

平成 21 年 6 月 15 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2005～2008

課題番号：17067017

研究課題名（和文） 共役ポリマーの新合成とスピン相関機能の発現

研究課題名（英文） Synthesis of New π -Conjugated Polymers and Their Spin-Correlated Function

研究代表者

西出 宏之 (NISHIDE, Hiroyuki)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90120930

研究成果の概要： 共役ポリマーは精密な分子形状に基づいて、剛直ならせん構造や分子間の組織体を自発的に形成する。有機ラジカルの不対電子を組み込んだ新しい共役ポリマーは、共役構造とスピンが相関してはじめて発現する電磁機能が期待される。本研究では、ベンゾチオフェンおよび芳香族フェニレンビニレン、トリフェニレン化合物を位置選択的に還元重合し、精密に制御された分子構造を有するポリマーを合成、階層的な共役系を介した有機不対電子の振る舞いを、電子移動過程や多スピン間の交換相互作用として解析した。共役ポリマーの高次構造と電子状態の相関をもとに、新しい電磁気、光磁気機能を開拓し、有機スピントロニクスなど電子相関科学に踏み込んだ。本研究の研究成果の概要を以下に記載するが、得られた成果の詳細は、公開シンポジウムおよび学会で口頭発表するとともに、以下に記載した学会誌・学術論文として公表した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	10,100,000	0	10,100,000
2006 年度	8,500,000	0	8,500,000
2007 年度	5,000,000	0	5,000,000
2008 年度	4,800,000	0	4,800,000
年度			
総計	28,400,000	0	28,400,000

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・物性、電子・電気材料、ナノ材料、スピントロニクス

1. 研究開始当初の背景

共役ポリマーは主鎖に沿って一次元に広がった π 電子系を有するため、特異な電子・光特性を発現する。共役ポリマーの研究は領域代表者赤木(京都大)をはじめ我が国は高い水準にあり、精密重合法がいくつか確立され、分子形状に基づくならせん構造・分子間の組織体形成も明らかにされていた。有機ラジカル部の不対電子を組み込み、上記のように共役構造が厳密に制御された新しい共役ポリマーでは、共役構造とスピンが相関してはじめて

て発現する電磁機能が期待されると着想した。有機ラジカル不対電子を組み込んだ新しい共役ポリマーを、位置選択的な還元重合によって構築、精密な分子形状に基づく電磁機能を発現させ、分子レベルで実証することが、本研究課題申請時の目的である。

具体的には、研究代表者らは、芳香族スルホキッドに常温常圧下、強酸を作用させることでスルホニウムカチオンが生成し、芳香環への求電子的な縮合反応の繰返しで分子量 20 万以上の非晶質スルホニウムが得られ

ジカルポリマーの配列もあわせて検討した。
(5) ラジカル高分子の電子過程とメモリー素子機能

半占有分子軌道SOMOをもつラジカル分子は、化学構造の大きな変化なしに一電子酸化と還元反応が可能である。TEMPOに代表されるニトロキシドラジカルは迅速に一電子酸化されオキソアンモニウム体になり(電子移動速度定数は 10^{-1} cm/s桁、p型ドーピングに対応)、還元されラジカルが再生する。本研究では、このラジカル高分子の速やかな電子授受は、p型、n型の電荷輸送体としてのまったく新しい機能発現を試みた。

3. 研究の方法

(1) チア複素縮合環高分子の合成とらせんπ共役系

メタ位で連結したポリ(1,3-フェニレン)を主鎖骨格とし、側鎖にアルキルスルホキシド基を導入、分子内で閉環反応を定量的に生起させることにより、共役系が巻いたらせん高分子ポリ(チアヘテロヘリセン)を合成した。溶媒、温度を変化させ、剛直な巻き性を検証した。側鎖に長鎖アルキル基をもつポリスルホニウムを用いて、らせん高分子の自己組織化を検討した。さらに、ポリ(チアヘテロヘリセン)へのドーブ処理による導電性の付与を試みた。

(2) 高スピンラジカル高分子: ポリ(アミニウムアセチレン)

不対電子源としてアリアルアミニウムカチオンラジカルを側鎖にもつポリアセチレンを増田法による重合、酸化により合成した。磁気特性を評価し、共役系を介した不対電子間の相互作用を検証した。キラル溶媒下での重合を実施し、らせん構造を保持したポリ[4-(ジアニシルアミノ)フェニルアセチレン]の合成を試み、高スピン状態との相関を解析した。

(3) 擬二次元に拡張した共役ラジカル高分子の合成と室温スピン整列

多分岐ポリフェニレンビニレンアニシルアミニウムを、Heck 反応により重合、酸化し、立体障害を避けながら共役面を保持して分岐・網目構造を拡張したポリラジカルを合成した。トリス(アミニウム)トリフェニレンを高スピンの3官能性サブパートとして、ゲル化を避けながら縮合して、ポリ(アミニウムトリフェニレン)を合成した。平面性の高い共役構造を与えるチオフェンラジカルカチオンをトリフェニレンに連結した室温四重項トリラジカルを分岐高分子へ拡張、精密合成した。得られた擬二次元拡張共役ラジカル高分子の磁気・導電特性を評価した。

(4) ナノ寸法ラジカルポリマーの磁性と配列
第四世代ポリアミドアミン dendroliマー表面の 64 個の末端アミノ基を、大過剰のカル

ボキシプロキシラジカルと長時間反応させ縮合することで、多数のプロキシラジカル基をアミド結合で表面にもつ dendroliマーを合成した。Dendroliマーをマイカ基板上に分散して AFM 像を観察し、対応する位置の磁気応答強度を解析した。電子線描画により nm 直径のエッチピット(くぼみ)を μm 間隔で表面に刻んだシリコン基板をラジカルポリマーナノ粒子の分散液に浸漬し引き上げ、シリコン基板表面のエッチピット上へのナノ粒子の規則的な配列を試みた。MFM 観測により格子点ごとの磁気応答を観察した。
(5) ラジカル高分子の電子過程とメモリー素子機能

ラジカル高分子の成膜性と溶媒溶解性の差を利用して、一電子酸化が可逆的な p 型ラジカル高分子である TEMPO、高誘電体高分子としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)、さらは一電子還元が可逆的な n 型ラジカル高分子であるポリ(ガルビノキシルスチレン)の3層を各 100 nm 厚みで積層した素子を作製、ON-OFF 比、双安定性、状態保持力等、メモリー特性を評価した。

4. 研究成果

(1) チア複素縮合環高分子の合成とらせんπ共役系

アルキルスルホキシド基を側鎖にもつポリ(1,3-フェニレン)に強酸を作用させることで、定量的に分子内閉環反応が生起し、共役系が巻いたらせん高分子ポリ(チアヘテロヘリセン)を得ることができた。側鎖にキラルなアルキルチオ基を有するポリ(1,3-フェニレン)では貧溶媒中にてらせん構造が誘起され、それを保持したまま分子内閉環反応してスルホニウム体を生成した。巻き性は溶媒、温度によらず固定され、剛直ならせん構造を保持した。溶媒可溶性スルホニウム前駆体を経由する合成法により、らせん高分子の自己組織化も可能となった。塩基により脱アルキル化し、さらにドーブ処理したポリ(チアヘテロヘリセン)は対応した導電性を示した。

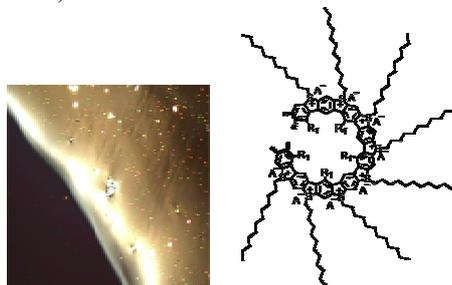


図 2 長いアルキル鎖を導入したポリ(チアヘテロヘリセン)の偏光像

(2) 高スピンラジカル高分子: ポリ(アミニウムアセチレン)

1-ジアニシルアミノ-4-フェニルアセチレンの重合、酸化によりポリ(ジアニシルアミ

ウムアセチレン)を得た。側鎖ラジカル間の距離が短いため、共役系を介した不対電子間の相互作用は強く、室温でも平均スピン量子数 (S) = 4/2 を示した。キラル溶媒下で重合したポリ[4-(ジアニルアミノ)フェニルアセチレン]はラジカルへの誘導後もらせん構造を保持しており、高スピン状態との相関を議論できた。

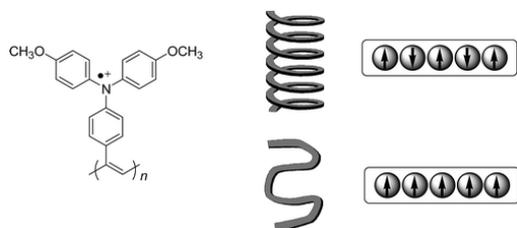


図 3 らせん共役ラジカル高分子の階層構造に基づく磁気的相互作用

(3) 擬二次元に拡張した共役ラジカル高分子の合成と室温スピン整列

多分岐ポリ(1,2,4)-フェニレンピレンアニルアミニウム)は一つの(高)分子内で室温において平均 7 スピンの整列が実現した。ポリ(アミニウムトリフェニレン)の15量体では(S) = 21/2 と、重合度に応じたスピン整列がほぼ達成できた。磁気力顕微鏡(MFM)観測では、AFM 分子像の位置に磁化探針で磁気応答を検出できた。平面性の高い共役構造と与えるチオフェンラジカルカチオンを不対電子源とする分岐共役ラジカル高分子もあわせて精密合成し、高温部における励起多重項状態を実証、導電特性と合わせ、室温でも駆動するスピントロニクス分子としての可能性を示した。

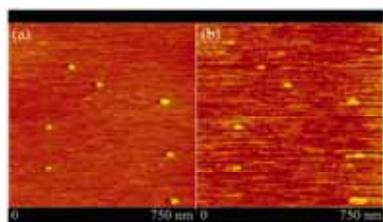


図 4 強磁性共役ラジカル高分子(単分子で約 15 nm 径)の AFM 像(a)および MFM 像(b)

(4) ナノ寸法ラジカルポリマーの磁性と配列

ラジカル dendrimer をマイカ基板上に分散して AFM 観測し、直径約 17 nm の円形像が見え、対応する位置に磁気応答が現れ MFM 像が得られた。一分子当たりのラジカル導入率(不対電子濃度)が異なる試料では、磁気応答の強度(MFM 凸像の高さ)が相関した。エッチピット(くぼみ)を刻んだシリコン基板をラジカルポリマーナノ粒子の分散液に浸漬し引き上げると、シリコン基板表面のエッチピット上のみナノ粒子が吸着し、規則的に配列し、ナノ粒子に対応した磁気応答が観測できた。

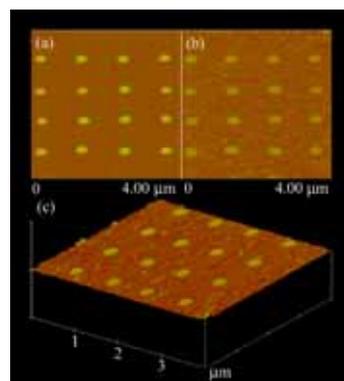


図 5 シリコン基板上に配列したラジカルポリマーナノ粒子 AFM 像(a)および MFM 像(b, c)

(5) ラジカル高分子の電子過程とメモリー素子機能

ラジカルポリマー薄膜を用いた素子に電圧印加すると 3 V 前後の閾値電圧で電荷輸送による低抵抗状態にスイッチし、ON-OFF 比 10^4 桁、双安定性の電流-電圧曲線を与えた。書き込み、消去、読み出しの繰り返し性高く、PVDF 層界面が電荷トラップに働き、1 ヶ月以上の状態保持も可能で不揮発性メモリーとして働いた。

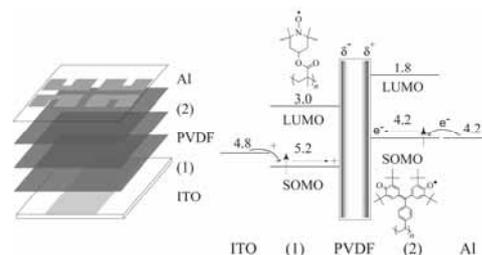


図 6 ラジカル高分子からなるメモリー素子と電荷注入、移動とトラップ

以上、共役ポリマーの高次構造と電子状態の相関に基づく新しい電磁気、光磁気機能の発現を実証し、有機スピントロニクスなど電子相関科学に踏み込める物質系の一群を開拓できた。

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) R. Sone, I. Takemura, K. Oyaizu, H. Nishide, "Chiral Alkylated Poly(*m*-phenylene)s: Optical Activity and Thermal Stability of Helical Structure", *Synth. Met.*, 159, 925-930 (2009), 査読有
- (2) T. Ibe, H. Umeda, H. Nishide, "2,6,10-Tris(bithiophenyl)triphenylene: Synthesis and High-Spin Alignment in its p-Doped Radical Derivative", *Synth. Met.*, 159, 788-791 (2009), 査読有

- (3) K. Oyaizu, H. Nishide, "Radical Polymers for Organic Electronic Devices: A Radical Departure from Conjugated Polymers?", *Adv. Mater.*, **21**, 2339-2344, 査読有
- (4) K. Oyaizu, Y. Ando, H. Konishi, H. Nishide, "Nernstian Adsorbate-like Bulk Layer of Organic Radical Polymers for High-Density Charge Storage Purposes", *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14459-14461 (2008), 査読有
- (5) Y. Takahashi, N. Hayashi, K. Oyaizu, K. Honda and H. Nishide, "Totally Organic Polymer-Based Electrochromic Cell Using TEMPO-Substituted Polynorbornene as a Counter Electrode-Active Material", *Polym. J.*, **40**, 763-767 (2008), 査読有
- (6) I. Takemura, R. Sone, H. Nishide, "Poly(thiaheterohelicene) Derived from the Long-alkylated Polysulfonium Precursor", *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 1092-1096 (2008), 査読有
- (7) Y. Yonekuta, K. Honda, H. Nishide, "A non-volatile, bistable, and rewritable memory device fabricated with poly(nitroxide radical) and silver salt layers", *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 281-284 (2008), 査読有
- (8) Y. Yonekuta, K. Susuki, K. Oyaizu, K. Honda, H. Nishide, "Battery-Inspired, Nonvolatile, and Rewritable Memory Architecture: a Radical Polymer-Based Organic Device", *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 14128-14129 (2008), 査読有
- (9) M. Tanaka, R. Fujita, H. Nishide, "Alternate network film of thiol group-terminated polythiophene and gold nanoparticle", *Polymer*, **48**, 5884-5888 (2007) 査読有
- (10) T. Kurata, Y.-J. Pu, H. Nishide, "Triarylamine-bearing poly(1,4-phenylenevinylene): facile preparation and its durable aminium polyradical", *Polym. J.*, **39**, 675-683 (2007), 査読有
- (10) T. Kurata, K. Koshika, F. Kato, J. Kido, H. Nishide, "An unpaired electron-based hole-transporting molecule: Triarylamine-combined nitroxide radicals", *Chem. Commun.*, **28**, 2986-2988 (2007), 査読有
- (11) M. Tanaka, K. Hatta, T. Edura, K. Tsutsui, Y. Wada, H. Nishide, "Conductive characteristics of radical-bearing polythiophenes using a microcomb-shaped electrode", *Polym. Adv. Technol.*, **18**, 925-931 (2007), 査読有
- (12) M. Tanaka, Y. Saito, H. Nishide, "Magnetic Force Microscopy as a New Tool to Evaluate Local Magnetization of Organic Radical Polymers", *Chem. Lett.*, **35**, 1414-1415 (2006), 査読有
- (13) M. Tanaka, S. Imai, T. Tanii, Y. Numao, N. Shimamoto, I. Ohdomari, H. Nishide, "Nanometer-Sized Polyradical Particles: Organic Magnetic Dot Array Formed on a Silicon Microfabricated Substrate", *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **45**, 521-530 (2006), 査読有
- (14) E. Fukuzaki, H. Nishide, "2,6,10-tris(dianisylaminium)-3,7,11-tris(hexyloxy)triphenylene: A robust quartet molecule at room temperature", *Org. Lett.*, **8**, 1835-1838 (2006), 査読有
- (15) H. Murata, D. Miyajima, H. Nishide, "A High-Spin and Helical Organic Polymer: Poly{[4-(dianisylaminium)phenyl]acetylene}", *Macromolecules*, **39**, 6331-6335 (2006), 査読有
- (16) E. Fukuzaki, H. Nishide, "Room-temperature high-spin organic single molecule: Nanometer-sized and hyperbranched poly[1,2,(4)-phenylenevinylene anisylaminium]", *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 996-1001 (2006), 査読有
- (17) T. Iwasaki, H. Nishide, "Electro- and Magneto-Responsible Chiral Polymers", *Curr. Org. Chem.*, **9**, 1665-1684 (2005), 査読有
- (18) T. Iwasaki, K. Katayose, Y. Kohinata, H. Nishide, "A helical ladder polymer: Synthesis and Magnetic Circular Dichroism of Poly[phenylene-4,6-bis(methylsulfonio)-1,3-diyl triflate]", *Polym. J.*, **37**, 592-598 (2005), 査読有
- (19) T. Iwasaki, Y. Kohinata, H. Nishide, "Poly(thiaheterohelicene): A Novel Stiff Helical Polymer Comprised of Fused Benzothiophene Rings", *Org. Lett.*, **7**, 755-758 (2005), 査読有
- [学会発表](計19件)
- (1) H. Nishide, "Organic Polymer-Based Batteries for a Biomedical Application", International Symposium on Biomaterials, November 27-29, 2008, Sanya, China
- (2) H. Nishide, " π -Conjugation-Inspired Functional Polymers with Densely Populated Unpaired Electrons", 18th Iketani Conference International Conference on Control of Super-Hierarchical Structures and Innovative Functions of Next-Generation Conjugated Polymers, October 21-23, 2008, Awaji, Japan
- (3) H. Nishide, "Radical Polymers Leading to Environmentally-Benign Organic-Based Batteries", 2nd IUPAC Conference on Green Chemistry, September 14-19, 2008,

- Moscow-St. Petersburg, Russia
- (4) H. Nishide, K. Oyaizu, "Radical Polymers for Organic-based Rechargeable Device", 236th ACS National Meeting, August 17-22, 2008, Philadelphia, USA
 - (5) H. Nishide, "Radical Polymers Leading to Environmentally-Benign Organic-Based Batteries, International Conference on Advanced and Sustainable Polymers", August 3-5, 2008, Bandung, Indonesia,
 - (6) H. Nishide, "A Molecular Route to Unpaired Electron-Based Organic Devices", Fujiwara Seminar 2008 Molecular Magnetism, June 28-31, 2008, Tomakomai, Japan
 - (7) H. Nishide, "Assessing the Future of Printed Batteries", Plastic Electronics Asia 2008, June 24-25, 2008, Seoul, Korea,
 - (8) H. Nishide, "Radical Polymers for Organic-based Rechargeable Batteries", International Symposium on Polymer Chemistry PC2008, June 15-19, 2008, Hefei, China,
 - (9) H. Nishide, "Charge Transport within Radical Redox Polymers as Electroactive Materials in Thin Film Batteries", Spring Meeting of the Membrane Society, Korea, May 16-17, 2008, Seoul, Korea,
 - (10) H. Nishide, "Very High-Spin Organic Polymers Based on Hyperbranched π -Conjugations", 235th ACS National Meeting, April 6-10, 2008, New Orleans, USA,
 - (11) H. Nishide, "Radical Polymers Leading to Organic-Based Devices", Annual Meeting of Polymer Society of Korea, 2007. 12. Apr., Cheju, Korea
 - (12) H. Nishide, "Radical Polymers for Innovative Design of an Organic-Based Printable Battery", International Symposium on Macromolecules for a Safe, Sustainable and Healthy World, 2007. 12. Jun., New York, USA
 - (13) H. Nishide, "Radical Polymer-Based Memory Devices", East Asian Symposium on Polymers for Advanced Technologies, 2007. 24. Jul., Li-Jiang, China
 - (14) H. Nishide, "A Paper-like Polymer-Based Rechargeable Device", ACS Symposium on Energy Storage, 2007. 22. Aug., Boston, USA,
 - (15) H. Nishide, "Radical Polymers Leading to Organic-Based Energy Devices, International Symposium on Polymers for Advanced Technologies", Shanghai, 2007. 22. Oct., China,
 - (16) H. Nishide, "Radical Polymers Leading to a

Totally Organic-Based Battery", 10th International Conference on Molecule-based Magnets, 2006. 08.

- (17) H. Nishide, "Radical Polymers as a New Material for Battery", 41th IUPAC International Symposium on Macromolecules - World Polymer Congress MACRO 2006, 2006. 07.
- (18) H. Nishide, "Organic Radical Polymers as a New Class of Electrode-Active Materials", Pacific Polymer Conference IX, 2005. 12.
- (19) H. Nishide, "Radical Polymers: A New Material for Battery and Memory Device", East Asian Symposium on Polymers for Advanced Technologies, 2005. 06.

【図書】(計5件)

- (1) K. E. Geckeler, H. Nishide, Ed., WILEY-VCH, "Advanced Nanomaterials" (2008) 728 頁
- (2) 長谷川 悦雄 編, 工業調査会, 「ナノ有機エレクトロニクス」 第六章第二節 「ナノ磁性ドット: 有機ラジカルポリマーの分子設計と応用 (pp194-212)」 (2008)
分担執筆: 伊部 武史、西出 宏之
- (3) F. Palacio, T. Makarova, Ed.: Elsevier, "Carbon-Based Magnetism", Chapter 3 "Persistent High-Spin Organic Polyradicals (pp53-74)" (2006)
分担執筆: H. Murata, H. Nishide
- (4) 辰巳 国昭 他, エヌ・ティー・エス, 「電池革新が拓く次世代電源」 第二章 「有機ラジカル電池 - 原理と応用 - (pp99-116)」 (2006)
分担執筆: 須賀 健雄、西出 宏之
- (5) K. E. Geckeler, E. Rosenberg, Ed., American Scientific Publisher, "Functional Nanomaterials" Chapter 12 "Arrangement of Polymer Nano-Particles on Micro- and Nano-Fabricated Silicon Substrates (pp235-246)" (2005)
分担執筆: M. Tanaka, H. Nishide

【その他】

ホームページ等 URL

<http://www.appchem.waseda.ac.jp/~polymer/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西出 宏之 (NISHIDE HIROYUKI)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号: 90120930

(2) 研究分担者

竹村 一郎 (TAKEMURA ICHIRO)
早稲田大学・先進理工学部・助手
研究者番号: 99999999
(分担期間: 2007 年度)