

平成21年 3月 31日現在

研究種目：特定領域研究
 研究期間：2005～2008
 課題番号：17067006
 研究課題名（和文） 高秩序パイ共役ポリマーの合成と自己集積・配列によるキャリア移動制御
 研究課題名（英文） Synthesis of π -Conjugated Polymers with High Regularity and Control of Carrier Movement in the Polymers via Self-assembly and Ordering
 研究代表者
 山本 隆一（YAMAMOTO TAKAKAZU）
 東京工業大学・資源化学研究所・教授
 研究者番号：10016743

研究成果の概要：電子・光デバイスへの応用可能な機能性パイ共役ポリマーを有機金属化学の手法を用いて合成した。合成したポリマーは自己集積もしくは界面上における配列・配向に基づいた高秩序構造を形成していることを見出した。いくつかのポリマーでは、例えば3次非線形光学特性、レーザー発信機能などの特徴的な性質を示し、ポリマーの高秩序構造が電氣的・光学的性質に大きな影響を与えることも明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	8,100,000	0	8,100,000
2006年度	6,300,000	0	6,300,000
2007年度	6,400,000	0	6,400,000
2008年度	4,900,000	0	4,900,000
年度			
総計	25,700,000	0	25,700,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子合成、高分子構造、高分子物性、機能性高分子化学

1. 研究開始当初の背景

パイ共役ポリマーの電子、光機能をさらに広範に応用しようとする研究が進められている。応用のターゲットとなっている機能、デバイスとしては、トランジスター、ポリマーELデバイス、非線形光学デバイス、光一磁気デバイス等が挙げられる。

このようなデバイス機能の発現においては、パイ共役ポリマーの持つ基本的な電子・光学的性質だけではなく、ポリマーの自己集積・配列に基づく秩序構造の形成も重要であることが最近の研究で明らかになりつつある。例えば、パイ共役ポリマーのキャリア移動度は、自己集積により向上すると考えられてい

る。このことから秩序構造を取りやすいパイ共役ポリマーの分子設計は重要な鍵となる。

2. 研究の目的

高秩序構造を取りうることのできる π 共役高分子の合成し、新規の電子・光機能性パイ共役ポリマーを開発する。これらポリマーの高次構造・配向制御の解析を行い、秩序構造と電氣的・光学的特性との関係を明らかにする。また、界面上におけるパイ共役ポリマーの配列をコントロールする因子を明らかにし、パイスタックしたパイ共役ポリマー、界面配向したパイ共役ポリマーにおける電荷の移動などの機能について調べる

3. 研究の方法

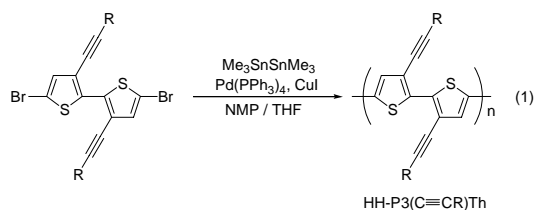
まず、側鎖に平面性の高いユニットを導入した芳香族化合物のジハロゲン化物をモノマーとして合成し、有機金属錯体を用いた脱ハロゲン化重縮合により目的とする電子・光機能性パイ共役ポリマーを合成する。

合成したポリマーの XRD 測定により高次構造およびポリマーの配列・配向を明らかにする。また、高分子薄膜の紫外可視吸収スペクトル、発光スペクトルおよびサイクリックボルタモグラムの測定を行なうことにより、電気・光学的性質を評価する。さらに、界面配向したパイ共役ポリマーに対し化学的・電気化学的ドーピングを行い、電荷移動などの機能についても調べる。

4. 研究成果

(1) 側鎖にアルキニル基を有するポリチオフェンの自己集積と機能

下記式で代表される重縮合により合成された側鎖にアルキニル基を有するポリチオフェンについて自己集積挙動と光学的機能を解析した。



この様にして得られた側鎖にアルキニル基 (C≡CR) を有するポリチオフェンの合成例を図 1 に示す。

得られたポリマーは、元素分析、¹H NMR 等により同定した。上記のポリマーは室温では難溶性であるが、120 °C 以上では、オルトジクロロベンゼンに溶解する。そして、オルトジクロロベンゼン溶液の紫外可視スペクトルを測定すると、パイスタッキングを起こすパイ共役ポリマーに特徴的な温度変化を示した。

すなわち、R = C₁₀H₂₁ のポリマー HH-P(C≡CR)Th は *o*-ジクロロベンゼン中 131 °C では 520 nm に UV-vis 吸収を示すが、室温付近では 563 nm、608 nm に吸収ピークを示す。また、このポリマーのスピンコートフィルムを熱処理して得られるフィルムは、540 nm、584 nm、634 nm に吸収ピークをしめす。さらに、このポリマーのフィルムについて反射法で測定した X-ray diffraction (XRD) pattern から、ポリマー分子は側鎖アルキニル基を基板面に向けて配列することが分かった。

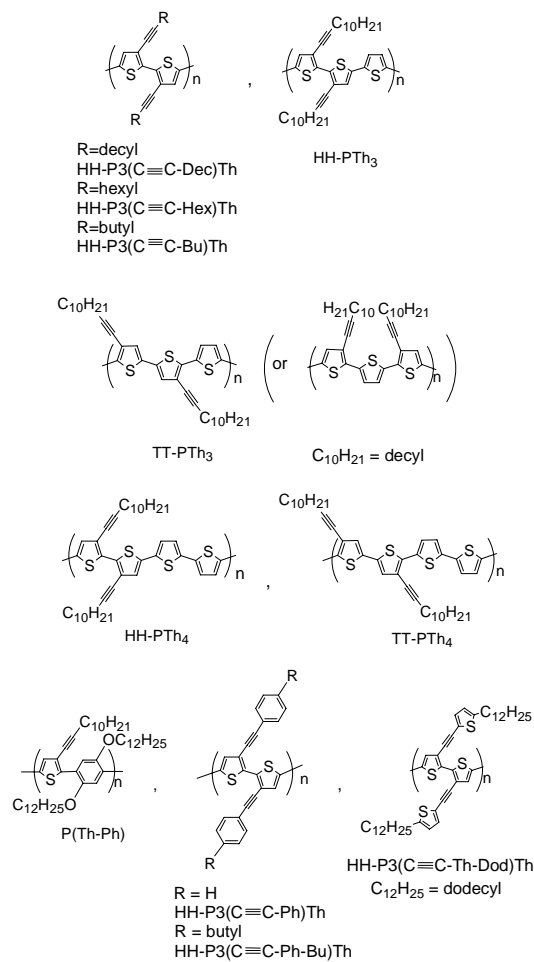


図 1. 側鎖にアルキニル基を有するパイ共役ポリチオフェン類の合成例。

得られた約 10 種類のポリマーについて、その分子集合挙動および固体構造を解析した結果、下記のことが明らかとなった。

- (1) 側鎖の数密度が大きい場合には、ポリマーは **end-to-end** 型のパッキング構造をとる。しかし、側鎖の数密度が小さくなるとポリマーは **interdigitation** 型 (側鎖が互いに組み合った形式) のパッキング構造をとる。
- (2) 側鎖がアルキニル基であるポリマーは側鎖がアルキル基である規則性ポリアルキルチオフェン (頭—尾型ポリアルキルチオフェン HT-P3RTh) よりも分子集合を起こしやすい。
- (3) 得られたポリマーの幾つかは、白金板等の上で界面に対して垂直配列や平行配列を行い、この傾向は HT-P3RTh よりも大きいと考えられる。

式 (1) で合成した HH-P(C≡CR)Th については、図 2 に示すパッキング構造を示すことが粉末 X 線構造解析や密度測定から分かった。

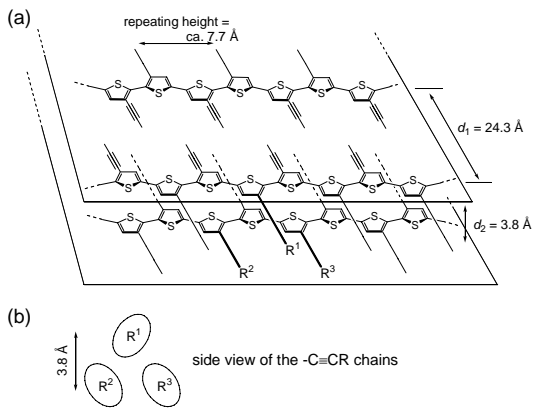


図2. HH-P(C≡CR)Th のパッキング構造

そして、このようにして得られたポリマーフィルムについて3次非線形光学感受率を測定したところ、 $\chi^{(3)} = 3.6 \times 10^{-11}$ esu が得られ、HT-P3RTh よりも大きな非線形光学感受率を示すことが分かった (A03 班名古屋大学、岸田英夫准教授との共同研究)。

また、HH-P(C≡CR)Th がピエゾクロミズムを示すことが分かった (測定範囲は約 0-11 GPa)。このポリマーのキャリアの分子内移動については、HT-P3RTh との比較から現在 A03 班名古屋大学、黒田新一教授との共同研究により ESR 法を用いて解析している。

(2) 9,10-ジヒドロフェナントレンポリマーの合成と機能

ポリ(9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル)類をニッケル錯体やパラジウム錯体を用いる有機金属重縮合法により合成した。合成例(側鎖に不斉置換基を有するポリマーの合成例)を示す。

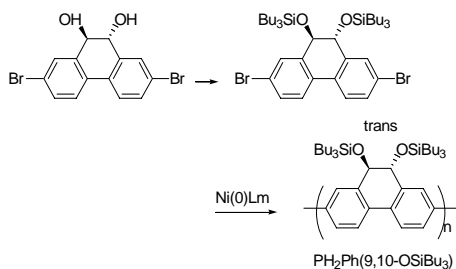


図3. 9,10-ジヒドロフェナントレンポリマーの合成例。

側鎖に-OSiMe₂(CH₂)₁₇CH₃基を有するホモポリマーについては、ゼロ価ニッケル錯体を縮合剤とする重縮合が有効であり、高温GPCで分子量が約6万と見積もられる高分子を合成した。ポリ(9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル)類は一般的に強いフォトルミネッセンス(PL)を示し、これらのポリマーについてEL及びレーザー発光の機能を

報告した(A04班大阪大学、藤井彰彦准教授との共同研究)。ポリ(9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル)類については、その発光特性をポリフルオレン類と比較してその特徴を明らかにすると共に、側鎖に新しい置換基を導入してポリマーの特性を解析した。

また、側鎖が-SiBu₃(Bu = butyl)のホモポリマーについて、(R,R)-モノマー単位からなるポリマーと(S,S)-モノマー単位からなるポリマーを合成した。このポリマーはフィルム状態で6°(μm)⁻¹の大きな円偏光2色性を示した。この大きな円偏光2色性は、高分子の固体状態での分子間電子相互作用に基づく特殊な電子状態(たとえば、エキシトン状態)の生成によるものと考えられ、分子集合によるパイ共役ポリマー中の電子のふるまいについて基礎的な情報を与えるものと期待される。またこれに関連して、側鎖に不斉置換基を有するポリナフタレン類について、円偏光2色性や旋光性の自己集積による増大を確認し論文を作成中である。

(3) 新規ポリピロール類の合成と自己集積

有機金属化学の手法を用いてピロールの側鎖にアルキニル基等の置換基を有する新しいパイ共役ポリマーを合成し、その自己集積をX線回折法等により解析すると共に、光学的特性等を明らかにした。得られたポリマーの例と自己集積により得られた固体構造の解析例を、図4と図5に示す。

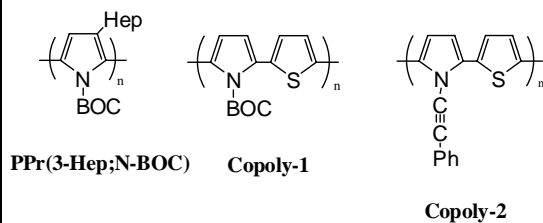


図4. 有機金属化学の手法により合成した新規ポリピロール類の例。

図4に示すBOC基(*t*-ブトキシカルボニル基)は加熱(約200°C)により脱離し、N-BOCグループはN-Hグループに変換される。また、側鎖アルキニル基は電子吸引性の置換基であるために、この置換基を有するポリマーは電気化学的に還元型(n-ドープ型)の応答を示す。ポリピロールは除電フィルムやコンデンサの電極として実用化されているが、その化学構造には不明な点があった。図4に示すポリピロール類が得られたことで、ポリピロールの化学が明らかになることが期待される。また、ピロール環を分子内に持つカルバゾールを側鎖に持つ新しいパイ共役ポリマーを合成し、そのパイ共役ポリマー中の光エネルギーの遷移挙動を解析した。

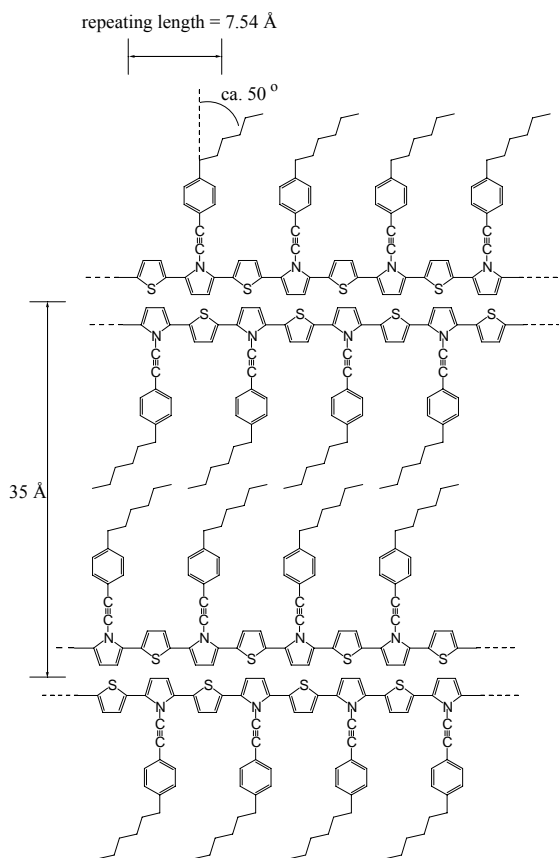


図5. Copoly-2のヘキシル誘導体の場合のπスタッキング構造。

(4) 新規ポリ(アリーレンエチニレン)の合成と自己集積挙動

下式によりアザベンゾチアジアゾールから成る新規ポリ(アリーレンエチニレン)を合成した。

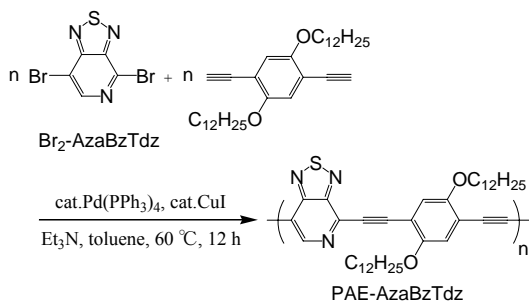


図6. アザベンゾチアジアゾール単位から成る新規ポリ(アリーレンエチニレン)。

このπ共役ポリマーのクロロホルム溶液及びキャストフィルムは、図7に示す紫外可視スペクトルを示し、フィルム中やクロロホルム-メタノール混合溶媒中で自己集積に特徴的な光学特性を示すことが分かった。

この様なπ共役ポリ(アリーレンエチニレン)類は自己集積特性を示す事が多い。特

に、この例に示したような、分子内電荷移動構造(アザベンゾチアジアゾールは電子受容単位、ジアルコキシパラフェニレンは電子供与単位)を持つπ共役ポリ(アリーレンエチニレン)類はπスタッキングを起こし、光磁気特性等の特異な光学的特性を示す。

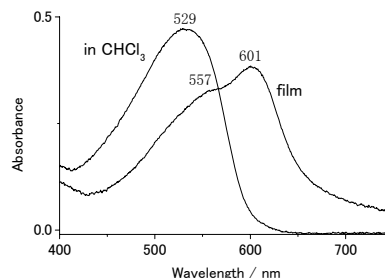


図7. 図6に示したπ共役ポリマーの紫外可視スペクトル。

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 19 件)

- [1] H. Fukumoto, S. Takatsuki, B.-L. Lee, T. Yamamoto, "π-Conjugated poly(pyrimido [5,4-d]pyrimidine-2,6-diyl)s with two different alkylamino groups: Synthesis, chemical properties, and structure", *Synth. Met.*, *in press* (2009). 有
- [2] M. Abe, M. Tokita, J. Watanabe, Y. Sakai, T. Yamamoto, "Synthesis and Chemical Properties of Dielectric Polyphenylenes with Nitro Group", *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 2426-35 (2009). 有
- [3] H. Fukumoto, T. Yamamoto, "Preparation and chemical properties of soluble π-conjugated poly(aryleneethynylene) consisting of azabenzothiadiazole as the electron-accepting unit", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 2975-2982 (2008). 有
- [4] T. Yamamoto, R. Yamashita, "Preparation of New π-Conjugated Thiophene-Pyrrole Copolymers Having Ethynyl Substituents at the N-Position of Pyrrole", *Polym. J.*, **40**,

- 775-78 (2008). 有
- [5] T. Iijima, S.-I. Kuroda, T. Yamamoto, "Main-Chain-Type 8-Quinolinol Polymers: Synthesis, Optical Properties, and Complex Formation with Metals", *Macromolecules*, **41**, 1654-62 (2008). 有
- [6] K. Masuyama, A. Fujii, T. Nakao, T. Aso, H. Fukumoto, T. Yamamoto, J. Sakai, R. Hidayat, M. Ozaki, "Optical Properties and Micro-Capillary Laser of Blue Emissive π -Conjugated Polymers Based on 9,10-Dihydrophenanthrene Unit", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 4724-27 (2008). 有
- [7] H. Kishida, K. Hirota, H. Okamoto, H. Kokubo, T. Yamamoto, "Continuous control of third-order optical nonlinearity in charge-transfer-type conjugated polymers", *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 33309/1-3 (2008). 有
- [8] S.-I. Kuroda, K. Marumoto, T. Sakanaka, N. Takuchi, Y. Shimoj, S. Abe, H. Kokubo, T. Yamamoto, "Electron-nuclear double-resonance observation of spatial extent of polarons in polythiophene and poly(3-alkylthiophene)", *Chem. Phys. Lett.*, **435**, 273-77 (2007). 有
- [9] A. Kumagai, H. Fukumoto, T. Yamamoto, "Chemical and Electrochemical Oxidation of Thiophene-Pyridine and Thiophene-Pyrimidine Co-Oligomers in Solutions", *J. Phys. Chem. B.*, **111**, 8020-26 (2007). 有
- [10] T. Sato, H. Kishida, A. Nakamura, T. Fukuda, T. Yamamoto, "Strong stacking behavior and large third-order nonlinear optical susceptibility $\chi^{(3)}$ of head-to-head type poly(3-alkynylthiophene-2,5-diyl), HH-P3(C \equiv CR)Th", *Synth. Met.*, **157**, 318-22 (2007). 有
- [11] T. Yamamoto, K. Namekawa, I. Yamaguchi, T.-A. Koizumi, "New π -conjugated polymers containing oxazole in the main chain: Optical and electrochemical properties", *Polymer*, **48**, 2331-37 (2007). 有
- [12] I. Yamaguchi, B.-J. Choi, T.-A. Koizumi, K. Kubota, T. Yamamoto, " π -Conjugated Polyphenylenes with Diazaborole Side Chain via 1,2-Phenylenediamine Polymer", *Macromolecules*, **40**, 438-43 (2007). 有
- [13] M. Abe, T. Yamamoto, "Modification of soluble polyphenylene by Friedel-Crafts reactions: Introduction of benzyl and toluoyl groups to the polyphenylene and effects of the introduced group on optical properties of the polymer", *Synth. Met.*, **156**, 1390-95 (2006). 有
- [14] A. Tanimoto, T. Yamamoto, "Synthesis of n-Type Poly(benzotriazole)s Having p-Conducting and Polymerizable Carbazole Pendants", *Macromolecules*, **39**, 3546-52 (2006). 有
- [15] T. Yamamoto, T. Sato, "Self-Assembly and Oriented Structures on the Surface of Substrates for π -Conjugated and Coplanar Polythiophenes with -CoCR Substituents", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, L301-03 (2006). 有
- [16] T. Sato, Z. Cai, T. Shiono, T. Yamamoto, "Preparation of poly(3,3'-dilakynyl-2,2'-bithiophene-5,5'-diyl) with high coplanarity and effective π -conjugation system", *Polymer*, **47**, 37-41 (2006). 有
- [17] T. Yasuda, T. Imase, T. Yamamoto, "Synthesis, Characterization, and Optical and Electrochemical Properties of New 2,1,3-Benzoselenadiazole-Based CT-Type Copolymers", *Macromolecules*, **38**, 7378-85 (2005). 有
- [18] T. Sato, H. Kokubo, H. Fukumoto, T.

Yamamoto, "Synthesis of 3-Alkynyl-2,5-dibromothiophene and 3,3'-Dialkyl-5,5'-dibromo-2,2'-bithiophene as the Starting Compounds for π -Conjugated Polymer", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78**, 1368-70 (2005). 有

[19] T. Yasuda, T. Imase, Y. Nakamura, T. Yamamoto, "New Alternative Donor-Acceptor Arranged Poly(arylene-ethynylene)s and Their Related Compounds Composed of Five-Membered Electron-Accepting 1,3,4-Thiadiazole, 1,2,4-Triazole, or 3,4-Dinitrothiophene Units: Synthesis, Packing Structure, and Optical Properties", *Macromolecules*, **38**, 4687-97 (2005). 有

[学会発表] (計 7 件)

1. 臼井 元章、大塚 玄樹、福元 博基、山本 隆一、"イソチアナフテン骨格を有する π 共役高分子の合成と化学的性質" 第 57 回高分子討論会、2008 年 5 月 28 日-30 日、パシフィコ横浜
2. 大家健一郎、小林和明、小泉武昭、山口 勲、山本隆一、"有機金属重宿合法用いた可溶性置換ポリアセチレンの合成と化学的性質"、第 56 回高分子討論会、2007 年 9 月 19 日-21 日、名古屋工業大学
3. 大塚 玄樹、福元 博基、山本 隆一、"イソチアナフテン骨格を有する新規 π 共役共重合体の合成と性質"、日本化学会第 87 回春季年会、2007 年 3 月 25 日-28 日、関西大学
4. 福元 博基、山本 隆一、"アザベンゾチアジアゾールを主鎖骨格に含む可溶性ポリ(アリーレンエチニレン)の合成と特性評価"、日本化学会第 87 回春季年会、2007 年 3 月 25 日-28 日、関西大学
5. 福元 博基・山本 隆一、"ビピリミジン骨格を有する π 共役高分子の合成と金属との錯形成挙動"、日本化学会第 87 回春季年会、2006 年 3 月 27 日-30 日、日本大学理工学部船橋キャンパス
6. 佐藤 貴夫、小久保 尚、山本 隆一、"ポリアルキニルチオフェン類の光学的・電気的特性"、第 54 回高分子討論会、2005 年 9 月 20 日-22 日、山形大学
7. 阿部 正宏、山本 隆一、"3,4-ジニトロチオフェンをアクセプタとした CT 型コポリマーの合成及び物性評価"、第 54

回高分子討論会、2005 年 9 月 20 日-22 日、山形大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 隆一 (YAMAMOTO TAKAKAZU)

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号：10016743