

氏名	中村 宗利 <small>なかむらむねとし</small>
授与学位	博士(工学)
学位記番号	理工博甲第630号
学位授与年月日	平成26年3月17日
学位授与の要件	学位規則第4条1項
研究科, 専攻の名称	理工学研究科(博士後期課程)物質工学系専攻
学位論文題目	ドナー-アクセプター型共役高分子の合成と光学特性に関する研究
論文審査委員	主査 山口大学 教授 森田 昌行 山口大学 教授 堤 宏守 山口大学 教授 中山 雅晴 山口大学 准教授 鬼村 謙二郎 山口大学 助 授 山吹 一大

【学位論文内容の要旨】

1. 序章 (第1章)

π -共役ポリマーは導電性や発光特性を示す興味深い材料の一つである。またモノマーの骨格や側鎖の種類、さらに異なるコモノマーを共重合することにより全く異なる特性を示すことから、有機ELや有機薄膜太陽電池などの有機エレクトロニクス材料への応用が期待されている。共役ポリマーはニッケルやパラジウムのような遷移金属触媒を用いた山本カップリング、鈴木-宮浦カップリングなどのクロスカップリング重合法により数多く合成されてきた。

近年、共役ポリマーの光学特性を調節するために、同一分子内に電子飽和 (ドナー) ユニットと不飽和 (アクセプター) ユニットの導入するドナー-アクセプター (D-A) 法に関する研究が盛んに行われている。D-A 法によって得られた共役ポリマーに光を照射した際、分子内のドナー-アクセプター間で効率的なエネルギー移動が起きるため、新しい光吸収帯が生じる。さらに光励起状態では分子内エネルギー移動により、対応するホモポリマーと比較して長波長側の蛍光発光を示す。

本学位論文ではアクセプター分子に *N*-置換マレイミド、*N*-置換ベンゾトリアゾール、2-置換ベンゾイミダゾールを、ドナー分子としてカルバゾール、フルオレン、チオフェンの各ユニットを有する D-A 型、D-A-D 型共役ポリマーを合成した。さらに得られた共役ポリマーの光学特性を調査した。

2. 主鎖にマレイミドとフルオレンユニットを含んだ共役コポリマーの合成と蛍光特性 (第2章)

第2章ではアクセプター分子に *N*-置換マレイミド、ドナー分子にフルオレンを有した共役コポリマーを報告する。山本カップリング、鈴木-宮浦カップリング反応により合成し、 $M_n = 2600 \sim 3500$ のランダムまたは交互コポリマーが得られた。

得られたコポリマーは THF 溶液中で蛍光発光を呈し、蛍光スペクトルにおいて 418 ~ 420 nm と 555 ~ 557 nm に二つの蛍光ピークが観測された。短波長側の蛍光ピークはフルオレンのホモ

ポリマーに類似したピーク波形を示した。長波長側の蛍光ピークはコポリマーのモデル化合物としてフルオレン-マレイミド-フルオレンユニットが連結した化合物を合成することで調査を行った。モデル化合物の蛍光ピークと比較した結果、長波長側の蛍光ピークはドナー分子であるカルバゾールからアクセプター分子であるマレイミドへの分子内エネルギー移動に起因していると結論づけた。

フルオレンを主鎖に含むコポリマーは THF、DMF の他に *n*-ヘキサンのような非極性溶媒に優れた溶解性を示し、THF 溶液中とは異なる蛍光発光を示した。鈴木-宮浦カップリング反応によって得られたランダムコポリマーは THF 中ではマゼンタ色の蛍光発光を示したが、DMF 中では青色、*n*-ヘキサン中では白色の蛍光発光を示した。この蛍光ソルバトクロミズムを蛍光スペクトル上で調査した結果、測定溶媒の極性変化に伴い、分子内のフルオレン-マレイミドユニットに起因する長波長側の蛍光ピークが増減することにより生じることが明らかとなった。以上の結果より、励起状態において分子内 D-A ユニットがねじれ型分子内電荷移動状態を形成することにより、蛍光ソルバトクロミズムが引き起こると結論づけた。

3. 主鎖にマレイミドとカルバゾールユニットを含んだ共役コポリマーの合成と蛍光特性 (第3章)

第3章ではアクセプター分子に *N*-置換マレイミド、ドナー分子にカルバゾールを有した D-A 型共役ランダムコポリマーを報告した。コポリマーは山本カップリング反応により合成し、数平均分子量 (M_n) = 600 ~ 2900 のコポリマーが得られた。ドナー分子であるカルバゾールは側鎖や置換位置の異なる3つのユニットを用いた

コポリマーの THF 溶液に近紫外線を照射した際、蛍光発光を呈した。各コポリマーは蛍光スペクトル上において、417 ~ 426 nm と 581 ~ 595 nm に二峰性の蛍光ピークを示した。第2章と同様にモデル化合物を合成し、比較した結果、短波長側の蛍光ピークはカルバゾール-カルバゾールユニット、長波長側の蛍光ピークはマレイミド-カルバゾールユニットに起因することが示唆された。

コポリマーの測定溶媒を THF から DMF に変更した際、観測される蛍光発光色が大きく異なった。THF 中ではマゼンタ色の蛍光発光を示していたが、DMF 中では青色に変化する蛍光ソルバトクロミズムを示した。この蛍光ソルバトクロミズムは第2章と同様に、分子内 D-A ユニットがねじれ型分子内電荷移動状態を形成することにより引き起こると示唆された。

4. 主鎖にベンザゾールユニットを含んだ D-A-D 型共役ポリマーの合成と光学特性 (第4章)

π -共役ポリマーの多くは電圧を印加することにより発色が変わることが報告されており、この現象をエレクトロクロミズムと呼ぶ。第4章ではアクセプター分子に *N*-置換ベンゾトリアゾール、2-置換ベンゾイミダゾールユニット、ドナー分子にチオフェンユニットを有した D-A-D 型共役ポリマーの合成及び得られたポリマー膜のエレクトロクロミズムに関して述べた。

鈴木-宮浦カップリング反応により D-A-D 型モノマーを合成し、電解重合法により透明電極である ITO ガラス上に D-A-D 型共役ポリマーを薄膜状態で得た。

得られたポリマー膜はサイクリックボルタモグラム上において良好なレドックスピークを示した。アクセプター分子に *N*-置換ベンゾトリアゾール、2-置換ベンゾイミダゾールを有した各 D-A-D 型共役ポリマー膜は酸化状態で青色、還元状態で赤色に変化するエレクトロクロミズムを示した。

2-置換ベンゾイミダゾールを有した D-A-D 型モノマーの CH_2Cl_2 溶液に塩化亜鉛やトリフルオロメタンスルホン酸亜鉛を添加した際、UV-vis、蛍光スペクトル上において変化が観測された。

これはベンゾイミダゾール基の側鎖である 2-ピリジニル基と亜鉛イオンが錯体形成していることを示唆した。さらにトリフルオロメタンスルホン酸亜鉛を加えた状態で電解重合を行った結果、得られたポリマー膜は酸化状態で青色、青緑色、還元状態で赤色と、添加前と比較して多段階的なエレクトロクロミズムを示すことが明らかとなった。

5. 総括 (第5章)

第2、3章ではアクセプター分子として *N*-置換マレイミドを有した D-A 型共役ポリマーを合成した。得られたランダムコポリマーは蛍光スペクトル上において二峰性の蛍光ピークが観測され、測定溶媒の差異により蛍光発光色が異なる蛍光ソルバトクロミズムを示した。この現象は励起状態において分子内 D-A ユニットがねじれ型分子内電荷移動状態を形成することにより引き起こると結論づけた。

第4章ではアクセプター分子としてベンザゾールユニットを有した D-A-D 型共役ポリマーを電解重合法のより合成した。得られたポリマー膜は酸化状態で青色、還元状態で赤色に変化するエレクトロクロミズムを示した。2-置換ベンゾイミダゾールを有した D-A-D 型ポリマーは亜鉛イオンと錯体形成することにより、多段階的なエレクトロクロミズムを示すことが明らかとなった。

【論文審査結果の要旨】

本研究では π -共役ポリマーの分子設計と合成およびそれらの光学特性について調査した。光機能性材料として光学特性を調節することで表示素子や化学センサーへの応用が期待できると判断した。

共役ポリマーの光学特性を調節する方法論として同一分子内に電子飽和 (ドナー) ユニットと不飽和 (アクセプター) ユニットの導入した共役ポリマーが考えられる。このドナー-アクセプター (D-A) 法によって得られる共役ポリマーに光を照射すると分子内のドナー-アクセプター間で効率的なエネルギー移動が起きるため、新しい光吸収帯が生じる。さらに光励起状態では分子内エネルギー移動により、対応するホモポリマーと比較して長波長側に蛍光がシフトすることがわかっている。

本研究ではアクセプター分子に *N*-置換マレイミド、*N*-置換ベンゾトリアゾール、2-置換ベンゾイミダゾールを、ドナー分子としてカルバゾール、フルオレン、チオフェンの各ユニットを有する D-A 型、D-A-D 型共役ポリマーを合成した。さらに得られた共役ポリマーの光学特性を調査した。

第1章の序論では本研究の背景として、これまでに報告されている共役ポリマーの種類や構造、合成方法について説明し、本研究におけるドナー性とアクセプター性を示す分子ユニットを連結させることの優位性や研究の位置づけについて言及した。

第2章ではアクセプター分子に *N*-置換マレイミド、ドナー分子にフルオレンを有した共役コポリマーを報告した。山本カップリング、鈴木-宮浦カップリング反応によりランダムまたは交互コポリマーが得られた。このコポリマーは THF 溶液中で蛍光発光を呈し、蛍光スペクトルにおいて二つの蛍光ピークが観測され、短波長側の蛍光ピークはフルオレンのホモポリマーに類似したピーク波形を示した。長波長側の蛍光ピークはドナー分子であるカルバゾールからアクセプター分子であるマレイミドへの分子内エネルギー移動に起因していると結論づけた。さらに鈴木-宮浦カップリング反応によって得られたランダムコポリマーは THF 中ではマゼンタ色の蛍光発光を示したが、DMF 中では青色、*n*-ヘキサン中では白色の蛍光発光を示した。この蛍光ソルバトクロミズムを調査した結果、測定溶媒の極性変化に伴い、分子内のフルオレン-マレイミドユニットに起因する長波長側の蛍光ピーク

が増減することにより生じることを明らかにした。すなわち、励起状態において分子内 D-A ユニットのねじれ型分子内電荷移動状態を形成することにより、蛍光ソルバトクロミズムが引き起こされると結論づけた。

第3章ではアクセプター分子に *N*-置換マレイミド、ドナー分子にカルバゾールを有した D-A 型共役ランダムコポリマーを報告した。ドナー分子であるカルバゾール含有コポリマーも蛍光ソルバトクロミズムを示した。この蛍光ソルバトクロミズムは第2章と同様に、分子内 D-A ユニットのねじれ型分子内電荷移動状態を形成することにより引き起こされると示唆された。

第4章ではアクセプター分子に *N*-置換ベンゾトリアゾール、2-置換ベンゾイミダゾールユニット、ドナー分子にチオフェンユニットを有した D-A-D 型共役ポリマーの合成及び得られたポリマー膜のエレクトロクロミズムに関して述べた。得られたポリマー膜はサイクリックボルタモグラム上において良好なレドックスピークを示した。アクセプター分子に *N*-置換ベンゾトリアゾール、2-置換ベンゾイミダゾールを有した各 D-A-D 型共役ポリマー膜は酸化状態で青色、還元状態で赤色に変化するエレクトロクロミズムを示した。

第5章では、本研究の総括を記述している。

本研究で得られたドナー-アクセプター型共役ポリマーの光学的・電氣的物性の知見は、従来の共役ポリマーとは異なる特性を示した。その特性を活かした有機エレクトロニクス材料への応用は、既存のデバイスより優れた機能を示すことが期待される。

公聴会における主な質問内容は、それぞれドナー-アクセプターユニットの光学特性に関するもの、重合性や得られた共役ポリマーの構造や分子量に関するもの、共役ポリマーの電気化学的な物性に関するもの、得られた共役ポリマーの今後の発展性に関するものであった。いずれの質問に対しても発表者からの的確な回答がなされた。

以上より本研究はドナー-アクセプター型共役ポリマーの合成と光学特性に関して、学術上有用な多くの知見を与え、また独創性、新規性、有用性に優れ、博士（工学）の論文に十分値するものと判断した。