

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 5月 8日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550173

研究課題名（和文）分子電線として機能する新しい概念に基づいたソフトマテリアルの創製

研究課題名（英文）Development of Soft Materials Based on New Concept for Molecular Wire

研究代表者

山口 勲 (YAMAGUCHI ISAO)

島根大学・総合理工学部・准教授

研究者番号：00272708

研究成果の概要（和文）：*N*-(2,4-ジニトロフェニル)-4-アリルピリジニウムクロリドと *R*(-)-あるいは *S*(+)-2-メチルピペラジニウムとの重合反応により、キラル2-メチルピペラジニウム環が共役トリエンでリンクされた構造を単位とするポリマーを合成した。紫外可視吸収スペクトルから、得られたポリマーは、2-メチルピペラジニウム環の二つの窒素原子上の電子の空間的相互作用により、高分子鎖に沿って共役系が拡張していることがわかった。

研究成果の概要（英文）：Reactions of *N*-(2,4-dinitrophenyl)-4-arylpyridinium chlorides with *R*(-)- or *S*(+)-2-methylpiperazines caused ring-opening of the pyridinium ring and yielded ionic polymers that consisted of 5-(2-methylpiperazinium)-3-aryl-penta-2,4-dienylideneammonium chloride units. UV-vis measurements revealed that the π -conjugation system expanded along the polymer chain due to the orbital interaction between the electrons on the two nitrogen atoms of the 2-methylpiperazinium ring.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：有機電子材料、共役高分子

1. 研究開始当初の背景

高性能電子デバイス用分子電線として、導電性(π 共役)オリゴマーやポリマーが注目されている。これは、導電性オリゴマーやポリマーを分子電線として用いることにより、デバイスを配線することに基づいている。これまで、 π 共役分子を分子電線として利用するために、単分子の電気伝導度などの物性評価に関する基礎研究が行われている。しかし、

分子鎖長が長くなると、剛直な主鎖構造のため溶解性が極端に低くなり、物性評価や成形加工が困難となるため、アルキル基などの置換基を側鎖に導入して溶解性の向上をはかっている。ここで、側鎖の導入は主鎖のねじれを誘発し、オリゴマーあるいはポリマー鎖に沿った共役系の拡張には必ずしも好ましくない。一方、溶解性の向上のために、フレキシブルな脂肪族環や飽和結合をオリゴマ

一あるいはポリマー主鎖に導入すると、通常その部分で共役が切断されてしまい、主鎖に沿って共役系が拡張することはない。さらに、分子電線として用いるのに適当な分子鎖長の共役オリゴマーを合成する場合、段階的に鎖長を伸ばしていくことになり、多段階の煩雑な反応が必要となる。そのため、分子電線実現のための重要なデータとなる、共役オリゴマー鎖長と電気伝導度の関係すら明らかになっていないのが現状である。

2. 研究の目的

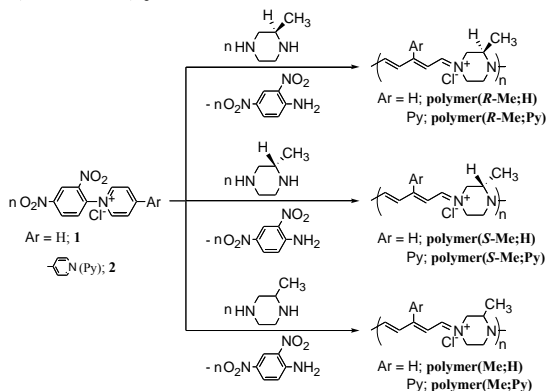
本研究では、フレキシブルな脂肪族環が主鎖に存在しても、主鎖に沿って共役系の拡張している、分子鎖長の制御された新しいタイプの共役オリゴマー及びポリマーの一段階反応による合成することを第一の目的とした。このことは、ピペラジニウム環における空間的な電子相互作用と申請者が見出した重合反応を利用することにより可能となる。

具体的には、ピペラジニウム環を共役トリエンでリンクした構造のオリゴマーやポリマーを、研究代表者が独自に開発した重合反応により合成し、それらの光学的性質や電気化学的性質と分子鎖長(n)の関係を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) ポリマー合成

R(-)もしくはS(+)-2-メチルピペラジンおよびラセミ-2-メチルピペラジンとモノマー1あるいは2をエタノール中で11時間環流することで、各ポリマーを合成した(Scheme 1)。



(2) 構造決定

各ポリマーの構造をNMRやIRスペクトル等により決定した。

(3) 物性評価

合成した高分子の光学的・電気化学的・溶液物性を調べた。

4. 研究成果

(1) ¹H NMR スペクトル

図3に **polymer(R-Me;H)** と **polymer(R-Me;Py)** の¹H NMR スペクトルを示す。**polymer(R-Me;H)** の penta-2,4-dienylideneammonium 部分のプロトン(H^a, H^b, H^c)由来の¹H NMR シグナルが3本のみ観測されていることは、当部分のπ電子が penta-2,4-dienylideneammonium 部分に沿って非局在化していることを示している。同様に、**polymer(R-Me;Py)** の 3-pyridyl-penta-2,4-dienylideneammonium 部分プロトン(H^a, H^b)由来の¹H NMR シグナルが2本のみ観測されていることも、当部分におけるπ電子の非局在化のためである。

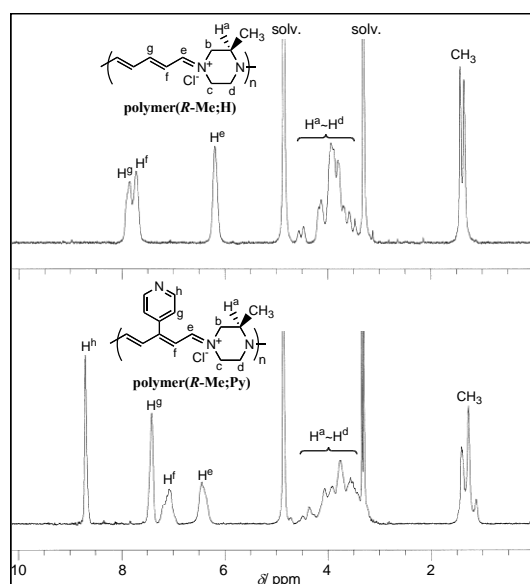


図3 ¹H NMR スペクトル. 溶媒 = DMSO-d₆.

(2) UV-vis スペクトル

図4aと4bに **polymer(R-Me;H)** と **polymer(R-Me;Py)** のメタノール溶液調整直後から一定時間毎に測定したUV-vis スペクトルを示す。図4aに示す **polymer(R-Me;H)** のUV-vis スペクトルでは、時間の経過とともに482 nmの2-メチルピペラジニウム環が舟形の際の高分子の吸収が徐々に減少し、446 nmに2-メチルピペラジニウム環が半いす形の際の高分子の吸収が出現してから減少し、続いて422 nmに2-メチルピペラジニウム環がいす形の際吸収が出現した後増大した。一連の吸収の変化は、2-メチルピペラジニウム環が舟形からいす型へと異性化すると、高分子の共役長が短くなることを示している。すなわち、2-メチルピペラジニウム環が舟形の際には、2-メチルピペラジニウム環の二つの窒素原子上の電子が空間的相互作用を起こすことができる距離に位置しているが、いす型の際には、窒素原子間距離が遠すぎて、空間的電子相互作用を起こすことが出来ないことに対応している。同様の

吸収の変化が **polymer(R-Me;Py)** でも観測された(図 4b)。ここで、**polymer(R-Me;Py)** の 2-メチルピペラジニウム環が舟形のときの極大吸収波長は 505 nm と **polymer(R-Me;H)** の 2-メチルピペラジニウム環が舟形のときの極大吸収波長は 480 nm とよりも長波長に観測れた。これは、**polymer(R-Me;Py)** のピリジル基まで共役が拡張しているためである。

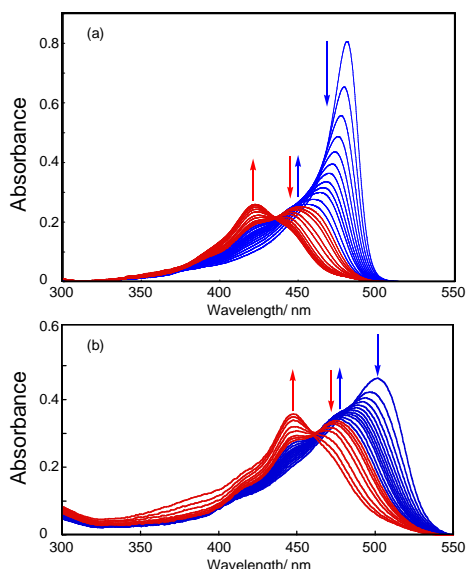


図 4 **polymer(R-Me;H)** (a) と **polymer(R-Me;Py)** (b) のメタノール溶液の吸収の経時変化 (at 30 °C, $c = 1 \cdot 10^{-5}$ M).

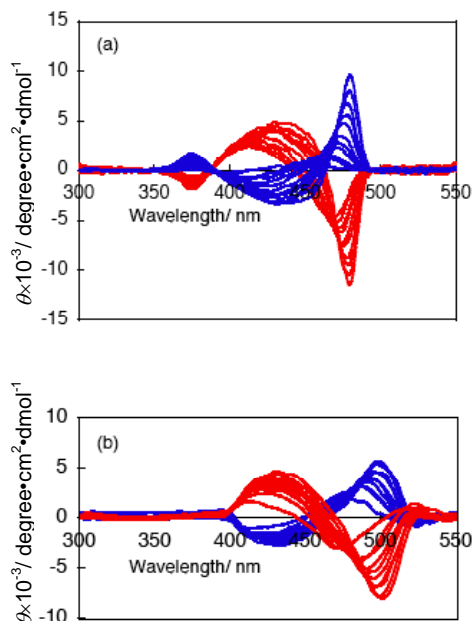
(3) CD スペクトル

図 5a に **polymer(R-Me;H)** (青色曲線) と **polymer(S-Me;H)** (赤色曲線) のメタノール溶液調整直後から一定時間毎に測定した CD スペクトルを、図 5b に **polymer(R-Me;Py)** (青色曲線) と **polymer(S-Me;Py)** (赤色曲線) のメタノール溶液調整直後から一定時間毎に測定した CD スペクトルを示す。

R-(+)-2-メチルピペラジニウム環を含むポリマーでは正の符号のコットン効果を、S-(+)-2-メチルピペラジニウム環を含むポリマーでは負の符号のコットン効果を示していることから、これらのポリマーでは、互いに逆方向のらせん構造を形成していることが分かった。

いずれのポリマーでも、らせん構造形成したのは、図 6 に示すように、2-メチルピペラジニウム環がいす型の際は、penta-2,4-dienylideneammonium ユニットはアキシアル位に位置しており、高分子はジグザグ構造を形成して、メチル基と penta-2,4-dienylideneammonium ユニットの 1 位の水素原子との間に立体反撥が存在し、これを解消するように高分子はらせん構造を形成する。一方、2-メチルピペラジニウム環が舟型の際は、penta-2,4-dienylideneammonium ユニットは

エカトリアル位に位置しており、高分子は直線に近いコンフォメーションを形成している。このコンフォメーションでは、上記のよ



うな立体反撥が存在しないために、高分子はらせん構造を形成しなくなる。

図 5 **polymer(R-Me;H)** (a; 青色曲線), **polymer(S-Me;H)** (a; 赤色曲線), **polymer(R-Me;Py)** (b; 青色曲線), **polymer(S-Me;Py)** (b; 赤色曲線) のメタノール溶液の CD スペクトルの経時変化. (at 25 °C, $c = 1 \cdot 10^{-5}$ M).

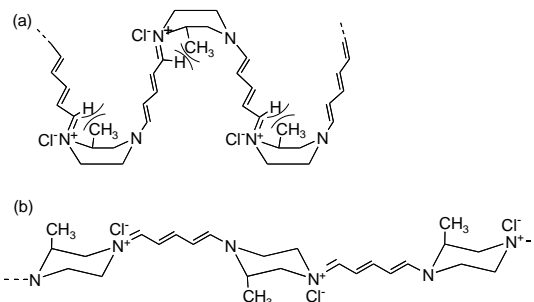


図 6 ポリマーのコンフォメーション

図 5 に示すように、CD スペクトルは、時間の経過とともに CD 強度が減少した。このことは、高分子のらせん構造が 2-メチルピペラジニウム環が舟形からいす型へと異性化するにつれて、徐々にほどけることを示している。この結果は、図 6 に示したポリマーのコンフォメーションにより説明することができる。

(4) サイクリックボルタモグラム

図 7 a と 7 b に **polymer(R-Me;H)** と **polymer(R-Me;Py)** の DMSO 溶液調整直後から

一定時間毎に測定したサイクリックボルタモグラムの示す。

図7aと7bに見られるピークは、2-メチルピペラジニウム環の電気化学的な酸化に由来するものである。これらのピークが、時間が経つにつれて高電位にシフトしているのは、時間の経過と共に、2-メチルピペラジニウム環がいす型から舟形への異性化に伴う共役長の短縮するためである。また、**polymer (R-Me;Py)** の酸化ピークが、**polymer (R-Me;H)** よりも高電位に観測されているのは、**polymer (R-Me;Py)** 中の電子求引性のピリジル基の存在のため、酸化されにくくなっていることに対応している。

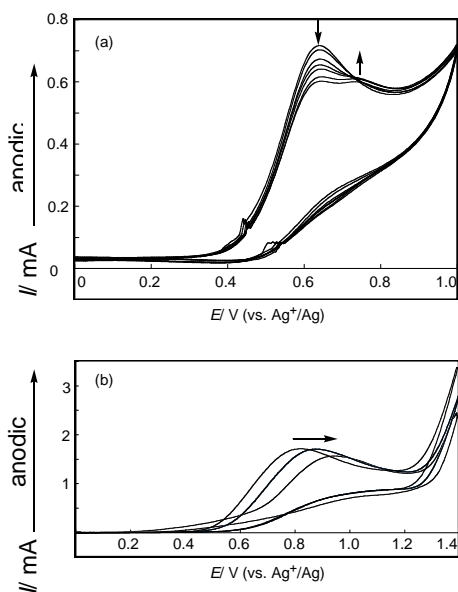


図 7 **polymer (R-Me;H)** (a) と **polymer (R-Me;Py)** (b) のメタノール溶液のサイクリックボルタモグラムの経時変化. 電解質 = $[\text{Et}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ (0.1 M). 走印速度 = 50 mVs^{-1} .

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

① **I. Yamaguchi**, S. Jonai, Y. Matsuda, Ionic Helical Polymers with Expanded π -Conjugation System Derived from Through-Space Interaction in Piperazinium Ring and Their Spontaneous Dynamic Conformational Changes, *Macromolecules*, 査読有り, vol. 44, 2011, 1273-1279.

DOI: 10.1021/ma102870h

② **I. Yamaguchi**, Y. Matsuda, M. Sato, Ionic Polymers with Expanded π -Conjugation System Derived from Through-Space Interaction in Piperazinium and Homopiperazinium Rings, *Polym. Int.*, 査読有り, vol. 60, 2011, 78-84.

DOI: 10.1002/pi.2913

③ **I. Yamaguchi**, A. Kado, T. Fukuda, H. Fukumoto, T. Yamamoto, M. Sato, Ionic Polymers and Oligomers with Expanded π -Conjugation System Derived from Through-Space Interaction in Piperazinium Ring,

Euro. Polym. J., 査読有り, vol. 46, 2010, 1119-1130.

DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2010.01.010

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 勲 (YAMAGUCHI ISAO)

島根大学・総合理工学部・准教授

研究者番号: 00272708

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し