

## 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 6月 8日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21655048

研究課題名（和文） 単結晶状共役高分子への導電性付与に関する合成的研究

研究課題名（英文） A Study on Synthesis of Single Crystalline Conjugated Polymers Expected to Have Conducting Properties.

研究代表者

岡田 修司 (OKADA SHUJI)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：30250848

研究成果の概要（和文）：2-ピリジル基 **1**、3-ピリジル基 **2**、4-(ジメチルアミノ)フェニル基 **3**、1-ピレニル基 **4**、テトラチアフルバレン基 **5** がブタジインに直結したポリジアセチレンの合成に成功した。モノマーにアクセプター分子を作用させて電荷移動錯体に誘導し、重要な知見を多く得ることができた。また、ゲル形成可能なブタジインモノマーの合成や、**4** および **5** のナノ結晶化、ポリジアセチレンナノ結晶の基板への固定化などについても検討した。

研究成果の概要（英文）：Polydiacetylenes with 2-pyridyl (**1**), 3-pyridyl (**2**), 4-(dimethylamino)phenyl (**3**), 1-pyrenyl (**4**) and tetrathiafluvalenyl (**5**) groups directly attached to the conjugated backbones were successfully synthesized. The charge-transfer (CT) complexes composed of the monomers and acceptors were also prepared, and a lot of important aspects on the monomer design and CT-complex formation were found. Synthesis of gel-formable butadiyne monomers and nanocrystallization of **4** and **5** were investigated as well. Polydiacetylene nanocrystals could be firmly fixed on substrate surfaces.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2009年度 | 1,300,000 | 0       | 1,300,000 |
| 2010年度 | 900,000   | 0       | 900,000   |
| 2011年度 | 900,000   | 270,000 | 1,170,000 |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 総計     | 3,100,000 | 270,000 | 3,370,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：共役ポリマー、ポリジアセチレン、固相重合、単結晶、ナノ結晶、電荷移動錯体

## 1. 研究開始当初の背景

これまでの有機導電体の研究は、大きく次の2つの化合物群で行われてきた。1つは分子性結晶における導電体で、もう1つは共役高分子の化学ドーピングによる高導電化によるものである。このうち、低分子共役化合物については結晶性化合物が主な研究対象となっ

ているが、共役高分子については非晶性ものがほとんどである。しかしながら、共役高分子についても、構造の秩序化による種々の物性の高揚の報告もなされてきており、このような背景から、より高い秩序性を有する単結晶性共役高分子に対する導電性付与は、非常に興味深い研究課題である。単結晶状の有機

系共役高分子を与えるほぼ唯一の例としてポリジアセチレンがあるが、高い結晶性を有しているために、ドーパントが結晶中に浸透してポリマーの共役主鎖に作用することが難しく、これまでに他の共役高分子のような飛躍的な導電性の向上は実現されていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、ポリジアセチレンに関する合成研究のこれまでの知見を活かし、単結晶状共役高分子を与えるポリジアセチレンについて、その規則的構造を保持しつつ導電性を付与することが可能かを調べるため、ドーパントとなる化学種をポリマー主鎖と直接もしくは間接的に相互作用させるポリジアセチレンを合成することを目的とした。

## 3. 研究の方法

主鎖と側鎖が共役したポリジアセチレンを与える可能性があるモノマー誘導体として、芳香環がブタジイン部位に直結したモノマー**1**～**5**を合成した(図1)。

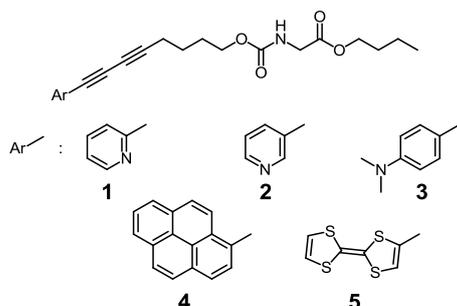


図1 合成した芳香環直結ブタジインモノマーの構造

これらモノマーについて固相重合性を検討するとともに、ドナー性が高い芳香環を導入した誘導体については、適切なアクセプター分子(図2)と組み合わせることで電荷移動錯体の合成を試みた。また、得られた電荷移動錯体の固相重合性についても検討した。

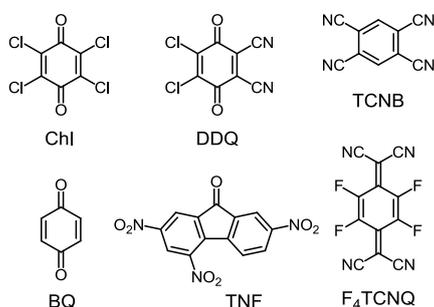


図2 ドナー性ブタジインモノマーに対して用いたアクセプターの構造

一方、ナノファイバーやナノ結晶では、バルク結晶に比べて比表面積が大きくなるた

め、固体表面でのドーパントとの電荷移動相互作用がしやすくなることが期待される。前者については、ナノファイバー状の構造体が液中で形成されることでゲル形成能を有する化合物を与えることが多い3,4,5-トリドデシルオキシフェニル基を有するブタジインモノマーの合成を行った(図3)。また、後者については、先に述べたドナー性ブタジインモノマーなどのナノ結晶作製を試みた。

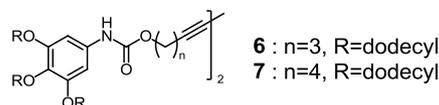


図3 3,4,5-トリドデシルオキシフェニル基を有するブタジインモノマーの構造

その他、ポリジアセチレンの共役主鎖周りの共役系がさらに発達したポリジアセチレンラダーポリマーを与えることが期待されるジエン-トリエン-ジエン構造を有するモノマーの合成と固相重合、ラジカル開始剤誘起固相重合によって合成される、表面がカルボン酸で修飾されたポリジアセチレンナノ結晶についての、アミノ基修飾基板上への共有結合形成による固定化なども行った。

## 4. 研究成果

### (1) ピリジル置換ブタジイン誘導体

表1には、**1**および**2**の結晶へ254 nmの紫外光を照射した後の可視域の吸収極大波長( $\lambda_{ex}$ )および吸収端波長( $\lambda_{co}$ )と、IRスペクトルのC≡C伸縮振動の吸収の大きさより見積もったポリマーへの転化率をまとめて示した。いずれも可視域の吸収が光照射後に増加し、固相重合が進行していることがわかった。しかしながら、**1**では明確な励起子吸収が見られず、規則正しいポリジアセチレン構造は得られていない可能性が示唆された。先の研究で4-ピリジルブタジイン誘導体についての検討を行い、ドデカン酸との水素結合性錯体とした場合に重合の転化率向上が見られた。そこで、**1**、**2**についても同様に試みたが、錯体は形成されなかった。ビニル基やフェニル基が置換したピリジンの共役酸のpKaの大きさの順は、4-ピリジル>3-ピリジル>2-ピリジルであることから、水素結合性錯体形成のしやすさも同じ順番と推定され、**1**や**2**の水素結合性錯体を形成するためには、より強い酸を用いる必要があると考えられた。そこで、ドデカン酸より強い酸であるパーフルオロドデカン酸(PFDA)での錯体形成を試みた。その結果、いずれからも水素結合性錯体を得ることができた。表1では、得られた錯体の $\lambda_{ex}$ 、 $\lambda_{co}$ とポリマーへの転化率についても示している。錯体では**1**についても励起子吸収が見られており、転化率の向上も見られたことから、2-ピリジル基および3-ピリジル基がブタジイ

ンに直結した場合も、長鎖誘導体による水素結合性錯体化によって、より重合に適した分子配列となっていることが示唆された。

表1 モノマーの固相重合により得られるポリマーの吸収極大波長( $\lambda_{ex}$ ), 吸収端波長( $\lambda_{co}$ )およびポリマーへの転化率

|               | $\lambda_{ex}/nm$ | $\lambda_{co}/nm$ | 転化率/% |
|---------------|-------------------|-------------------|-------|
| <b>1</b>      | -                 | 800               | 17    |
| <b>2</b>      | 585               | 620               | 12    |
| <b>1-PFDA</b> | 625               | 785               | 40    |
| <b>2-PFDA</b> | 575               | 690               | 30    |

### (2) 4-(ジメチルアミノ)フェニル置換ブタジイン誘導体

**3**の紫外光照射による固相重合を行ったところ、約700 nmを吸収端として可視領域の吸収が増大した。明瞭な励起子吸収帯が見られなかったことから、重合には乱れを生じていると推測された。DSCによる融解熱の測定から、転化率は11%と見積もられた。次に**3**の電荷移動錯体の作製を試みた。テトラシアノエチレン(TCNE)やTCNQのような強力なアクセプターを4-(ジメチルアミノ)フェニル基が置換したアセチレンに作用させると、アセチレンへの付加反応が起こることが知られていることから、**3**に対しては、TCNEやTCNQに比べて弱いアクセプターを選択した。

**3**とBQとを等モル量クロロホルムに加え、室温で攪拌したあとに溶媒を留去して乾燥させ、NMRスペクトルの測定を行った。もしTCNEなどの場合と同様な反応が起こったとすれば、アニリン環上のプロトンの化学シフトの変化やアセチレン炭素のピークの消失が見られるはずであるが、得られたスペクトルはほぼ**3**とBQのそれぞれのスペクトルの重ね合わせとなっていた。2成分を混合した直後の溶液の色を考慮すると、この組み合わせの場合には、ほぼ単純に混合された状態であることが示唆された。Chlの場合も同様な結果が得られた。

一方、**3**とTNFとの組み合わせでは、溶液は黒色となった。その後室温で攪拌し、溶媒を留去して乾燥させ、NMRスペクトルの測定を行ったが、この場合も**3**およびTNFが単に混合したような重ね合わせのスペクトルであり、BQの場合と同様に、新しい共有結合形成を伴う反応は起こっていないことが確認された。しかしながら、得られた固体の紫外可視拡散反射スペクトルは、それぞれの成分が重なったスペクトルではなく、図4に示したように850 nm付近を吸収端とする、**3**とTNFと間の電荷移動に起因する吸収を有していることがわかった。同様に、TCNBの場合も、電荷移動錯体の形成が示唆された。DDQと**3**との混合では、溶液の色はTNFのときと同様に变化したが、NMRスペクトル

の測定の結果、生成物は**3**とDDQとの[2+2]型の環化付加体であることがわかった。

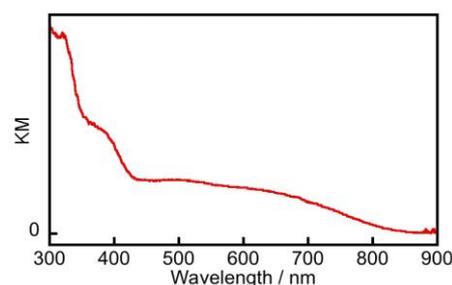


図4 **3**とTNFを混合後得られた固体の紫外可視拡散反射スペクトル

固体状態での粉碎混合による錯体形成の検討も行った。その結果、溶液混合では電荷移動錯体の形成が認められなかったBQやChlに対しても、粉碎混合では電荷移動錯体が形成されることを見出した。また、溶液混合では付加体を与えたDDQも、粉碎混合では電荷移動錯体が得られることがわかった。

### (3) 1-ピレニル置換およびテトラチアフルバレン置換ブタジイン誘導体

**4**に紫外光照射を行ったところ、図5に示すように630 nm付近にポリジアセチレンの励起子吸収ピークが観測され、構造の乱れが少ない1,4-付加固相重合が進行していることが示唆された。通常ブタジインの固相重合では、254 nmの紫外光を用いる必要があるが、**4**の場合には365 nmの紫外光照射でも同様に固相重合した。これは、ピレン環がブタジイン部位と直結していることによる効果と考えられる。

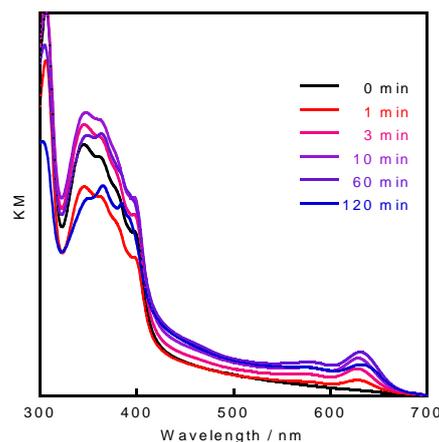


図5 **4**に紫外光照射したときの紫外可視拡散反射スペクトルの変化

**5**への紫外光照射時のスペクトル変化を図6に示した。この場合も重合初期には590 nm付近にポリジアセチレンの励起子吸収が現れ、規則的な1,4-付加固相重合が確認された。これ

までに側鎖にピレニル基やテトラシアフルバレンニル基を導入したポリジアセチレンの報告はあるが、主鎖と直結して共役しているようなポリジアセチレンの例は初めてである。

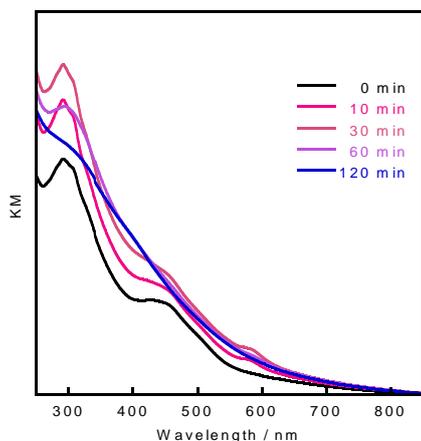


図6 5に紫外光照射したときの紫外可視拡散反射スペクトルの変化

4および5に対して、 $F_4TCNQ$ をアクセプターとした電荷移動錯体の作製を試みた。等モル比でドナー置換ブタジイン誘導体の溶液とアクセプター溶液を混合し、溶媒を除去することで電荷移動錯体形成の有無を確認した。どちらの組み合わせにおいても、紫外可視近赤外スペクトルにおいて、可視から近赤外領域に幅広い電荷移動吸収帯が現れており、電荷移動錯体が生成していることが確認された。4と $F_4TCNQ$ から得られた固体の紫外可視近赤外スペクトル、およびその後の紫外光照射に伴うスペクトル変化を図7に示した。

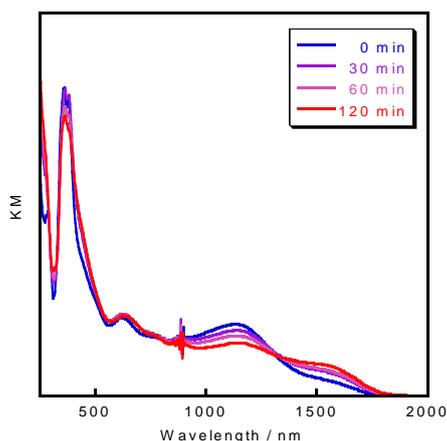


図7 4と $F_4TCNQ$ からなる電荷移動錯体に紫外光照射したときの紫外可視拡散反射スペクトルの変化

電荷移動錯体への紫外光照射を行ったところ、4では1200 nm付近の吸収が減少する代わりに1600 nm付近の吸収が増加しており、

電荷移動状態が変化している可能性が示唆された。しかしながら、5では電荷移動吸収全体が減少しており、錯体が光により分解している可能性がある。これらの錯体では、重合時に出現するポジアセチレンの励起子吸収帯が電荷移動吸収帯と重なっているために、固相重合性の有無についての確証はまだ得られておらず、今後の課題である。得られた電荷移動錯体の導電性測定では、これまでのところ有意なI-V曲線が得られておらず、その原因としては、部分電荷移動状態をとっていないことなどが考えられる。

#### (4) ゲル形成能を有するブタジイン誘導体

6および7の結晶は、いずれも紫外光照射(254 nm)によって固相重合性を示し、紫色を呈した。図8には7の拡散反射スペクトルの紫外光照射に伴う経時変化を示した。

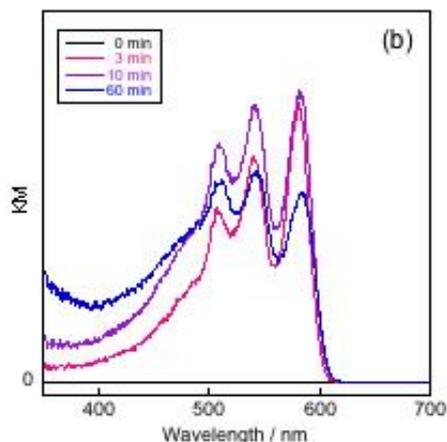


図8 7に紫外光照射したときの紫外可視拡散反射スペクトルの変化

$\gamma$ 線固相重合では、1 MGyの照射で7はほぼ定量的な転化率を示したのに対して、6では約60%にとどまった。得られた重合体からモノマーを洗浄したのちに得られたポリマーは、部分的にクロロホルムに可溶であった。GPC測定による可溶部分の分子量は非常に幅広い分布を示し、ピークはポリスチレン換算で $2 \times 10^5$ 付近であった。これらポリマーのクロロホルム溶液に、ヘキサンを加えることで吸収極大が長波長側にシフトするソルバトクロミズムが観察された。また、ヘキサン、四塩化炭素、トルエン、酢酸エチル、アセトンなどに6もしくは7を加熱溶解した後に冷却すると、ゲルが得られた。

#### (5) ドナー性モノマーのナノ結晶化

4および5について、再沈法によるナノ結晶化を試みた。DLSによる粒径測定では、4は $100 \pm 10$  nm、5は $80 \pm 10$  nmであったが、SEM像では多少の凝集が認められた。

得られたナノ結晶分散液に紫外光を照射

した。バルク結晶では両者とも規則正しい重合が進行していたが、ナノ結晶においては、**4** は励起子吸収を示さずに可視域の吸収強度が次第に増すようなスペクトル変化を示し(図 9), 重合はしているものの、その構造は乱れていると推測された。また、**5** では TTF 部位に由来する吸収帯が減少し、光照射によってモノマーが分解している可能性が示唆された。

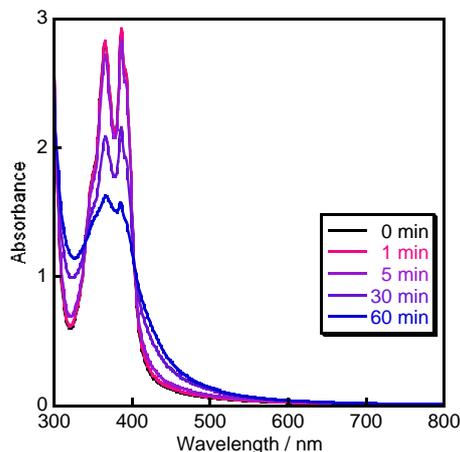


図 9 **4** のナノ結晶分散液に紫外光を照射したときの紫外可視吸収スペクトルの経時変化

**4** もしくは **5** と  $F_4TCNQ$  とを等モル比で混合して得た電荷移動錯体溶液を水に注入することで、電荷移動錯体のナノ結晶作製も試みた。DLS による粒径測定では、**4**- $F_4TCNQ$ 、**5**- $F_4TCNQ$  とも  $70 \pm 10$  nm であり、SEM 像では **4**- $F_4TCNQ$  は同程度のサイズの粒子が認められたが、**5**- $F_4TCNQ$  はさらに小さい粒子が観察された(図 10)。

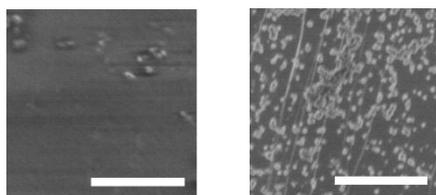


図 10 **4**- $F_4TCNQ$ (左)およびの **5**- $F_4TCNQ$ (右)のナノ結晶の SEM 像。図中のスケールは  $1 \mu m$ 。

次に、得られた電荷移動錯体ナノ結晶分散液の紫外可視スペクトル、および紫外光を照射したときの経時変化について検討した。**4**- $F_4TCNQ$  のナノ結晶では、 $600$  nm 以上の波長領域に電荷移動に起因する幅広い吸収帯が観察された(図 11)。電荷移動錯体ナノ結晶に紫外光照射したところ、この吸収帯は次第に減少し、また、芳香環骨格に基づく  $300 \sim 500$  nm にかけての吸収も紫外光照射とともに

に減少した。固相重合に伴うポリジアセチレンの励起子吸収や可視域の際立った吸収の増大も無いことから、電荷移動錯体ナノ結晶では固相重合は進行せず、錯体自体も光照射によって分解している可能性が示唆された。**5**- $F_4TCNQ$  も類似したスペクトルを示した。

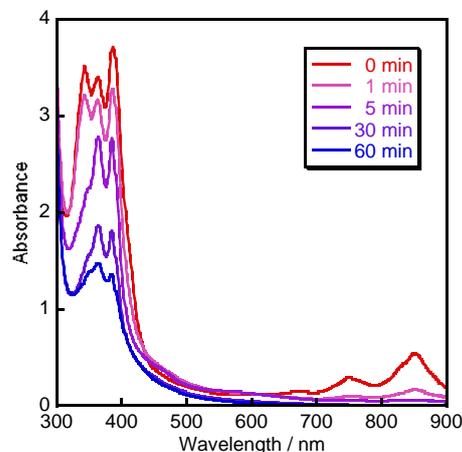


図 11 **4**- $F_4TCNQ$  のナノ結晶分散液に紫外光を照射したときの紫外可視吸収スペクトルの経時変化

先に示した電荷移動錯体ナノ結晶の作製法は、電荷移動錯体溶液の再沈殿によるもの(A 法)であったが、他のアプローチによる電荷移動錯体ナノ結晶の作製も試みた。具体的には、ドナー性モノマーナノ結晶分散液への  $F_4TCNQ$  溶液の注入(B 法)、 $F_4TCNQ$  ナノ結晶分散液へのドナー性モノマー溶液の注入(C 法)、ドナー性モノマーナノ結晶分散液と  $F_4TCNQ$  ナノ結晶分散液の混合(D 法)である。これらのうち、**4** について C 法を適用したときのみ、得られたナノ結晶のサイズ分布が比較的大きくなったが、その他の場合は  $70 \sim 130$  nm のサイズの電荷移動錯体ナノ結晶が得られた。特に D 法ではドナー性ナノ結晶とアクセプター性ナノ結晶との間で錯体形成が起こっている点で興味を持たれる。

#### (6)その他

先に研究を進めてきており、導電性付与のためのポリジアセチレンの合成に関わりがある以下の項目についても、検討を進めた。

側鎖としてアセチレン基が直結し、さらに固相重合が進行すると 2 本のポリジアセチレン同士が共役した共役ラダーポリマー構造を与えるヘキサインモノマーについては、末端基の違いによる重合性の相違に関するより詳細なデータを取得した。一方、ヘキサインよりも長い共役系として、ジイン-トリエン-ジインの共役構造を有するモノマーの合成にも成功した。固相重合反応や重合生成物の構造については今後の検討課題である。

ナノ結晶については、基板への固定化の実験条件の詳細の詰めを行った。その結果、ラジカル開始剤誘起固相重合を行うことにより、ナノ結晶表面にカルボキシル基を導入すると同時にポリマー化した 1,6-ジ(*N*-カルバゾリル)-2,4-ヘキサジイン(DCHD)のナノ結晶やファイバー状マイクロ結晶を DMF 中に分散させ、アミノ基を持つシランカップリング剤で表面修飾したガラス基板を浸して 120°C で 8 時間加熱すると、ナノ結晶は弱く基板に吸着、これを大気中 150°C で 12 時間加熱するとナノ結晶は基板に強く結合し、超音波照射によっても 80%以上を基板上に残存させることに成功した。

#### 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 5 件)

- ① "Synthesis and Solid-State Polymerization of Butadiyne Derivatives with Trialkoxyphenylurethane Groups"  
R. Takahashi, T. Nunokawa, T. Shibuya, R. Tomita, Y. Tatewaki, S. Okada, T. Kimura, S. Shimada, and H. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 236–244 (2012). 査読有
- ② "Fixation of Surface-Modified Polydiacetylene Nano/Microcrystals on Substrates"  
T. Kinemuchi, Y. Moritani, Y. Tatewaki, and S. Okada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 095202-1–5 (2011). 査読有
- ③ "Radical-Initiator-Induced Solid-State Polymerization of Butadiyne Nanocrystals in Water and Their Dispersion Stabilization"  
S. Kato, T. Kinemuchi, Y. Tatewaki, S. Okada, A. Masuhara, H. Kasai, and H. Oikawa, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 3340–3344 (2011). 査読有
- ④ "Solid-State Polymerization of a Pyrenylbutadiyne Derivative"  
Y. Tatewaki, H. Shibata, T. Shibuya, K. Watanabe, S. Ishii, and S. Okada, *Polymer Photonics and Novel Optical Technologies*, Y. Kawabe and M. Kawase Ed., Photonics World Consortium, Chitose, p. 152–155 (2011). 査読無
- ⑤ "Solid-State Polymerization of Conjugated Hexayne Derivatives with Different End Groups"  
S. Inayama, Y. Tatewaki, and S. Okada, *Polym. J.*, **42**, 201–207 (2010). 査読有

[学会発表] (計 50 件)

- ① "Reactions of (4-Dimethylamino)phenyl-

butadiyne Derivatives with Acceptors for Conducting Charge-Transfer Complexes"

S. Ishii, Y. Tatewaki, and S. Okada, *KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics*, Gyeongju, Korea, 2011.9.15-18.

- ② "Syntheses of Polydiacetylene Derivatives for Photonics and Electronics"

S. Okada and Y. Tatewaki, *14th Asian Chemical Congress 2011*, Bangkok, Thailand, 2011.9.5-8.

- ③ "Electrical and Optical Properties of a Pyrenylbutadiyne Derivatives"

Y. Tatewaki, H. Shibata, T. Shibuya, K. Watanabe, S. Ishii, and S. Okada, *11th Chitose International Forum*, Chitose Institute of Science and Technology, Chitose, 2010.10.14-15.

- ④ "Synthesis and Solid-State Polymerization of Butadiyne Derivatives with Charge Transfer Complexes"

Y. Tatewaki, S. Inayama, K. Watanabe, H. Shibata, S. Okada, *Korea-Japan Joint Forum 2010*, Kitakyushu International Conference Center, Kitakyushu, 2010.8.22-25.

- ⑤ "Synthesis and Solid-State Polymerization of 3-Pyridyl Butadiyne Derivatives"

T. Shibuya, Y. Tatewaki, and S. Okada, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010*, Kyoto International Conference Center, Kyoto, 2010.7.4-9.

- ⑥ "Solid-State Polymerization and Gel Formation of Butadiynes with Trialkoxyphenylurethane"

R. Takahashi, T. Shibuya, T. Nunokawa, Y. Tatewaki, and S. Okada, *KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2009*, Jeju, Korea, 2009.8.23-26.

- ⑦ "Preparation of Polydiacetylene Nanocrystals by Initiator-Induced Polymerization and Their Attachment to Substrates"

S. Okada, S. Kato, T. Okubo, T. Kinemuchi, Y. Moritani, and Y. Tatewaki, *KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2009*, Jeju, Korea, 2009.8.23-26

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡田 修司 (OKADA SHUJI)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：30250848