

平成21年 6月 2日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2005～2008

課題番号：17067001

研究課題名（和文） 単結晶状共役ポリマーの超階層構造の構築と制御

研究課題名（英文） Fabrication and Control of Superhierarchical Structures of Single Crystalline Conjugated Polymers

研究代表者

岡田 修司 (OKADA SHUJI)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：30250848

研究成果の概要：ブタジイン誘導体の固相重合によって得られるポリジアセチレンの光・電子特性向上を目的とした合成的研究では、固相重合性の向上、吸収の長波長化、混晶の作製、モノマーπ共役系中の共役三重結合導入位置の違いによる固相重合部位の制御などに成功した。また、ナノメートルサイズのポリジアセチレン単結晶への官能基の導入に初めて成功し、導入した官能基を手掛かりとして基板上への共有結合による固定化にも成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	7,300,000	0	7,300,000
2006年度	7,300,000	0	7,300,000
2007年度	7,300,000	0	7,300,000
2008年度	7,300,000	0	7,300,000
年度			
総計	29,200,000	0	29,200,000

研究分野：有機材料化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：共役ポリマー・ポリジアセチレン・固相重合・単結晶・ナノ結晶

1. 研究開始当初の背景

単結晶状共役高分子を与えるポリジアセチレンは、1969年に報告され、1976年には大きな3次非線形光学特性が明らかにされており、それ以来3次非線形光学材料への応用などの検討が多く行われて来た。しかしながら、ポリジアセチレンは結晶中での重合によって合成されるために、結晶中で固相重合可能な分子配列をとるモノマーが限られており、新規誘導体への展開は容易ではなかった。我々は、モノマーの固相重合性発現の確率を高くするような分子設計を行い、主鎖-側鎖共役型ポリジアセチレンなどの新規共役構

造を有するポリジアセチレンの合成研究を先導的に進めてきており、また、ポリジアセチレンナノ結晶を作製し、その特異な物性や光学材料への展開を進めて来た。それらをさらに拡張して超階層構造化することは、新しい物性の発現等、学術的にも興味深く、その周辺の化合物や材料にも関連した有用な知見を与えるものと考えられた。

2. 研究の目的

卓越した光・電子新機能の実現へ向けて、共役高分子系は非常に大きな可能性を秘めている。しかしながらこれまでの関連研究で

は、分子およびその超階層構造に関する設計や制御に関して必ずしも十分な検討がなされて来たとは言えず、学術的にも未開拓の領域がある。本研究では、結晶の格子支配下に重合が進行するトポケミカル重合によって単結晶状材料として得られるポリジアセチレン誘導体を、超階層制御性を有する共役ポリマーと捉え、その制御された構造を活かしつつ、これまでにない革新的な光学的機能や磁氣的機能を発現させるための基礎的知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 新規ポリジアセチレンの合成と性質

モノマー分子からモノマーバルク結晶、さらにその固相重合によるポリマーバルク結晶への階層制御を、分子設計面から検討した。一つ目は、超分子的相互作用による固相重合性制御である。4-ピリジルブタジイン誘導体におけるヘテロ芳香環の窒素原子の分子間相互作用を利用して、固相重合性向上を試みた。二つ目は、二種類のモノマーからなる複合体の固相重合による共役構造の検討である。固相重合することが知られているモノマーの分子構造を一部のみ変化させ、その元のモノマーとの混晶形成と性質の変化について検討した。三つ目は、ヘキサイン誘導体の固相重合についてである。ヘキサイン誘導体は共役主鎖同士がブタジニレン基で架橋されたようなラダー型ポリジアセチレンを与えることを既に明らかにしているが、置換基の違いによる重合性や生成ポリマーの構造の違いについては明らかではなく、今回詳細に検討した。四つ目は、モノマーの π 共役系中の固相重合部位の制御についてである。ヘキサインなどの三重結合が共役している誘導体においては重合部位の多様性が考えられるため、共役三重結合以外には二重結合を導入することによって、重合部位を制御することを試みた。いずれにおいても、これまでにない新規なポリジアセチレン誘導体を得られ、その共役構造と光・電子特性との関連についての検討を行った。

(2) ポリジアセチレンナノ結晶の基板上への固定化

モノマー分子から次元制御されて得られるナノ単結晶について、さらにナノ単結晶集合体へと超階層構造の構築を試みた。ナノメートルサイズのポリジアセチレン単結晶については、これまでに再沈澱によって水分散液として得ることが可能であることを見出しているが、その基板上への集積化などについては静電的な吸着が試みられているのみであった。そこで、ポリジアセチレンナノ結晶と基板との間を共有結合によって固定化すべく、ポリジアセチレン単結晶への官能基

の導入とその基板上での反応についての基礎的な検討を行った。

4. 研究成果

(1) 新規ポリジアセチレンの合成と性質

① 4-ピリジル基が置換したポリジアセチレン

4-ピリジルブタジイン誘導体は、ピリジン環の窒素と他分子との間の超分子的相互作用や塩形成によって、重合後の主鎖の電子構造を大きく変えることが可能である。そこで**1**、**2a**~**2e**、**3**を合成し(図1)、それらの固相重合挙動を検討した。このうち、**1**は固相重合性を示さなかったが、**2a**~**2e**についてはウレタン基の分子間水素結合によってモノマーの重合性配列が形成されているために、全てが重合性を示した。しかしながら、転化率は最大でも50%以下に留まった。そこで、これらの誘導体と長鎖カルボン酸であるドデカン酸(DDA)との水素結合性錯体形成による超分子的相互作用を利用して、DDA部位間のパッキング効果を付与し、より重合性の高い分子配列に変換することが可能かどうかを検討した。

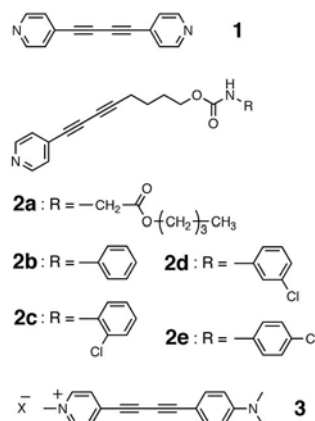


図1 4-ピリジルブタジイン誘導体**1**~**3**の化学構造

その結果、**1**はやはり重合しなかったものの、**2a**~**2c**、**2e**ではDDAとの錯体化により重合性が向上した。これら重合性が向上した誘導体においては、長鎖カルボン酸との間で1:1の水素結合性錯体が形成されていることがFT-IRやDSC測定から確認され、誘導体中に導入されていたウレタン結合と、水素結合性錯体となったDDA部分のパッキングの両方の効果が相まって、より重合しやすい分子配列となったと推定された。このように、これまで合成例がなかった4-ピリジル基が直結したポリジアセチレン誘導体の合成に成功した。一方、ブタジインの両端に、電子供与性の4-(ジメチルアミノ)フェニル基と電子吸引性のピリジニウム基を導入した誘導体**3**

では、アニオン X としてヨウ素アニオンの他、いくつかの置換ベンゼンスルホン酸アニオンなどの導入を行い、分子配列の改変を試みた。**3** は加熱により 200°C 以上での熱重合が観測されたが、結晶の一部は溶融していることが認められ、完全な固相重合は起こっていないことがわかった。**1** や **3** ではブタジイン分子自体には強い分子間相互作用を持ちうる置換基が導入されていなかったために、固相重合配列化が難しかったと思われる。

② メチレン基の酸素原子への置換による構造変化

4BCMU と呼ばれている固相重合性の **4** に加え、そのメチレン基の一部を酸素原子で置き換えた **5** を新規に合成し(図 2)、この置換による重合挙動やポリマーの性質への影響を調べた。**4** と **5** は、分子長や分子間水素結合を形成するウレタン基の位置などが同様であることから、重合挙動も大差無いのではないかと推定されたが、実際に紫外光を照射して重合を行ってみると、**4** は 630 nm 付近に吸収極大を示す青色のポリマーとなったのに対し、**5** は 580 nm 付近に吸収極大を示す紫色のポリマーとなった。粉末 X 線回折によって結晶中の層状構造に基づく面間隔を求めたところ、**4** は 2.74 nm、**5** は 3.56 nm と大きく異なったが、1 MGy の γ 線照射によるポリマーへの転化率は **4** が 90%、**5** が 89% とほぼ同等であった。IR スペクトルにおいてウレタン基の N-H の伸縮振動を見ると、**5** の方が **4** に比べて低波数にあることから、**5** の方のウレタン基の分子間水素結合の方が強いことが示唆された。このことは融点にも反映されており、**4** の融点が 74°C であるのに対し、**5** の融点は 93°C と約 20°C も高かった。

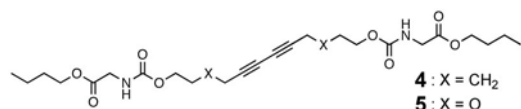


図 2 ブタジイン誘導体 **4**、**5** の化学構造

先に述べたように、**4** と **5** は分子の形状がほぼ同じであることから、それぞれの結晶構造は異なっているものの、混晶を作るのではないかと考えた。そこで **4** と **5** (1:1) の混合物を熔融状態から冷却して結晶化させた。その粉末 X 線回折では、**4** の回折ピークの他に、面間隔が 2.31 nm の新しい相が見出された。**4** と **5** の混合相を単一の相として取り出すために、**4** と **5** (3:7) の混合物を熔融状態から結晶化したところ、期待通り単一相として得られた。しかしながら、紫外光照射によるポリマーの吸収極大は、**4** および **5** のポリマーそれぞれの吸収極大位置に吸収極大が見られ、

4 と **5** の中間的な励起子の状態を取らないことがわかった。

③ ヘキサイン誘導体から得られるポリジアセチレン

分子末端部の置換基が異なるヘキサイン化合物 **6a**~**6c**(図 3) を合成し、固相重合性の違いについて検討した。いずれの化合物も遮光下で熱固相重合性を示したので、融点が 100°C 以上の **6a**、**6c** については 80°C で、融点が 81~82°C の **6b** については 60°C で加熱した。重合前後の IR スペクトルの比較では、**6a**~**6c** 全てにおいて C≡C の伸縮振動に基づく吸収の減少が見られ、アセチレン部位の重合が確認された。この吸収の吸光度の変化から転化率を求めたところ、7~30 時間の加熱で 87~97% であった。**6a** は 730 nm 付近に、ポリジアセチレン主鎖の形成に伴う励起子吸収の極大を示した。一方、**6b** は明瞭な吸収極大は観察されず、吸収端は 625 nm であった。**6c** は **6a** と同様に 730 nm 付近に最も大きな吸収極大を示したが、その吸収のさらに長波長側の 990 nm および 870 nm 付近にもブロードで弱い吸収が観測された。以上の重合時の吸収スペクトルの変化より、重合の様式は以下のように考えられた。置換基として長鎖アルキル基を持つヘキサイン化合物は、図 3 に示すような固相重合反応を行うことが知られている。**6a** については、ポリジアセチレン特有の励起子吸収が見られたことから、図 3 の **A** の反応が進行したと考えられる。一方 **6b** では、ポリジアセチレン特有の励起子吸収

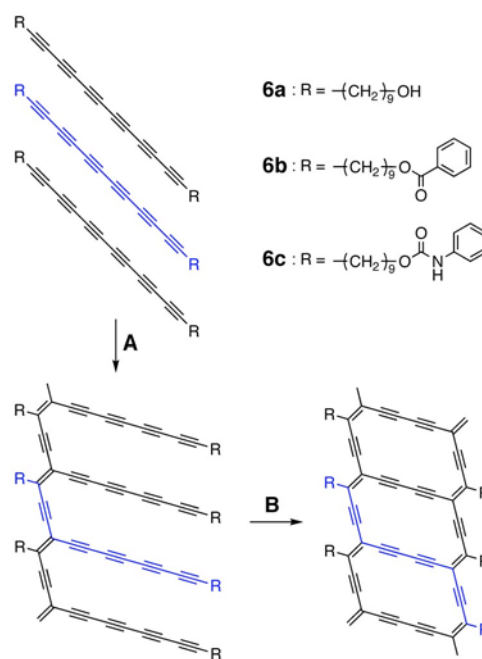


図 3 ヘキサイン誘導体の固相重合反応とモノマー **6a**~**6c** の化学構造

が見られなかったことから、**A**のような規則正しい重合は起こっていない。**6c**では**A**の反応を経てさらに**B**の反応が進行し、ラダー状ポリマーとなっていることが推定された。このことは、2本の主鎖間の共役によると思われる近赤外のブロードな吸収が見られること、固体高分解能¹³C NMRの測定において、アセチレン炭素に直結したメチレン基の炭素が重合の進行に伴い消失することなどから支持された。また、粉末X線回折では、**6c**のモノマーにおける層状の結晶構造は、加熱後も保持されており、規則的に重合が進行していると考えられる。両末端置換基の違いにより固相重合性に大きな違いが見られたが、その要因の一つとして置換基の水素結合性の有無が挙げられる。最も高い重合性を示したウレタン基を有する**6c**では、分子間水素結合の寄与によって固相重合性の分子配列が実現されているが、**6b**のエステル基にはそのような効果がない。しかしながら、オリゴイン誘導体では、その分子形状から、共役アセチレン部分が隣接分子同士でパッキングしやすいと考えられ、**6b**でも構造規則性は乏しいが、重合は進行したと考えられる。

④ 共役多重結合への二重結合導入による重合部位の制御

一般に非対称に置換した3個以上の共役アセチレンを有するオリゴイン化合物の固相重合においては、いくつかの1,4-重合の組み合わせが考えられる。重合位置によって異なった共役構造となるために、その光学特性も各々異なることが予想される。しかしながら、共役アセチレン化合物において重合位置を制御することは難しいため、重合すべき位置にはブタジイン構造を、その他の共役部位には二重結合を導入したようなモデル化合物**8**、**9**を、対応するトリイン化合物**7**と共に合成し、その固相重合の検討を行った(図4)。**7**は唯一の結晶形を与え、UV照射により吸収極大が645 nmにあるポリジアセチレンを与えた。一方、**8**は2種の多形を与え、そのうちメタノール溶液の溶媒徐冷によって得られた**8a**は、UV照射により吸収極大が655 nmにあるポリジアセチレンを与えた。一方、エーテル溶液の溶媒蒸発法によって得られた**8b**は固相重合性を示さなかった。**9**の場合はさらに複雑であり、5種の多形が見いだされたが、いずれも固相重合性を示さなかった。各結晶の粉末X線回折によると、固相重合性を示した**7**と**8a**は2θの低角側に分子の層状構造に基づく回折ピークが確認された。**7**と**8a**の重合部位について固体¹³C-NMRを用いて詳細に検討したところ、**7**では重合後のポリマーのスペクトルにおいてポリジアセチレン主鎖の隣のメチレン炭素とアセチレン炭素の隣のメチレン炭素の両方が確

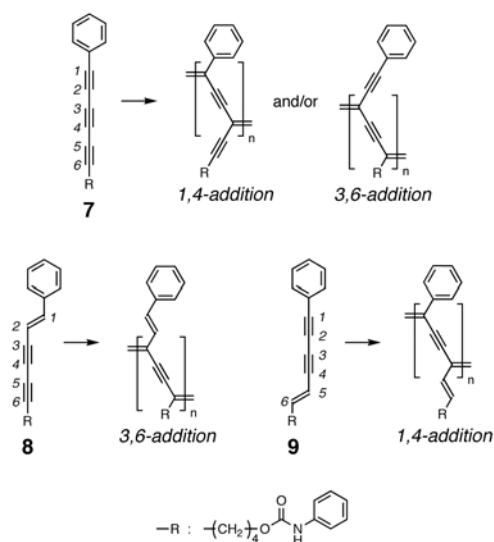


図4 トリインおよびエンジイン誘導体で予想される重合位置。実際には**9**は固相重合性を示さなかった。

認されたのに対して、**8a**ではポリジアセチレン主鎖の隣のメチレン炭素のみが観測された。このことより、**7**はフェニル基から見て1,4-位および3,6-位の両方で重合しているが、**8a**では二重結合の導入によって、フェニル基から見て3,6-位でのみ重合が進行していることがわかった。すなわち、モノマーの固相重合性の配列が実現できれば、共役した多重結合の中に二重結合を導入することによって、その部分では重合させずに、ブタジイン部分でのみ重合を進行させるように制御可能であることがわかった。

(2) ポリジアセチレンナノ結晶の基板上への固定化

① 共役主鎖末端を修飾したポリジアセチレンの合成

これまでのポリジアセチレン合成では、側鎖への機能性置換基の導入など、モノマー単位での分子修飾が主に行われて来ており、(1)で述べた研究もその流れである。一方、ポリジアセチレン主鎖の末端については、明確な形での議論はあまりなされていない。そこで、ブタジイン誘導体の固相重合を結晶端面へのラジカル種の攻撃などで誘起して、末端がラジカル残基で修飾されたようなポリジアセチレンができるのではないかと考え、ブタジイン誘導体として**10**を用い、その結晶のラジカル開始剤による重合を検討した。**10**が溶解しない水を分散媒として用い、窒素置換後、その水中に過硫酸カリウムのような水溶性ラジカル開始剤を入れて90℃で加熱した。**10**は90℃では熱重合性をほとんど示さないが、ラジカル開始剤存在下では濃青色に変化し、図5のように固相重合が進行する

ことが確認された。興味深いことに、固相重合は重合方向に垂直な結晶端面から約 1 mm の範囲でのみ進行した。このことは、図 5 の下のモデル図のように、ラジカル種 $R\cdot$ が重合方向に並んだモノマーの列の最表面のモノマーを攻撃して固相重合が開始され、その重合は結晶中を進行して欠陥などで停止、その結果、結晶の端部のみが重合したと説明できる。このように、ラジカル開始剤残基によって、ポリジアセチレンの末端修飾が可能であることを初めて明らかにした。

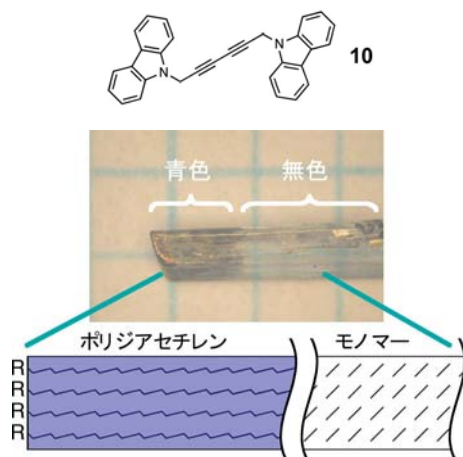


図 5 水中でラジカル開始剤を用いて反応させた **10** の単結晶の様子(上)とその反応のモデル図(下)

② ナノ結晶と基板との共有結合による固定化

ナノメートルサイズのポリジアセチレン単結晶は、そのサイズ・形態制御やそれに基づく分子量制御の観点から興味を持たれ、それらを集積化によって、単結晶化が難しい化合物においても単結晶に匹敵するような特性を発現できる可能性がある。これまで、**10** から得られるポリジアセチレンナノ結晶は、静電吸着によって集積化できることが報告されているが、共有結合で基板に結びつけられている訳ではないために、それほど強固に基板に付いてはおらず、また配向制御した固定化も不可能であった。そこで、前節で述べたような方法で、ナノ結晶表面に反応性のラジカル開始剤残基を導入し、一方ではその反応性基と共有結合を形成できるような官能基を基板表面に導入して、それらを反応させることでナノ結晶を基板上に固定化することを試みた。

まず結晶表面を反応性基で修飾するため、再沈法によって作製した **10** のナノ結晶分散液に対し、カルボキシル基を有するアゾ系ラジカル開始剤 **11** (図 6) などを用いた重合を行った。その結果、重合には成功したものの、

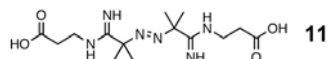


図 6 カルボキシル基を有するアゾ系ラジカル開始剤 **11** の化学構造

分散液中でナノ結晶の凝集が起こり、重合の進行を吸光度から観測することが不可能であった。しかしながら、この問題は、分散液中に界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウムを加えることによって解消された。次に、得られたポリジアセチレンナノ結晶をガラス基板に結合させる試みを行った。ガラス基板は、水酸化カリウムのエタノール溶液で親水化処理した後、3-アミノプロピルトリエトキシシランのヘキサン溶液に浸漬し、ガラス表面をアミノ基で修飾した。表面にカルボキシル基を有するポリジアセチレンナノ結晶は、その水分散液をミリポアフィルターでろ別、乾燥した後、フィルターごと DMF に入れ、超音波をかけて再分散させた。このようにして得られた、ポリジアセチレンナノ結晶 DMF 分散液に *N,N'*-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)を添加し、アミノ基で表面修飾したガラス基板を浸漬して 90°C で加熱した。数時間後ガラス基板を取り出したところ、ガラス基板は青色となり、その色はガラス基板をアセトンに浸して超音波を照射しても落ちなかった(図 7)。一方、**10** のナノ結晶にラジカル開始剤を用いずに紫外光照射によって

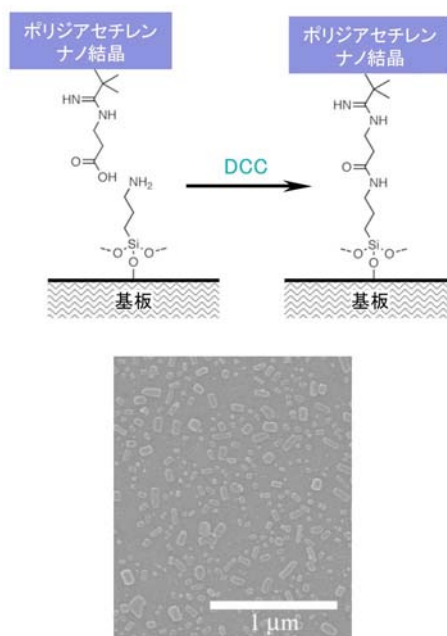


図 7 ポリジアセチレンナノ結晶と基板との共有結合によるナノ結晶の固定化の模式図(上)と基板上に固定化されたポリジアセチレンナノ結晶の走査型電子顕微鏡写真(下)。

重合して得られたポリジアセチレンナノ結晶について同様な操作を行ったところ、やはりガラス基板上にナノ結晶は吸着して青色となったが、アセトン中で超音波を照射することではがれ落ちた。このことから図7に示したように、表面にカルボキシル基を導入したポリジアセチレンナノ結晶は、ガラス基板上的アミノ基と反応して共有結合し、その結果ポリジアセチレンナノ結晶は強固に基板上へ固定化できたと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計13件)

- ① S. Inayama, S. Okada, T. Kimura, S. Shimada, H. Matsuda, Synthesis and Solid-State Polymerization of a Methylene-Chain-Modified Butadiyne Derivative, *Synth. Met.*, **159**, 910-913, 2009, 査読有
- ② H. Abe, S. Okada, T. Kimura, S. Shimada, H. Matsuda, A. Masuhara, H. Kasai, and H. Oikawa, Nanocrystal Fabrication of Acrylic Acid Derivatives with a Long-Alkyl Group and Their Solid-State Polymerization, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **492**, 70-76, 2008, 査読有
- ③ K. Mizukoshi, S. Okada, T. Kimura, S. Shimada, and H. Matsuda, Synthesis and Solid-State Polymerization of Triyne and Eneidyne Derivatives with Similar π -Conjugated Structures, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, 1028-1037, 2008, 査読有
- ④ S. Kan-no and S. Okada, Synthesis of Phenylbutadiynylpyridinium Derivatives for Nonlinear Optics, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **471**, 365-371, 2007, 査読有
- ⑤ M. Arai and S. Okada, Polymerization of a Butadiyne Derivative in Crystalline State Stimulated by Radical Initiators, *Chem. Lett.*, **35**, 1012-1013, 2006, 査読有
- ⑥ H. Sato, S. Okada, T. Kimura, S. Shimada, H. Matsuda, and H. Nakanishi, Synthesis of Pyridylbutadiyne Derivatives and Improvement of Their Solid-State Polymerizability by Complexation with Alkanoic Acid, *Chem. Lett.*, **35**, 412-413, 2006, 査読有

[学会発表] (計50件)

- ① S. Kato, S. Okada, A. Masuhara, H. Kasai, and H. Oikawa, Radical-Initiator-Induced Solid-State Polymerization of Butadiyne Nanocrystals in Water and Their Dispersion Stabilization, *International Conference on Control of Super-Hierarchical Structures*

and Innovative Functions of Next-Generation Conjugated Polymers, 2008.10.21. Awaji, Japan.

- ② S. Okada, Synthesis of Polydiacetylenes Modified by Conjugated Side Chains or End Groups, *International Conference on Advanced Functional Polymers and Self-Organized Materials 2008*, 2008.9.24, Busan, Korea.
- ③ S. Okada, S. Inayama, and K. Mizukoshi, Synthesis of Polydiacetylene Derivatives with Bathochromic-Shifted Absorption Bands, *The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2008*, 2008.7.7, Porto de Galinhas, Brazil.
- ④ S. Okada, H. Abe, T. Kimura, S. Shimada, H. Matsuda, A. Masuhara, H. Kasai, and H. Oikawa, Nanocrystal Fabrication of Acrylic Acid Derivatives with a Long-Alkyl Group and Their Solid-State Polymerization, *Korea-Japan Joint Forum 2007*, 2007.9.27, Seoul, Korea.
- ⑤ S. Okada, K. Mizukoshi, and S. Inayama, Synthesis of Polydiacetylene Derivatives with Extended π -Conjugation Systems for Third-Order Nonlinear Optics, *The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2006*, 2006.7.5, Dublin, Ireland.
- ⑥ S. Okada, H. Kasai, H. Oikawa, H. Matsuda, and H. Nakanishi, Synthesis of Polydiacetylenes with Improved Optical Properties, *Pacific Polymer Federation IX*, 2005.12.13, Maui, USA.

[図書] (計4件)

- ① 岡田修司, シーエムシー, 次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能, 単結晶状共役ポリマーの超階層制御の構築と制御, 2009, 122-128.
- ② 岡田修司, シーエムシー, 有機結晶材料の最新技術, 非線形光学結晶, 2005, 210-222.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡田 修司 (OKADA SHUJI)
山形大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 30250848

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし