

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 3 月 23 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21550113

研究課題名（和文）主鎖パイ共役系と電子相互作用する側鎖置換基を有するパイ共役高分子の合成と物性

研究課題名（英文）Synthesis of pi-Conjugated Polymers with Electrically Interacting Side Chains and Their Chemical Properties

研究代表者

山本 隆一（Yamamoto Takakazu）

東京工業大学・資源化学研究所・特任教授

研究者番号：10016743

研究成果の概要（和文）：芳香環、複素環等のパイ共役系を有する単位から成る高分子を合成した。これに際して、ニッケル錯体等を用いる有機金属重縮合法等を用いた。また、側鎖にアルキニル基やチオフェンオリゴマー単位等を導入した。そして、得られた高分子について電子・光機能、分子集合等の化学的特性を解析した。

研究成果の概要（英文）：Polymers consisting of aromatic rings and/or heterocycles were synthesized by organometallic polycondensation using metal complexes such as nickel complexes. The polymers contained side chains such as alkynyl groups and oligo-thiophene units. Electronic and optical properties as well as molecular assembly of the polymers were investigated.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 1,500,000 | 450,000 | 1,950,000 |
| 2010年度 | 1,100,000 | 330,000 | 1,430,000 |
| 2011年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

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：機能性高分子

1. 研究開始当初の背景

(1)パイ共役系を有する単位から成る高分子は、電子・光機能性高分子として基礎と応用の両面から熱心に研究が進められていた。基礎においては、(a)有機金属重縮合法や酸化重合によるパイ共役高分子合成おける反応系の工夫、(b)新しい構成単位を持つパイ共役高分子の合成、(b)パイ共役高分子主鎖の構成単位による電子状態のコントロール、(c)パイ共役高分子のパッキング状態の解明、(d)パイ共役高分子の線形および非線形光学現象の解明、(e)パイ共役高分子中のキャリ

アの移動現象の解明等について研究が進められていた。また、応用研究においては、(ア)コンデンサの電極への応用、(イ)除電フィルムへの応用、(ウ)高分子トランジスタへの応用、(エ)高分子太陽電池への応用等について研究が進められていた。

(2)パイ共役高分子の電子・光機能は主鎖だけでなく、側鎖の種類と配置により変化することが分りつつあった。特に、側鎖の配置がコントロールされているパイ共役高分子の分子面を向合った会合状態がパイ共役高分子の電子・光機能に及ぼす影響について多く

の研究がなされるようになっていた。

(3)パイ共役高分子について、側鎖がさらにパイ電子系や孤立電子対を有するものについては、それほど注目されておらず、後の課題となっていた。

2. 研究の目的

ベンゼン環等の芳香環、チオフェンやピリジン等の複素環式化合物由来の単位等のパイ共役系を有する単位で構成されているパイ共役高分子は電子・光機能性高分子として着目されており多くの研究がなされている。一部は工業化されており、さらに将来の応用を視野に入れた研究が多くなされている。本研究はこのようなパイ共役高分子において、側鎖に主鎖パイ電子系と電子的相互作用を行うことのできるグループを導入したものを合成して、得られたパイ共役高分子の基礎的物性を明らかにすることを目的としている。たとえば、側鎖に (ア) パイ電子系を有するアルキニル基やオリゴチオフェン単位や (イ) アルコキシ基やアミノ基等の非共有電子対含有単位を持つパイ共役高分子においては、側鎖電子系と主鎖パイ共役電子系とが相互作用を行い、従来のパイ共役高分子には見られない特徴ある物性を示すと期待される。本研究は、この様なパイ共役高分子を合成して、それらのパイ共役高分子の電子・光機能と分子集合等の構造化学的特性等を解析することを目的とする。

3. 研究の方法

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、ベンゼン環等の芳香環やチオフェン、ピリジン等の複素環式化合物由来の単位等で構成されるパイ電子系を主鎖に持つ高分子を合成する。これに際して、当該パイ高分子が側鎖にアルキニル基やオリゴチオフェン由来の基、非共有電子対含有単位等の主鎖パイ共役電子系と相互作用しうる単位を持つものを中心に研究を行う。また、高分子が分子集合を行うための側鎖の影響に着目して研究を推進する。そして、得られた高分子について、X線回折法による分子集合の解析、紫外・可視スペクトル及び蛍光スペクトルの測定による光学的性質の解明、cyclic voltammetry による電気化学的応答の解析等を行う。また、2. に記載の目的を達成するために、パイ共役高分子の合成法を開発する。さらには、パイ共役高分子の機能を解明するために、オリゴマー等のモデル化合物についても研究を行う。

4. 研究成果

ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) を用いて得られるニッケル錯体やテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラ

ジウム (0) 等のパラジウム錯体を用いることにより、チオフェンやイソチアナフテン、1, 8-ナフチリジン等のパイ電子系を有する複素環式化合物由来の単位から構成されたパイ共役高分子および2, 5一位に側鎖置換基を持つ1, 4-フェニレンや9, 10-ジヒドロフェナントレン-2, 7-ジイル等の芳香環を含むパイ共役高分子を合成した。この高分子合成においては、当該高分子が側鎖にアルキニル基、ベンゼン環単位、チオフェンオリゴマー由来の単位、アミノ基やアルコキシ基等の非共有電子対を有する単位を持つことを念頭に合成を行った。得られた高分子については、元素分析やNMR法等により化学構造を解析し、またX線構造回折法により固体中における分子集合を解析した。例えば、側鎖にチオフェンオリゴマー単位を有するビチオフェン-ビチアゾール共重合パイ共役高分子においても、側鎖が長鎖アルキル基である場合に5員環パイ共役高分子が取ると同様の分子集合の状態を取りうることが明らかになった。また、側鎖の電子吸引性等の電子的影響により高分子の電気化学的性質や電子・光物性がどのように変化するかについて知見を得た。さらに、1, 8-ナフチリジンを構成単位とするパイ共役高分子においては、1, 8-ナフチリジンのNがプロトンや金属イオンと相互作用を行った時に起こる同パイ共役高分子の光学的性質の変化を解析した。また、サロフェンを構成単位とするパイ共役高分子を合成して、側鎖キレート配位にニッケルが配位した時に起こる当該パイ共役高分子の光学的機能と電気化学的機能の変化を解析した。2, 5一位に側鎖置換基を持つ1, 4-フェニレンを有するパイ共役高分子については、側鎖置換基として、パイ電子系を有するビチオフェン由来の単位や非共有電子対を持つアルコキシル基を導入したものを合成して、分子集合及び光学的特性等の物性を解析した。パイ共役高分子の合成法については、有機金属重縮合法について、反応条件の検討を行った。

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 11 件)

- ① 山本隆一、時光亮一ほか6名、
pi-Conjugated Polymers Consisting of
9,10-Dihydrophenanthrene Units,
Macromol. Chem. Phys., 査読有、212巻、
2011, 2406-2416.
- ② 小泉武昭、加藤真一郎、山本隆一、

- Synthesis and Characterization of New pi-Conjugated Polymers Containing 1,8-Naphthyridine in the Main Chain: Role of the 1,8-Naphthyridine Units in pi-Conjugated Polymers, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 査読有、49巻、2011, 4204-4212.
- ③ 山本隆一、大塚峻一ほか6名、Bithiophene-Bithiazole Alternating Copolymers with Thiophene Side Chains: Synthesis by Organometallic Polycondensation and Chemical Properties of the Copolymers, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 査読有、48巻、2011, 1508-1512.
- ④ 福元博基、山根一人、加瀬由美子、山本隆一、pi-Conjugated Poly(aryleneethynylene)s Consisting of Salophene and Ni-Salophen Units in the pi-Conjugated Main Chain: Preparation and Chemical Properties, Macromolecules, 査読有、43巻、2010, 10366-10375.
- ⑤ 臼井元章、福元博基、山本隆一、Synthesis of New Thiophene-Based pi-Conjugated Organic Compounds and Polymer, Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有、83巻、2010, 1397-1399.
- ⑥ 山本隆一、臼井元章ほか14名、pi-Conjugated Polymers Consisting of Isothianaphthene and Dialkoxy-*p*-phenylene Units: Synthesis, Self-Assembly, and Chemical and Physical Properties, Macromol. Chem. Phys., 査読有、211巻、2010, 2138-2147.
- ⑦ 阿部正宏、大森建、鈴木啓介、山本隆一、Synthesis and Chiroptical Properties of pi-Conjugated Polymers Consisting of Dihydropentahelicene Units with Axial Chirality, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 査読有、48巻、2010, 1844-1848.
- ⑧ 山本隆一、Molecular assembly and properties of polythiophenes, NPG Asia Mater., 査読有、2巻、2010, 152-155.
- ⑨ 山本隆一、Synthesis of pi-Conjugated Polymers by Organometallic Polycondensation, Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有、83巻、2010, 431-455.
- ⑩ 山本隆一、佐藤貴夫ほか17名、Highly Coplanar Polythiophene with -C≡CR Side Chains: Self-Assembly, Linear and Nonlinear Optical Properties, and Piezochromism, Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有、82巻、2009, 896-909.
- ⑪ 福元博基、高月さやか、李芳燐、山本隆一、pi-Conjugated poly(pyrimido[5,4-*d*]pyrimidine-2,6-diyl)s with two different alkylamido groups: Synthesis, chemical properties, and structure, Synth. Met., 査読有、159巻、2009, 900-904.
- [学会発表] (計 3 件)
- ① 山本隆一、Preparation of New pi-Conjugated Polymers by Organometallic Polycondensation, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, 2010年7月7日、京都国際会議場。
- ② 熊谷尚人、福元博基、山本隆一、新規ジプロモピリジン誘導体の合成と応用、日本化学会第90春季年会、2010年3月27日、近畿大学
- ③ 鯉江周作、田中玄太郎、福元博基、小泉武昭、山本隆一、第58回高分子討論会、2009年9月17日、熊本大学
- [図書] (計 2 件)
- ① 山本隆一、他、American Scientific Publishers, Encyclopedia of Nanostructure and Nanotechnology, Vol. 18, 2011, 489-521.

- ② 山本隆一、他、Wiley-VCH, Conjugated
Polymer Synthesis, 2010, 1-33.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

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・特任教授
研究者番号：10016743

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：