした GPC 測定において, 重合直後は非常に幅広い分子量成分の混合であることが示唆された. これは, 環状高分子が多く生成していることを意味している¹⁵⁾. 一方, ヘキサン/ CHCl_3 1:1 へ繰返し再沈殿精製した後では, 選択的に高分子量成分のみが得られていた (Figure 1). 標準ポリスチレン換算で算出した数平均分子量 (M_n) は 130,000, 多分散度 (M_w/M_n) は 2.42 であった.

次に, 電界紡糸法を用いて合成したフラーレン高分子のファイバー化の検討を行った. 電界紡糸法には, 印加電圧, ノズル-電極間距離, 溶液供給流速, 紡糸液物性など多くの最適化すべきパラメーターがある. 繊維形成にはとくに溶液粘度が大きく効いてくるため, 原料高分

Figure 1. GPC curves (eluent: THF) of **P3** before (dotted line) and after (solid line) reprecipitation into hexane/ CHCl_3 1:1.

子の分子量や紡糸液濃度が重要なパラメーターとなるが¹⁶⁾, 本研究のように特定の分子量をもつ高分子の繊維形成を検討する場合には紡糸液濃度が支配的なパラメーターとなる. ここでは, **P3** の CHCl_3 溶液を用いて 3.4 重量% の溶液を電界紡糸したところ, 直径数 μm の異方性粒子が生成した (Figure 2a). さらに溶液濃度を上げて 5.6 重量% の溶液を用いたところ, 直径 5~10 μm , 長さ約 1 mm のマイクロファイバーの形成が確認できた (Figure 2b, 2c). このときの紡糸状態は不安定であった. 一方で, 飽和溶液を調製し, その上澄みを紡糸した場合には, 凝集した粒子構造のみが得られた (Figure 2d). 一般に高分子溶液の電界紡糸においては紡糸溶液濃度の増加にともない, 繊維径が単調に増加することが報告されている¹⁷⁾. それに対してフラーレン高分子の挙動は特異的であり, 濃度の増加にともなって高分子鎖のからみ合いの増加だけでなく, フラーレン自体の自己集合の影響も無視できなくなるためにこのような濃度依存性を示すと推察される. 今後は高濃度溶液での分散性の向上を検討し, ファイバーを安定に作製できる紡糸条件の探索を進める予定である.

以上, フラーレン (C_{60}) を高密度で含む溶媒可溶な高

Figure 2. SEM images of electrospun fibers of **P3**, (a) prepared from 3.4 wt% CHCl_3 solutions, (b, c) prepared from 5.6 wt% CHCl_3 solutions, (d) prepared from saturated CHCl_3 solutions.

分子の合成に成功した。得られた高分子の CHCl_3 溶液を電界紡糸すると、最適な溶液濃度でマイクロファイバーの形成が可能であることがわかった。これは、従来報告がないまったく新しいフラーレンファイバーであり、今後の応用展開が期待される。

文 献

- 1) K. Miyazawa, A. Obayashi, and M. Kuwabara, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 3037 (2001).
- 2) K. Miyazawa, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **16**, 013502 (2015).
- 3) T. Nakanishi, W. Schmitt, T. Michinobu, D. G. Kurth, and K. Ariga, *Chem. Commun.*, 5982 (2005).
- 4) M. J. Hollamby, M. Karny, P. H. H. Bomans, N. A. J. M. Sommerdijk, A. Saeiki, S. Seki, H. Minamikawa, I. Grillo, B. R. Pauw, P. Brown, J. Eastoe, H. Möhwald, and T. Nakanishi, *Nature Chem.*, **6**, 690 (2014).
- 5) Y. Konosu, H. Matsumoto, K. Tsuboi, M. Minagawa, and A. Tanioka, *Langmuir*, **27**, 14716 (2011).
- 6) H. Cho, S.-Y. Min, and T.-W. Lee, *Macromol. Mater. Eng.*, **298**, 475 (2013).
- 7) S. Cavaliere, S. Subianto, I. Savych, D. J. Jones, and J. Rozière, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 4761 (2011).
- 8) F. Giacalone and N. Martín, *Chem. Rev.*, **106**, 5136 (2006).
- 9) T. Michinobu, T. Nakanishi, J. P. Hill, M. Funahashi, and K. Ariga, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10384 (2006).
- 10) T. Michinobu, K. Okoshi, Y. Murakami, K. Shigehara, K. Ariga, and T. Nakanishi, *Langmuir*, **29**, 5337 (2013).
- 11) J. Iehl and J.-F. Nierengarten, *Chem. A Eur. J.*, **15**, 7306 (2009).
- 12) Y.-G. Ko, S. G. Hahm, K. Murata, Y. Y. Kim, B. J. Ree, S. Song, T. Michinobu, and M. Ree, *Macromolecules*, **47**, 8154 (2014).
- 13) H. Matsumoto, T. Nagata, M. Minagawa, and A. Tanioka, *Kobunshi Ronbunshu*, **71**, 319 (2014).
- 14) M. Cases, M. Duran, J. Mestres, N. Martín, and M. Solà, *J. Org. Chem.*, **66**, 433 (2001).
- 15) H. R. Kricheldorf, *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 1695 (2008).
- 16) H. Matsumoto and A. Tanioka, *Membranes*, **1**, 249 (2011).
- 17) K. Morota, H. Matsumoto, T. Mizukoshi, Y. Konosu, M. Minagawa, A. Tanioka, Y. Yamagata, and K. Inoue, *J. Colloid Interface Sci.*, **279**, 484 (2004).

[Notes]

Synthesis of Fullerene Polymers and Preparation of Electrospun Microfibers Thereof

Tsuyoshi MICHINOBU^{*1}, Kimie MURATA^{*1}, and Hidetoshi MATSUMOTO^{*1}

^{*1}Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology (2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Soluble, high molecular weight linear fullerene polymers were synthesized by the Cu(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition polymerization between dialkyne-substituted C_{60} and diazide-substituted 1,3,5-tridodecyloxybenzene monomers. It was found that the alkylene spacer length significantly affects the solubility of the resulting polymers. After the optimization of the monomer structures as well as the purification by reprecipitation, soluble fullerene polymers with the number-average molecular weight (M_n) and polydispersity index (M_w/M_n) of 130,000 and 2.42, respectively, were produced. The fullerene polymers were soluble in common organic solvents, such as THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , and toluene. We found that fullerene polymer microfibers could be obtained by electrospinning of a CHCl_3 solution at a certain polymer concentration.

KEY WORDS Azide-Alkyne Cycloaddition / Electrospinning / Fullerene Polymer / Nanocarbon /

(Received November 19, 2015; Accepted January 6, 2016; Advance Publication February 9, 2016) [*Kobunshi Ronbunshu*, **73**, 258–261 (2016)]

©2016, The Society of Polymer Science, Japan