

## 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 2日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21685012

研究課題名（和文） 積層芳香環から成る $\pi$ -スタック型高分子の合成と応用研究課題名（英文） Syntheses and Applications of  $\pi$ -Stacked Polymers Consisting of Layered Aromatic Rings

研究代表者

森崎 泰弘 (MORISAKI YASUHIRO)

京都大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：60332730

研究成果の概要（和文）：

本年研究では、エレクトロニクス材料を指向した $\pi$ -スタック型高分子の合成を指向し、キサラン化合物と各種芳香族化合物との重縮合により芳香環積層高分子を合成した。

具体的には、芳香族化合物として、3,6-置換カルバゾール、2,7-置換カルバゾール、オリゴフェニレン、オリゴチオフェン、アントラセンを選択し、これらをキサラン骨格に配置することにより芳香環積層高分子の合成に成功した。

その他にも、シクロファン骨格の特徴を活かした $\pi$ -スタック型高分子の合成にも成功した。

研究成果の概要（英文）：

In this research, we synthesized various aromatic-ring-layered polymers by the reaction of xanthene compounds with aromatic compounds for opto-electronics materials. For example, 3,6-disubstituted carbazole, 2,7-disubstituted carbazole, oligophenylene, oligothiophene, anthracene, and so on, were employed as the aromatic unit, and aromatic-ring-layered polymers were successfully prepared. In addition, novel  $\pi$ -stacked polymers based on cyclophane skeletons were also synthesized.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2010年度	14,100,000	4,230,000	18,330,000
2011年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	20,600,000	6,180,000	26,780,000

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： $\pi$ -スタック高分子・ $\pi$ - $\pi$ 相互作用・芳香環積層・電荷移動・エネルギー移動

## 1. 研究開始当初の背景

共役系高分子は、非線形光学特性、蛍光発光特性、酸化還元特性や導電性を示すことから、新しい材料として注目をあびており、近年その剛直な骨格を活かした単一分子ワイヤーならびに有機エレクトロニクス素子としての応用が期待されている。これまでに合

成されている共役系高分子のほとんどは、sp<sup>2</sup>炭素の結合からなる結合型の高分子であり、積層した芳香環からなる $\pi$ -スタック型高分子の合成例は非常に少ない。研究代表者は2枚のベンゼン環が面と面で向かい合う[2.2]パラシクロファンに着目し、[2.2]パラシクロファンを共役系主鎖骨格に

繰り返し単位で組み込むことにより、炭素-炭素の結合のみならず、ベンゼン環の空間を介して共役長が拡張した $\pi$ -スタック型高分子を合成し、得られた高分子が有機EL素子の発光層として応用できるなど、その諸物性を解明してきた。

そのような中、研究代表者は重縮合反応により、キサテン骨格の4,5-位に[2.2]パラシクロファンを連続配置した $\pi$ -スタック型高分子の合成法を確立し、積層した[2.2]パラシクロファンから末端基へ光誘起エネルギー移動が起こることを明らかにした。

## 2. 研究の目的

研究代表者が開発した本手法を駆使すれば、様々な芳香環を積層させることが可能であることから、積層させる芳香族化合物の特徴を活かしたエレクトロニクス材料を指向して、積層した芳香環から成る $\pi$ -スタック型高分子を合成する着想に至った。そこで本研究では、キサテン骨格の4,5-位に様々な芳香環を積層させた芳香環積層高分子の創出と、その諸物性を解明することを目的として研究を行った。さらに、[2.2]パラシクロファン骨格の特徴を活かし、重縮合反応により芳香族化合物との重合を行うことで、 $\pi$ 電子系が一次元スタックした $\pi$ 電子系積層高分子を合成することを目的として検討を行った。

さらに、分子量制御された $\pi$ -スタック型高分子合成のため、連鎖重縮合法の開発を行うことを目的として検討を試みた。

## 3. 研究の方法

(1) キサテン化合物をモノマーとして準備し、各種芳香族化合物モノマーとの重縮合により、種々の芳香環積層高分子の合成ならびに物性評価を行った。

(2) シクロファン化合物をモノマーとして準備し、各種芳香族化合物モノマーとの重縮合により、種々の $\pi$ 電子系一次元積層高分子の合成ならびに物性評価を行った。

(3) 菌頭-萩原カップリングの連鎖重縮合を開発するため、U字構造を有するキサテンを基盤としたAB型モノマーを用いて検討を行った。

## 4. 研究成果

(1) 代表例として、オリゴチオフェン積層高分子合成の結果を以下に述べる。

パラジウム錯体を触媒とするクロスカップリング反応を駆使することにより、キサテン骨格にピチオフェン、ターチオフェン、クアトロチオフェン、キンケチオフェンを積層したオリゴチオフェン積層高分子 **P1-P4** の合成に成功した (図1)。

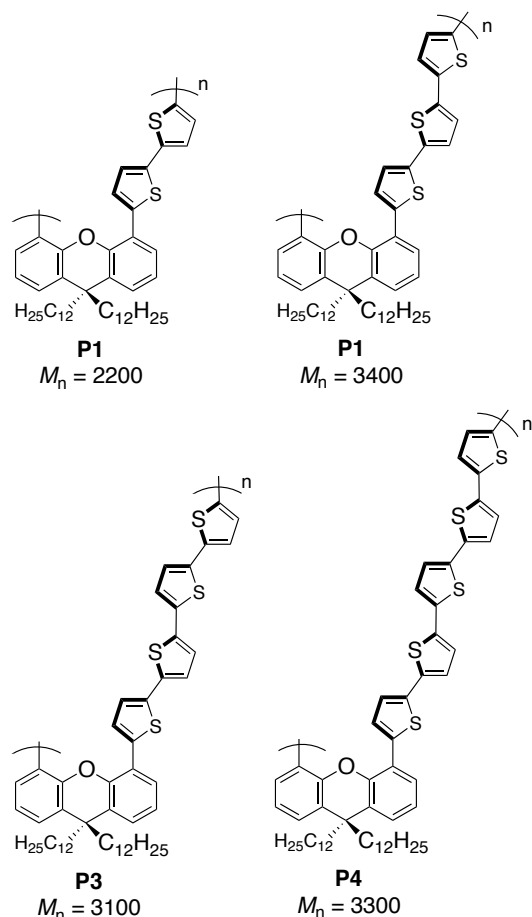


図1. 合成したオリゴチオフェン積層高分子

得られたポリマーの溶液中における紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、その極大吸収波長は積層するオリゴチオフェンのチオフェン環の数に依存し、その数が増加するにつれスペクトルは長波長シフトした (図2A)。

また、蛍光発光スペクトルには振動構造が観られ、比較的高い蛍光量子収率を示したことから (図2B)、積層するオリゴチオフェン同士の空間的な相互作用は弱いものと考えられる。これは、モデル化合物のX線結晶構造解析からも支持された。

ポリマー**P1-P4**の電気化学的特性をサイクリックボルタンメトリーにより評価したところ、いずれのポリマーも0.15 V (vs. ferrocen/ferrocenium) 付近に酸化ピークの立ち上がりが見られ、チオフェン環の増加に伴い酸化電位は低くなった (図3)。すなわち、その最高非占軌道 (HOMO) のエネルギー準位はおよそ-5.0 eVと見積もられた。本ポリマーは優れた成膜性も有し、熱的にも安定であることから、正孔輸送材料等の有機電子デバイスへの応用展開が可能である。

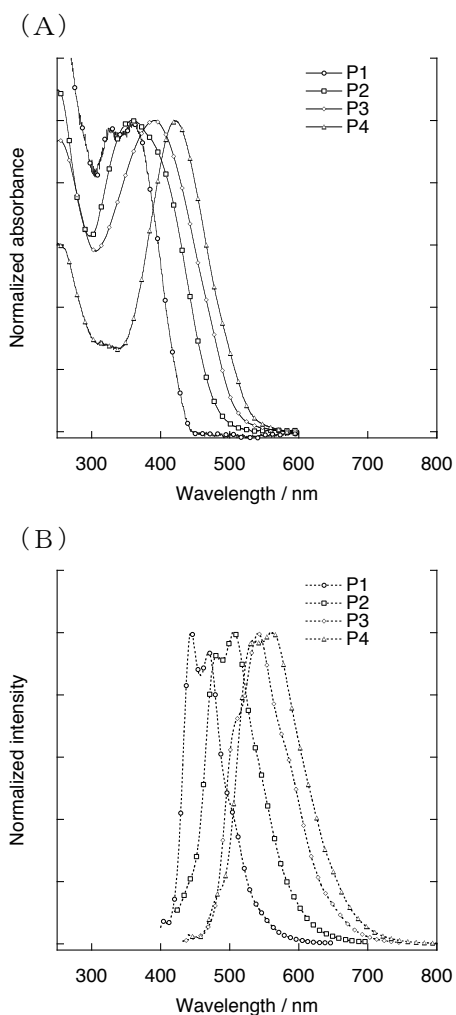


図2. (A) P1-P4の紫外可視吸収スペクトル ( $1.0 \times 10^{-5}$  M クロロホルム溶液)、(B) 蛍光発光スペクトル ( $1.0 \times 10^{-7}$  M クロロホルム溶液)、各吸収極大で励起。

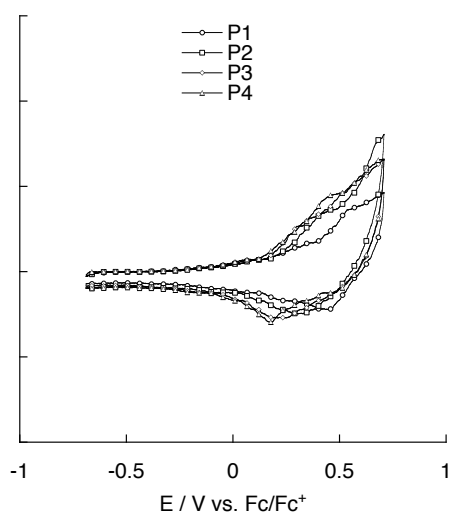
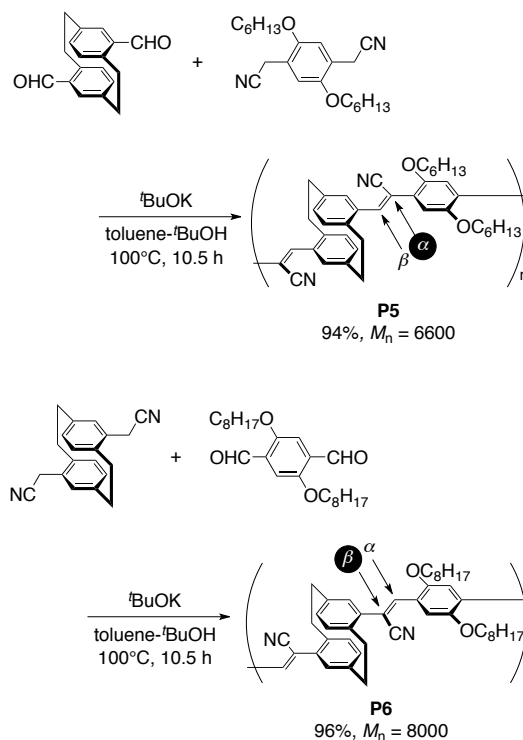


図3. P1-P4のサイクリックボルタモグラム (塩化メチレン溶液、電解質 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{ClO}_4$ 、参照電極  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 、外部参照電極 ferroene/ferrocenium)。

(2) 代表例として、シアノ置換スルースペース共役系高分子の合成に関する結果を以下に述べる。

Scheme 1 に示すように、Knoevenagel 反応を用いることにより、主鎖にシアノ基を有する二種類のスルースペース共役系高分子 **P5**、**P6** の合成を行った。



スキーム1. ポリマーP5-P6の合成

表1. ポリマーP5-P6の光学特性

Polym	$\lambda_{\text{Abs, max}}^a / \text{nm}$	$\lambda_{\text{PL, max}}^b / \text{nm}$		$\Phi_f^c$
		in $\text{CHCl}_3$	film	
<b>P10</b>	327, 380	477	515	<0.01
<b>P11</b>	360(sh), 436	510	524	0.32

<sup>a</sup>  $\lambda_{\text{max}}$  of UV-vis absorption spectra in  $\text{CHCl}_3$  ( $3.0 \times 10^{-5}$  M for **P5**,  $2.0 \times 10^{-4}$  M for **P6**).

<sup>b</sup>  $\lambda_{\text{max}}$  of photoluminescence spectra in  $\text{CHCl}_3$  ( $3.0 \times 10^{-6}$  M for **P5**,  $2.6 \times 10^{-6}$  M for **P6**). Excited at each absorption maximum.

<sup>c</sup> Relative quantum efficiencies calculated by using 9-anthracenecarboxylic acid in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  as a standard.

得られたポリマーの光学的特性の違いを評価した結果を表1に示す。紫外可視吸収スペクトルにおいて、ポリマー**P6**の極大吸収波

長 (436 nm) は **P5** (380 nm) よりも 56 nm 長波長側に観られた。また、蛍光発光スペクトルの極大発光波長も同様の傾向が観られた。ポリマー**P5**の蛍光量子収率は1%に満たず、ほとんど発光が観測されなかったのに対し、ポリマー**P6**の蛍光量子収率は32%と高輝度に緑色発光することが明らかになった。

このシアノ基置換位置の違いによる物性相違の原因は、積層 $\pi$ 電子系の違いに依るところが大きい。すなわち、図4に示すように、ジアルコキシフェニレンの $\alpha$ 位にシアノ基を有する場合、アクセプターであるシアノ基とドナーであるジアルコキシフェニレン部位との間に電子的な相互作用がない。一方、 $\beta$ 位にシアノ基を有する場合、シアノ基とジアルコキシフェニレン部位が炭素-炭素二重結合で介しているため、効果的なドナー-アクセプター効果が得られる。また、モデル化合物のX線結晶構造の比較により、ジアルコキシフェニレン部位と主鎖共役系との平面性が異なり、 $\beta$ 位にシアノ基を有する場合に、より平面性が高くなることが分かった。このように、電子的かつ立体的にポリマー**P6**の光学特性が優れていることが分かった。

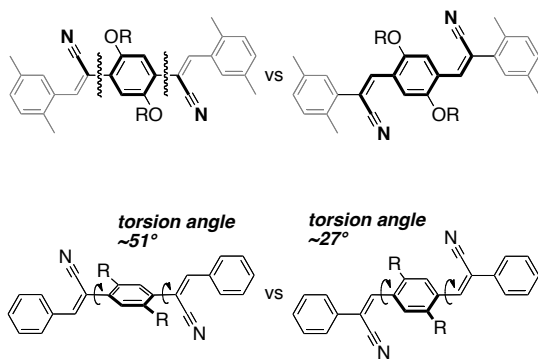


図4. ポリマー**P5**-**P6**の類似構造を有する分子の共鳴構造ならびに二面角比較

また、図5には本研究により合成したスループース共役系高分子**P7**と**P8**を示した。**P7**は主鎖に強い電子求引性を有するチエノピラジンを導入した高分子であり、蛍光量子収率約25%で赤色発光することが分かった。また、**P8**はドナーであるフルオレン含有 $\pi$ 電子系とアクセプターであるベンゾチアジアゾール含有 $\pi$ 電子系が互いに積層したポリマーである。これまでに、ドナーとアクセプターが共役系で繋がれたポリマーは数多く報告されているが、このようにドナーとアクセプターが空間を介して積層するポリマーは、本ポリマーが初めての例である。**P8**はフルオレンとベンゾチアジアゾールのいずれを光励起しても、アクセプターであるベンゾチアジアゾール部位からの発光のみが

観られた。すなわち、ドナーからアクセプターに、ほぼ定量的にエネルギー移動していることが示唆される。

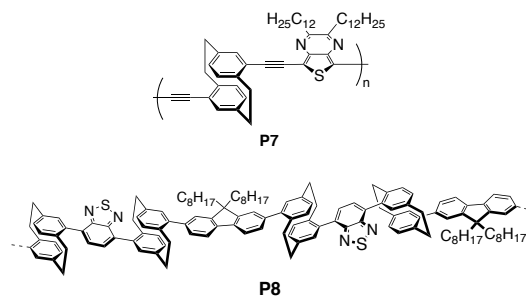
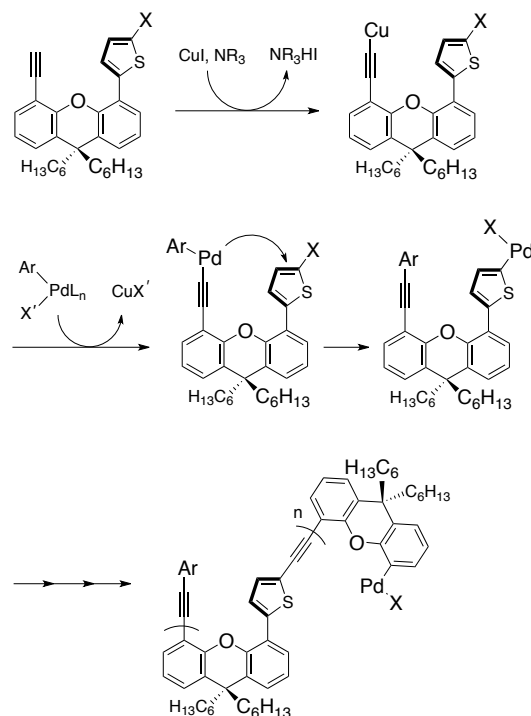


図5. ポリマー**P7**と**P8**の構造

(3) スキーム2に示すAB型キサントテンモノマーを合成し、未踏の菌頭-萩原カップリングの連鎖重縮合を試みた。種々反応条件を検討したが、研究期間内に目的反応を達成することはできなかった。現在、キサントテン骨格の代わりに、4位と5位の距離がより近いビフェニレン骨格を用いるなど、反応基質ならびに反応条件の見直しを行っている。



スキーム2. キサントテンモノマーを用いた菌頭-萩原カップリングの連鎖重縮合

以上、本研究では芳香環積層という全く新しい概念に基づき、芳香族化合物をキサントテン骨格に配置することで、芳香環を数十枚積

層させた芳香環積層高分子の合成に成功した。キサンテン骨格の4位と5位に配置した芳香環の回転運動が立体障害のために規制され、芳香環同士が向かい合わざるを得ない事を巧みに利用して積層構造を構築している。芳香環積層高分子は末端の修飾が容易であることから、高分子末端にニトロベンゼンやアントラセンなど様々な芳香環を有する芳香環積層高分子を合成することに成功した。その特性を詳細に検討し、励起された積層芳香環から末端基への空間を介したエネルギー移動が起こっていることを明らかにした。これは、芳香環積層共役系高分子が単一分子ワイヤーとして機能していることを示している。これまでに提案、合成されている単一分子素子としての分子ワイヤーは、炭素の結合を介した共役系で構成されており、本研究で合成した芳香環の積層から成る分子ワイヤーは世界で類を見ない。さらに本研究では、空間を介した共役系の拡張という概念に基づき、[2.2]パラシクロファンを共役系高分子主鎖に組み込んだ新しいタイプの共役系高分子「スルースペース共役系高分子」を種々合成することに成功した。

#### 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16件)

1.  $\pi$ -Electron-system-layered Polymer: Through-space Conjugation and Properties as a Single Molecular Wire  
Morisaki, Y.; Ueno, S.; Saeki, A.; Asano, A.; Seki, S.; Chujo Y.  
*Chem. Eur. J.* **2012**, *18*(14), 4216-4224 (DOI: 10.1002/chem.201103653). 査読有
2.  $\pi$ -Electron-System-Layered Polymers Comprising Thiophene/Furan Oligomers  
Fernandes, J. A.; Morisaki, Y.; Chujo Y.  
*J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*(16), 3664-3670 (DOI: 10.1039/c0py00421a). 査読有
3. Aromatic-Ring-Layered Polymers Composed of Fluorene and Xanthene  
Fernandes, J. A.; Morisaki, Y.; Chujo, Y.  
*Polym. J.* **2011**, *43*(8), 733-737 (DOI: 10.1038/pj.2011.58). 査読有
4. Synthesis of Anthracene-Stacked Oligomers and Polymer  
Morisaki, Y.; Sawamura, T.; Murakami, T.; Chujo Y.  
*Org. Lett.* **2010**, *12*(14), 3188-3191 (DOI: 10.1021/ol1011295). 査読有
5. Xanthene-based Oligothiophene-Layered Polymers

Morisaki, Y.; Fernandes, J. A.; Chujo Y.  
*Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*(22), 2407-2415 (DOI: 10.1002/macp.201000359). 査読有

6. Through-Space Conjugated Polymers Consisting of [2.2]Paracyclophane  
Morisaki, Y.; Chujo Y.  
*Polym. Chem.* **2011**, *2*(6), 1249-1257 (DOI: 10.1039/c0py00421a). 査読有
7. Synthesis of Through-Space Conjugated Polymers Containing [2.2]Paracyclophane and Thieno[3,4-b]pyrazine in the Main Chain  
Lin, L.; Morisaki, Y.; Chujo, Y.  
*J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*(24), 7003-7011 (DOI: 10.1002/pola.23739). 査読有
8. Synthesis of Oligothiophene-Layered Polymers  
Morisaki, Y.; Fernandes, J. A.; Chujo, Y.  
*Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*(24), 2107-2111 (DOI: 10.1002/marc.200900439). 査読有
9. Synthesis and Properties of Through-Space Conjugated Polymers Based on Cyano-Substituted Poly(p-arylenevinylene)s  
Morisaki, Y.; Lin, L.; Chujo, Y.  
*J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*(21), 5979-5988 (DOI: 10.1002/pola.23641). 査読有

[学会発表] (計45件)

1. Through-space Conjugated Polymers Consisting of [2.2]Paracyclophane  
Morisaki, Y.  
京都高分子科学研究所 (KIPS) - École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (ESPCI) Workshop on Polymer Science 2011  
November 28 (2011), Kyoto University, Kyoto, Japan
2. クロスカップリング反応による  $\pi$  電子系一次元積層高分子の合成  
森崎泰弘・中條善樹  
第60回高分子討論会  
平成23年9月30日、岡山大学
3. スルースペース共役系高分子の合成と機能  
森崎泰弘・中條善樹  
2011年秋季第72回応用物理学会学術講演会  
平成23年8月30日、山形大学
4. Synthesis of Through-space Conjugated Polymers: One-dimensional Layered  $\pi$ -Electron Systems  
Morisaki, Y.  
The Polymer Society of Korea, Spring Meeting

April 7 (2011), Daejeon Convention Center,  
Daejeon, Korea

5.  $\pi$  電子系一次元積層高分子の開発  
森崎泰弘  
高分子学会高分子同友会勉強会  
平成23年3月15日、大阪薬業年金会館
6. スルースペース共役系高分子の合成と機能探索  
森崎泰弘・中條善樹  
第41回中部化学関係学協会支部連合秋季大会  
平成22年11月6日、豊橋技術科学大学
7.  $\pi$  電子系積層高分子の合成と機能探索  
森崎泰弘  
第26回超分子創製化学セミナー  
平成23年1月25日、立命館大学
8.  $\pi$  電子系の一次元積層化と機能  
森崎泰弘  
第59回高分子討論会  
平成22年9月15日、北海道大学
9. 光学活性スルースペース共役系高分子の合成  
森崎泰弘・中條善樹  
第59回高分子学会年次大会  
平成22年5月27日、パシフィコ横浜
10.  $\pi$  電子系積層高分子の合成  
森崎泰弘  
第129回東海高分子研究会講演会(夏期合宿)  
平成21年9月4日、長良川観光ホテル石金

[図書] (計2件)

1. Synthesis of Aromatic-ring-layered Polymers  
Morisaki, Y.; Chujo, Y.  
In Optoelectronics: Materials and Techniques,  
ISBN 978-953-307-276-0  
InTech, Rijeka; 2011, Chapter 9, pp 235-260.
2. Through-space Conjugated Polymers  
Morisaki, Y.; Chujo, Y.  
In Conjugated Polymer Synthesis: Methods  
and Reactions, ISBN 978-3-527-31271-9  
Wiley-VCH, Weinheim; 2010, Chapter 5, pp  
133-163.

[その他]

ホームページ等

<http://chujo.synchem.kyoto-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森崎 泰弘 (MORISAKI YASUHIRO)  
京都大学・大学院工学研究科・講師  
研究者番号：60332730

### (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：