

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：15101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550052

研究課題名(和文) ー共役系ポリシランをドナーとする新規光起電力材料の開発研究

研究課題名(英文) Synthesis of new type photo-induced materials using sigma-conjugated polysilanes as an electron donor

研究代表者

南条 真佐人(Nanjo, Masato)

鳥取大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50302352

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：直鎖状ポリシランの側鎖に良好な電子受容基であるフラレンを導入し、ドナー・アクセプター系 ー共役系高分子の合成に成功した。また、規則正しく分岐した構造を有するポリシラントドリマーの末端にフラレンを導入したフラロポリシラントドリマーの合成にも成功した。得られたフラレン含有ポリシランでは光照射による電荷移動が起こることが観測され、光起電力材料への応用が期待できる成果を得た。

研究成果の概要(英文)：Polysilanes have attracted much attention as the electronic properties arising from  $\sigma$ -conjugation along the Si-Si backbone. Despite some reports on a physical mixing polysilanes with fullerene, C60-grafted linear type polysilanes or C60-substituted highly branched polysilanes, polysilane dendrimers, had never been synthesized and well characterized. In this study, synthesis of the linear-type polysilanes and branched-type polysilane dendrimers containing C60 by covalent bonding were successful. Characterization and electronic spectra (UV-vis and emission) for the resulting C60-grafted polysilanes and fulleropolysilane dendrimers were also investigated. Especially diminished fluorescence spectra for C60-grafted polysilanes under the condition of 310 nm excite wavelength was observed, suggesting that the light emitted charge transfer took place from  $\sigma$ -conjugated Si-Si backbone to the fullerene.

研究分野：有機金属化学

キーワード：ポリシラン デンドリマー フラレン 光起電力材料 紫外可視吸収スペクトル 蛍光スペクトル

## 1. 研究開始当初の背景

ケイ素のホモカテナートであるポリシランは、光反応性、熱的挙動、主鎖に沿った特異な電子状態に特長をもつ炭素の系とは異なる無機高分子である。ポリシランは 1920 年代に Kipping によって見出され<sup>[1,2]</sup>、West らによって可溶性のポリシランが開発されて以来<sup>[3]</sup>、さまざまな応用的研究がなされてきた<sup>[4]</sup>。最も興味深い特長の一つとして、ポリシランはケイ素-ケイ素結合に由来する  $\sigma$  結合が共役した  $\sigma$ -共役系高分子として、その電子状態の解明と応用に興味を集めてきた<sup>[5]</sup>。またポリシランは従来のポリアセチレンやポリチオフェンに代表されるような炭素系  $\pi$  共役高分子と異なり、ケイ素主鎖から電荷移動しやすく、鎖長に応じて紫外可視領域に吸収を示すといった特異な性質を有するため、導電材料や発光材料などへの応用が検討されている。中でも注目されているのは、電子受容性ドーパントを使用することでポリシランが導電性を持つことである。既にヨウ素<sup>[6]</sup>、五フッ化アンチモン<sup>[7,8]</sup>など炭素  $\pi$  共役系高分子で使用されているドーパントをポリシランに応用した例が報告されている。この導電性に関する炭素  $\pi$  共役系高分子とケイ素  $\sigma$  共役系高分子の類似性は、これまで炭素  $\pi$  系にのみ応用されてきた有機系光起電力材料を炭素と同族のケイ素  $\sigma$  共役系高分子へ応用できるのではないかとという極めて挑戦的かつ独創的な着想へと導いた。これまでの先行研究により、ドーパされたポリシランのホール易動度は従来の炭素系材料よりも 2 桁ほど高い  $10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  を示すことが報告されており<sup>[9,10]</sup>、ホール輸送材料としての応用も期待できる。

本研究では、これまでドーピング剤として用いられてきたヨウ素やアンチモンなどの有毒物質を電子受容性の高いフラレーンなどの  $\pi$  共役系芳香族化合物を利用することにより、 $\sigma$ -ドナー/ $\pi$  アクセプター系の構築を目指した。フラレーンは化学的に安定であり、導電性高分子に用いた場合に電子・光特性を大きく変化させることが知られている<sup>[11]</sup>。また、Wang らによってポリ(メチルフェニルシラン)にフラレーン( $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ )をドーピングすることでその光電荷発生効率が向上するという結果が報告されている<sup>[12]</sup>。また Wang らは、この時に光励起により生じたポリ(メチルフェニルシラン)の電子がアクセプターであるフラレーンに電荷移動し、ポリ(メチルフェニルシラン)主鎖に生じたホールが自由に動けるようになるというメカニズムで電荷発生効率が向上すると考えている。このメカニズムはフラレーンをドーパしたポリシランの蛍光を調べることにより明らかにされており、光誘起電荷移動はポリシランの側鎖にアール基が必須であることが報告されている。<sup>[13]</sup>

## 2. 研究の目的

本研究では、 $\sigma$ -共役系高分子である直鎖状構造を有するポリシランや規則正しい分岐状構造を有するポリシラノドンドリマーの主鎖骨格を電子供与体として考え、ポリマー側鎖およびドンドリマー末端にフラレーン等の電子受容性置換基を導入することにより、新規な光導電性を有する分子内ドナー・アクセプター系高分子の開発を目的とする。また、 $\sigma$ -共役系高分子による光導電性の発現機構を詳細に検討することは、従来の  $\pi$ -共役系高分子とは異なった全く新しい材料開発へのいしずえであり、分子レベルでの電子状態の制御技術の開発につながると期待できる。

## 3. 研究の方法

合成における試薬は市販品をそのまま用いた。また合成における溶媒は市販品を脱色して反応に使用する直前に蒸留して用いた。また合成はすべて窒素雰囲気で行い水分の混入を極力避けるようにした。得られた化合物は核磁気共鳴、紫外可視分光光度計、赤外分光計、質量分析により同定し、高分子化合物においてはゲル濾過クロマトグラフィーにより平均分子量を決定した。新規に合成した化合物の詳細は研究成果と併せて記述する。

## 4. 研究成果

## (1) 電子受容体部位を側鎖に有するポリシランの合成

ポリシランの溶媒への溶解性を考慮して、ケイ素上の置換基は *n*-ブチル基を採用し、ポリシラン上の官能基変換を行うために一部を *p*-トリル基で置換したポリシランを Würtz 縮合反応により合成し、基本となるポリシランとした (Table 1)。

Table 1. Synthesis of Polysilanes

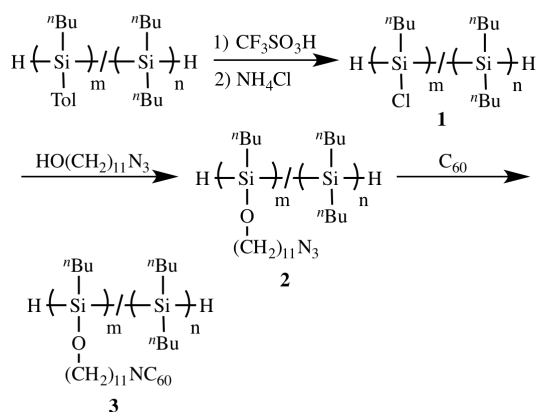
$$X \text{ } ^n\text{Bu}(\text{Tol})\text{SiCl}_2 + Y \text{ } ^m\text{Bu}_2\text{SiCl}_2 \xrightarrow[2) \text{ EtOH}]{1) \text{ Na / THF / toluene}} \text{H} \left( \text{Si} \begin{array}{c} | \\ ^n\text{Bu} \\ | \\ \text{Tol} \end{array} \right)_m \left( \text{Si} \begin{array}{c} | \\ ^m\text{Bu} \\ | \\ ^n\text{Bu} \end{array} \right)_n \text{H}$$

X:Y	収率(%)	m:n	$M_n$	$M_w$
1:1	9.4	1:1.2	5700	8200
1:2	20.3	1:5.5	6200	19000
1:3	28.9	1:11	7700	37000
1:4	37.1	1:27	9000	21000

得られたポリシランのトリル基の部位をトリフルオロメタンスルホン酸でトリフラート化した後、塩化アンモニウムを作用させることにより塩素化し、クロロ基を有するポ

ポリシラン **1** を得た。続いて、アジド基を有するアルコールとクロロ基を有するポリシランを縮合させてアジド基を有するポリシラン **2** を得た。最後に、アジド基を有するポリシランとフラレンを反応させて側鎖にフラレンを有するポリシラン **3** の合成に成功した (Scheme 1)。側鎖にフラレンを導入したポリシランの合成例はこれまでになく、本研究で初めて得られたものである。

Scheme 1.



クロロ基を置換したポリシラン **1** からアジド基を有するポリシラン **2** への変換は、IR スペクトルにより容易に追跡できる。即ち、アジド基に由来する  $2100\text{ cm}^{-1}$  の特性吸収が見られることからポリシラン **2** が生成し、引き続きフラレンとの反応でもこの特性吸収の消失によって反応の終点を知ることがで

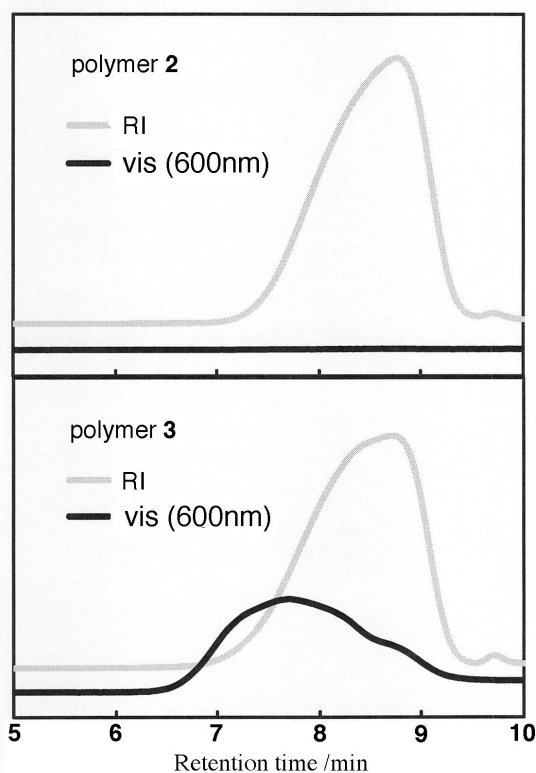


Figure 1. GPC profiles of polysilane **2** and **3**.

き、フラレンを側鎖に有するポリシラン **3** の生成を示唆する結果を得た。得られたポリシラン **3** にフラレンが確実に導入されたことを確かめるため、ゲル濾過クロマトグラフィーによる分析を検討した。フラレンを含まないポリシランは  $600\text{ nm}$  の可視領域には全く吸収を持たないが、フラレンは  $600\text{ nm}$  付近に吸収を持つ。Figure 1 にポリシラン **2** および **3** の GPC プロファイルを示した。屈折率計(RI)によるピークはポリシラン **2** および **3** で同様の保持時間を示すプロファイルが得られているが、 $600\text{ nm}$  の可視光(vis)による観測ではポリシラン **3** のみピークが得られている。このことはポリシラン **3** に化学的に結合したフラレンが存在することを確実に示唆している。

次に得られたポリシランの紫外吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した。ポリシラン **1-3** はいずれもケイ素-ケイ素結合の共役に由来する吸収帯が  $310\text{ nm}$  に観測された。フラレン含有ポリシラン **3** のみ、フラレンの吸収とみられる  $257\text{ nm}$  の吸収帯が観測され、紫外吸収スペクトルにおいてもポリシランにフラレンが導入されたことを示唆する結果が得られた (Figure 2)。

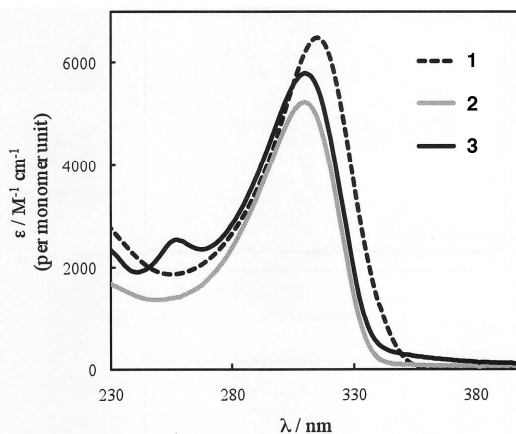


Figure 2. UV spectra of polysilanes **1**, **2**, and **3** in hexane.

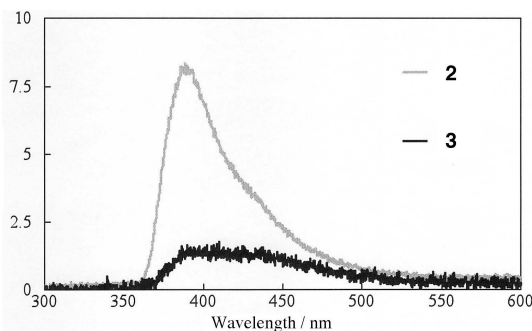


Figure 3. Emission spectra of polysilane **2** and **3** in hexane (Ex =  $310\text{ nm}$ ).

次に、ポリシラン **2** および **3** についてポリシラン鎖に由来する  $310\text{ nm}$  で励起した蛍光スペクトルを測定した (Figure 3)。フラレンの結合していないポリシラン **2** では、 $400\text{ nm}$  および  $430\text{ nm}$  に二重の発光が見られた。これはポリシランの螺旋構造に伴う近接したケイ素に由来するものであると考えられ

る。興味深いことに、フラレンが結合したポリシラン3の発光スペクトルでは、ポリシラン2の発光スペクトルに比べてその発光強度が著しく減少することを見出した。これは光照射により共役をしているケイ素主鎖から励起した電子が、側鎖のフラレン部位へ移動するために蛍光強度が低下していると考えられ、ポリシラン3が光起電材料に応用できることを示唆している結果となった。しかし発光は完全に消失していないことから、フラレンのポリシランへの導入量が少ないためであると考えられ、今後の検討課題とすることができる。

一方、主鎖骨格が規則正しく分岐した構造を有するポリシラン dendrimer の末端にフラレンを結合させたフラロポリシラン dendrimer の合成も検討した。末端に官能基変換可能なフェニル基を有するポリシラン dendrimer の第一世代(1G(Ph), Figure 4)を出発物質として合成を行った。ここでは、

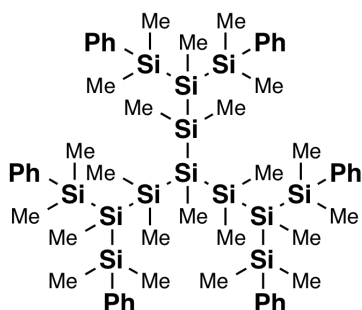
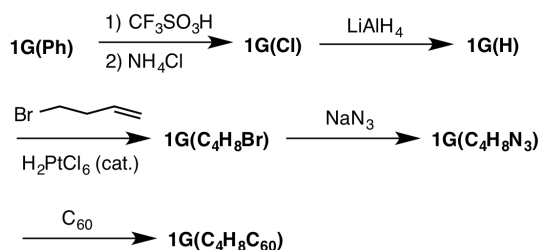


Figure 4. First generation of polysilane dendrimer **1G(Ph)**.

dendrimer 末端に結合している官能基を( )内に示した。1G(Ph)にトリフルオロメタンスルホン酸を作用させて脱フェニルトリフレート化した後、塩化アンモニウムを反応させて末端をクロロ化し1G(Cl)を得た。次に水素化リチウムアルミニウムを反応させてクロロ基を水素化し1G(H)を得た。塩化白金酸触媒存在下ヒドロシリル化反応により臭化ホモアシルを1G(H)に作用させて1G(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Br)を合成した。これにアジ化ナトリウムを反応させて末端をアジド化し、最後にフラレンを反応させてフラロポリシラン dendrimer 1G(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>C<sub>60</sub>)を得た。反応の追跡は、各磁気共鳴装置および赤外分光により行った。

Scheme 2.



得られたアジド置換 dendrimer

1G(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>)およびフラロポリシラン dendrimer 1G(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>C<sub>60</sub>)のヘキサン中における紫外-可視吸収スペクトルを測定した。1G(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>)では310 nmより長波長側には全く吸収が見られないが、1G(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>C<sub>60</sub>)では500 nmに至るまでテーリングが観測された。また260 nm付近にはフラレン由来の吸収帯が観測され、ポリシラン dendrimer にフラレンが導入されたことを示唆する結果が得られた。また、直鎖状のポリシランとは異なり、フラロ dendrimer 1G(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>C<sub>60</sub>)では300~400 nmにおいて幅広な吸収帯が観測された。このことはフラレンとポリシランのケイ素-ケイ素 σ 共役の間で電荷移動錯体を形成していると考えられ興味深い知見を得た。しかし、直鎖状のポリシランと同様に蛍光スペクトルの測定も試みたが、 dendrimer 系ではフラレンの有無にかかわらず蛍光は観測されなかったため、光照射による電荷移動の挙動を評価することはできなかった。

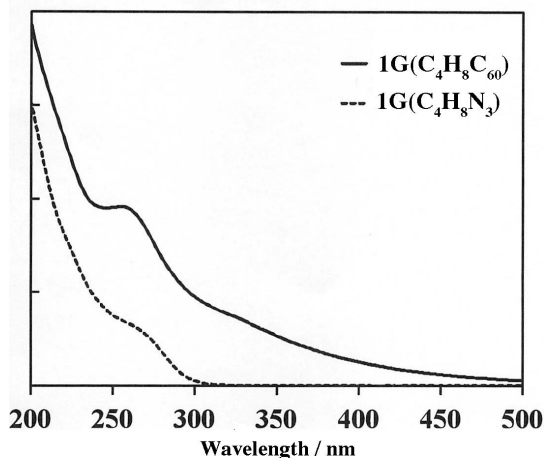


Figure 5. UV spectra of polysilane dendrimers in hexane.

本研究では、良好な電子受容体としてのフラレンを直鎖状のポリシランおよび分岐上のポリシラン dendrimer の置換基として化学結合により導入することに初めて成功した。また得られたフラレン含有ポリシランおよびフラロ dendrimer の紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定することにより、ポリシラン主鎖から光励起させることによる電荷移動の現象を見出すことができた。本研究により得られたフラレン含有ポリシランおよびフラロポリシラン dendrimer の光起電力材料への評価を行うため、ITO 基板の上にスピンコートによる製膜を検討したが、フラレンの影響のため良好な薄膜が得られなかった。このことは今後の研究課題とすべきであり、現在その評価を検討中である。

<引用文献>

[1] F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.* **1921**, 119, 830.

- [2] F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.* **1924**, 125, 2291.  
 [3] R. West, L. D. David, P. I. Djurovich, K. L. Stearley, K. S. V. Srinivasan, H. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7352.  
 [4] R. D. Miller, J. Michl, *Chem.Rev.* **1989**, 89, 1359.  
 [5] R. West, *Pure Appl.*, **1982**, 54, 1041.  
 [6] M., Fukushima, Y. Hamada, E. Tabei, M. Aramata, S. Mori, Y. Yamamoto, *Synth. Met.* **1998**, 94, 299.  
 [7] T. Hayashi, Y. Uchimar, N. P. Reddy, M. Tanaka, *Chem. Lett.* **1992**, 21, 647.  
 [8] R. West, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 300, 327.  
 [9] R. G. Kepler, J. M. Zeigler, L. A. Harrah, S. R. Kurtz, *Phys. Rev. B*, **1987**, 35, 2818.  
 [10] M. Abkowitz, F. E. Knier, H.J. Yuh, R. J. Weagley, M. Stolka, *Solid State Commun.* **1987**, 62, 547.  
 [11] S. Morita, A. A. Zakhidov, K. Yoshino, *Solid State Commun.* **1992**, 82, 249.  
 [12] Y. Wang, R. West, C. Yuan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3844.  
 [13] K. Yoshino, K. Yoshimoto, M. Hamaguchi, T. Kawai, A. Zakhidov, H. Ueno, M. Kakimoto, H. Kojima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, 34, 141.

#### 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 0 件)

〔学会発表〕(計 9 件)

中島優太・南条真佐人・ナフタレン置換シリカート錯体の合成とイオン液体への応用.電気化学会第78回大会 2015年3月29-31日, 横浜国立大学(神奈川県・横浜市)

南条真佐人・中野裕基・與坂直絨・堀内健吾・江坂享男・トリス(ベンゼン-1,2-ジアルコキシド)シリカートを用いた新しいイオン液体の合成と電気化学的性質.日本化学会第94春季年会, 2014年3月27-30日, 名古屋大学(愛知県・名古屋市).

M. Nanjo, H. Nakano, N. Yosaka, T. Esaka. Preparation of Ionic Liquid using Hexacoordinated Silicate and Its Application to the Electrolyte for Lithium Ion Battery. 60<sup>th</sup> Symposium on Organometallic Chemistry, Japan. 2013年9月12-14日, 学習院大学(東京都・豊島区).

M. Nakamura, M. Nanjo, T. Esaka. Synthesis and Properties of First-Generation Polysilane Dendrimers with C<sub>60</sub> End Group. 4<sup>th</sup> Asian Silicon Symposium, 2012年10月21-24日, つくば国際会議場(茨城県・つくば市).

M. Nanjo, Y. Nakano, T. Esaka. Preparation and Conductivity of Novel Ionic Liquid using Dianionic Hexacoordinated Silicates. PRiME,

2012年10月7-12日, ホノルル(米国).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: イオン液体およびそれを用いたリチウム二次電池用電解質並びにリチウム二次電池用電解液

発明者: 南条真佐人・江坂享男・中野裕樹

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2012-216162

出願年月日: 2012年9月28日

国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

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

南条 真佐人 (Masato Nanjo)

鳥取大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 50302352

##### (2) 研究分担者

なし ( )

研究者番号:

##### (3) 連携研究者

なし ( )

研究者番号: