

博士論文

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

平成 26 年 3 月

山口大学大学院理工学研究科

物質工学系専攻

中村 宗利

目次

概要	i-iv
第1章 序論	
1.1 有機エレクトロニクス材料と共役高分子	1
1.2 ドナー-アクセプター (D-A)型共役高分子	3
1.3 A-型ユニットとして <i>N</i> -置換マレイミドを有する共役ポリマーの合成	4
1.4 研究内容	6
1.5 参考文献	8
第2章 主鎖にマレイミドとフルオレンユニットを含んだ共役高分子の合成と蛍光特性	
2.1 緒言	12
2.2 実験	14
2.2.1 試薬	14
2.2.2 測定	15
2.2.3 モノマー合成	16
2.2.3.A 2,3-ジヨード- <i>N</i> -シクロヘキシルマレイミド (DICHMI)の合成	16
2.2.3.B 2,7-ジブromo-9,9-ジヘキシルフルオレン (DBrDHF)の合成	17
2.2.3.C 9,9-ジヘキシルフルオレン-2,7-ジボロン酸 (DHFDBa)の合成	18
2.2.3.D 2,3-Bis(9,9-ジヘキシルフルオレン-3-yl) <i>N</i> -シクロヘキシルマレイミド (モデル化合物)の合成	19
2.2.4 ポリマー合成	22
2.2.4.A poly(DHF)の合成	23
2.2.4.B 山本カップリング反応による poly(CHMI-co-DHF)の合成	23
2.2.4.C 鈴木-宮浦カップリング反応による poly(CHMI-alt-DHF)の合成	23
2.2.4.D 鈴木-宮浦カップリング反応による poly(CHMI-co-DHF)の合成	23

2.3	結果と考察	25
2.3.1	合成と特性	25
2.3.2	コポリマーの光学特性	28
2.3.3	コポリマーの蛍光ソルバトクロミズム	31
2.4	結言	39
2.5	参考文献	40
第3章 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高分子の合成と蛍光特性		
3.1	緒言	45
3.2	実験	48
3.2.1	試薬	48
3.2.2	測定	49
3.2.3	モノマー合成	50
3.2.3.A	3,6-ジブromo- <i>N</i> -メチルカルバゾール (3,6-DBrMCz)の合成	50
3.2.3.B	3,6-ジヨード- <i>N</i> -ヘキシルカルバゾール (3,6-DIHCz)の合成	51
3.2.3.C	2,7-ジブromo- <i>N</i> -ヘキシルカルバゾール (2,7-DBrHCz)の合成	52
3.2.3.D	2,3-ビス(<i>N</i> -ヘキシルカルバゾリル-3-イル)- <i>N</i> -シクロヘキシルマレイミド (BHCzCHMI) の合成	53
3.2.4	ポリマー合成	56
3.2.4.A	poly(3,6-MCz)の合成	56
3.2.4.B	poly(CHMI-co-3,6-MCz)の合成	57
3.2.4.C	poly(3,6-HCz)の合成	57
3.2.4.D	poly(CHMI-co-3,6-HCz)の合成	57
3.2.4.E	poly(2,7-HCz)の合成	58
3.2.4.F	poly(CHMI-co-2,7-HCz)の合成	58
3.3	結果と考察	59
3.3.1	合成と特性	59

3.3.2	コポリマーの光学特性	62
3.3.3	コポリマーの蛍光ソルバトクロミズム	66
3.4	結言	70
3.5	参考文献	71

第4章 主鎖にベンザゾールユニットを含んだドナー-アクセプター-ドナー (D-A-D)型 共役高分子の合成と光学、電気特性

4.1	緒言	76
4.2	実験	78
4.2.1	試薬	78
4.2.2	測定	79
4.2.3	モノマー合成	80
4.2.3.A	2-(2-ピリジニルメチル)-2,7-ジブromo-ベンゾトリアゾール (2-(2-PyM)-DBrBtz)の合成	80
4.2.3.B	4,7-ジブromo-2-(2-ピリジン)-1H-ベンゾイミダゾール (2-(2-Pyr)-DBrBI dz)の合成	82
4.2.3.C	5,5-ジメチル-2-(2-チエニル)-1,3,2-ジオキサボリナンの合成	83
4.2.3.D	D-A-D型モノマーの合成	84
4.2.4	ポリマー合成	86
4.3	結果と考察	87
4.3.1	モノマー合成	87
4.3.2	ポリマー膜の作成と電気化学特性	88
4.3.3	ポリマー膜の光学特性	90
4.3.4	D-A-D型モノマーと金属イオンとの錯体形成特性	93
4.3.5	Zn ²⁺ イオン存在下におけるポリマー膜のエレクトロクロミズム	95
4.3.6	ディッピングによる poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz)膜の金属イオンとの錯体形成	96
4.4	結言	100

4.5	参考文献	101
第5章 総括		
5.1	主鎖にマレイミドとフルオレンユニットを含んだ共役高分子の合成と 蛍光特性 (第2章)	106
5.2	主鎖にマレイミドとカルbazoolユニットを含んだ共役高分子の合成と 蛍光特性 (第3章)	107
5.3	主鎖にベンザゾールユニットを含んだドナー-アクセプター-ドナー (D-A-D)型 共役高分子の合成と光学、電気特性 (第4章)	108

謝辞

概 要

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を得た。

得られたコポリマーは THF 溶液中で蛍光発光を示し、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、蛍光発光を示した。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-ピリジン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。

第 1 章 序論

1.1 有機エレクトロニクス材料と共役高分子

蛍光ペン、洗剤に含まれている蛍光増白剤、紙幣の中に含まれる発光性インクなどに代表されるように、有機分子からの発光は私たちの日常生活において数多く観測される身近な物理現象であり、可視域において非常に強い発光を示すことから、近年新しい発光型表示素子として大きな期待が寄せられている¹。

有機分子は基底状態から励起状態のエネルギー差に相当する波長の光や電気エネルギーを吸収し、再び基底状態に戻る際にエネルギーを放出する。励起させるには一般的に、光エネルギー、電気エネルギー、電子と正孔（正の電荷を持った状態）との再結合や化学反応による過程がある。励起状態から基底状態に戻る際には発光過程以外にも、電子と正孔に分離する光電交換過程、化学反応などさまざまな過程が存在する。また、光励起による発光をフォトルミネッセンス、電気励起による発光をエレクトロルミネッセンスと呼ぶ²。

有機エレクトロルミネッセンス（有機 EL）は発光材料として用いる有機材料を選択することにより様々な発光色が得られ、可視域を全てカバーすることが可能である。近年では高輝度、高効率な有機蛍光材料が多く報告され、有機 EL ディスプレイも盛んに研究開発されている。発光材料となるものは炭素-炭素二重結合が共役し、共役鎖長がある程度長い物が好ましく、一般的には芳香族や不飽和結合を有しているものが用いられる。

低分子 EL 素子として、1960 年代にアントラセンの単結晶での発光の研究が開始されているが、電気から光への変換効率が高く、寿命が長い発光素子の開発には成功していなかった。多くの試みの中、1987 年にコダックの Tnag らから発光・電子輸送層が積層された二層構造の発光素子が報告された。この素子は 10 V 程度の直流電圧で駆動でき、 1000 cd/m^2 以上の高輝度を示すことから、多くの関心を集めた²。

Tnag らの低分子 EL 素子の構造では、電子輸送（発光）層と正孔輸送層による二層構

造とすることで、正孔と電子の再結合確率を高め高輝度を実現したものであるが、これらの層間で分子が単に接しているのみである。発光効率をさらに高めるためには、正孔と電子がより多くの分子で再結合する必要がある²。

Figure 1-1 は高分子 EL 素子の構造を模式的に描いたものである。共役高分子では結合に関与する電子が分子全体に広がっているため、分子内で電子が素早く移動できる。このことから、電荷の移動は低分子と比べて有利であると考えられる。さらに、共役高分子は剛直な構造を有することから、空間的にも大きく広がり、同一分子に正孔と電子が取り込まれやすいことから、再結合確立が高くなることが期待されている²。

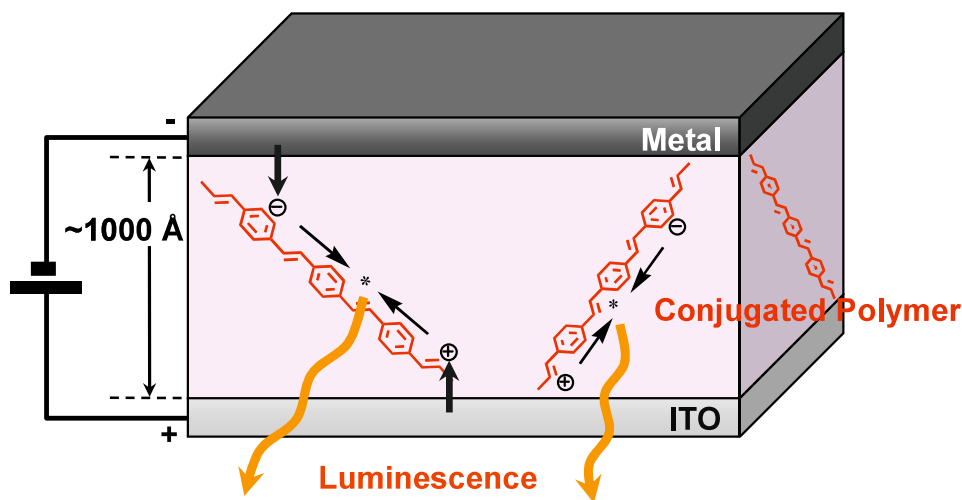


Figure 1-1 Structure of high molecule EL.

これまで導電性高分子として開発されてきた共役高分子が発光材料として検討されている。代表的な材料として、ポリパラフェニレンビニレン (PPV)、ポリアルキルチオフェン (PAT)、ポリジアルキルフルオレン (PDAF)、ポリパラフェニレン (PPP) などがあり、これらの材料から発展させた誘導体やコポリマーが有機 EL を初めとした有機エレクトロニクス材料として利用されている (Figure 1-2)³。

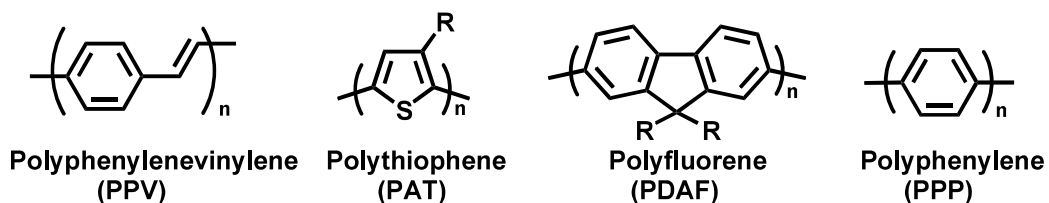
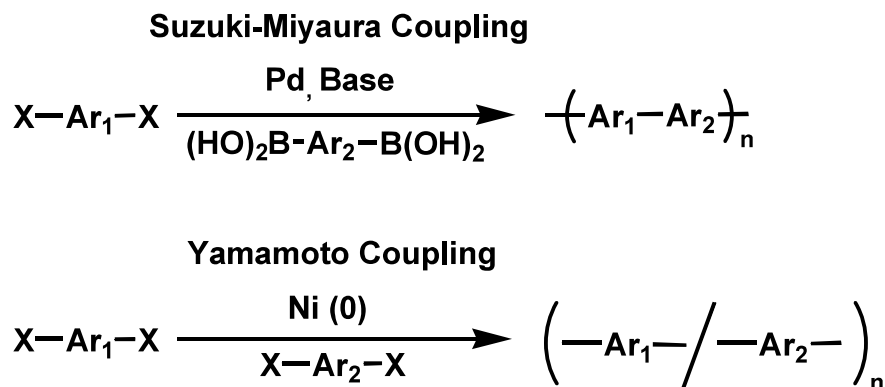


Figure 1-2 Structure of conjugated polymer.

共役高分子であるポリアリーレンの合成方法としてカップリング重合法が多く用いられている。中でもパラジウム触媒を用いた鈴木-宮浦カップリング、ニッケル (0) 錯体を用いた山本カップリングによる重合法が多く報告されている (Scheme 1-1)。

鈴木-宮浦カップリングはパラジウム触媒と塩基 (NaOH、KOH、K₂CO₃、Cs₂CO₃) などの求核種の作用により、ハロゲン化アリールとアリールホウ素化合物 (ボロン酸) とをクロスカップリングさせる反応で、ハロゲン化合物とホウ素化合物が選択的に反応するため、重合体は交互コポリマーを与えるのが特徴である^{4,5}。

山本カップリングは、ニッケル (0) 錯体をハロゲン化アリールに対して等モル加え、錯体自身を脱ハロゲン化試薬として用いることでカップリングさせ、重合体はランダムコポリマーを与えるのが特徴である^{6,7}。



Scheme 1-1 Suzuki-Miyaura and Yamamoto Coupling Reaction.

1.2 ドナー-アクセプター (D-A)型共役高分子

共役ポリマーはフルカラーディスプレイなどへの応用に向けて、有機エレクトロルミネッセンスデバイス中の発光層として利用可能なため幅広く研究されている。単一ポリマー内でバランスの良い電子、ホール輸送特性を実現するための合成戦略として、ポリマー主鎖内に電子飽和 (ドナー; D)、不飽和 (アクセプター; A) ユニットを導入する D-A 法が報告されている⁸。D-A 法により得られる D-A 型共役ポリマーは元のホモポリマーである polyD、polyA の電子構造を大きく変化させる。この特性によりポリマーが発す

る蛍光発光色の変化を導くなど、光学特性を大きく変化させることが可能となる。

D-A 型共役ポリマーの電気、光学特性は D-型、A-型ユニット間の分子内電荷移動 (CT)により効率的に変化可能である。交互 D-A 型コポリマー中の電子ドナー、アクセプター部位間の相互作用はドナーによる高位の最高被占軌道 (HOMO)準位とアクセプターによる低位の最低空軌道 (LUMO)準位の混成を実現し、結果として共役ポリマーの新しい電子構造を導く。

1.3 A-型ユニットとして *N*-置換マレイミドを有する共役ポリマーの合成

近年、有機エレクトロニクス材料への応用を目的として、多種多様なモノマーを用いた D-A 型共役ポリマーの合成が報告されている。用いられる電子アクセプター分子として、ベンゾチアジアゾールやキノキサリンのような分子内にイミン基を有するものや、チオフェンジカルボキシイミドやジケトピロロピロールのようなカルボニル基を有する骨格が用いられる⁹⁻¹²。しかし、一般的に報告されているアクセプター分子は出発原料が高コストな点や多段階的な合成ステップが必要などの問題点がある。

他方でマレイミドは安価な無水マレイン酸から得ることができるイミド環化合物であり、*N*位に容易に官能基を導入することができる¹³⁻¹⁵。マレイミドはシスオレフィンと見なされ、有機電子デバイスの材料として知られているポリアセチレンと同様にシス立体配置の繰り返しユニットで構成される。マレイミドは電子不足な複素環で、フタルイミドやナフチルイミド、ピレンイミドのような *n*-型半導体材料と類似している¹⁶⁻¹⁹。例えば Cola らはマレイミド誘導体による亜鉛イオンの蛍光センサーを報告している²⁰。さらに、Chen らは Scheme 1-2 に示すように、*N*-置換-2,3-ジアリールマレイミドベースのコポリマーが高効率で明るい赤オレンジ色の OLED を示したことを報告している (Figure 1-3)²¹。これはマレイミドコポリマーが長波長領域において PL、EL スペクトルを示す初めての報告であり、マレイミドモノマーが電子アクセプターとして働くことを示した。このように、マレイミドをアクセプター分子として用いることにより、有

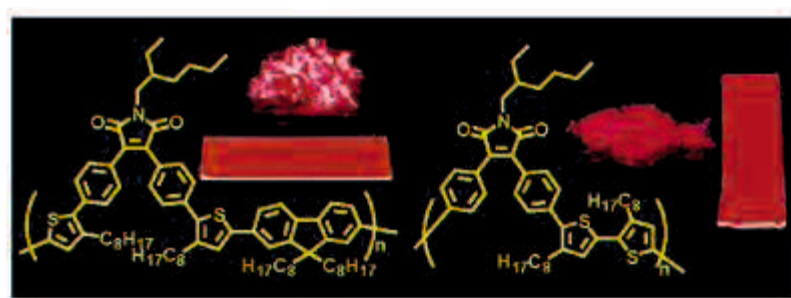
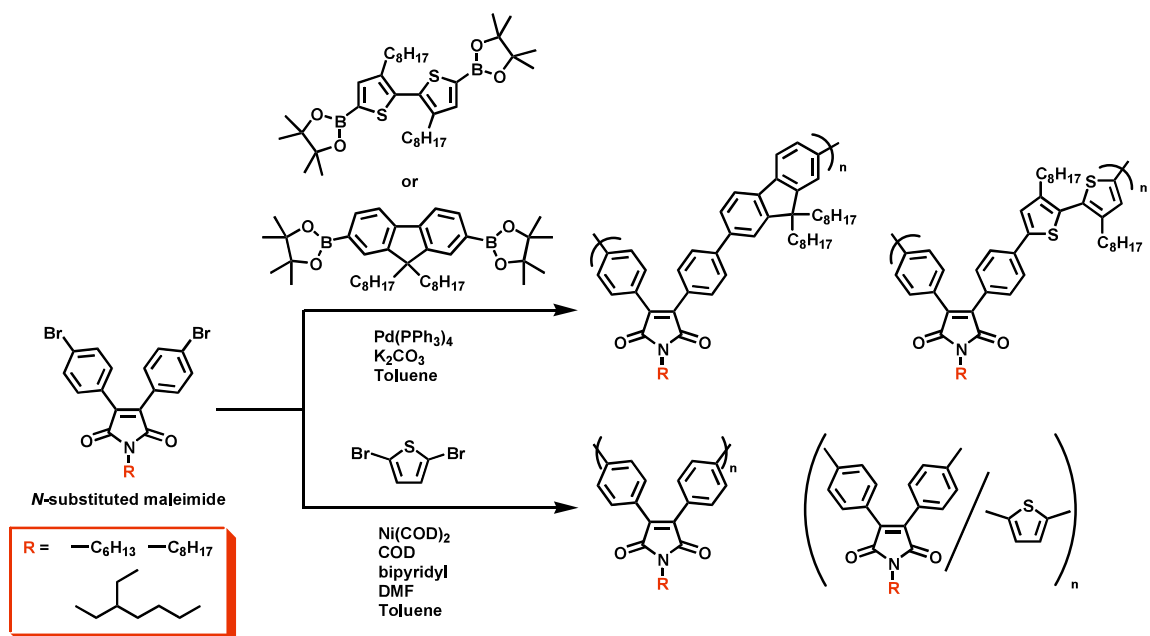
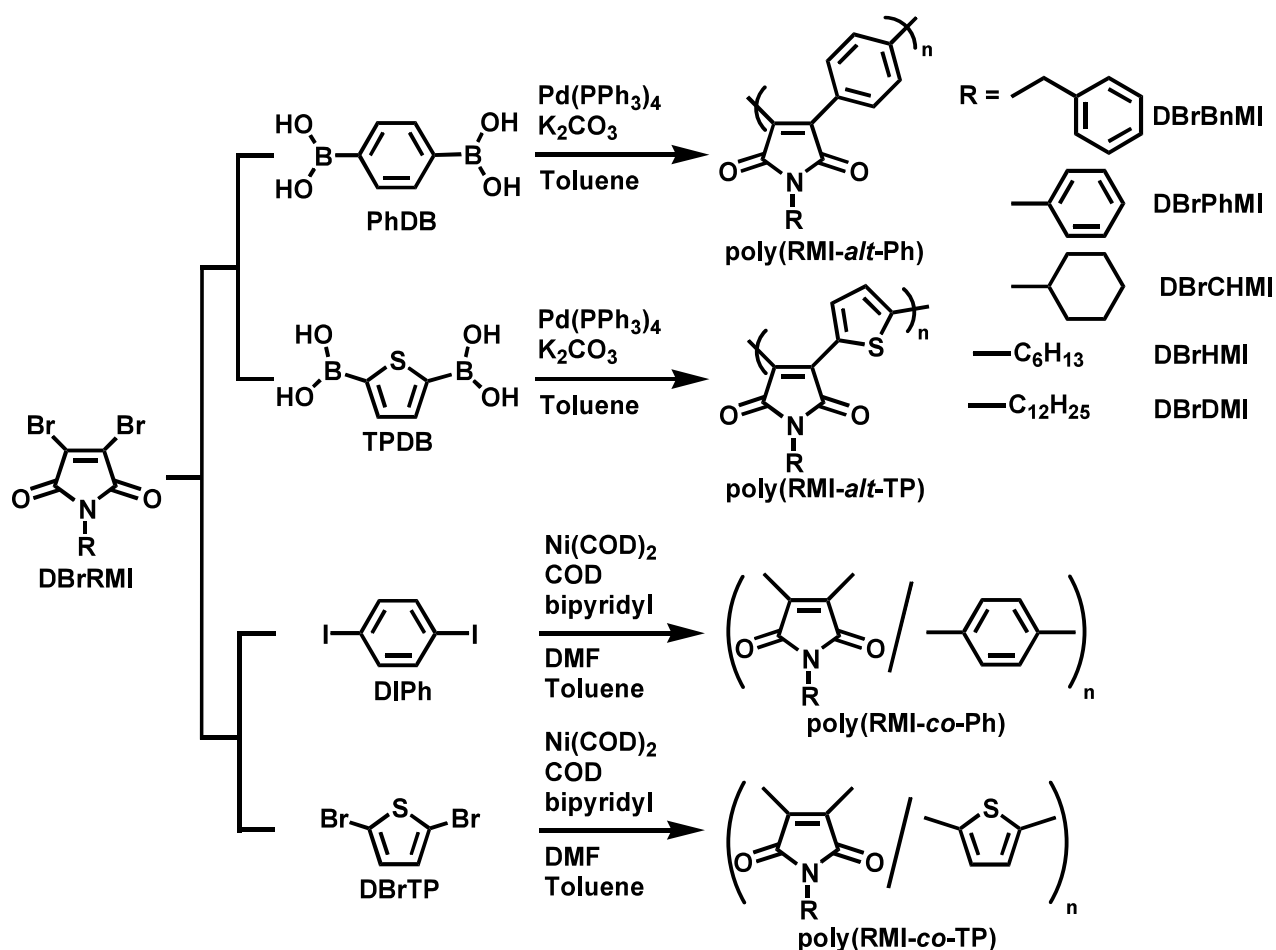


Figure 1-3 Fluorescence image of diphenylmaleimide derivatives in form of bulk solid and thin film on glass substrate.

機半導体に用いることができるような低バンドギャップポリマーがより安価で容易に得ることができる。一方、*N*-置換-2,3-ジアリールマレイミドベースのポリマーに関する論文はいくつか報告されているが、マレイミドに直接結合した報告は少ない²²⁻²⁴。

当研究グループでは以前に、側鎖に様々な官能基を導入したマレイミドコポリマーを報告した。*N*-置換マレイミドを有する1,4-フェニレンまたは2,5-チエニレンベースのコポリマーはTHF中で352nmの紫外線を照射したとき、黄色から青色の蛍光発光を示した。コポリマーのフォトルミネッセンスや電子状態がドナー分子や*N*-置換基によって制御されていることが分かった(Scheme 1-3)^{25,26}。



Scheme 1-3

1-4 研究内容

以前の研究において、*N*-置換マレイミドが直接結合された D-A 型共役コポリマーがマレイミド側鎖の差異により光学特性が制御されたことを報告した。マレイミド分子のアクセプター効果のさらなる調査を行うために、フェニル基やチエニル基以外のドナー分子を用いたマレイミドコポリマーの合成が必要であると考えた。

第 2 章では、電子ドナーとして 9,9-ジアルキルフルオレン、アクセプターとして *N*-シクロヘキシルマレイミドを用い、鈴木-宮浦カップリング反応、山本カップリングにより交互またはランダム共役コポリマーの合成を行った。そして得られたコポリマーの重合性、光学特性について検討した。

第 3 章では電子ドナーとして置換位が異なる *N*-アルキルカルバゾール、アクセプタ

ーとして *N*-シクロヘキシルマレイミドを用い、山本カップリングによりランダム共役コポリマーの合成を行った。そして得られたコポリマーの重合性、光学特性について検討した。

第 4 章では D-A 型共役ポリマーのさらなる応用を目的とし、電解重合法によりポリマー膜を作成した。電子ドナーとしてチオフェン、アクセプターとして側鎖に 2-ピリジニルメチルまたは 2-ピリジン基を有するベンザゾール (ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール)を用いた。そして得られたポリマー膜の電気、光学特性について検討した。

1.5 参考文献

- 1 金本義彦, 岡本信治 著, 発光材料の基礎と新しい展開—固体証明・ディスプレイ材料—, オーム社 (2008).
- 2 大西敏博, 小山珠美 著, “高分子 EL 材料—光る高分子の開発—”, 共立出版 (2004).
- 3 A. Kraft, A. C. Grimsdale, and A. B. Holmes, Electroluminescent Conjugated Polymers—Seeing Polymers in a New Light. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 402-428 (1998).
- 4 鈴木 章, 有機合成化学協会誌, 63, 4 (2005).
- 5 玉尾皓平 著, 有機金属反応剤ハンドブック, 化学同人 (2004).
- 6 S. Sasaki, Yamamoto, Kanbara, A. Morita, T. Yamamoto, Crystal Structure of Poly (*p*-Phenylene) Prepared by Organometallic Technique. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **30**, 293-297 (1992).
- 7 T. Yamamoto, T. Kimura, K. Shiraishi, Preparation of π -Conjugated Polymers Composed of Hydroquinone, *p*-Benzoquinone, and *p*-Diacetoxyphenylene Units. Optical and Redox Properties of the Polymers. *Macromolecules*, **32**, 8886-8896 (1999).
- 8 X. Zhang, A. S. Shetty, S. A. Jenekhe, Electroluminescence and Photophysical

- Properties of Polyquinolines. *Macromolecules*, **32**, 7422-7429 (1999).
- 9 A. Dhanabalan, J. L. J. van Dongen, J. K. J. van Duren, H. M. Janssen, P. A. van Hal, and R. A. J. Janssen, Synthesis, Characterization, and Electrooptical Properties of a New Alternating *N*-Dodecylpyrrole-Benzothiadiazole Copolymer *Macromolecules*, **34**, 2495-2501 (2001).
- 10 B.-L. Lee, T. Yamamoto, Syntheses of New Alternating CT-Type Copolymers of Thiophene and Pyrido[3,4-*b*]pyrazine Units: Their Optical and Electrochemical Properties in Comparison with Similar CT Copolymers of Thiophene with Pyridine and Quinoxaline. *Macromolecules*, **32**, 1375-1382 (1999).
- 11 M.-C. Yuan, M.-Y. Chiu, S.-P. Liu, C.-M. Chen, K.-H. Wei, A Thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione-Based Donor-Acceptor Polymer Exhibiting High Crystallinity for Photovoltaic Applications. *Macromolecules*, **43**, 6936-6938 (2010).
- 12 A. R. Rabindranath, Y. Zhu, I. Heim, B. Tieke, Red Emitting N-Functionalized Poly(1,4-diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole) (Poly-DPP): A Deeply Colored Polymer with Unusually Large Stokes Shift. *Macromolecules*, **39**, 8250-8256 (2006).
- 13 T. Oishi, T. Kawamoto, M. Fujimoto, Synthesis and polymerization of maleimides containing perfluoroalkyl groups. *Polym. J.* **26**, 613-622 (1994).
- 14 T. Oishi, K. Onimura, Y. Isobe, H. Yanagihara, H. Tsutsumi, Asymmetric anionic polymerization of maleimides bearing bulky substituents. *J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem.* **38**, 310-320 (2000).

- 15 M. Azechi, K. Yamabuki, K. Onimura, T. Oishi, Asymmetric anionic polymerization of maleimide bearing an *N*-4'-benzo 15-crown-5 ether with an organometal/chiral ligand complex. *Polym. J.* **42**, 632-639 (2010).
- 16 H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y.-Y. Lin, A. Dodabalapur, A soluble and air-stable organic semiconductor with high electronmobility. *Nature*, **404**, 478-481 (2000).
- 17 P. R. L. Malenfant, C. D. Dimitrakopoulos, J. D. Gelorme, L. L. Kosbar, T. O. Graham, A. Curioni, W. Andreoni, *N*-type organic thin-film transistor with high field-effect mobility based on a *N,N'*-dialkyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide derivative. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2517-2519 (2002).
- 18 K. N. N. Unni, A. K. Pandey, J.-M. Nunzi, *N*-channel organic field-effect transistors using *N,N'*-ditridecylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide and a polymeric dielectric. *Chem. Phys. Lett.*, **407**, 95-99 (2005).
- 19 H.-Z. Chen, M.-M. Shi, T. Aernouts, M. Wang, G. Borghs, P. Heremans, A novel organic *n*-type material: fluorinated perylene diimide. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **87**, 521-527 (2005).
- 20 B. K. Kaletas, R. M. Williams, B. König, L. De Cola, Strong fluorescence enhancement of 2-bromo-3-(1*H*-indol-3-yl)maleimide upon coordination to a Lewis-acidic metal complex. *Chem. Commun.*, 776-777 (2002).
- 21 L.-H. Chan, Y.-D. Lee, C.-T. Chen, Synthesis and Characterization of 3,4-Diphenylmaleimide Copolymers That Exhibit Orange to Red Photoluminescence

and Electroluminescence. *Macromolecules*, **39**, 3262-3269 (2006).

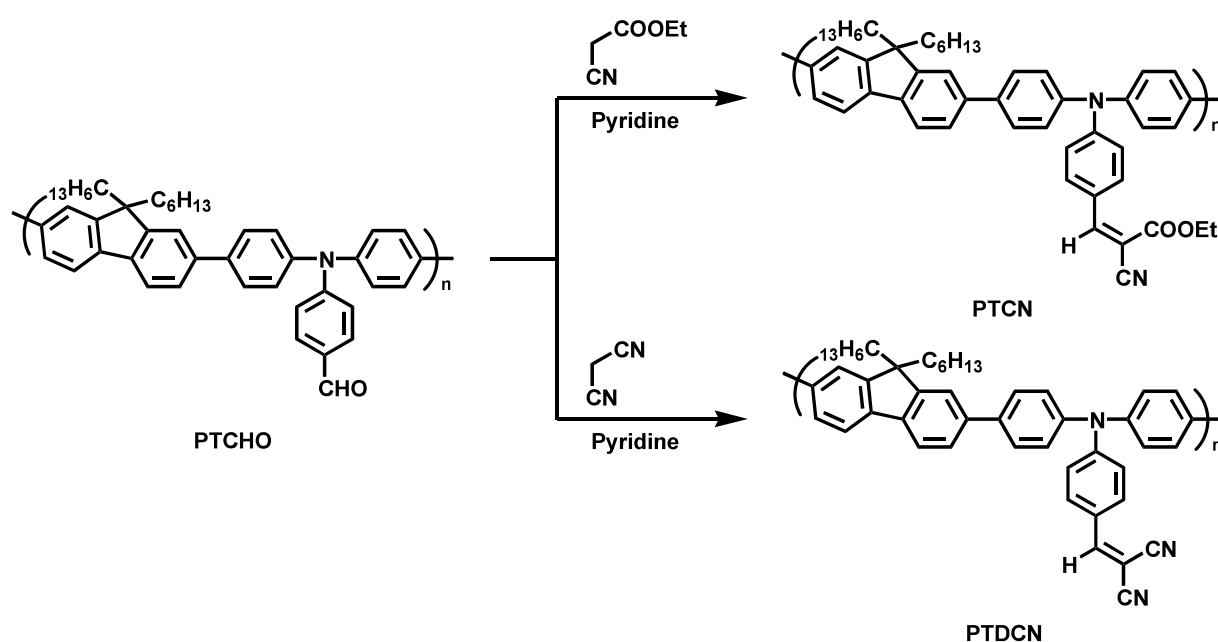
- 22 N. C. Yang, D. H. Suh, Introduction of Diphenylmaleimide Moieties into the Main Chain of Fully π -Conjugated Poly(arylene ethynylene)s as 'Kink' Structures. *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 335-338 (2001).
- 23 N. C. Yang, D. H. Suh, A class of *cis*-polyarylenevinylene: preparation and optical properties of the oligomeric polyarylenevinylene derivative having an 1,2-diphenylmaleimide moiety. *Polymer*, **42**, 7987-7992 (2001).
- 24 R.-H. Lee, L.-Y. Lee, Photovoltaic properties of bulk heterojunction solar cells incorporating 2-hydroxyethyl- and fullerene-functionalized conjugated polymers. *Colloid Polym. Sci.*, **289**, 1215-1231 (2011).
- 25 K. Onimura, M. Matsushima, K. Yamabuki, T. Oishi, Synthesis and properties of *N*-substituted maleimides conjugated with 1,4-phenylene or 2,5-thienylene polymers. *Polym. J.*, **42**, 290-297 (2010).
- 26 K. Onimura, M. Matsushima, M. Nakamura, T. Tominaga, K. Yamabuki, T. Oishi, Synthesis and fluorescence properties of model compounds for conjugated polymer containing maleimide units at the main chain. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **49**, 3550-3558 (2011).

第2章 主鎖にマレイミドとフルオレンユニットを含んだ 共役高分子の合成と蛍光特性

2.1 緒言

フルオレンやその誘導体は剛直平面なビフェニルユニットを有し、9-位の炭素に置換基を導入し、溶解性や加工性を容易に改善することができる興味深い化合物である。ポリフルオレン誘導体 (PFs) もまた、420 nm 付近の高効率青色発光、高い PL、EL 特性と熱安定性を示すポリマーとして広く知られている¹⁻⁵。実際に PFs を発光層に用いたポリマーLED (PLEDs) は高い PL、EL 量子効率と高輝度を実現した⁶⁻⁷。

PFs の問題点として、青色 EL のみを示すことが挙げられる。これを解決するために近年では、PFs の主鎖または側鎖に電子アクセプター性のユニットを導入する D-A 法が報告されている。一般的にはベンゾチアジアゾールやピリジン、ナフトセレナジアゾール、キノキサリン、チエノピラジンなどの *n*-型ユニットを含んだ PFs 誘導体がカップリング重合法によって合成され、アクセプターの組み合わせにより緑、黄、赤色など様々な PL、EL 発光を示す⁸⁻¹³。また Scheme 2-1 に示すように、アクセプター性の置換基を導入する手法も有益である。Kang 達は、トリフェニルアミンと共重合された PFs



Scheme 2-1



Figure 2-1 Fluorescence of the spun films of PTCHO, PTCN, and PTDCN under UV irradiation ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$).

の側鎖に電子アクセプターであるシアノ基を導入することにより、青～赤色に蛍光発光を示すポリマー膜を作成した (Figure 2-1)¹⁴。以上のように、電子ドナー性である PFs にアクセプター性のユニットを導入することにより、得られる PFs 誘導体の光学特性を多種多様に変化させることが可能となる。

D-A 型 PFs の多くは交互重合によって設計されている。他方で、ランダム重合による D-A 型 PFs の合成と OLEDs 特性の検討に関する研究も行われている。ランダムコポリマーは交互コポリマーと比較してアクセプターユニットの混入率を幅広く変更することができる。そのため、ランダムコポリマーの設計はフルオレンコポリマーのバンドギャップを変化させる^{15,16}。さらに幅広いアクセプターユニットの導入がランダムコポリマーの電子輸送能力を高め、多層 PLEDs に適する結果が得られたことも報告されている¹²。

第 2 章では、電子ドナーとしてフルオレン、アクセプターとして *N*-シクロヘキシルマレイミドを用い、山本カップリング、鈴木-宮浦カップリング反応によるランダムまたは交互コポリマーの合成を報告する。また、得られたコポリマーの蛍光特性について検討した。

2.2 実験

2.2.1 試薬

反応・重合および測定に用いた溶媒は、すべて市販品 (1 級) を常法に従って脱水精製した。

Bromine, Sodium hydride, Triethylamine, Magnesium Sulfate, Anhydrous (ナカライテスク株式会社 ; NAKALAI TESQUE, INC.), Sodium Acetate, Anhydrous, Potassium Iodide (石津株式会社; ISHIDU, 一級), Fluorene, Triisopropyl Borate, 1,5-cyclooctadiene (COD) (東京化成工業株式会社 ; TCI), Potassium Hydroxide, *n*-Hexyl Bromide, Magnesium Sulfate, Anhydrous, Tetrakis (triphenylphosphine) palladium (0) (Pd(PPh₃)₄) (ナカライテスク株式会社 ; NAKALAI TESQUE, INC.), Potassium Iodide (石津株式会社; ISHIDU, 一級), *n*-Butyllithium (*n*-BuLi), Bis (1,5-cyclooctadiene) nickel (0) (Ni(COD)₂) (関東化学株式会社 ; KANTO CHEMICAL CO., INC.), Sodium thiosulfate, 5-hydrate, Propylenecarbonate, Potassium carbonate, 2,2'-Bipyridyl (キシダ化学株式会社 ; KISHIDA REAGENTS CHEMICALS), *N*-Bromosuccinimide (NBS) (和光純薬工業株式会社 ; Wako) は各社の市販品を使用した。また、モノマーに用いた *N*-cyclohexylmaleimide は日本油脂株式会社から提供されたものを精製して使用した。

薄層クロマトグラフィーに用いたシリカゲル 60F₂₅₄、シリカカラムクロマトグラフィーに用いたシリカゲル 60 (0.063 - 0.200 mm) は市販品 (メルク株式会社 ; MERCK) をそのまま使用した。カラムクロマトグラフィー、再沈殿の溶媒は、市販品 (1 級) をそのまま使用した。

2.2.2 測定

^1H NMR (500 MHz) スペクトルは、重クロロホルム中、テトラメチルシラン (TMS) を内部標準として、JNM-LA500 (日本電子株式会社 ; JEOL Ltd.) で測定した。

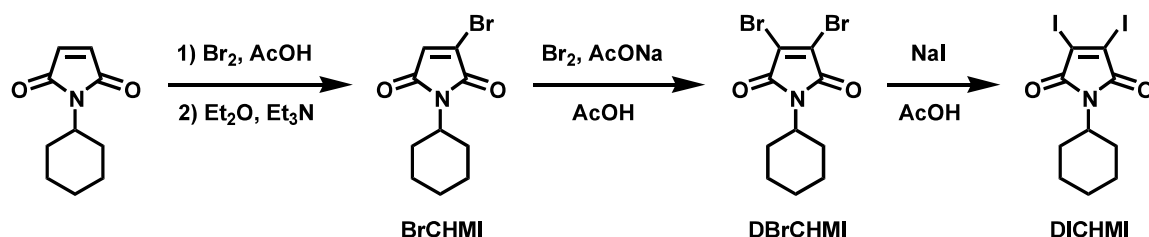
ポリマーの分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により、ポンプ (LC-10AS, 島津製作所)、UV 検出器 (SPD-10A, 245nm, 島津製作所) を備えた CHROMATOPAC C-R 7A plus (島津製作所) を使用した。直列に連なった 4 本のカラムは HSG-40H、HSG-20H、HSG-15H、HSG-10H を使用した。THF (50 °C) を溶離液に用い、ポリスチレンを基準として換算した。

UV-vis 測定は、UV-1650PC (島津製作所) で測定した。測定セルは二面透過型 10 mm 角型石英セルを使用した。

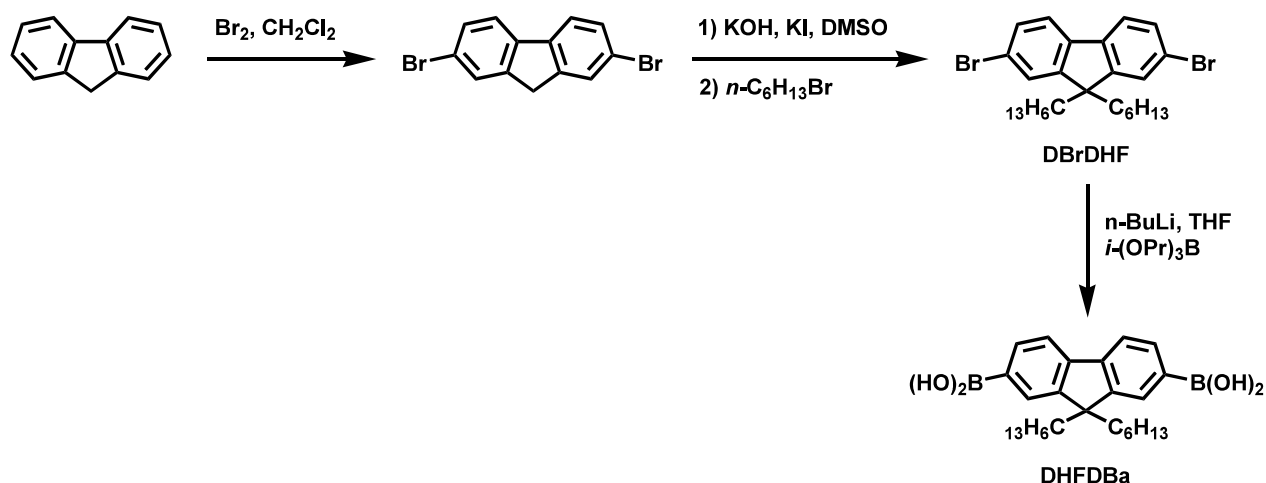
蛍光測定は、FP-6300 (日本分光株式会社) で測定した。測定セルは四面透過型 10 mm 角型石英セルを使用した。

2.2.3 モノマー合成

a) Synthesis of DICHMI



b) Synthesis of DBrDHF and DHFDBa



Scheme 2-2 Synthetic route of monomers.

2.2.3.A 2,3-ジヨード-N-シクロヘキシルマレイミド (DICHMI)の合成^{17,18}

2-ブロモ-N-シクロヘキシルマレイミド (BrCHMI)

100 mL 三口フラスコに N-シクロヘキシルマレイミド (10.0 g, 55.8 mmol) と酢酸 (8.0 mL) を入れ、90 °C に加熱した。そこに臭素 (3.0 mL) の酢酸 (15 mL) 溶液を滴下し、100 °C で30分還流した。その後、0 °C 下で30分攪拌し、減圧蒸留により溶媒を除去した。その後、ジエチルエーテル (200 mL) とトリエチルアミン (22 mL) を加え、1時間攪拌後、減圧濾過し、濾液を濃縮した。残渣を残渣を酢酸エチルと *n*-ヘキサンの混合液 (1/10 = v/v) で再結晶により精製し、BrCHMI (11.0 g, 42.5 mmol) を得た。

収率 76% 黒色結晶 m.p. 108 -110 °C (文献値 : 108 -110 °C)⁸⁾

TLC : R_f 0.14 (*n*-ヘキサン / CH₂Cl₂ = 1 / 2)

¹H-NMR(CDCl₃) δ (ppm from TMS) : 1.10-1.48 (3H, m, cyclohexyl), 1.60-1.74 (3H, m, cyclohexyl), 1.76-1.92 (2H, d, cyclohexyl), 1.94-2.14 (2H, m, cyclohexyl), 3.86-4.02 (1H, m, >CH-), 6.80 (1H, s, BrC=CH).

2,3-ジブromo-N-シクロヘキシルマレイミド (DBrCHMI)

100 mL三口フラスコに BrCHMI (5.00 g, 19.4 mmol) と無水酢酸ナトリウム (1.64 g, 20.0 mmol) と酢酸 (10 mL) を入れ 90 °C に加熱した。そこに 0 °C 下に冷却した臭素 (1.6 mL, 62.1 mmol) の酢酸 (21 mL) 溶液を滴下し、100 °C で3時間還流した。減圧蒸留により溶媒を除去し、残渣を酢酸エチル抽出、飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過し溶媒を減圧除去した。残渣を酢酸エチルと *n*-ヘキサンの混合液 (1/10 = v/v) で再結晶により精製し、DBrCHMI (5.78 g, 17.2 mmol) を得た。

収率 55.2 % 白色結晶 m.p. 170 -171 °C (文献値 : 152 -154 °C)⁸⁾

TLC : R_f 0.23 (*n*-ヘキサン / CH₂Cl₂ = 1 / 2)

¹H-NMR(CDCl₃) δ (ppm from TMS) : 1.10-1.45 (3H, m, cyclohexyl), 1.60-1.76 (3H, m, cyclohexyl), 1.78-1.92 (2H, d, cyclohexyl), 1.94-2.14 (2H, m, cyclohexyl), 3.92-4.08 (1H, m, >CH-).

2,3-ジヨード-N-シクロヘキシルマレイミド

100 mL ナスフラスコに DBrCHMI (5.06 g, 15.0 mmol) とヨウ化ナトリウム (6.75 g, 45.0 mmol) と酢酸 (55 mL) を入れ 110 °C で加熱し、2時間還流した。減圧濾過により溶媒を除去し、残渣を酢酸エチルと *n*-ヘキサンの混合液 (1/50 = v/v) で再結晶により精製し、DICHMI (5.53 g, 12.8 mmol) を得た。

収率 86 % 黄色結晶 m.p. 156 -157 °C

TLC : R_f 0.17 (*n*-ヘキサン / CH₂Cl₂ = 1 / 2)

¹H-NMR(CDCl₃) δ (ppm from TMS) : 1.10-1.42 (3H, m, cyclohexyl), 1.60-1.74 (3H, m, cyclohexyl), 1.76-1.92 (2H, m, cyclohexyl), 1.94-2.14 (2H, m, cyclohexyl), 3.90-4.10 (1H, m, >CH-).

2.2.3.B 2,7-ジブromo-9,9-ジヘキシルフルオレン (DBrDHF)の合成^{19,20}

2,7-ジブromoフルオレン (DBrF)

100 mL ナスフラスコにフルオレン (10.2 g, 61.2 mmol) 、乾燥 CH₂Cl₂ (47.6 mL) を加え暗所、室温で攪拌し、Br₂ (16.6 mL, 128 mmol) 、を滴下し一晩攪拌した。反応終了後、チオ硫酸ナトリウムを加えて攪拌させ、CH₂Cl₂ で抽出した。その後無水硫酸マグネシウムを用いて脱水後、濾過を行い濃縮し、酢酸エチルと *n*-ヘキサンの混合液 (1 / 10 = v / v) を用いて再結晶により精製し DBrF を得た (13.2 g, 40.8 mmol)。

収率 67% 白色結晶 m.p. 158 – 160 °C (文献値 : 159 – 160 °C)⁵⁾

TLC : R_f 0.40 (*n*-ヘキサン)

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm from TMS) : 3.86 (s, 2H, >CH₂), 7.50 (dd, 2H, aromatic protons), 7.59 (d, 2H, aromatic protons), 7.66 (d, 2H, aromatic protons).

2,7-ジブromo 9,9-ジヘキシルフルオレン (DBrDHF)

100 mL ナスフラスコに DBrF (2.50 g, 7.73 mmol) 、 KI (0.0786 g, 0.473 mmol) 、 KOH (2.22 g, 39.6 mmol) を砕いたもの、DMSO (35 mL) を加えて室温で攪拌した。その後、滴下漏斗を用いて *n*-BrC₆H₁₃ (2.82 g, 17.1 mmol) をゆっくり加えて一晩攪拌した。反応終了後、冷水に注いでトルエンで抽出した。その後洗浄を行い、無水硫酸マグネシウムを用いて脱水後、濾過を行い濃縮した。*n*-ヘキサンを用いてカラムクロマトグラフィーを行い精製し、DBrDHF を得た (3.21 g, 6.53 mmol)。

収率 85% 白色結晶 m.p. 61 – 63 °C (文献値 : 61 °C)⁶⁾

TLC : R_f 0.78 (*n*-ヘキサン)

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm from TMS) : 0.51-0.66 (m, 4H), 0.78 (t, 6H), 0.97-1.19 (m, 12H), 1.86-1.98 (m, 4H), 7.40-7.58 (m, 6H, aromatic protons).

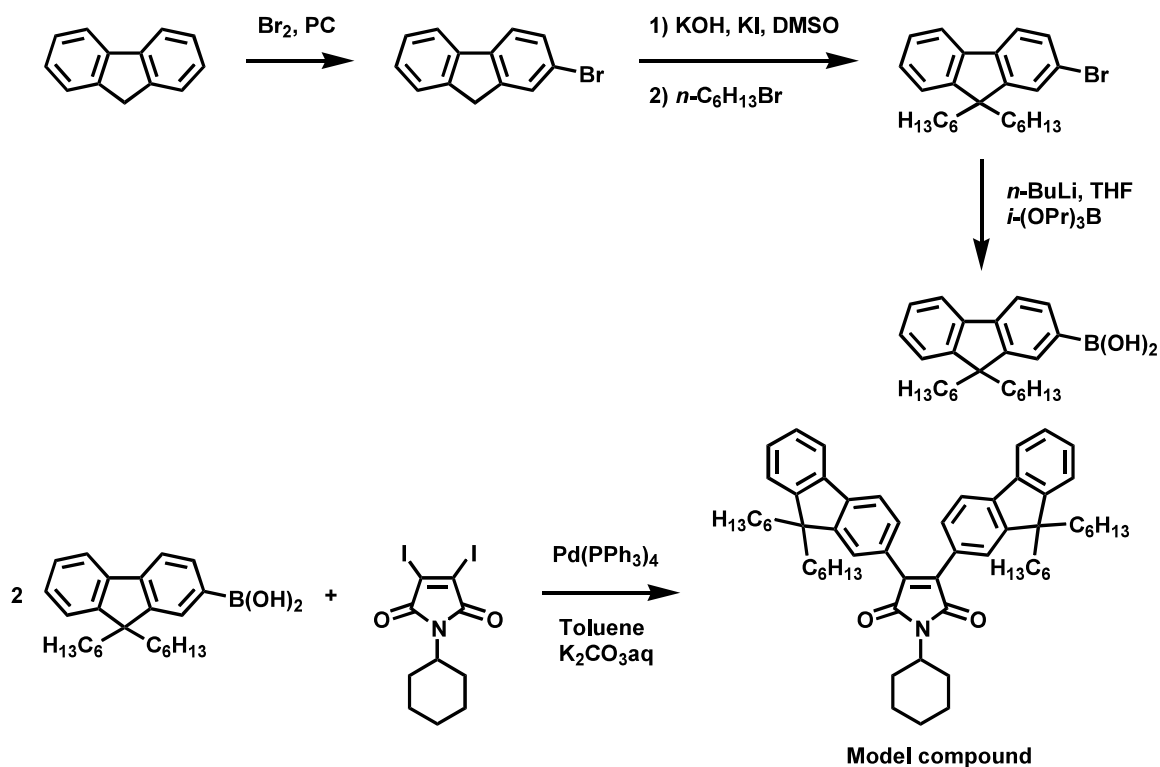
2.2.3.C 9,9-ジヘキシルフルオレン-2,7-ジボロン酸 (DHFDBa)の合成²¹

シュレンク管に 2,7-DBrDHF (1.97 g, 4.00 mmol)、乾燥 THF (30)を加えて窒素置換し、-78 °C の条件下で数分間攪拌した。その後 1.65 M の *n*-BuLi (7.3 mL)を加え、2 時間攪拌した。その後 Triisopropyl Borate (2.8 mL) を加え、室温に戻して一晩攪拌した。その後、2N HCl を加えて反応を停止させ、CH₂Cl₂ で抽出し、食塩水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで脱水後、濾過を行い減圧濃縮した。残渣に *n*-ヘキサンを加え、沈殿物を濾過により回収し、DHFDBa (1.31 g, 3.11 mmol)を得た。

収率 78% 白色固体

¹H-NMR (DMSO d₆) δ (ppm from TMS) : 0.43-0.54 (br, 4H, hexyl), 0.71 (t, 6H, hexyl), 0.91-1.10 (m, 12H, hexyl), 1.95 (t, 4H, hexyl), 7.72-7.88 (m, 6H, aromatic protons), 8.05 (s, 4H, -OH).

2.2.3.D 2,3-Bis(9,9-ジヘキシルフルオレン-3-yl) *N*-シクロヘキシルマレイミド
(モデル化合物)の合成^{22, 23}



Scheme 2-3 Synthesis of model compound.

2-ブロモフルオレン

フルオレン (2.99 g, 18.0 mmol)を炭酸プロピレン (24 mL)に溶解させ、60 °C で攪拌した。その後 NBS (3.20 g, 18.0 mmol)を加え、室温までゆっくり冷ましながらか 3 時間攪拌した。反応物を蒸留水 (300 mL)に加え、1 時間攪拌した。その後酢酸エチルで抽出し、有機層を蒸留水で洗浄した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて脱水し、濾過を行い減圧濃縮した。残渣を *n*-ヘキサン / 酢酸エチル (1 / 10 = v / v)を用いて再結晶を行い精製し、2-ブロモフルオレン (2.32 g, 9.45 mmol)を得た。

収率 53 % 白色結晶 R_f 0.31 (*n*-ヘキサン)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm from TMS) : 3.88 (s, 2H, $>\text{CH}_2$), 7.28-7.42 (m, 2H, aromatic protons), 7.46-7.56 (m, 2H, aromatic protons), 7.58-7.70 (d, 2H, aromatic protons), 7.72-7.78 (d, 1H, aromatic proton).

2-ブロモ-9,9-ジヘキシルフルオレン

100 mL ナスフラスコに 2-ブロモフルオレン (2.01 g, 8.20 mmol)、KOH を砕いたもの (2.48 g, 44.2 mmol)、KI (0.0826 g, 0.498 mmol)、DMSO (37 mL) を加え、室温で攪拌した。その後滴下漏斗を用いて *n*-BrC₆H₁₃ (3.01 g, 18.2 mmol) をゆっくり加え、室温で一晩攪拌した。反応終了後、冷水に注いでトルエンで抽出した。その後洗浄を行い、無水硫酸マグネシウムを用いて脱水後、濾過を行い濃縮した。*n*-ヘキサンを用いてカラムクロマトグラフィーを行い精製し、2-ブロモ-9,9-ジヘキシルフルオレンを得た (2.13 g, 5.16 mmol)。

収率 63 % 無色結晶 R_f 0.50 (*n*-ヘキサン)

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm from TMS) : 0.52-0.66 (br, 4H, hexyl), 0.76 (t, 6H, hexyl), 0.97-1.16 (m, 12H, hexyl), 1.86-2.00 (m, 4H, hexyl), 7.28-7.35 (m, 3H, aromatic protons), 7.42-7.48 (m, 2H, aromatic protons), 7.49-7.58 (dd, 1H, aromatic protons), 7.62-7.72 (d, 1H, aromatic proton).

9,9-ジヘキシルフルオレン-2-ボロン酸

シュレンク管に 2-ブロモ-9,9-ジヘキシルフルオレン (2.13 g, 5.16 mmol)、乾燥 THF (20 mL) を加えて窒素置換し、-78 °C の条件下で数分間攪拌した。その後 1.65 M の *n*-BuLi (7.3 mL) を加え、2 時間攪拌した。その後 triisopropyl Borate (1.8 mL) を加え、室温に戻して一晩攪拌した。その後、1N HCl を加えて反応を停止させ、CH₂Cl₂ で抽出し、食塩水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで脱水後、濾過を行い減圧濃縮した。その後 *n*-ヘキサン/CH₂Cl₂ (2 / 1 = v / v) を用いてカラムクロマト 9,9-ジヘキシルフルオレン-2-ボロン酸 (1.14 g, 3.02 mmol) を得た。

収率 59 % 白色結晶

2,3-ビス(9,9-ジヘキシルフルオレン-3-イル) *N*-シクロヘキシルマレイミド

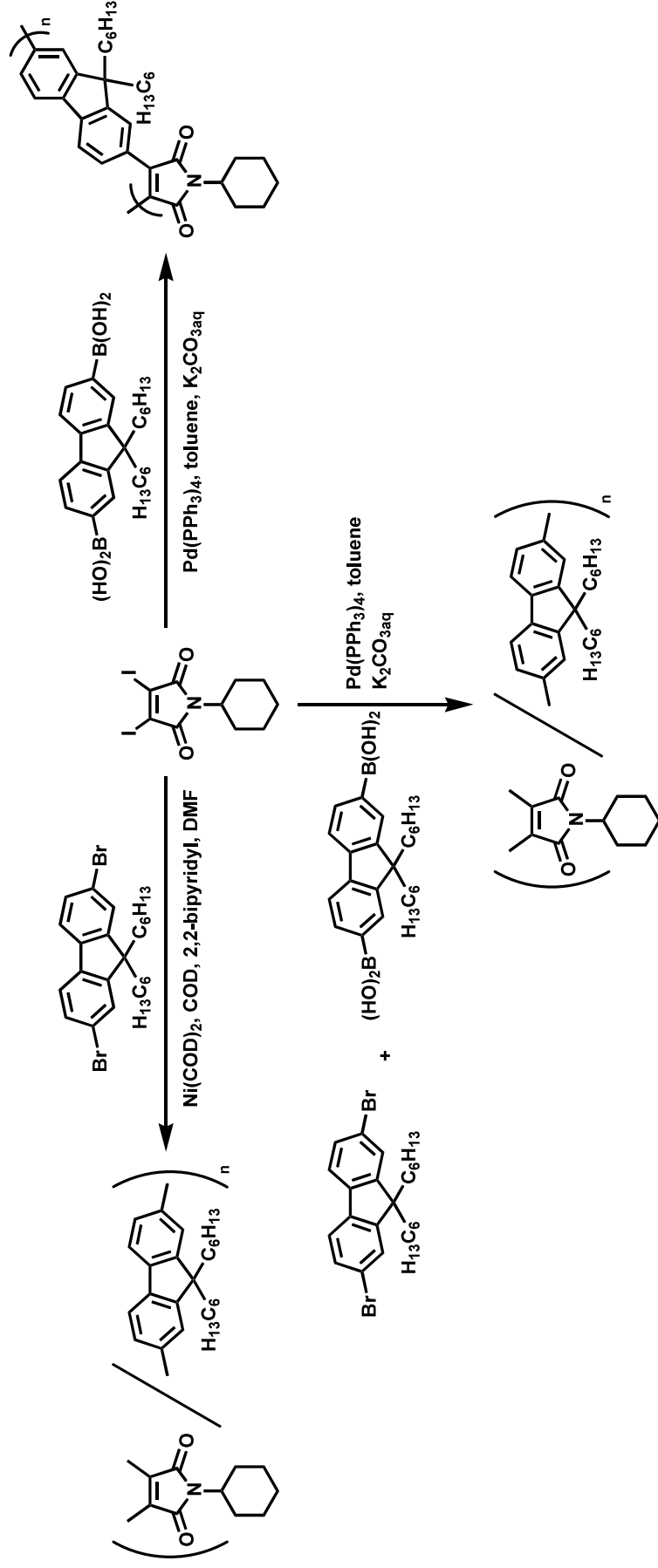
シュレンク管に DICMI (0.173 g, 0.40 mmol)、9,9-ジヘキシルフルオレン-2-ボロン酸 (0.303 g, 0.800 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.0192 g, 0.0166 mmol)、乾燥 Toluene (6 mL) を加えて窒素置換し、室温で数分間攪拌した。その後 K₂CO₃ (0.222 g, 1.61 mmol) の水溶液 (0.8 mL)

を加えて、80 °C で 72 時間加熱した。反応終了後、CH₂Cl₂ に注ぎ、蒸留水で洗浄した。その後硫酸マグネシウムを用いて脱水後、濾過を行い減圧濃縮した。その後カラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/ *n*-ヘキサン = 3 / 1 [v / v]) を行い、減圧濃縮し、残渣に微量の THF を加えて溶解させ、大過剰の MeOH に滴下した。沈殿物を濾過し、真空乾燥した (0.209 g, 0.250 mmol)。

収率 62 % 橙色粉末 m.p. 118 – 120 °C $R_f = 0.12$ (CH₂Cl₂ / *n*-ヘキサン = 3 / 1).

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm from TMS) : 0.46-0.68 (8H, m, hexyl), 0.76 (12H, t, hexyl), 0.91-1.17 (27H, m, cyclohexyl and hexyl), 1.22-1.45 (3H, m, cyclohexyl), 1.75-1.94 (12H, m, cyclohexyl and hexyl), 2.16-2.29 (2H, m, cyclohexyl), 4.02-4.16 (1H, m, >CH-), 7.31 (6H, d, aromatic protons), 7.40-7.47 (4H, m, aromatic protons), 7.58 (2H, d, aromatic protons), 7.62-7.68 (2H, m, aromatic protons). ¹³C (CDCl₃) δ (ppm from TMS) : 171.0, 151.2, 150.7, 142.5, 140.3, 135.2, 129.0, 127.7, 126.9, 124.6, 122.9, 120.1, 119.6, 55.1, 51.2, 40.3, 31.6, 30.2, 29.7, 26.1, 25.2, 23.8, 22.6, 14.0.

2.2.4 ポリマー合成^{15,24}



Scheme 2-4 Coupling polymerization of DICHMI with fluorene derivatives.

2.2.4.A poly(DHF)の合成

シュレンク管に COD (0.132 g, 1.22 mmol)、bipyridyl (0.187 g, 1.20 mmol)、Ni(COD)₂ (0.331 g, 1.20 mmol)、乾燥 DMF (3 mL)を加え、窒素置換し、60 °C で 30 分間加熱した。その後、DBrDHF (0.397 g, 0.806 mmol)の乾燥 DMF (3 mL)溶液を加え、60 °C で 48 時間攪拌した。反応終了後、室温に戻し CH₂Cl₂ に注ぎ、1N HCl と蒸留水で洗浄した。その後無水硫酸マグネシウムを用いて脱水後、減圧濃縮を行った。残渣に微量の THF を加えて溶解させ、大過剰の MeOH に滴下した。析出した沈殿物を濾過し、2 日間真空乾燥した。

2.2.4.B 山本カップリング反応による poly(CHMI-co-DHF)の合成

シュレンク管に COD (0.132 g, 1.22 mmol)、bipyridyl (0.189 g, 1.21 mmol)、Ni(COD)₂ (0.332 g, 1.21 mmol)、乾燥 DMF (3 mL)を加え、窒素置換し、60 °C で 30 分間加熱した。その後、DICHMI (0.174 g, 0.405 mmol)と DBrDHF (0.197 g, 0.401 mmol)の乾燥 DMF (3 mL)溶液を加え、60 °C で 24-48 時間攪拌した。反応終了後、室温に戻し CH₂Cl₂ に注ぎ、1N HCl と蒸留水で洗浄した。その後無水硫酸マグネシウムを用いて脱水後、減圧濃縮を行った。残渣に微量の THF を加えて溶解させ、大過剰の MeOH に滴下した。析出した沈殿物を濾過し、2 日間真空乾燥した。

2.2.4.C 鈴木-宮浦カップリング反応による poly(CHMI-alt-DHF)の合成

シュレンク管に DICHMI (0.173 g, 0.400 mmol)、DHFDBa (0.170 g, 0.402 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.0185 g, 0.0160 mmol)、乾燥 Toluene (6 mL)加えて窒素置換し、室温で数分間攪拌した。その後 K₂CO₃ (0.225 g, 1.63 mmol)の水溶液 (1.6 mL)を加えて、90 °C で 48 時間加熱した。反応終了後、CH₂Cl₂ に注ぎ、蒸留水で洗浄した。その後硫酸マグネシウムを用いて脱水後、濾過を行い減圧濃縮した。残渣に微量の THF を加えて溶解させ、大過剰の MeOH に滴下した。析出した沈殿物を濾過し、2 日間真空乾燥した。

2.2.4.D 鈴木-宮浦カップリング反応による poly(CHMI-co-DHF)の合成

シュレンク管に DICHMI (0.0874 g, 0.203 mmol)、DBrDHF (0.0992 g, 0.201 mmol)、DHFDBa (0.170 g, 0.402 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.0187 g, 0.0162 mmol)、乾燥 Toluene (6 mL)加

えて窒素置換し、室温で数分間攪拌した。その後 K_2CO_3 (0.221 g, 1.60 mmol) の水溶液 (1.6 mL) を加えて、90 °C で 48 時間加熱した。反応終了後、 CH_2Cl_2 に注ぎ、蒸留水で洗浄した。その後硫酸マグネシウムを用いて脱水後、濾過を行い減圧濃縮した。残渣に微量の THF を加えて溶解させ、大過剰の MeOH に滴下した。析出した沈殿物を濾過し、2 日間真空乾燥した。

2.3 結果と考察

2.3.1 合成と特性

キーモノマーである 2,3-ジヨード-*N*-シクロヘキシルマレイミド (DICHMI)の合成は、参考文献を基に、まずマレイミドのジブロモ化を行った。酢酸中でヨウ化ナトリウムを用いることでDICHMIを収率86%の良収率で得ることができた。ドナー分子として2,7-ジブロモ-9,9-ジヘキシルフルオレン (DBrDHF)及び9,9-ジヘキシルフルオレン-2,7-ジボロン酸 (DHFDBa)をそれぞれ合成した。フルオレンからジブロモ化、さらにDMSO中でKOHを用いてジヘキシル化を行いDBrDHFを合成した。DBrDHFから*n*-BuLiとtriisopropyl borateを用いてDHFDBaを合成した。コポリマーのモデル化合物はフルオレンから4ステップで合成した。フルオレンをpropylenecarbonate中でNBSを用いてモノブロモ化し、上記と同様にヘキシル化を行った。さらに*n*-BuLiを用いてボロン酸化を行い、DICHMIとパラジウム(0)触媒を用いて鈴木-宮浦カップリング反応を行い、モデル化合物を合成した。

コポリマーはDICHMI、DBrDHF、DHFDBaをそれぞれコモノマーとし、山本カップリング、鈴木-宮浦カップリング反応を用いて合成した。山本カップリング反応を用いた共重合はコモノマーとしてDICHMI、DBrDHF (0.40/0.40 [mmol/mmol])、触媒としてNi(COD)₂、配位子として2,2'-Bipyridyl、1,5-cyclooctadieneの存在下、DMF中で行われた。また、鈴木-宮浦カップリング反応を用いた共重合はコモノマーとしてDICHMI、DHFDBa (0.40/0.40 [mol/mol])、触媒としてPd(PPh₃)₄、塩基としてK₂CO₃存在下、トルエンと水の混合溶液中で行われた。さらに、鈴木-宮浦カップリング反応を用い、DICHMI、DBrDHF、DHFDBaをコモノマーとした(DICHMI/DBrDHF/DHFDBa = 0.20/0.20/0.40 [mmol/mmol/mmol])ランダムコポリマーの合成も行った。重合終了後、残渣を1*N* HClで洗浄することで金属触媒は取り除き、有機溶媒を減圧留去した。さらに残渣を過剰のMeOHに加えることにより精製した。各重合結果をTable 2-1にまとめた。コポリマーは白色または茶色の粉末として得られ、THF、CHCl₃、DMFの他、*n*-ヘキサンにも可溶であった。フルオレンユニットの長鎖アルキル基の存在により、*n*-ヘキサンに溶解性を示したと考えられる。ランダムコポリマー中のCHMIユニットの存在率は¹H NMRス

ペクトルから算出され、その値を $MI_{cont.}$ と定めた。Table 2-1、Run 3 のランダムコポリマー及び Run 4 の交互コポリマーの 1H NMR スペクトルを Figure 2-2 に示す。Figure 2-1(a)より、7.3-8.0 ppm に出現したブロードしたピークはフルオレンの芳香族環に由来したプロトンのピークである。3.9-4.2 ppm のシグナルはシクロヘキシル基の 1-位に起因したプロトンのピークである。0.5-2.3 ppm のピークは側鎖であるシクロヘキシル基、 n -ヘキシル基のメチレンに由来するプロトンのピークである。同様に、poly(CHMI-*co*-DHF)の $MI_{cont.}$ を Figure 2-2(b)から算出した。

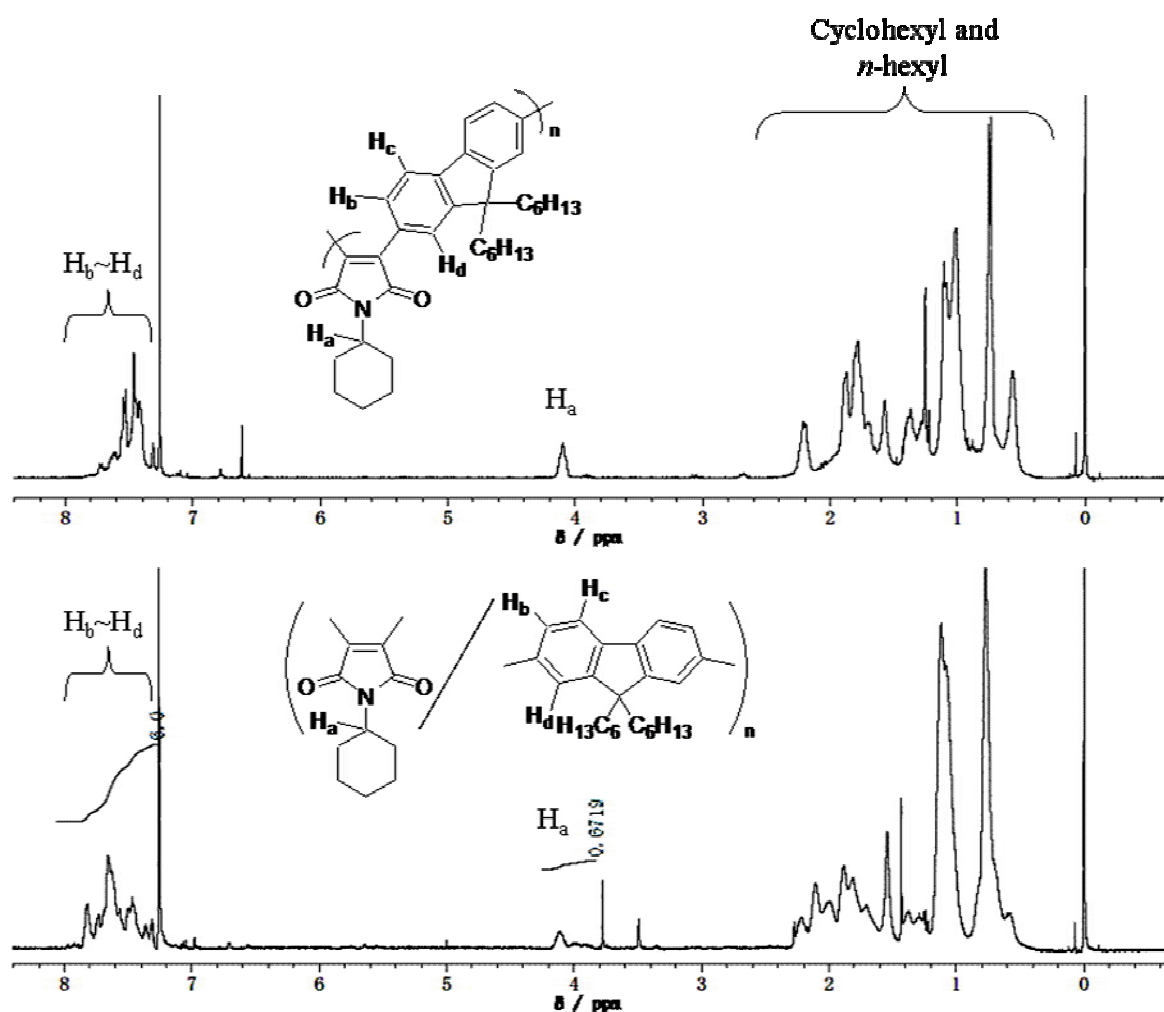


Figure 2-2 1H NMR spectra of (a) poly(CHMI-*alt*-DHF) (Table 2-1, Run 6) and (b) poly(CHMI-*co*-DHF) (Table 2-1, Run 7) in $CDCl_3$.

poly(CHMI)は poly(DHF)と比較して低収率、低分子量で得られた (Table 2-1、Runs 1、2)。山本カップリング反応による共重合では、重合時間の増加に伴い平均分子量 (M_n)は増加した (Table 2-1、Runs 3, 4)。しかし $MI_{cont.}$ は重合時間の増加に伴い低下した。

Table 2-1 Copolymerization of DICHMI with fluorene derivatives

Run		Time [h]	Yield ^{a)} [%]	MI _{cont.} ^{b)} [mol%]	M_n ^{c)} $\times 10^{-3}$	M_w/M_n ^{c)}
1	poly(CHMI) ^{d)}	48	13	100	1.0	1.1
2	poly(DHF) ^{e)}	48	87	0	17, 4.1	1.3, 1.1
3	poly(CHMI- <i>co</i> -DHF) ^{f)}	24	60	44	2.6	1.6
4	poly(CHMI- <i>co</i> -DHF) ^{f)}	48	52	40	3.0	1.4
5	poly(CHMI- <i>alt</i> -DHF) ^{g)}	48	78	50	3.5	1.4
6	poly(CHMI- <i>co</i> -DHF) ^{h)}	48	70	24	2.6	1.4

a) MeOH insoluble part. b) By ¹H NMR. c) By GPC with poly(styrene) standard. d) Yamamoto coupling polymerization of DICHMI. e) Yamamoto coupling polymerization of DICHMI and DBrDHF. f) Yamamoto coupling polymerization of DICHMI and DBrDHF. g) Suzuki-Miyaura coupling polymerization of DICHMI and DHFDBa. h) Suzuki-Miyaura coupling polymerization of DICHMI, DBrDHF and DHFDBa.

鈴木-宮浦カップリング反応による共重合では、良収率 (70~78%) でコポリマーを得られ、山本カップリング反応によるコポリマーと比較して M_n のわずかな向上が確認された (Table 2-1、Runs 5、6)。2,3-ジハライド-N-置換マレイミドの低重合性が、副反応である末端基の脱ハロゲン化による影響によるものと以前に報告している。本論文における DICHMI の単独重合及び共重合の低重合性もまた脱ハロゲン化のような副反応による影響が示唆された。

2.2.1 コポリマーの光学特性

各ポリマー及びモデル化合物の UV-vis、PL スペクトルを THF 溶液中で測定した (濃度: 2.5×10^{-5} M)。各ポリマーとモデル化合物のスペクトル測定結果を Figure 2-3 に示す。コポリマーとモデル化合物の光学特性を Table 2-2 にまとめた。

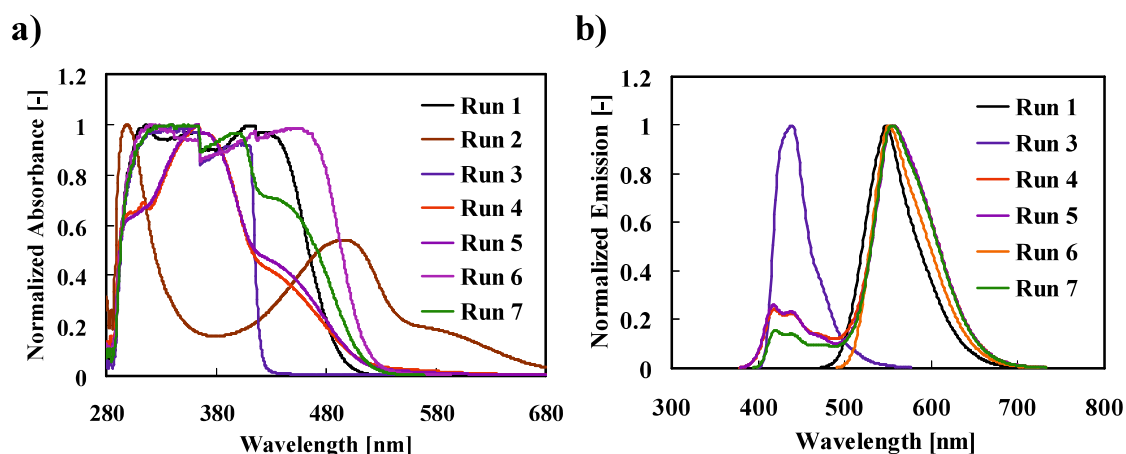


Figure 2-3 Normalized absorption (a) and emission (b) spectra of poly(CHMI) (Run 2), poly(DHF) (Run 3) and copolymers (Runs 4-7) and model compound (Run 1 in Table 2-2) in THF (concentration; 2.5×10^{-5} mol/L base on monomeric units).

DICHMI のホモポリマーは 299 nm にカルボニル基の $n-\pi^*$ 遷移、496 nm にエノン基と共役主鎖の $\pi-\pi^*$ 遷移に起因する吸収ピークを示した (Figure 2-3(a)、Run 2)。DBrDHF のホモポリマーは 339、397nm にフルオレンの芳香族環と共役鎖長の $\pi-\pi^*$ 遷移に起因する吸収ピークを示した (Figure 2-3(a)、Run 3)。モデル化合物は DBrDHF のホモポリマーと似たような吸収ピークが 317、411 nm に観測されたが、それらのピークはブロード化した (Figure 2-3(a)、Run 1)。山本カップリング反応によって得られたコポリマーは

Table 2-2 UV-vis absorption and PL emission spectral data for the copolymers and model compound in THF^{a)}

Run	model compound	Time ^{b)} [h]	MI _{cont.} ^{c)} [mol%]	$\lambda_{\text{abs.}}$ ^{d)} [nm]	E.W. ^{e)} [nm]	$\lambda_{\text{Em.}}$ ^{f)} [nm]
1	model compound	-	-	317, 411	411	548
2	poly(CHMI) ^{g)}	48	100	299, 496	299	nd ^{h)}
3	poly(DHF) ⁱ⁾	48	0	339, 397	397	419
4	poly(CHMI- <i>co</i> -DHF) ^{j)}	24	44	302, 365	365	418, 556
5	poly(CHMI- <i>co</i> -DHF) ^{j)}	48	40	304, 363	363	418, 557
6	poly(CHMI- <i>alt</i> -DHF) ^{k)}	48	50	321, 440	440	551
7	poly(CHMI- <i>co</i> -DHF) ^{l)}	48	24	338, 398, 433	398	420, 555

a) 2.5×10^{-5} mol/L based on monomeric units in THF. b) Time = Polymerization time. c) By determined by ¹H NMR. d) $\lambda_{\text{abs.}}$ = Absorption peaks. e) E.W. = Excitation wavelength. f) $\lambda_{\text{Em.}}$ = Emission peaks. g) Yamamoto coupling polymerization of DICHLI. h) nd = Not determined i) Yamamoto coupling polymerization of DBrDHF. j) Yamamoto coupling polymerization of DICHLI and DBrDHF. k) Suzuki-Miyaura coupling polymerization of DICHLI and DHFDBa. l) Suzuki-Miyaura coupling polymerization of DICHLI, DBrDHF and DHFDBa.

303 nm 付近にカルボニル基の $n-\pi^*$ 遷移や芳香族環の $\pi-\pi^*$ 遷移に起因するショルダーピークが見られた(Figure 2-3(a)、Runs 4、5)。さらに、364 nm 付近に最大吸収ピークを、440 nm 付近にショルダーピークを示した。一方、鈴木-宮浦カップリング法によって得られたコポリマーにおいて、交互コポリマー (Table 2-3、Run 13)はモデル化合物 (Table 2-2、Run 1)と似通ったスペクトル波形を示した。しかし、長波長側の吸収ピークはモデル化合物と比較しておよそ 30 nm のレッドシフトを示した。このレッドシフトは、ポリマー化することによる共役鎖長の伸長に起因すると考えられる。また、ランダムコポリマー (Table 2-2、Run 7)では 338、398 nm に吸収ピークと 433 nm にショルダーピークを示した。以上の測定結果より、交互コポリマーは長波長側に共役主鎖に起因するはっきりとした吸収ピークを示した。一方、ランダムコポリマーは長波長側にショルダー

ピークを示した。ランダムコポリマー中には DHF ユニットが連続する箇所が存在すると予想されるため、共役平面はねじれが生じる。そのため、交互コポリマーと比較して有効共役鎖長が短くなり、共役主鎖に起因する吸収ピークがショルダー化したと考えられる。

PL スペクトルにおいて、poly(DHF)は 419 nm に発光ピークを示した (Figure 2-3(b)、Run 3)。また、モデル化合物と鈴木-宮浦カップリング反応による交互コポリマーは 548 ~ 551 nm 付近に発光ピークを示した(Figure 2-3(b)、Runs 1、7)。poly(DHF)と比較しておよそ 120 nm のレッドシフトは、ポリマー鎖内の CHMI-DHF ユニットの存在による分子内ドナー/アクセプター効果によるものだと考えられる。一方、ランダムコポリマーは poly(DHF)とモデル化合物にそれぞれ類似した位置に二峰性の発光ピークを示し、重合時間の違いによる発光スペクトルの変化は見られなかった(Figure 2-3(b)、Runs 5、6)。また、鈴木-宮浦カップリング反応によるランダムコポリマーは山本カップリング反応によるものと比較して、短波長側の発光ピーク強度のわずかな低下を示した。以上の測定結果より、ランダムコポリマーの短波長側のピークは主鎖中のフルオレンユニット、長波長側のピークはポリマー鎖内の CHMI-DHF ユニットに起因することが示唆された。

2.3.3 コポリマーの蛍光溶バトクロミズム

得られたコポリマーは THF や DMF の他、*n*-ヘキサンにも可溶であり、各種有機溶媒中においてそれぞれ異なる蛍光発光色を示した。交互コポリマーとモデル化合物の *n*-ヘキサン、THF、DMF 中における UV-vis、PL スペクトルを Figure 2-4 に示し、測定結果を Table 2-3 にまとめた。

UV-vis スペクトルにおいて、モデル化合物のスペクトル波形は溶媒の変更による変化は見られなかった (Figure 2-4(a)、Runs 1~3)。一方、交互コポリマーは主鎖の共役鎖長に起因する長波長側の吸収ピークの変化を示した (Figure 2-4(a)、Runs 4~6)。測定溶媒が THF のとき、*n*-ヘキサンや DMF と比較して、長波長側のピークはおよそ 20 nm のレッドシフトとピーク強度の増大が観測された (Figure 2-4(a)、Run 5)。

Table 2-3 UV-vis absorption and PL emission spectral data for poly(CHMI-*alt*-DHF) and model compound in various solvent ^{a)}

Run		Solv.	$\lambda_{\text{abs.}}$ ^{b)} [nm]	E.W. ^{c)} [nm]	$\lambda_{\text{Em.}}$ ^{d)} [nm]
1	model compound	<i>n</i> -hexane	315, 416	416	540
2	model compound	THF	317, 411	411	548
3	model compound	DMF	313, 414	414	553
4	poly(CHMI- <i>alt</i> -DHF)	<i>n</i> -hexane	308, 434	434	545
5	poly(CHMI- <i>alt</i> -DHF)	THF	321, 452	452	551
6	poly(CHMI- <i>alt</i> -DHF)	DMF	308, 433	433	559

a) 2.5×10^{-5} mol/L based on monomeric units in various solvent. b) $\lambda_{\text{abs.}}$ = Absorption peaks. c) E.W. = Excitation wavelength. d) $\lambda_{\text{Em.}}$ = Emission peaks.

PL スペクトルにおいて、モデル化合物、交互コポリマーの発光ピークは、溶媒の極性が増大するに従いレッドシフトを示した。Figure 2-5 にモデル化合物と交互コポリマー溶液の可視光下、近紫外光下における写真を示す。交互コポリマー、モデル化合物共に、肉眼で観測された蛍光発光色は深色シフトを示した。この発光写真と PL スペクトルから、モデル化合物と交互コポリマーの発光特性が溶媒の極性に依存していることが明らかとなった。

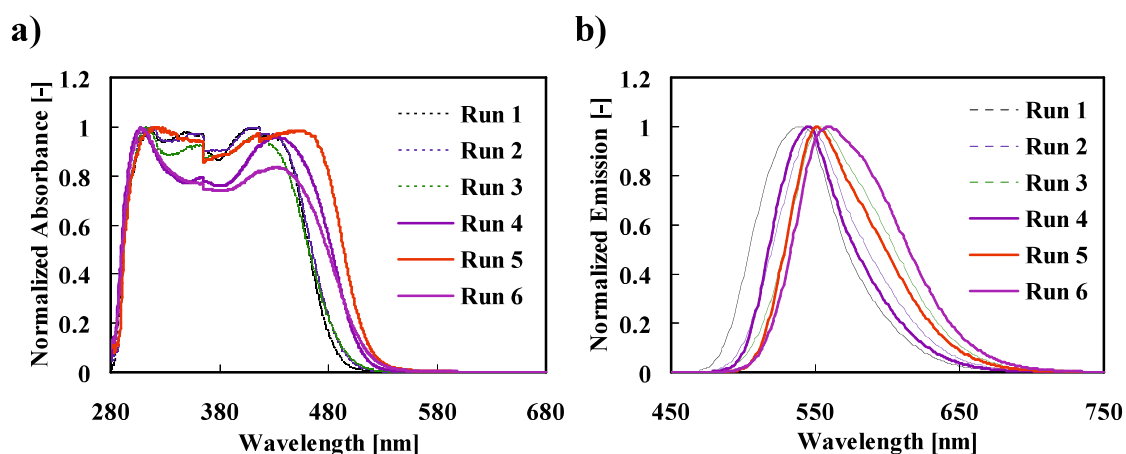


Figure 2-4 Normalized absorption (a) and emission (b) spectra of poly(CHMI-*alt*-DHF) (Runs 4-6) and model compound (Runs 1-3 in Table 2-3) in various solvent (concentration; 2.5×10^{-5} mol/L base on monomeric units).

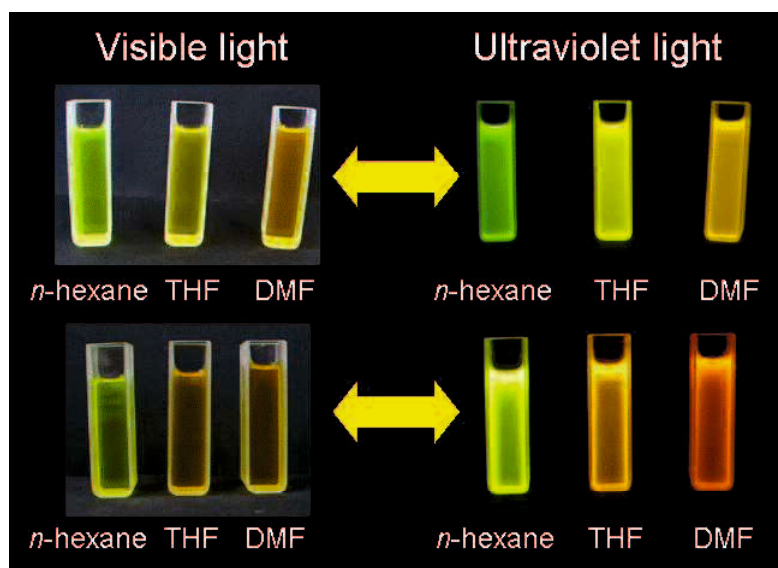


Figure 2-5 Photographs of poly(CHMI-*alt*-DHF) (top) and model compound (bottom) under the visible light (left) and the UV light (right) in various solvent (concentration; 2.5×10^{-5} mol/L base on monomeric units).

ランダムコポリマーとモデル化合物の *n*-ヘキサン、THF、DMF 中における UV-vis、発光スペクトルを Figure 2-6、7 に示し、測定結果を Table 2-4 にまとめた。また、Figure 2-8 に近紫外光下におけるランダムコポリマー溶液の写真を示す。

山本カップリング反応によるランダムコポリマーの吸収スペクトル波形において、測定溶媒の変更による変化はモデル化合物と同様に観測されなかった (Figure 2-6(a)、Runs 4~9)。一方発光スペクトルでは、ランダムコポリマーは大きな変化を示した。ラ

Table 2-4 UV-vis absorption and PL emission spectral data for poly(CHMI-co-DHF) and model compound in various solvent^{a)}

Run	Reaction name	Time [h]	Solv.	$\lambda_{\text{abs.}}$ ^{b)} [nm]	E.W. ^{c)} [nm]	$\lambda_{\text{Em.}}$ ^{d)} [nm]
1	model compound	-	<i>n</i> -hexane	348, 416	416	540
2	model compound	-	THF	317, 411	411	548
3	model compound	-	DMF	313, 414	414	553
4	Yamamoto coupling	24	<i>n</i> -hexane	303, 363	363	412, 546
5		24	THF	302, 365	365	418, 556
6		24	DMF	302, 365	365	421, 549
7		48	<i>n</i> -hexane	303, 363	363	411, 546
8		48	THF	304, 363	363	418, 557
9		48	DMF	309, 364	364	421, 552
10	Suzuki-Miyaura coupling	48	<i>n</i> -hexane	337, 398, 422	398	545
11		48	THF	338, 398, 433	398	420, 555
12		48	DMF	337, 396, 431	396	441, 555

a) 2.5×10^{-5} mol/L based on monomeric units in various solvent. b) $\lambda_{\text{abs.}}$ = Absorption peaks. c) E.W. = Excitation wavelength. d) $\lambda_{\text{Em.}}$ = Emission peaks.

ランダムコポリマーは THF 中では二峰性の発光スペクトルを示していたが、*n*-ヘキサン中では長波長側のピークが著しく増大し、DMF 中では減少を示した (Figure 2-6(b)、Runs 4~9)。このスペクトル波形の変化と同様に、肉眼で観測される発光色も大きく変化し、*n*-ヘキサン中では黄色、THF 中ではオレンジ色、DMF 中では青色を示した (Figure 2-8(left))。この二峰性の発光ピークにおいて前述の通り、短波長側のピークはポリマー鎖内の DHF-DHF、長波長側のピークは CHMI-DHF ユニットにそれぞれ起因している。この二つの発光ピークの内、長波長側のピークは最も溶媒の変更による影響を受けた。以上の測定結果より、ポリマー主鎖中の CHMI-DHF ユニットが何らかの溶媒効果を受けていると推測される。

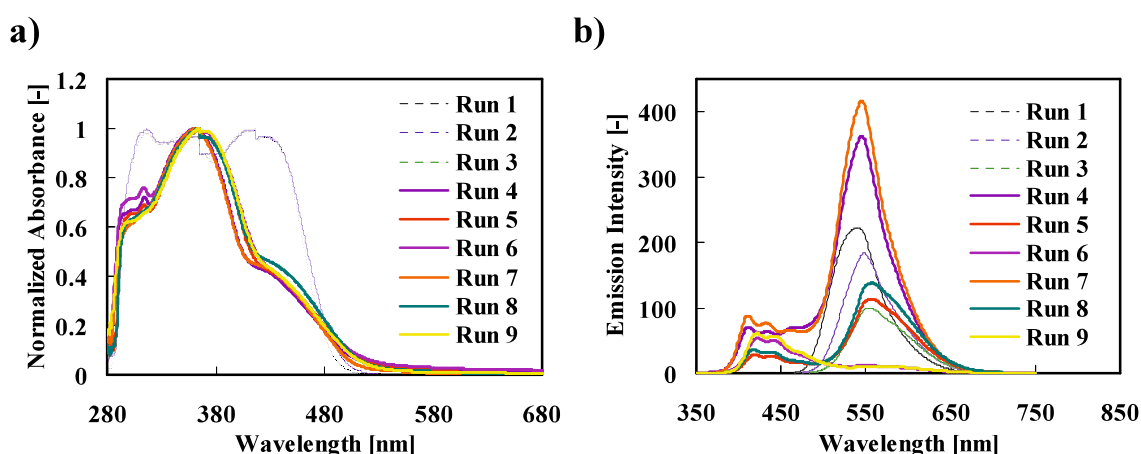


Figure 2-6 Normalized absorption (a) and emission (b) spectra of poly(CHMI-*co*-DHF) by Yamamoto coupling reaction (Runs 4-9) and model compound (Runs 1-3 in Table 2-4) in various solvent (concentration; 2.5×10^{-5} mol/L base on monomeric units).

鈴木-宮浦カップリング反応によるランダムコポリマーは吸収スペクトル上において、溶媒の変更による影響を受けた。主鎖の共役鎖長に起因する 422 ~ 433 nm 付近の吸収ピークは、溶媒の極性の増大に従って減少した (Figure 2-7(a)、Runs 10~12)。この現象は凝集効果のようなポリマー分子の周りの環境変化による影響により起こっていると考えられる。また PL スペクトルでは、山本カップリング反応によるランダムコポリマーと同様に、非極性溶媒中では長波長側の発光ピークが増大し、極性溶媒中では減少した (Figure 2-7(b)、Runs 10~12)。しかし、長波長側のピークに対する短波長側でのピーク強度は、山本カップリング反応によるランダムコポリマーと比較して減少した。

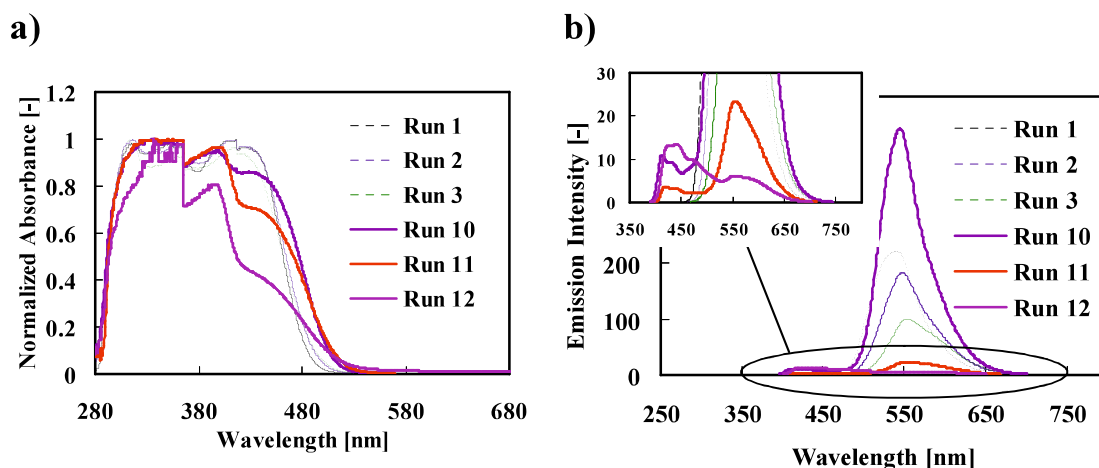


Figure 2-7 Normalized absorption (a) and emission (b) spectra of poly(CHMI-co-DHF) by Suzuki-Miyaura coupling reaction (Runs 10-12) and model compound (Runs 1-3 in Table 2-4) in various solvent (concentration; 2.5×10^{-5} mol/L base on monomeric units, expanded emission spectra of Runs 10, 11).

このわずかな違いにより、肉眼で観測される蛍光発光色は大きな変化を示した。山本カップリング反応によるランダムコポリマーは *n*-ヘキサン中では黄色、THF 中ではオレンジ色を示していたのに対し、鈴木-宮浦カップリング反応によるものは *n*-ヘキサン中では白色、THF 中ではマゼンタ色を示した (Figure 2-8 (right))。

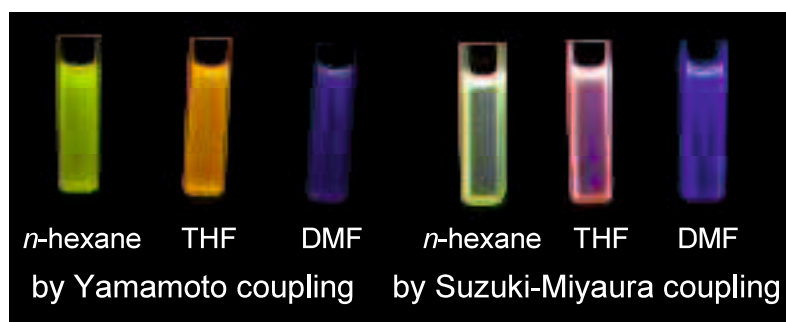


Figure 2-8 Photographs of poly(CHMI-co-DHF) by Yamamoto coupling reaction (left) and Suzuki-Miyaura coupling (right) under the UV light in various solvent (concentration; 2.5×10^{-5} mol/L base on monomeric units).

交互コポリマーの発光スペクトルが溶媒の極性の増大に従い深色シフトすることに対して、ランダムコポリマーでは長波長側の発光ピークの強度が変化した。このランダムコポリマーの蛍光ソルバトクロミズムの要因として、ポリマー鎖内の CHMI-DHF ユニットが凝集誘起発光分子のように、極性が高い溶媒中では共役分岐の回転が生じてしまい消光を引き起こす「凝集誘起発光効果」と推測した^{25,26}。この考えを立証するため

に、各種有機溶媒中における濃度変化に対する PL スペクトル測定を行った。山本カップリング反応によるランダムコポリマー (Table 2-2、Run 4)の PL スペクトルを Figure 2-9 に示す。ポリマー濃度を $2.5 \times 10^{-5} \sim 10^{-7} \text{ M}$ まで変化させて測定を行った。*n*-ヘキサン中では、長波長側の発光ピーク強度はポリマー濃度の減少により低下した。THF 中では、短波長側のピーク強度は大きく増大した。また DMF 中においても、短波長側のピーク強度が増大した。濃度低下に伴う低波長側のピーク強度の増大は、濃度消光の緩和が要因として考えられる。またポリマー濃度が $2.5 \times 10^{-7} \text{ M}$ のとき、長波長側のピーク強度は増大を示したが、短波長側に対する強度は低下した。次に、鈴木-宮浦反応によるランダムコポリマー (Table 2-2、Run 7)の *n*-ヘキサン中における PL スペクトルを Figure 2-10 に示す。コポリマーは山本反応によるものと同様に、ポリマー濃度の低下に伴い長波長側のピーク強度の減少と、短波長側での増大を示した。

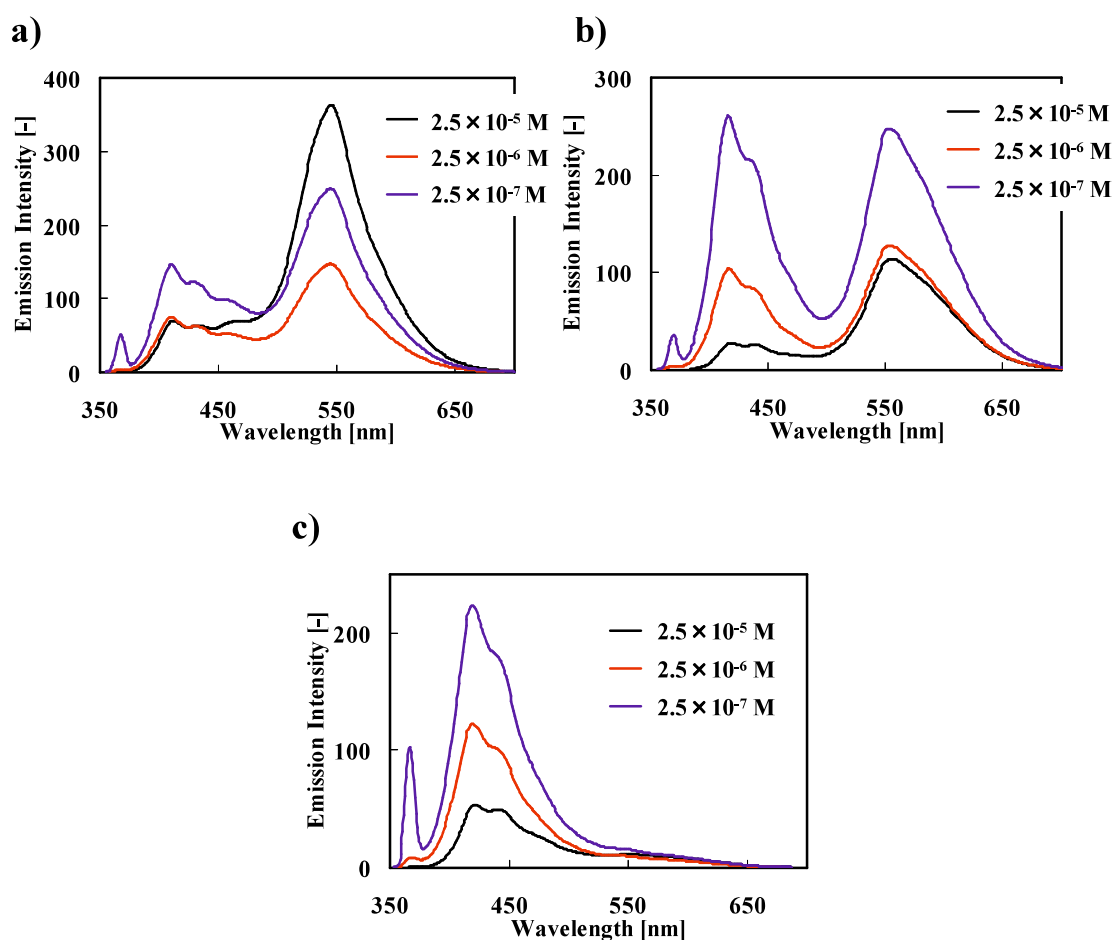


Figure 2-9 Emission spectra of poly(CHMI-*co*-DHF) by Yamamoto coupling reaction (Run 4 in Table 2-2) by concentration change in *n*-hexane (a), THF (b) and DMF (c) (concentration; from 2.5×10^{-5} to 2.5×10^{-7} mol/L base on monomeric units).

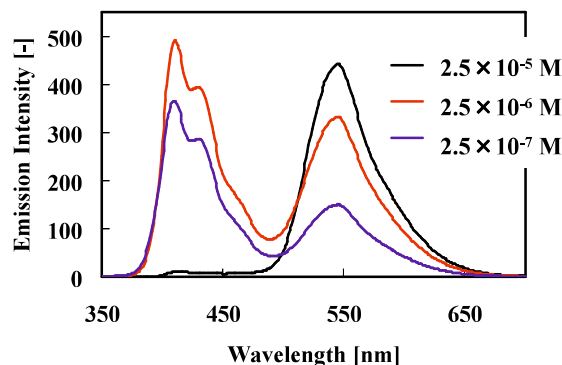


Figure 2-10 Emission spectra of poly(CHMI-*co*-DHF) by Suzuki-Miyaura coupling reaction (Run 7 in Table 2-2) by concentration change in *n*-hexane (concentration; from 2.5×10^{-5} to 2.5×10^{-7} mol/L base on monomeric units).

凝集誘起発光効果をさらに裏付けるために、コポリマーに対して貧溶媒である MeOH を加えることによる PL スペクトルの変化を調査した。コポリマーの THF 溶液に MeOH を加えたときの PL スペクトルを Figure 2-11 に示す。貧溶媒である MeOH を加えることによりコポリマーは凝集し、ポリマー鎖内の CHMI-DHF ユニットに起因する長波長領域の蛍光ピークは増大すると予想された。しかし予想と反し、MeOH の添加量に伴い長波長領域の蛍光ピークは減少と、長波長側へのブロード化が観測された。この測定結果より、蛍光ソルバトクロミズムが分子間の凝集効果によって引き起こる現象ではないと示唆された。この現象はむしろ、CHMI-DHF 鎖間のねじれ型分子内電荷移動 (TICT) に起因すると推測できる。TICT は主にドナー-アクセプターユニットを有する有機化合物に観測される現象であり、極性溶媒中において、*p*-ジメチルアミノベンズニトリルが

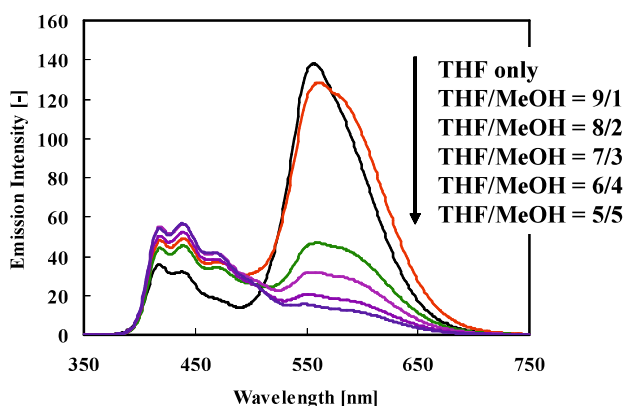


Figure 2-11 Emission spectra of poly(CHMI-*co*-DHF) by Yamamoto coupling reaction (Run 5 in Table 2-2) in mixed solvent of THF and MeOH (concentration; 2.5×10^{-5} mol/L base on monomeric units).

TICTによる二峰性の蛍光ピークを示したことが以前に報告されている²⁷。TICTは極性溶媒中においてドナーとアクセプターユニット間にねじれが生じるため、励起状態において新たな発光バンドの出現とレッドシフト、または消光を生じさせる。本研究で得られたランダムコポリマーはTICTを示す化合物と似通ったスペクトル変化を示していたことから、コポリマーの蛍光ソルバトクロミズムはTICTに起因すると推測された。

2.4 結言

本章では、電子アクセプターとして *N*-シクロヘキシルマレイミドを、電子ドナーとして 9,9-ジヘキシルフルオレンを有する共役コポリマーを山本カップリング、鈴木-宮浦クロスカップリング反応によって合成した。

コポリマーは $M_n = 2600 \sim 3500$ の程よい分子量で得ることができた。

ランダムコポリマーは短波長側、長波長側に二つの発光ピークを示し、それぞれのピーク強度の差によって肉眼で観測される発光色が変化した。また、本論文の交互コポリマー及びランダムコポリマーはそれぞれ異なる蛍光溶バトクロミズムを示した。交互コポリマーでは、モデル化合物と同様に発光ピークが溶媒の極性の増加に伴いレッドシフトを示した。一方、ランダムコポリマーは二つのピーク強度の変化によって蛍光溶バトクロミズムを示した。このランダムコポリマーの蛍光溶バトクロミズムは、ポリマー鎖内の CHMI-DHF ユニットが凝集有機発光分子のように、極性が高い溶媒中では共役分岐の回転が生じてしまい消光によって起こると仮説を立てた。この仮説を立証するために、各有機溶媒中における濃度変化に対する発光スペクトル測定を行った。ポリマー濃度の低下に伴い、長波長側の発光ピーク強度は減少し、代わりに短波長側のピーク強度は増大した。この測定結果から、長波長側の発光ピーク強度は凝集により増大し、短波長側は濃度消光が起きることが考えられる。

以上のことから、溶媒の極性やポリマー濃度の変化によって様々な蛍光発光を示す共役コポリマーを得ることができた。

2.5 参考文献

- 1 U. Scherf, Emil. J. W. List, Semiconducting Polyfluorenes-Towards Reliable Structure-Property Relationships. *Adv. Mater.*, **14**, 477-487 (2002).
- 2 E. Lim, B.-J. Jung, H.-K. Shim, Synthesis and Characterization of a New Light-Emitting Fluorene-Thieno[3,2-b]thiophene-Based Conjugated Copolymer. *Macromolecules*, **36**, 4288-4293 (2003).
- 3 N. S. Cho, J.-H. Park, S.-K. Lee, J. Lee, H.-K. Shim, Saturated and Efficient Red Light-Emitting Fluorene-Based Alternating Polymers Containing Phenothiazine Derivatives. *Macromolecules*, **39**, 177-183 (2006).
- 4 A. P. Kulkarni, X. Kong, S. A. Jenekhe, Polyfluorene Terpolymers Containing Phenothiazine and Fluorenone: Effects of Donor and Acceptor Moieties on Energy and Intrachain Charge Transfer Processes in the Photoluminescence and Electroluminescence of Multichromophore Copolymers. *Macromolecules*, **39**, 8699-8711 (2006).
- 5 M.-J. Park, J. Lee, J.-H. Park, S. K. Lee, J.-I. Lee, H.-Y. Chu, D.-H. Hwang, H.-K. Shim, Synthesis and Electroluminescence of New Polyfluorene Copolymers with Phenothiazine Derivative. Their Application in White-Light-Emitting Diodes. *Macromolecules*, **41**, 3063-3070 (2008).
- 6 Y. He, J. Kanicki, High-efficiency organic polymer light-emitting heterostructure devices on flexible plastic substrates. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 661-663 (2000).

- 7 K. G. Jespersen, W. J. D. Beenken, Y. Zaushitsyn, A. Yartsev, M. Andersson, T. Pullerits, V. Sundström, The electronic states of polyfluorene copolymers with alternating donor-acceptor units. *Appl. Phys. Lett.*, **121**, 12613-12617 (2004).
- 8 P. Herguth, X. Jiang, M. S. Liu, A. K.-Y. Jen, Highly Efficient Fluorene- and Benzothiadiazole-Based Conjugated Copolymers for Polymer Light-Emitting Diodes. *Macromolecules*, **35**, 6098-6100 (2002).
- 9 S.-P. Liu, H. S. O. Chan, S.-C. NG, Poly[2,7-(9,9-dihexylfluorene)-alt-pyridine] with Donor-Acceptor Architectures: A New Series of Blue-Light-Emitting Alternating Copolymers. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 4792-4801 (2004).
- 10 J. Yang, C. Jiang, Y. Zhang, R. Yang, W. Yang, Q. Hou, Y. Cao, High-Efficiency Saturated Red Emitting Polymers Derived from Fluorene and Naphthoselenadiazole. *Macromolecules*, **37**, 1211-1218 (2004).
- 11 A. P. Kulkarni, Y. Zhu, S. A. Jenekhe, Quinoxaline-Containing Polyfluorenes: Synthesis, Photophysics, and Stable Blue Electroluminescence. *Macromolecules*, **38**, 1553-1563 (2005).
- 12 W.-C. Wu, C.-L. Liu, W.-C. Chen, Synthesis and characterization of new fluorene-acceptor alternating and random copolymers for light-emitting applications. *Polymer*, **47**, 527-538 (2006).
- 13 S.-T. Huang, D.-J. Liaw, L.-G. Hsieh, C.-C. Chang, M.-K. Leung, K.-L. Wang, W.-T. Chen, K.-R. Lee, J.-Y. Lai, L.-H. Chan, C.-T. Chen, Synthesis and Electroluminescent

- Properties of Polyfluorene-Based Conjugated Polymers Containing Bipolar Groups. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **47**, 6231-6245 (2009).
- 14 Z.-G. Zhang, K.-L. Zhang, G. Liu, C.-X. Zhu, K.-G. Neoh, E.-T. Kang, Triphenylamine-Fluorene Alternating Conjugated Copolymers with Pendant Acceptor Groups: Synthesis, Structure-Property Relationship, and Photovoltaic Application. *Macromolecules*, **42**, 3104-3111 (2009).
- 15 W.-C. Wu, W.-Y. Lee, W.-C. Chen, New Fluorene-Acceptor Random Copolymers: Towards Pure White Light Emission from a Single Polymer. *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 1131-1138 (2006).
- 16 A. Tsami, X.-H. Yang, F. Galbrecht, T. Farrell, H. Li, S. Adamczyk, Ralf Heiderhoff, L. J. Balk, D. Neher, E. Holder, Random Fluorene Copolymers with On-Chain Quinoxaline Acceptor Units. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **45**, 4773-4785 (2007).
- 17 K. Onimura, M. Matsushima, K. Yamabuki, T. Oishi, Synthesis and properties of *N*-substituted maleimides conjugated with 1,4-phenylene or 2,5-thienylene polymers. *Polym. J.*, **42**, 290-297 (2010).
- 18 M. Dubernet, V. Caubert, J. Guillard, M.-C. V.-Massuard, Synthesis of substituted bis(heteroaryl)maleimides. *Tetrahedron*, **61**, 4585-4593 (2005).
- 19 H.-C. Lin, K.-W. Lee, C.-M. Tsai, K.-H. Wei, Synthesis and Characterization of Rod-Coil Polymers Based on Poly(ethylene oxide)s and Novel Luminescent Aromatic Cores. *Macromolecules*, **39**, 3808-3816 (2006).

- 20 B. Nowacki, E. Iamazaki, A. Cirpan, F. Karasz, T. D. Z. Atvars, L. Akcelrud, Highly efficient polymer blends from a polyfluorene derivative and PVK for LEDs. *Polymer*, **50**, 6057-6064 (2009).
- 21 G. Hughes, C. Wang, A. Batsanov, M. Fern, S. Frank, M. R. Bryce, I. F. Perepichka, A. P. Monkman, B. P. Lyons, New pyrimidine- and fluorene-containing oligo(arylene)s: synthesis, crystal structures, optoelectronic properties and a theoretical study. *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 3069-3077 (2003).
- 22 S.-J. Liu, Q. Zhao, R.-F. Chen, Y. Deng, Q.-L. Fan, F.-Y. Li, L.-H. Wang, C.-H. Huang, W. Huang, π -Conjugated Chelating Polymers with Charged Iridium Complexes in the Backbones: Synthesis, Characterization, Energy Transfer, and Electrochemical Properties. *Chem. Eur. J.*, **12**, 4351-4361 (2006).
- 23 H. Wang, G. Chen, Y. Liu, L. Hu, X. Xu, S. Ji, The synthesis and characterization of novel dipolar fluorescent materials based on a quinoxaline core. *Dyes Pigments*, **83**, 269-275 (2009).
- 24 Z.-B. Zhang, M. Fujiki, H.-Z. Tang, M. Motonaga, K. Torimitu, The First High Molecular Weight Poly(*N*-alkyl-3,6-carbazole)s. *Macromolecules*, **35**, 1988-1990 (2002).
- 25 H. Tong, Y. Hong, Y. Dong, M. Häussler, Z. Li, J. W. Y. Lam, Y. Dong, H. H.-Y. Sung, I. D. Williams, B. Z. Tang, Protein Detection and Quantitation by Tetraphenylethene-Based Fluorescent Probes with Aggregation-Induced Emission Characteristics. *J. Phys. Chem. B*, **111**, 11817-11823 (2007).

- 26 Y. Hong, H. Xiong, J. W. Y. Lam, M. Häußler, J. Liu, Y. Yu, Y. Zhong, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, K. S. Wong, B. Z. Tang, Fluorescent Bioprobes: Structural Matching in the Docking Processes of Aggregation-Induced Emission Fluorogens on DNA Surfaces. *Chem. Eur. J.*, **16**, 1232-1245 (2010).
- 27 Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures. *Chem. Rev.*, **103**, 3899-4031 (2003).

第3章 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高分子の合成と蛍光特性

3.1 緒言

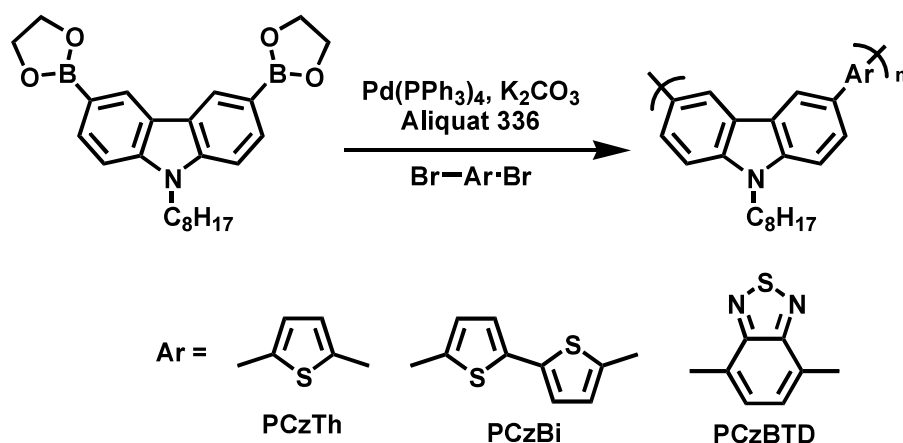
芳香族アミン基を含むカルバゾールは強い UV 吸収スペクトルを有しているだけでなく、テトラシアノエチレンやトリニトロベンゼンのような電子アクセプターへの電子移動に関する研究において、強い電子ドナー性分子として用いられてきた^{1,2}。

カルバゾール部位を側鎖または主鎖に有するポリマーが高い光伝導性を示す。特にカルバゾール部位を側鎖に有する poly(*N*-ビニルカルバゾール)は初めてのポリマー性光伝導体として報告され、1957 年ごろから電子写真感光体材料として用いられている³。また poly(*N*-ビニルカルバゾール)は印加電界下において優れたホール移動特性を示すため、EL ポリマー層のホール注入材料として広く用いられてきた⁴⁻⁶。またカルバゾールを主鎖に有する poly(*N*-アルキルカルバゾール)は優れた溶解性と発光特性を示すことから、EL デバイスの発光層として用いられている⁷⁻⁹。

近年、カルバゾールを主鎖に有するポリマーの合成が数多く行われており、カルバゾールの結合位置の差異により得られるポリマーの光学、電気特性が大きく変化することが報告されている。これまで報告されてきたカルバゾールポリマーの多くは、主鎖が 3,6-位で結合している poly(*N*-置換-3,6-カルバゾール)である。カルバゾール誘導体の合成が容易であることから、単独重合や共重合が数多く行われ、得られるポリマーは比較的短い有効共役鎖長にもかかわらず、poly(*N*-置換-3,6-カルバゾール)は電気化学¹⁰⁻¹²、エレクトロクロミック¹³⁻¹⁴、発光¹⁵⁻¹⁶、光屈折¹⁷などの興味深い特性を示してきた。他方で、主鎖が 2,7-位で結合している poly(*N*-置換-2,7-カルバゾール)はより剛直で直鎖型な構造を有しているため、poly(*N*-置換-3,6-カルバゾール)と比較して有効共役鎖長が伸び、エネルギー準位の低下につながる¹⁸⁻²⁰。そのため、より優れた正孔輸送材料として期待されている。

カルバゾールを電子ドナーとして用い、優れたアクセプター分子との共重合による

D-A 型共役ポリマーの合成が多数報告されている²¹⁻²⁴。以前に Reynolds 達はカルバゾールを主ユニットとして用い、鈴木-宮浦カップリング反応によりチオフェン、ピチオフェンまたはベンゾチアジアゾールを有する共役コポリマーの合成と光学、電気特性について報告している (Scheme 3-1)²⁵。Figure 3-1 に示すように UV-vis、PL スペクトルにおいて、ベンゾチアジアゾールをコモノマーとして用いたコポリマーは、チオフェン、ピチオフェンのものと比較して大きなレッドシフトを示した。これは電子ドナーであるカルバゾールとアクセプターであるベンゾチアジアゾールがポリマー鎖内において、効率的に電荷移動が起き、ポリマーのバンドギャップは大きく変化する。Reynolds 達の報告のように D-A 法は、共役ポリマーの特性を調節するための有益な手段である。また、用いるコモノマーの組み合わせによってもバンドギャップの調整が可能であるため非常に興味深い電気、発光特性を示す。



Scheme 3-1 Synthesis of conjugated copolymers containing carbazole.

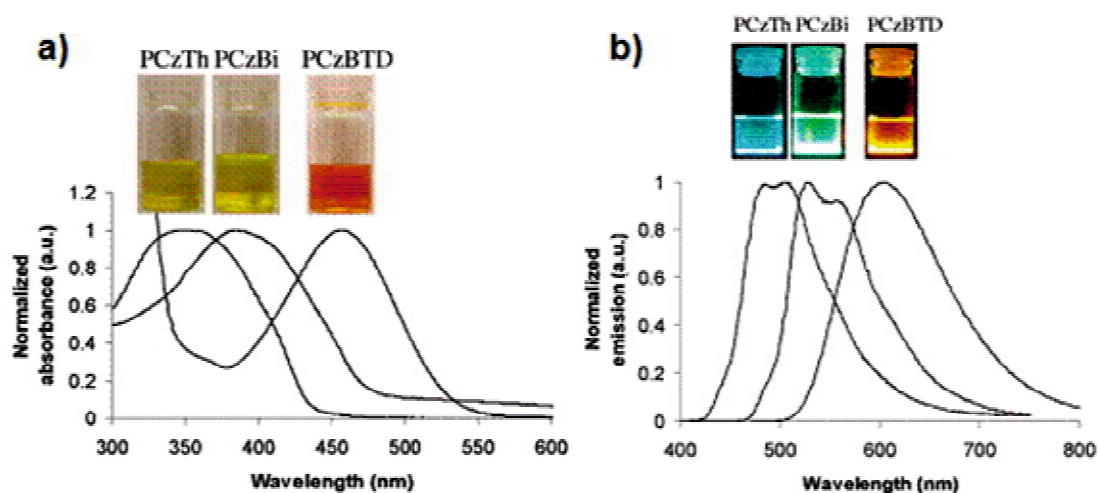


Figure 3-1 UV-vis (a) and PL (b) spectra of PCzAr family in CH_2Cl_2 .

第3章では、電子ドナーとして3,6-位、2,7-位で結合したカルバゾール、第2章に続きアクセプターとして *N*-シクロヘキシルマレイミドを用い、山本カップリング反応によるランダムコポリマーの合成を報告する。また得られたコポリマーの重合性、蛍光特性について検討した。

3.2 実験

3.2.1 試薬

反応・重合および測定に用いた溶媒は、すべて市販品 (1 級)を常法に従って脱水精製した。

Carbazole (東京化成工業株式会社 ; TCI), Iodomethane (関東化学株式会社 ; KANTO CHEMICAL CO., INC.), Sodium hydride (ナカライテスク株式会社 ; NAKALAI TESQUE,INC.), *N*-Bromosuccinimide (和光純薬工業株式会社 ; Wako), *n*-Hexyl Bromide (ナカライテスク株式会社 ; NAKALAI TESQUE,INC.), Potassium Iodide (石津株式会社; ISHIDU, 一級), Potassium iodate (和光純薬工業株式会社 ; WAKO, 特級), 1,4-Dibromo-2-nitrobenzene (東京化成工業株式会社 ; TCI), Copper powder, Tin powder (キシダ化学株式会社 ; KISHIDA REAGENTS CHEMICALS), Celite 545 (シグマアルドリッチジャパン株式会社; Sigma-ALDRICH), Magnesium Sulfate, Anhydrous (ナカライテスク株式会社 ; NAKALAI TESQUE,INC.), Triisopropyl Borate (*i*-PrO)₃B (東京化成工業株式会社 ; TCI), Tetrakis (triphenylphosphine) palladium (0) (Pd(PPh₃)₄) (ナカライテスク株式会社 ; NAKALAI TESQUE,INC.), 1,5-cyclooctadiene (COD) (東京化成工業株式会社 ; TCI), Bis (1,5-cyclooctadiene) nickel (0) (Ni(COD)₂) (関東化学株式会社 ; KANTO CHEMICAL CO., INC.), 2,2'-Bipyridyl (キシダ化学株式会社 ; KISHIDA REAGENTS CHEMICALS)は各社の市販品を使用した。

薄層クロマトグラフィーに用いたシリカゲル 60F₂₅₄、シリカカラムクロマトグラフィーに用いたシリカゲル 60 (0.063 - 0.200 mm)は市販品 (メルク株式会社 ; MERCK)をそのまま使用した。カラムクロマトグラフィー、再沈殿の溶媒は、市販品 (1 級)をそのまま使用した。

3.2.2 測定

^1H NMR (500 MHz)スペクトルは、重クロロホルム中、テトラメチルシラン (TMS)を内部標準として、JNM-LA500 (日本電子株式会社 ; JEOL Ltd.)で測定した。

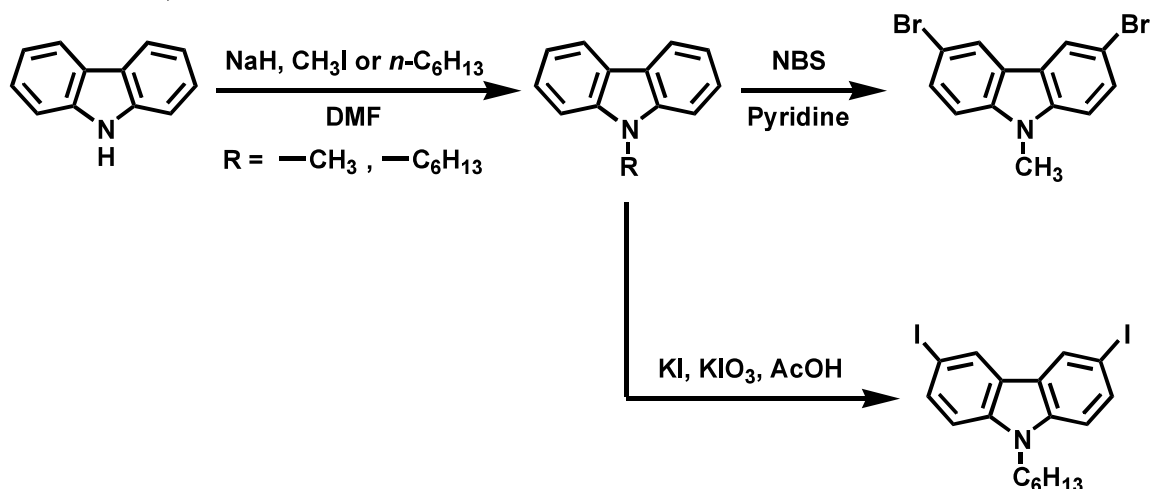
ポリマーの分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)により、ポンプ (LC-10AS, 島津製作所)、UV 検出器 (SPD-10A, 245nm, 島津製作所)を備えた CHROMATOPAC C-R 7A plus (島津製作所)を使用した。直列に連なった4本のカラムは HSG-40H、HSG-20H、HSG-15H、HSG-10H を使用した。THF (50 °C)を溶離液に用い、ポリスチレンを基準として換算した。

UV-vis 測定は、UV-1650PC (島津製作所)で測定した。測定セルは二面透過型 10 mm 角型石英セルを使用した。

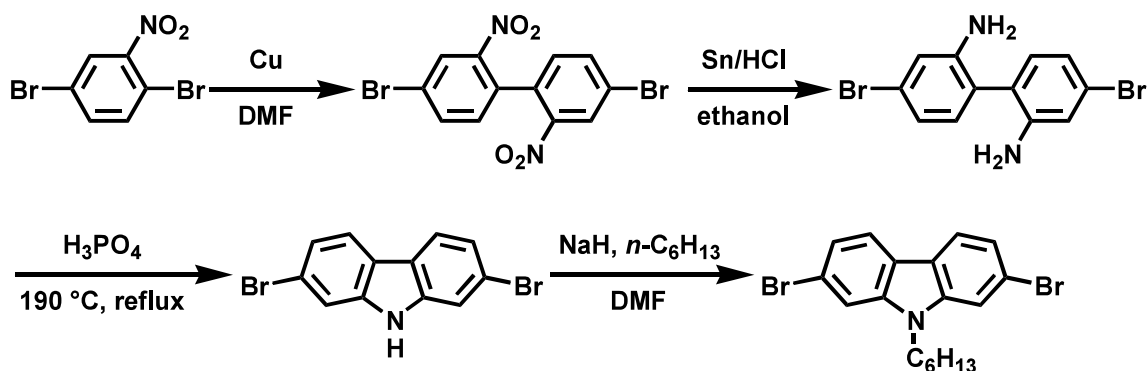
蛍光測定は、FP-6300 (日本分光株式会社)で測定した。測定セルは四面透過型 10 mm 角型石英セルを使用した。

3.2.3 モノマー合成

Synthesis of 3,6-DXRCz



Synthesis of 2,7-DBrHCz



Scheme 3-2 Synthetic route of monomers.

3.2.3.A 3,6-ジブromo-N-メチルカルバゾール(3,6-DBrMCz)の合成²⁶

N-メチルカルバゾール (MCz)

200 mL ナスフラスコに水素化ナトリウム (60 % oil) (5.19 g, 36.0 mmol) と *n*-ヘキサンを入れ少し攪拌させ、沈殿が生じ次第上澄みを除去し、カルバゾール (5.03 g, 30.1 mmol) 乾燥 DMF (30 mL) 溶液を入れて再度攪拌した。さらにヨウ化メチル (2.5 mL, 40.1 mmol) の乾燥 DMF (15 mL) 入れ 90 分間攪拌した。酢酸エチルで抽出、蒸留水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過し溶媒を減圧除去した。残渣を酢酸エチルと *n*-ヘキサンの混合液 (1 / 10 = v / v) で再結晶により精製し、MCz を得た (3.93 g, 21.7 mmol)。

収率 72 % 無色針状結晶 m.p. 78 – 80 °C (文献値 : 87 – 88 °C)⁶⁾

TLC : R_f 0.20 (*n*-ヘキサン / 酢酸エチル = 10 / 1)

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm from TMS) : 3.86 (3H, m, >N-CH₃), 7.18-7.34 (2H, m, aromatic protons), 7.35-7.60 (4H, m, aromatic protons), 8.05-8.21 (2H, m, aromatic protons).

3,6-ジブロモ-N-メチルカルバゾール (3,6-DBrMCz)

100 mL 三口フラスコに MCz (0.537 g, 3.00 mmol) 、ピリジン (30 mL) を入れ攪拌させ、NBS (1.33 g, 749 mmol) を入れ 120 °C で加熱し、15 時間還流した。その後減圧蒸留により溶媒を除去し、CH₂Cl₂ で抽出、3*N* HCl で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過し溶媒を減圧除去した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィー (*n*-ヘキサン / 酢酸エチル = 10 / 1 [v / v]) により精製し、3,6-DBrMCz (0.456 g, 1.34 mmol) を得た。

収率 45 % 褐色針状結晶 m.p. 155 – 157 °C (文献値 : 160 °C)⁷⁾

TLC : R_f 0.12 (*n*-ヘキサン / 酢酸エチル = 10 / 1)

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm from TMS) : 3.82 (3H, m, >N-CH₃) , 7.27-7.31 (2H, m, aromatic protons), 7.54-7.61 (2H, m, aromatic protons), 8.13-8.17 (2H, m, aromatic protons).

3.2.3.B 3,6-ジヨード-N-ヘキシルカルバゾール (3,6-DIHCz)の合成²⁷⁾

N-ヘキシルカルバゾール (HCz) の合成

50 mL ナスフラスコに水素化ナトリウム (60 % oil) (0.326 g, 7.80 mmol) を加えて、*n*-ヘキサンで油性分を除去し、カルバゾール (1.01 g, 6.03 mmol) 、乾燥 DMF (1 mL) 溶液を入れて室温で攪拌した。その後臭化ヘキシル (1.21 mL, 7.32 mmol) と乾燥 DMF (5 mL) 加え一晩攪拌した。反応終了後、酢酸エチルで抽出し蒸留水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過し溶媒を減圧除去した。残渣を酢酸エチルと *n*-ヘキサンの混合液 (1 / 10 = v / v) で再結晶により精製し、HCz を得た。

収率 88 % 無色針状結晶 m.p. 59 – 61 °C (文献値 : 62 – 63 °C)¹⁰⁾

TLC : R_f 0.55 (*n*-ヘキサン/酢酸エチル = 10/1)

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm from TMS) : 0.85 (3H, t, -CH₃), 1.20-1.46 (6H, m, alkyl chain

protons), 1.78-1.94 (2H, m, >N-CH₂-CH₂-), 4.30 (2H, t, >N-CH₂-), 7.22 (2H, d, aromatic protons), 7.44 (4H, dd, aromatic protons), 8.10 (2H, d, aromatic protons).

3,6-ジヨード-N-ヘキシルカルバゾール (3,6-DIHCz)

100 mL ナスフラスコに HCz (0.474 g, 1.88 mmol) 、ヨウ化カリウム (0.665 g, 4.01 mmol) 、酢酸 (47 ml) 加えて室温で数分攪拌し、ヨウ素酸カリウム (0.857 g, 4.00 mmol) を加えて室温で 24 時間攪拌した。反応終了後、減圧蒸留により溶媒を除去し、酢酸エチルで抽出し濾過した。その後蒸留水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過し溶媒を減圧除去した。残渣を酢酸エチルと *n*-ヘキサンの混合液 (1 / 10 = v / v) で再結晶により精製し、3,6-DIHCz (0.494 g, 0.981 mmol) を得た。

収率 52 % 褐色針状結晶 m.p. 127 – 129 °C

TLC : R_f 0.48 (*n*-ヘキサン/酢酸エチル = 10/1)

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm from TMS) : 0.85 (3H, t, -CH₃), 1.20-1.40 (6H, m, alkyl chain protons), 1.73-1.91 (2H, m, >N-CH₂-CH₂-), 4.22 (2H, t, >N-CH₂-), 7.17 (2H, d, aromatic protons), 7.71 (2H, dd, aromatic protons), 8.33 (2H, d, aromatic protons).

3.2.3.C 2,7-ジブromo-N-ヘキシルカルバゾール (2,7-DBrHCz)の合成²⁸

4,4'-ジブromo-2,2'-ジニトロビフェニル (DBrDNtBPh)

100 mL ナスフラスコに (5.00 g, 17.8 mmol) 、銅粉 (2.51 g, 39.4 mmol) 、DMF (22 mL) を加えて 125°C、2 時間攪拌した。その後室温まで冷やし、クロロホルムを加え、セライトを用いて濾過した。その後蒸留水で洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水後、濾過を行い減圧濃縮した。残渣を酢酸エチルと *n*-ヘキサンの混合液 (1 / 10 = v / v) で再結晶により精製し、DBrDNtBPh を得た。

収率 82 % 黄色結晶 m.p. 148 – 150 °C (文献値 : 148 °C)¹³⁾

TLC : R_f 0.36 (酢酸エチル / *n*-ヘキサン = 1 / 5)

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm from TMS) : 7.16 (d, 2H, aromatic protons), 7.82 (dd, 2H, aromatic protons), 8.38 (d, 2H, aromatic protons).

4,4'-ジブロモ-2,2'-ジアミノビフェニル (DBrDAmBPh)

100 mL ナスフラスコに DBrDNtBPh (2.91 g, 7.24 mmol) 、スズ粉 (3.55 g, 29.9 mmol) 、濃塩酸 (21 mL) 、エタノール (35 mL) 加えて 100 °C、2.5 時間還流した。その後冷水に注ぎ、2M NaOH を pH 8 になるまで加え、クロロホルムで抽出し、その後蒸留水で洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水後、濾過を行い減圧濃縮した。その後、残渣に *n*-ヘキサンを加えて不溶部を濾過し、DBrDAmBPh を得た。

収率 71% 灰色粉末 m.p. 108 – 110 °C (文献値 : 118 – 119 °C)¹³⁾

TLC : R_f 0.077 (酢酸エチル/*n*-ヘキサン = 1/10)

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm from TMS) : 3.74 (br, 4H, -NH₂), 6.93 (s, 6H, aromatic protons).

2,7 ジブロモカルバゾール (2,7-DBrCz)

50 mL ナスフラスコに DBrDAmBPh (0.952 g, 2.78 mmol) 、濃 H₃PO₄ (19.8 mL) 加えて 190 °C、26 時間還流した。反応終了後、反応物を蒸留水に注ぎ、トルエンで抽出した。その後蒸留水で洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水後、濾過を行い減圧濃縮した。その後、残渣を微量の酢酸エチルに溶かし、*n*-ヘキサンを加えて不溶部を濾過し、DBrCz を得た。

収率 60% 茶色粉末 m.p. 214 – 215 °C (文献値 : 233 – 234 °C)⁷⁾

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm from TMS) : 7.37 (dd, 2H, aromatic protons), 7.59 (d, 2H, aromatic protons), 7.89 (d, 2H, aromatic protons), 8.07 (br, 1H, >NH).

2,7 ジブロモ-*N*-ヘキシルカルバゾール(2,7-DBrHCz)

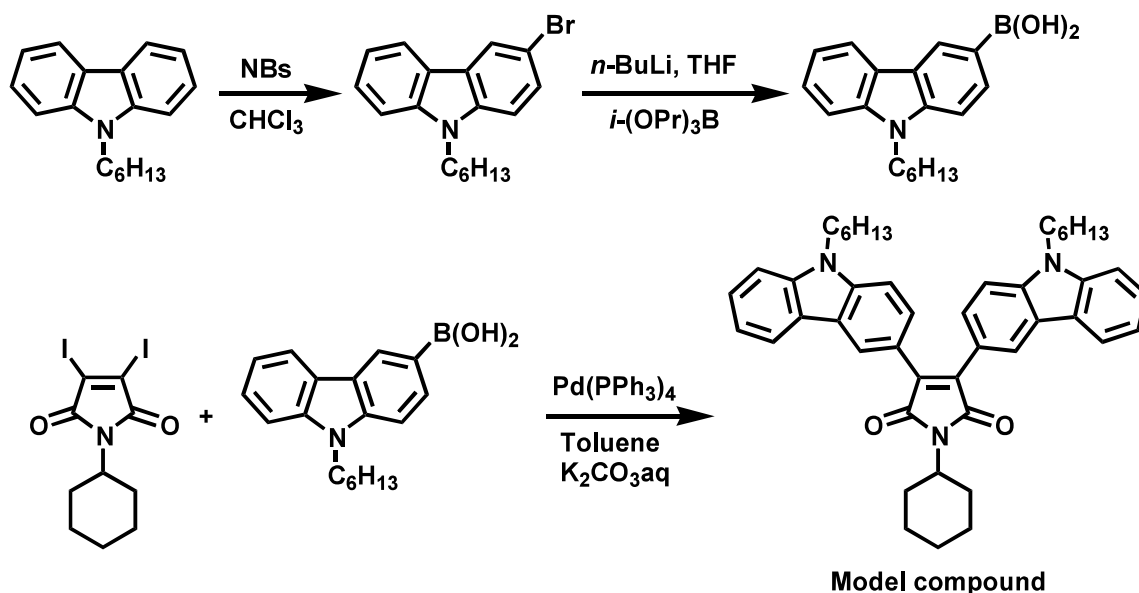
50 mL ナスフラスコに NaH (60 % oil) (0.0952 g, 3.97 mmol) 加えて、*n*-ヘキサンで油性分を除去し、DBrCz (0.531, 1.63 mmol) 、乾燥 DMF(7.8 mL) 加え、窒素置換を行い数分間室温で攪拌させ、臭化ヘキシル (0.334 g, 2.02 mmol) をゆっくり加え、室温で 18 時間攪拌した。反応終了後、蒸留水に注ぎ酢酸エチルで抽出し、硫酸マグネシウムで脱水後、濾過を行い減圧濃縮した。その後 *n*-ヘキサンを用いてカラムクロマトグラフィーを行い、DBrHCz を得た。

収率 94% 白色結晶 m.p. 62 – 63 °C

TLC : R_f 0.42 (n -ヘキサン)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm from TMS) : 0.93 (t, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.40 (m, 6H, alkyl chain protons), 1.90 (m, 2H, $>\text{N-CH}_2\text{-CH}_2-$), 4.25 (t, 2H, $>\text{N-CH}_2-$), 7.40 (dd, 2H, aromatic protons), 7.59 (d, 2H, aromatic protons), 7.95 (d, 2H, aromatic protons).

3.2.3.D 2,3-ビス(N -ヘキシルカルバゾリル-3-イル)- N -シクロヘキシルマレイミド (BHCzCHMI) の合成²⁹



Scheme 3-3 Synthesis of model compound.

3-ブロモ N -ヘキシルカルバゾール (BrHCz)

100 mL ナスフラスコに HCz (2.01 g, 8.00 mmol)の CHCl_3 (40 mL)溶液を加えて、0 °C 下で攪拌し、NBS (1.42 g, 7.99 mmol)を少量ずつ加え、室温に戻して一晩攪拌した。反応終了後、減圧濃縮を行い、ジエチルエーテルに溶解させ蒸留水で洗浄した。その後硫酸マグネシウムで脱水後、濾過を行い減圧濃縮した。その後 n -ヘキサンを用いてカラムクロマトグラフィーを行い精製した。 $^1\text{H NMR}$ より原料のピークも確認できたが、ボロン酸化の際にカラムクロマトグラフィーにより分離が容易なため、次の反応に進むことにした。

収率 92 % 薄黄色粘性液体

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm from TMS) : 0.85 (3H, t, $-\text{CH}_3$), 1.20-1.44 (6H, m, alkyl chain protons), 1.77-1.91 (2H, m, $>\text{N-CH}_2-\text{CH}_2-$), 4.24 (2H, t, $>\text{N-CH}_2-$), 7.19-7.28 (2H, m, aromatic protons), 7.35-7.55 (3H, m, aromatic protons), 8.03 (1H, d, aromatic proton), 8.19 (1H, d, aromatic proton).

N-へキシルカルバゾール-3-ボロン酸 (BaHCz)

シュレンク管に BrHCz (2.44 g, 7.38 mmol)、乾燥 THF (30 ml) 加えて窒素置換し、 -78°C の条件下で数分間攪拌した。その後 *n*-BuLi (7.0 mL, 11.1 mmol) を加え、1 時間攪拌した。その後 (*i*-PrO) $_3$ B (2.6 mL, 11.3 mmol) を加え、室温に戻して一晩攪拌した。その後、1N HCl を加えて反応を停止させ、 CH_2Cl_2 で抽出し、蒸留水で洗浄し、硫酸マグネシウムで脱水後、濾過を行い減圧濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィー (CH_2Cl_2 / *n*-へキサン = 1 / 2) により精製し、BaHCz (0.976 g, 3.27 mmol) を得た。

収率 44 % 白色固体 m.p. 198 – 202 °C

2,3-ビス(*N*-へキシルカルバゾリル-3-イル)-*N*-シクロへキシルマレイミド

シュレンク管に DICMI (0.173 g, 0.40 mmol)、BaHCz (0.239 g, 0.80 mmol)、Pd(PPh $_3$) $_4$ (0.0188 g, 0.0163 mmol)、乾燥 Toluene (6 ml) 加えて窒素置換し、室温で数分間攪拌した。その後 K_2CO_3 (0.224 g, 1.62 mmol) の水溶液 (0.8 mL) を加えて、 80°C で 72 時間加熱した。反応終了後、 CH_2Cl_2 に注ぎ、蒸留水で洗浄した。その後硫酸マグネシウムを用いて脱水後、濾過を行い減圧濃縮した。その後カラムクロマトグラフィー (CH_2Cl_2 / *n*-へキサン = 1 / 2) を行い、減圧濃縮し、残渣に微量の THF を加えて溶解させ、大過剰の MeOH に滴下した。沈殿物を濾過し、真空乾燥した (0.200 g, 0.30 mmol)。

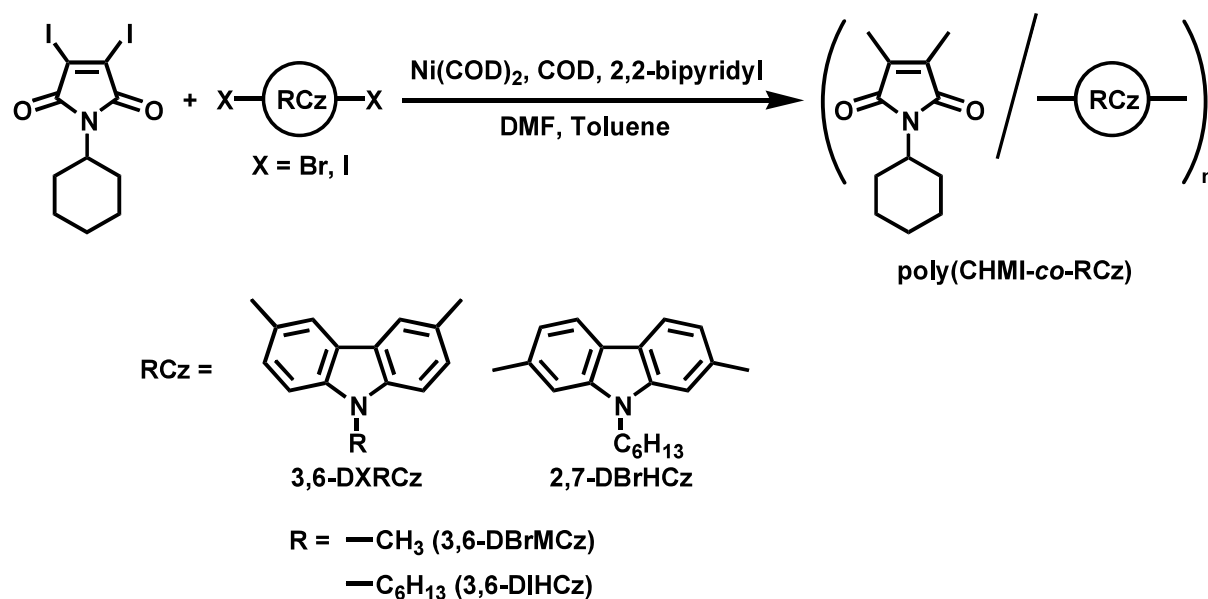
収率 74 % 橙色粉末 m.p. 118 – 120 °C

TLC : R_f 0.20 (CH_2Cl_2 / *n*-へキサン = 1 / 2)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm from TMS) : 0.85 (6H, t, $-\text{CH}_3$), 1.14-1.48 (15H, m, cyclohexyl and $\text{N-CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-$), 1.66-1.79 (9H, m, cyclohexyl and $>\text{N-CH}_2-\text{CH}_2-$), 2.15-2.35 (2H, m,

cyclohexyl), 4.09-4.20 (1H, m, >CH-), 4.26 (4H, t, >N-CH₂-), 7.16-7.32 (4H, d, aromatic protons), 7.35-7.50 (4H, m, aromatic protons), 7.57 (2H, dd, aromatic protons), 8.00 (2H, d, aromatic protons), 8.43 (2H, d, aromatic protons).

3.2.4 ポリマー合成^{30,31}



Scheme 3-4 Yamamoto coupling polymerization of DICMI with carbazole derivatives.

3.2.4.A poly(3,6-MCz)の合成

シュレンク管に 3,6-DBrMCz (0.272 g, 0.40 mmol)、COD (0.0991 g, 0.92 mmol)、bipyridyl (0.141 g, 0.90 mmol)、Ni(COD)₂ (0.330 g, 1.2 mmol)、乾燥 DMF (3 mL)、乾燥 Toluene (3 mL) を加え、窒素置換し、80 °C で 72 時間加熱した。室温に戻し、ジエチルエーテルに注ぎ、析出した固体をガラスフィルターで濾過した。得られた濾物を CH₂Cl₂ (150 mL) で抽出し 1N HCl で洗浄した。その後無水硫酸マグネシウムを用いて脱水後、減圧濃縮を行い、残渣に微量の THF を加えて溶解させ、大過剰の MeOH に滴下した。析出した沈殿物を濾過し、2 日間真空乾燥した。

3.2.4.B poly(CHMI-co-3,6-MCz)の合成

シュレンク管に DICMI (0.172 g, 0.40 mmol)、3,6-DBrMCz (0.137 g, 0.40 mmol)、COD (0.0993 g, 0.92 mmol)、bipyridyl (0.142 g, 0.91 mmol)、Ni(COD)₂ (0.333 g, 1.2 mmol)、乾燥 DMF (3 mL)、乾燥 Toluene (3 mL)を加え、窒素置換し、80 °C で 72 時間加熱した。室温に戻し、ジエチルエーテルに注ぎ、析出した固体をガラスフィルターで濾過した。得られた濾物を CH₂Cl₂ (150 mL)で抽出し 1N HCl で洗浄した。その後無水硫酸マグネシウムを用いて脱水後、減圧濃縮を行い、残渣に微量の THF を加えて溶解させ、大過剰の MeOH に滴下した。析出した沈殿物を濾過し、2 日間真空乾燥した。

3.2.4.C poly(3,6-DIHCz)の合成

シュレンク管に 3,6-DIHCz (0.403 g, 0.80 mmol)、COD (0.104 g, 0.96 mmol)、bipyridyl (0.142 g, 0.91 mmol)、Ni(COD)₂ (0.332 g, 1.2 mmol)、乾燥 DMF (3 mL)、乾燥 Toluene (3 mL)を加え、窒素置換し、80 °C で 72 時間加熱した。反応終了後室温に戻し、CH₂Cl₂に注ぎ、1N HCl で洗浄し、蒸留水で洗浄した。その後無水硫酸マグネシウムを用いて脱水後、減圧濃縮を行い、残渣に微量の THF を加えて溶解させ、大過剰の MeOH に滴下した。析出した沈殿物を濾過し、2 日間真空乾燥した。

3.2.4.D poly(CHMI-co-3,6-HCz)の合成

シュレンク管に DICMI (0.174 g, 0.40 mmol)、3,6-DIHCz (0.202 g, 0.40 mmol)、COD (0.0973 g, 0.90 mmol)、bipyridyl (0.142 g, 0.90 mmol)、Ni(COD)₂ (0.332 g, 1.2 mmol)、乾燥 DMF (3 mL)、乾燥 Toluene (3 mL)を加え、窒素置換し、80 °C で 72 時間加熱した。室温に戻し、ジエチルエーテルに注ぎ、析出した固体をガラスフィルターで濾過した。得られた濾物を CH₂Cl₂ (150 mL)で抽出し 1N HCl で洗浄した。その後無水硫酸マグネシウムを用いて脱水後、減圧濃縮を行い、残渣に微量の THF を加えて溶解させ、大過剰の MeOH に滴下した。析出した沈殿物を濾過し、2 日間真空乾燥した。

3.2.4.E poly(2,7-HCz)の合成

シュレンク管に 2,7-DBrHCz (0.328 g, 0.802 mmol)、COD (0.105 g, 0.967 mmol)、bipyridyl (0.142 g, 0.910 mmol)、Ni(COD)₂ (0.331 g, 1.20 mmol)、乾燥 DMF (3 mL)、乾燥 Toluene (3 mL)を加え、窒素置換し、80 °C で 72 時間加熱した。反応終了後室温に戻し、CH₂Cl₂ に注ぎ、1N HCl で洗浄し、蒸留水で洗浄した。その後無水硫酸マグネシウムを用いて脱水後、減圧濃縮を行い、残渣に微量の THF を加えて溶解させ、大過剰の MeOH に滴下した。析出した沈殿物を濾過し、2 日間真空乾燥した。

3.2.4.F poly(CHMI-co-2,7-HCz)の合成

DICHMI (0.173 g, 0.402 mmol) 、2,7-DBrHCz (0.164 g, 0.401 mmol) 、COD (0.109 g, 1.01 mmol) 、bipyridyl (0.141 g, 0.902 mmol) 、Ni(COD)₂ (0.330 g, 1.20 mmol) 、乾燥 DMF (3 mL) 、乾燥 Toluene (3 mL) をシュレンク管に加え窒素置換し、80 °C で 72 時間重合した。反応終了後、CH₂Cl₂ に注ぎ、1N HCl で洗浄した。その後無水硫酸マグネシウムを用いて脱水後、減圧濃縮を行い、残渣に微量の THF を加えて溶解させ、大過剰の MeOH に滴下した。析出した沈殿物を濾過し、2 日間真空乾燥した。

3.3 結果と考察

3.3.1 合成と特性

カルバゾール側鎖の置換基による影響を調査するために同じ 3,6-位にハロゲンを有する 3,6-ジブromo-*N*-メチルカルバゾールと 3,6-ジヨード-*N*-へキシルカルバゾールの合成を行った。最初に、水素化ナトリウムを用いてカルバゾールのアルキル化を行った。さらにピリジン溶液中で NBS を用いて *N*-メチルカルバゾールのジブromo化を行った。生成物はオープンカラムクロマトグラフィーにより精製し、3,6-ジブromo-*N*-メチル-カルバゾールを得た。一方、*N*-へキシルカルバゾールは酢酸中でヨウ化カリウムとヨウ素酸カリウムを用いてジヨウ素化された。生成物は再結晶により精製され、3,6-ジヨード-*N*-へキシル-カルバゾールを得た。さらに、得られたコポリマーの発光特性を検討するために、モデル化合物の合成を行った。DICHMI と 3,6-DIHCz のモデル化合物は文献を参考に、カルバゾールから 4 ステップを経て合成した。まずカルバゾールは 3,6-DIHCz と同様にアルキル化を行った。次に *N*-へキシルカルバゾールは NBS を用いてモノブromo化を行い 3-ブromo-*N*-へキシルカルバゾールを得た。この際、生成物は精製を行わず次の反応に用いた。*N*-へキシルカルバゾール-3-ボロン酸は 3-ブromo-*N*-へキシルカルバゾールから *n*-BuLi と triisopropyl borate を用いて合成した。そして Pd(PPh₃)₄ を触媒として、*N*-へキシルカルバゾール-3-ボロン酸と DICHMI との鈴木-宮浦カップリング反応を行い、2,3-ビス(*N*-へキシルカルバゾリル-3-イル)-*N*-シクロへキシルマレイミドを得た。次に 3,6-位のカルバゾールと比較するために 2,7-ジブromo-*N*-へキシルカルバゾールを合成した。2,7-ジブromoカルバゾールは文献を参考にし得られ、上記のカルバゾールと同様にアルキル化を行い合成した。

全てのポリマーは Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel (0)、1,5-cyclooctadiene、2,2'-bipyridyl を用いた山本カップリング反応によって合成した。共重合はモノマーの組成比を変えて行った。重合終了後、残渣を 1N HCl を用いて洗浄することによりニッケル試薬を取り除いた。さらに残渣を過剰の MeOH に加えることにより精製した。DICHMI と各ジハライドカルバゾール誘導体との共重合結果を Table 3-1 に示す。

Table 3-1 Yamamoto coupling copolymerization of DICHMI with DXRCz ^{a)}

Run	DXRCz	DICHMI / DXRCz [mmol / mmol]	Time [h]	Yield ^{b)} [%]	MI _{cont.} ^{c)} [mol%]	$M_n^{d)}$ $\times 10^{-3}$	$M_w/M_n^{d)}$
1		0.80 / -	72	11	100	1.6,	1.23
2	3,6-DBrMCz	0.60 / 0.20	72	38	74	0.9	1.53
3		0.40 / 0.40	72	40	69	0.7	1.36
4		0.20 / 0.60	72	14	34	0.6,	1.24
5		.- / 0.80	72	12	0	0.5	1.07
6	3,6-DIHCz	0.60 / 0.20	72	22	84	2.3,	1.35
7		0.40 / 0.40	72	34	48	2.5,	1.45
8		0.20 / 0.60	72	83	11	7.3, 2.6, 0.9	1.12, 1.10, 1.03
9		.- / 0.80	72	34	0	6.3, 2.4, 0.9	1.12, 1.10, 1.04
10	2,7-DBrHCz	0.40 / 0.40	72	51	31	2.8,	1.63
11 ^{e)}		0.40 / 0.40	24	68	40	2.0	1.50
12 ^{e)}		0.40 / 0.40	48	34	48	2.4	1.60
13		.- / 0.80	72	78	0	1.6, 0.8	1.12, 1.02

a) Ni(COD)₂, 1.20 mmol, Conditions : temperature, 80 °C, solvents : Toluene (3 mL) and DMF (3 mL).

b) MeOH insoluble part. c) Determined by ¹H NMR. d) By GPC with poly(styrene) standard.

e) Conditions : temperature, 80 °C, solvents : DMF.

各コポリマーの CHMI ユニットの存在率を ^1H NMR スペクトルから算出し、その値を MI_{cont} と定めた。例えば、モノマーの仕込み比が $\text{DICHMI}/3,6\text{-DBrMCz} = 0.40/0.40$ [mol/mol] のときのコポリマーの ^1H NMR スペクトルを Figure 3-2 に示す。3.4-4.3 ppm に CHMI のシクロヘキシル基の 1 位に起因するピーク (a) と、3,6-MCz のメチル基の 3H に起因するピーク (b) の出現、および 7.3-7.5、7.6-8.0、8.1-8.6 ppm にそれぞれ 3,6-MCz の芳香族環に起因する 6H のピークの出現より共重合が起こっていると示唆された。他のコポリマーも同様に確認した。

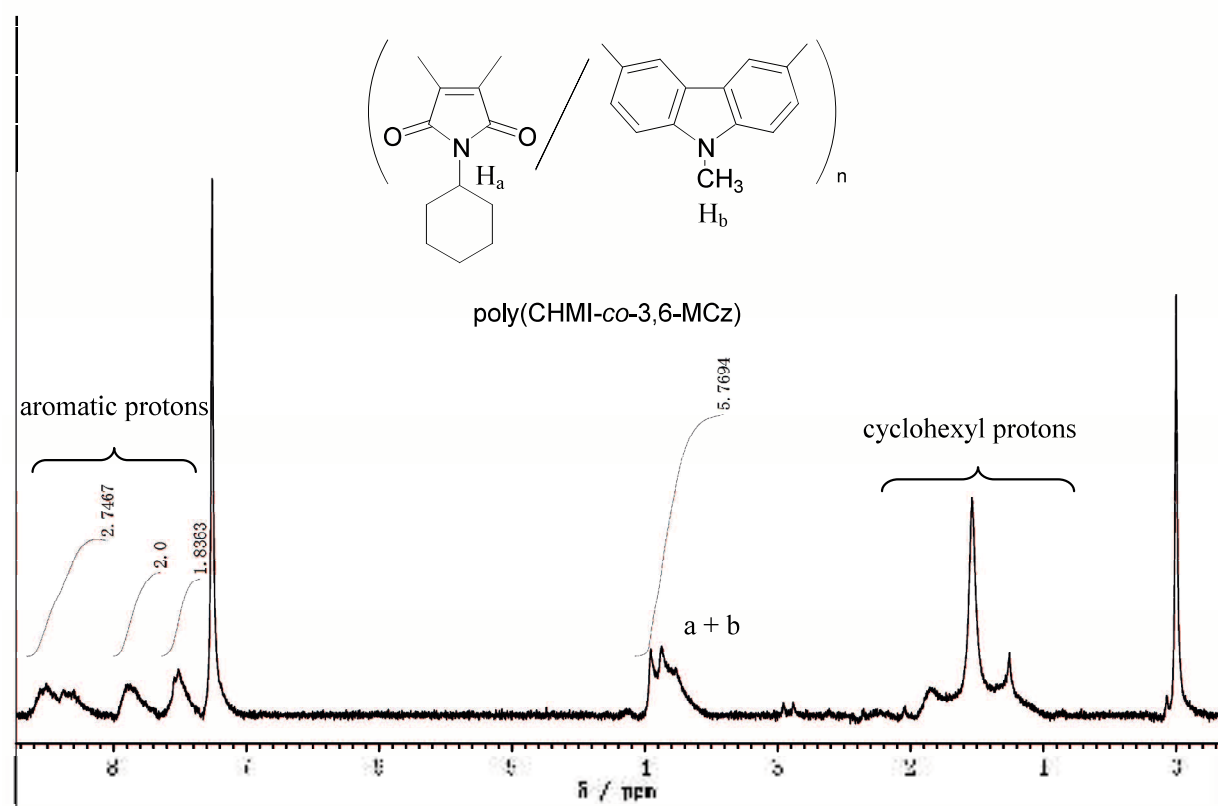


Figure 3-2 ^1H NMR spectrum of poly(CHMI-co-3,6-MCz) (Table 3-1, Run 3) in CDCl_3 .

poly(CHMI-co-3,6-MCz)では、CHMI ユニットの存在比が多い結果が得られた。これは、3,6-DBrMCz の溶解性が低く、そのため重合に影響が生じたと考えられる。そのため、3,6-DBrMCz の組成の増加に伴い、得られるコポリマーの数平均分子量 (M_n)が低下した。一方 poly(CHMI-co-3,6-HCz)では、数平均分子量は 3,6-DIHCz の仕込み比が増えるにつれて増加する傾向が見られ、poly(CHMI-co-3,6-HCz)と比較して、2300~7300 の程

よい M_n のコポリマーが得られた (Table 3-1, Runs 6~9)。この結果はカルバゾールの側鎖をメチル基から n -ヘキシル基に変えることによる溶解性の改善によるものである。また、モノマーの仕込み比が 0.40/0.40 [mol/mol] のとき MI_{cont} は 48% であった。一方、仕込み比の傾きによって MI_{cont} の値は大きく変化した。3,6-DIHCz との重合結果より、2,7-DBrHCz との共重合はマレイミド、カルバゾールユニットを均等に主鎖に導入することができるモノマー仕込み比 0.40/0.40 [mmol/mmol] の条件で行った。poly(CHMI-co-2,7-HCz) の収率は poly(CHMI-co-3,6-HCz) と比較して高くなった (Runs 7, 10)。しかしコポリマーの MI_{cont} 値は低い結果が得られた。他方で、鳥光達は以前に高い分子量を有する poly(N -アルキル-3,6-カルバゾール) の合成を報告している。 MI_{cont} 値の改善を目的として、鳥光達の重合法を基に DICHMI と 2,7-DbrHCz との共重合を行った結果、コポリマーの MI_{cont} 値は前述の重合法と比較して増加した。この重合結果は、加熱されたニッケル試薬溶液にモノマー溶液を添加することにより、低反応性の要因であるジニッケル置換錯体の形成を防ぐことができたことが要因として考えられる。

3.3.2 コポリマーの光学特性

THF 溶液中における各ポリマーとモデル化合物の UV-vis、PL スペクトル測定を行った (濃度: 2.5×10^{-5} M)。各ポリマーとモデル化合物の測定結果を Figures 3-3 ~ 5 に示し、各結果を Table 3-2 にまとめた。また、各ポリマーとモデル化合物溶液に近紫外線 (Black Light, 352 nm, 15 W) を照射したときの写真を示す Figure 3-6 に示す。

各 poly(CHMI-co-3,6-MCz) の UV-vis、PL スペクトルを Figure 3-3 に示す。コポリマーは 306 ~ 310 nm 付近にカルボニル基の $n-\pi^*$ 遷移や芳香族環の $\pi-\pi^*$ 遷移に起因する吸収ピークが観測された。さらに Runs 2 ~ 4 では、454 ~ 474 nm に主鎖の共役鎖長に起因する吸収ピークが観測された。PL スペクトルにおいて、DICHMI のホモポリマーは発光特性を示さなかった。PL スペクトルにおいて、コポリマーは 422 ~ 424、590 ~ 595 nm 付近に 2 つの蛍光ピークを示した。長波長側の蛍光ピークは MI_{cont} の値が高い Runs 2、3

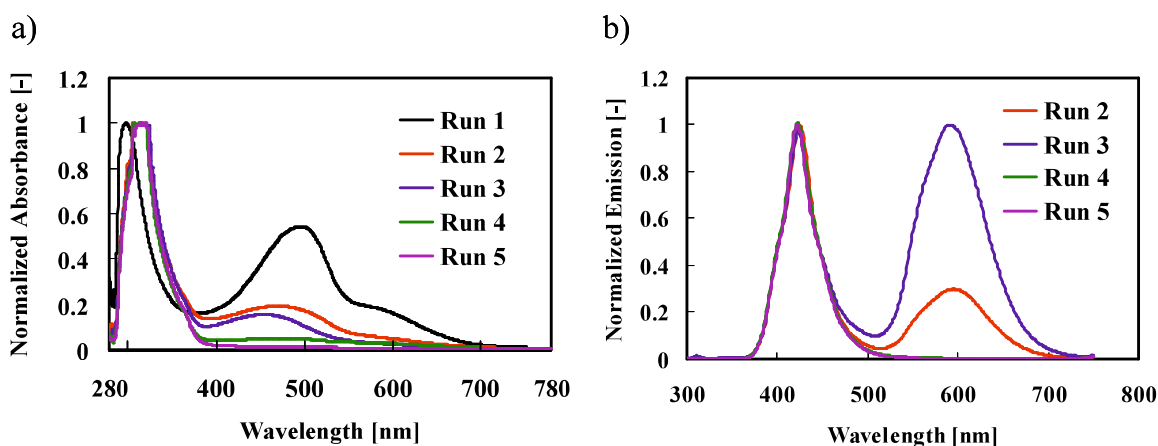


Figure 3-3 Normalized absorption (a) and emission (b) spectra of poly(CHMI) (Run 1) and poly(CHMI-co-3,6-MCz) (Run 2-5 in Table 3-1) in THF (concentration, 2.5×10^{-5} mol/L based on monomeric units).

のみ出現した。また蛍光写真より、短波長領域にのみ蛍光ピークを示した Runs 4、5 では青色、長波長側の蛍光ピークも示した Runs 2、3 では赤色の蛍光発光色を示した。以上のことから、poly(CHMI-co-3,6-MCz)の発光色は長波長側の蛍光ピーク強度の強弱に依存していることが示唆された。

poly(CHMI-co-3,6-HCz)のUV-vis、PL スペクトルを Figure 3-4 に示す。

poly(CHMI-co-3,6-HCz)はpoly(CHMI-co-3,6-MCz)と似たような 307 ~ 318 nm 付近にカルボニル基の $n-\pi^*$ 遷移や芳香族環の $\pi-\pi^*$ 遷移に起因する吸収ピークと、441 ~ 465 nm 付近に主鎖の共役鎖長に起因する吸収ピークが観測された。長波長側の吸収ピークにおいて、Runs 7 ~ 9 は HCz ユニット組成の増加に伴う n -ヘキシル基の存在による立体障害を受け、Run 6 と比較してブルーシフトを示した。これは共役平面にねじれが生じ、有効共役鎖長が短くなったことが要因として考えられる。また、モデル化合物の吸収ピークはコポリマーに類似した2つの吸収ピークを示した。しかし長波長側での吸収ピークは、吸収バンド幅の広がりや強度の増大を示した。これはコポリマーと比較して低分子のモデル化合物は n -ヘキシル基による立体障害が緩和され、共役平面を保っていることを示す。

PL スペクトルにおいて、poly(CHMI-co-3,6-HCz)は 425 ~ 426、583 ~ 590 nm 付近に2つの蛍光ピークを示した。MI_{cont.}の高い Runs 2、3 は長波長側での蛍光ピークの増大が見られ、Run 4 においてもわずかに観測された。加えて、Figure 3-6 の蛍光写真から分

Table 3-2 UV-vis absorption and PL emission^{a)} maxima of poly(CHMI-*co*-Ar) and model compound

Run	DXRCz	DICHMI / DXRCz [mmol / mmol]	MI _{cont.} ^{b)} [mol%]	A _{max} ^{c)} [nm]	E.W. ^{d)} [nm]	λ _{max} ^{e)} [nm]
1	-	0.8 / -	100	299, 496	299	nd ^{f)}
2	3,6-DBrMCz	0.6 / 0.2	74	315, 471	315	424, 595
3		0.4 / 0.4	69	316, 455	316	423, 590
4		0.2 / 0.6	34	316, 474	316	422,
5		.- / 0.8	0	318,	318	422,
6	3,6-DIHCz	0.6 / 0.2	84	307, 465	307	426, 583
7		0.4 / 0.4	48	312, 441	312	425, 591
8		0.2 / 0.6	11	318, 459	318	426, 591
9		.- / 0.8	0	319,	319	425,
10	model compound	.-	-	312, 441	312	579,
11	2,7-DBrHCz	0.4 / 0.4	31	359, 386	359	417, 581
12		0.4 / 0.4	40	355, 390	355	418, 583
13		0.4 / 0.4	48	355, 414	355	419, 585
14		.- / 0.8	0	341,	341	419,

a) 2.5×10^{-5} mol/L based on monomeric units in THF. b) By determined by ¹H NMR. c) A_{max} = Absorption maximum peak. d) λ_{max} = Emission maximum peak. e) E.W. = Excitation wavelength. f) nd: Not determined.

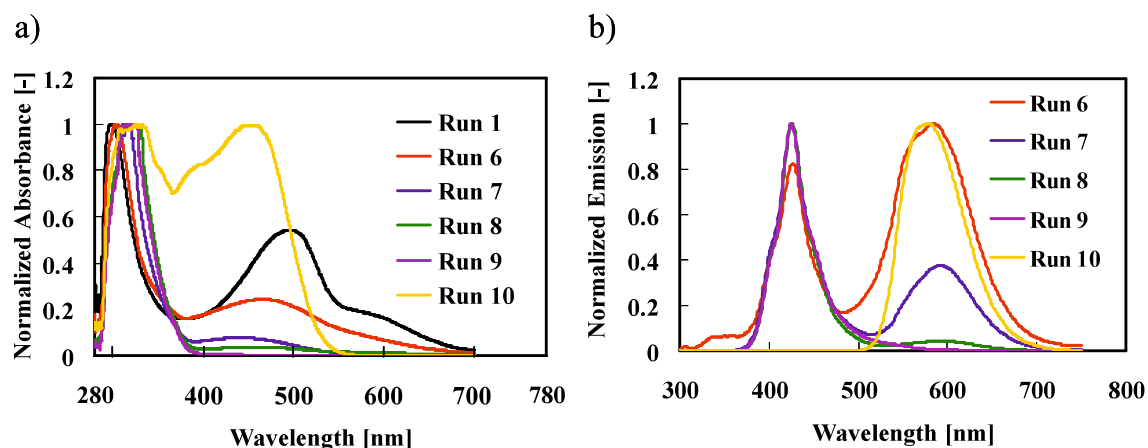


Figure 3-4 Normalized absorption (a) and emission (b) spectra of poly(CHMI) (Run 1), poly(CHMI-co-3,6-HCz) and model compound (Run 6-10 in Table 3-1) in THF (concentration, 2.5×10^{-5} mol/L based on monomeric units).

かるように、蛍光発光色は PL スペクトルの長波長でのピークの強度により異なった。またコポリマーに対し、poly(CHMI-co-3,6-HCz)は短波長側にのみ蛍光ピークを示した。他方で、モデル化合物は長波長側にのみ蛍光ピークを示し、コポリマーでは見られなかった強いオレンジの蛍光発光色を示した。以上の結果から、コポリマーの短波長側の蛍光ピークは HCz-HCz ユニット、長波長側の蛍光ピークは CHMI-HCz ユニットに起因することを示唆した。

次に、poly(CHMI-co-2,7-HCz)の UV-vis、PL スペクトルを Figure 3-5 に示す。poly(2,7-HCz)は 341 nm に π -共役主鎖の π - π^* 遷移に起因する吸収ピークを示した。各コポリマーは 295 nm 付近にカルボニル基の n - π^* 遷移や芳香族環の π - π^* 遷移に起因するシ

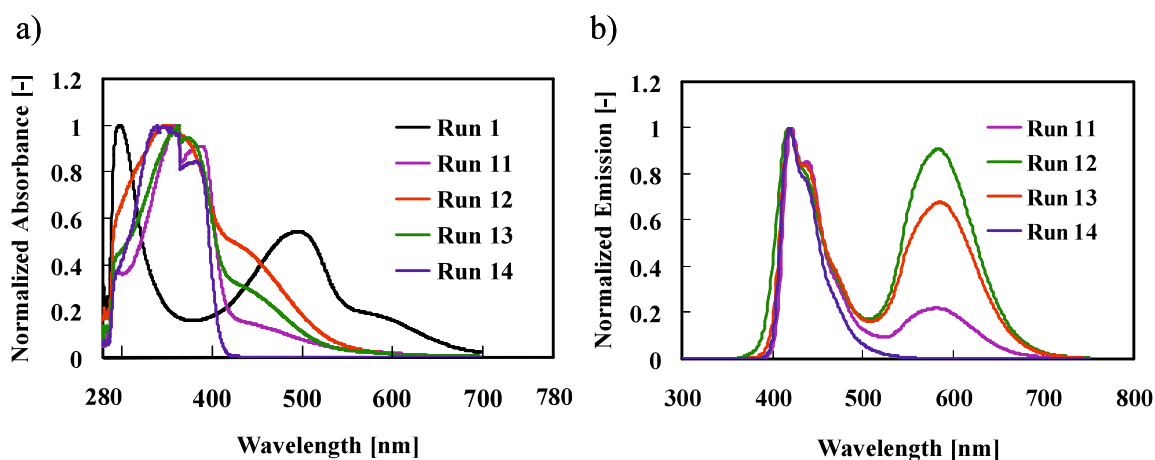


Figure 3-5 Normalized absorption (a) and emission (b) spectra of poly(CHMI) (Run 1) and poly(CHMI-co-2,7-HCz) (Runs 11-14 in Table 1) in THF (concentration, 2.5×10^{-5} mol/L based on monomeric units).

ショルダーピークと、355 ~ 359 nm 付近に単独重合体と類似した吸収ピークが見られた。さらに、コポリマーは 386 ~ 414 nm 付近にショルダーピークを示した。ホモポリマーでは観測されなかったこれらのショルダーピークは、ポリマー鎖内の CHMI-HCz による共役鎖長の π - π^* 遷移に起因すると示唆される。また、 $MI_{cont.}$ の値が高い Runs 12、13 はショルダーピークがはっきりと観測された。PL スペクトルにおいて、全てのポリマーは 417 ~ 419 nm 付近に最大蛍光ピークを示した。また、poly(CHMI-co-2,7-HCz) は 581 ~ 585 nm 付近に二番目のピークも示した。poly(CHMI-co-3,6-HCz) と同様に、poly(CHMI-co-2,7-HCz) は HCz-HCz ユニットの起因する蛍光ピークを短波長側に、CHMI-HCz ユニットの起因するピークを長波長側に示したことが示唆された。Figure 3-6 の写真より 3,6-DIHCz とのコポリマーと同様に、ホモポリマーと比較して 2 番目の蛍光ピークが出現したコポリマーは発光色の変化が観測された。

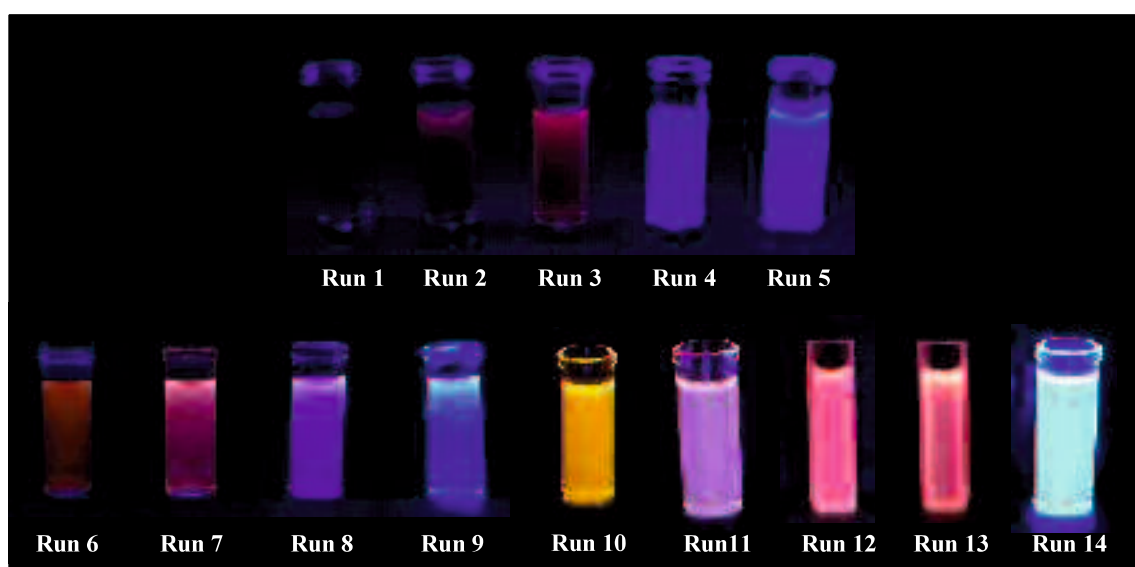


Figure 3-6 Fluorescence images of co-oligomers and model compound in THF.

3.3.3 コポリマーの蛍光溶バトクロミズム

興味深いことに、poly(CHMI-co-2,7-HCz) (Runs 12, 13) の発光特性は測定溶媒を THF から DMF に変更することにより大きく変化した。Run 12 の THF または DMF 中における UV-vis、PL スペクトルを Figure 3-7 に示す。UV-vis スペクトルにおいて、各有機溶

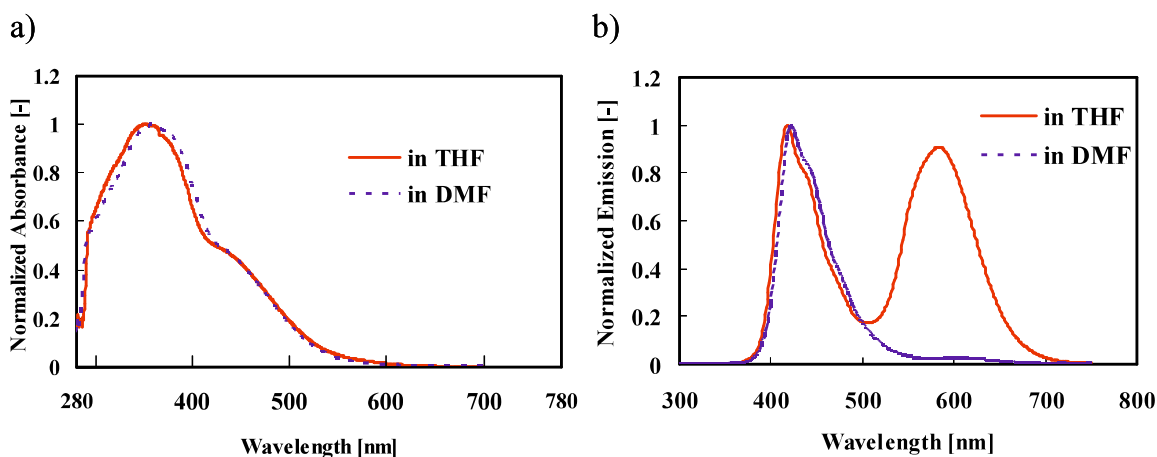


Figure 3-7 Normalized absorption (a) and emission (b) spectra of poly(CHMI-co-2,7-HCz) (Run 12 in Table 3-2) in THF or DMF (concentration, 2.5×10^{-5} mol/L based on monomeric units).

媒によるスペクトル波形の違いは見られなかった。一方 PL スペクトルにおいて、DMF 中での PL スペクトルは THF 中で観測された 2 番目の蛍光ピークが消失し、poly(2,7-HCz)に類似したスペクトル波形を示した。

可視光下 (left)と近紫外光下 (right, 352 nm, 15 W)における poly(CHMI-co-2,7-HCz)の THF 及び DMF 溶液 (2.5×10^{-5} M)の写真を Figure 3-8 に示す(Table 3-2、Run 12)。可視光下では、UV-vis スペクトルと同様に溶液の色の変化は見られなかった。近紫外光化では、Run 12 は THF 中では強いマゼンタ色を示したが、DMF 中ではホモポリマーに似た青色を示した。この蛍光ソルバトクロミズムは、THF から DMF という極性が強い溶媒中において長波長側のみの蛍光ピークが減少することにより生じた。

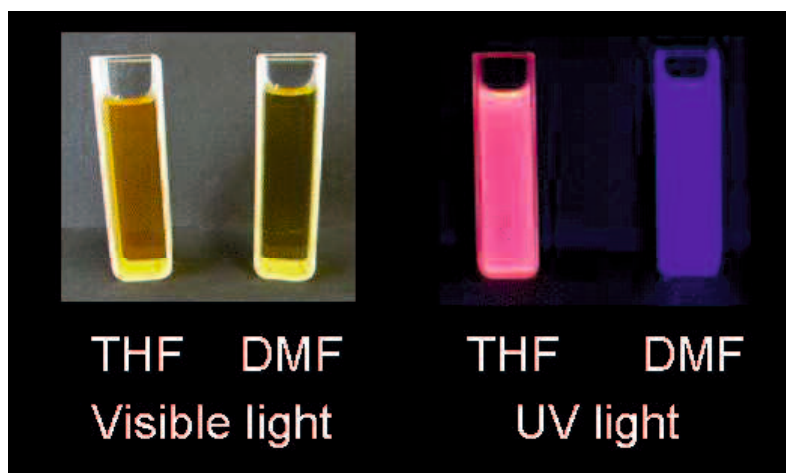


Figure 3-8 Photograph of poly(CHMI-co-2,7-HCz) (Run 12 in Table 3-2) under the visible light (left) and the UV light (right) in THF or DMF (concentration, 2.5×10^{-5} mol/L based on monomeric units).

この現象を明らかにするために、THF 溶液に非極性溶媒として *n*-ヘキサンを加えることによる PL スペクトルの変化を調査した。Run 12 の THF-*n*-hexane 混合溶液中における PL スペクトルを Figure 3-9 に示す。*n*-ヘキサンの割合の増加にともない、583 nm の蛍光ピーク強度の増大が観測された。

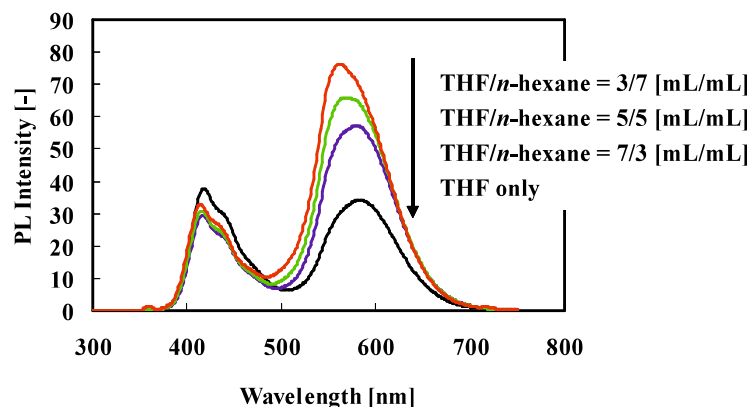


Figure 3-9 Emission spectra of poly(CHMI-*co*-2,7-HCz) (Run 12 in Table 3-2) in mixed solvent of THF and *n*-hexane (concentration, 2.5×10^{-5} mol/L based on monomeric units).

さらに THF 溶液に極性溶媒である MeOH を加えることによる PL スペクトルの変化を調査した。Run 12 の THF/MeOH 混合溶液中における PL スペクトルを Figure 3-10 に示す。THF/MeOH = 9/1 [mL/mL] 中では 583nm の蛍光ピークの著しく減少し、THF/MeOH = 5/5 [mL/mL] 中では完全に消失した。

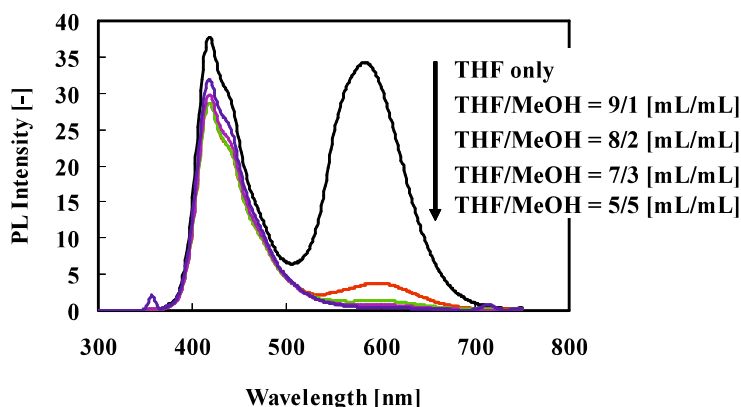


Figure 3-10 Emission spectra of poly(CHMI-*co*-2,7-HCz) (Run 12 in Table 3-2) in mixed solvent of THF and MeOH (concentration, 2.5×10^{-5} mol/L based on monomeric units).

以上の測定結果から、poly(CHMI-co-2,7-HCz)中の CHMI-HCz に起因する 583nm の蛍光ピーク強度が測定溶媒の極性に依存することが明らかになった。この現象は、poly(CHMI-co-2,7-HCz)の CHMI-HCz ユニットが励起過程においてねじれ型分子内電荷移動状態 (TICT)を形成していることに起因すると推測した。TICT は主に電子ドナー基とアクセプター基を有する分子で観測される。TICT を示す分子は極性溶媒中で、ドナーとアクセプター間で生じたねじれによる新たな発光バンドまたは消光を示す。本研究で得られた poly(CHMI-co-2,7-HCz)は CHMI-HCz 間のねじれにより 583 nm の蛍光ピークが消光したと考えられる。

3.4 結言

本章では、電子アクセプターとして *N*-シクロヘキシルマレイミドを、電子ドナーとして *N*-アルキルカルバゾールを有する共役コポリマーを山本カップリング反応によって合成した。モノマーである *N*-アルキルカルバゾールのジハロゲン化物として、3,6-ジブロモ-*N*-メチルカルバゾール (3,6-DIHCz)、3,6-ジヨード-*N*-ヘキシルカルバゾール (3,6-DIHCz)、2,7-ジブロモ-*N*-ヘキシルカルバゾール (2,7-DBrHCz) を合成した。

3,6-DBrMCz とのコポリマーでは、3,6-DBrMCz の低い溶解性が重合に影響を与えた。そのため 3,6-DBrMCz の組成比の増加に伴い、得られたコポリマーの数平均分子量が低下する傾向が見られた。3,6-DIHCz との共重合では 3,6-DBrMCz と比較して重合性が改善された。モノマー組成比 1 : 1 に対して MI_{cont} は 48 % であり、モノマー組成比に一致する結果が得られた。2,7-DBrHCz では、モノマー組成比 1 : 1 に対して MI_{cont} は 31 % と、モノマー組成比に対して低い結果となった。一方、重合条件を変更した場合、 MI_{cont} は増大した。

得られたコポリマーは短波長、長波長の二つの領域に蛍光ピークの出現が見られ、長波長領域でのピーク強度に依存して、観測される発光色は変化した。長波長領域での蛍光ピークは、モデル化合物である 2,3-ビス(*N*-ヘキシルカルバゾリル-3-イル)-*N*-シクロヘキシルマレイミド (BHCzCHMI) の蛍光スペクトル測定結果より、CHMI-HCz ユニット由来であることが分かった。さらに、2,7-DBrHCz とのコポリマーは測定溶媒を変更することによる蛍光ソルバトクロミズムを示した。この現象は poly(CHMI-co-2,7-HCz) の CHMI-HCz ユニットが極性溶媒中で励起過程において TICT 状態を形成していることに起因すると推測した。

以上のことから、モノマーの組成比や溶媒極性の変化により蛍光波長が制御可能な共役コポリマーを得ることができた。

3.5 参考文献

- 1 V. Neitchev, H. Boudevska, Kinetics of complex formation of poly-*n*-vinyl carbazole and *n*-ethyl carbazole with electron acceptors at different molar ratios. *Eur. Polym. J.*, **10**, 857-859 (1974).
- 2 V. Neitchev, H. Boudevska, G. Detchev, Rate of complex formation for poly-*n*-vinyl carbazole and *n*-ethyl carbazole with various electron acceptors. *Eur. Polym. J.*, **9**, 183-188 (1973).
- 3 H. Hoegl, O. Sues, W. Neugebauer, *Ger. Patent*, **1068**, 115 (1957).
- 4 G. E. Johnson, K. M. McGrane, M. Stolka, Electroluminescence from single layer molecularly doped polymer films. *Pure & Appl. Chem.*, **67**, 175-182 (1995).
- 5 B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka, M. F. Rubner, Electroluminescence from CdSe quantumdot/polymer composites. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1316-1318 (1995).
- 6 C. Zhang, H. von Seggern, B. Kraabel, H.-W. Schmidt, A. J. Heeger, Blue emission from polymer light-emitting diodes using nonconjugated polymer blends with air-stable electrodes. *Synthetic Metals*, **72**, 185-188 (1995).
- 7 J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, Bright blue electroluminescence from poly(*N*-vinylcarbazole). *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2627-2629 (1993).
- 8 J.-H. Lee, J.-W. Park, S.-K. Choi, Synthesis and electroluminescent property of a new

- conjugated polymer based on carbazole derivative: poly(3,6-*N*-2-ethylhexyl carbazolyl cyanoterephthalidene). *Synthetic Metals*, **88**, 31-35 (1997).
- 9 G. Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, J.-F. Morin, M. Leclerc, Electrochemical, Conductive, and Magnetic Properties of 2,7-Carbazole-Based Conjugated Polymers. *Macromolecules*, **35**, 2122-2128 (2002).
- 10 J. F. Ambrose, R. F. Nelson, Anodic Oxidation Pathways of Carbazoles I. Carbazole and *N*-Substituted Derivatives. *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 1159-1164 (1968).
- 11 A. D.-Monvernay, P.-C. Lacaze, J.-E. Dubois, Polarographic (PMT) and IR, ESCA, EPR spectroscopic study of colored radical films formed by the electrochemical oxidation of carbazoles: Part I. Carbazole and *N*-ethyl, *N*-phenyl and *N*-carbazyl derivatives. *J. Electroanal. Chem.*, **129**, 229-241(1981).
- 12 S. Cattarin, G. Mengoli, M. M. Musiani, B. Schreck, Synthesis and properties of film electrodes from *n*-substituted carbazoles in acid medium. *J. Electroanal. Chem.*, **246**, 87-100 (1988).
- 13 A. Siove, D. Ades, E. N'gbilo, C. Chevrot, Chain length effect on the electroactivity of poly(*N*-alkyl-3,6-carbazolediy) thin films. *Synthetic Metals*, **38**, 331-340 (1990).
- 14 G. A. Sotzing, J. L. Reddinger, A. R. Katritzky, J. Soloduchko, R. Musgrave, J. R. Reynolds, Multiply Colored Electrochromic Carbazole-Based Polymers. *Chem. Mater.*, **9**, 1578-1587 (1997).
- 15 D. H. Romero, M. Schaer, M. Leclerc, D. Ades, A. Siove, L. Zuppiroli, The role of

- carbazole in organic light-emitting devices. *Synthetic Metals*, **80**, 271-277 (1996).
- 16 S.-W. Hwang, Y. Chen, Synthesis and Electrochemical and Optical Properties of Novel Poly(aryl ether)s with Isolated Carbazole and *p*-Quaterphenyl Chromophores. *Macromolecules*, **34**, 2981-2986 (2001).
- 17 Y. Zhang, T. Wada, L. Wang, H. Sasabe, Amorphous Conjugated Carbazole Trimers for Photorefractive Materials. *Chem. Mater.*, **9**, 2798-2804 (1997).
- 18 N. Blouin, M. Leclerc, Poly(2,7-carbazole)s: Structure-Property Relationships. *Acc. Chem. res.*, **41**, 1110-1119 (2008).
- 19 A. Iraqi, I. Wataru, Preparation and Properties of 2,7-Linked *N*-Alkyl-9*H*-carbazole Main-Chain Polymers. *Chem. Mater.*, **16**, 442-448 (2004).
- 20 J.-F. Morin, M. Leclerc, D. Adès, A. Siove, Polycarbazoles: 25 Years of Progress. *Macromol. Rapid Comm.*, **26**, 761-778 (2005). . . . 今 20
- 21 S. A. Jenekhe, L. Lu, M. M. Alam, New Conjugated Polymers with Donor-Acceptor Architectures: Synthesis and Photophysics of Carbazole-Quinoline and Phenothiazine-Quinoline Copolymers and Oligomers Exhibiting Large Intramolecular Charge Transfer. *Macromolecules*, **34**, 7315-7324 (2001).
- 22 S. Song, S. Park, S. Kwon, B. H. Lee, J. A. Kima, S. H. Park, Y. Jin, J. Lee, I. Kim, K. Lee, H. Suh, Synthesis and characterization of phenanthrothiadiazole-based conjugated polymer for photovoltaic device. *Synthetic Metals*, **162**, 1936-1943 (2012).

- 23 J.-F. Morin, M. Leclerc, 2,7-Carbazole-Based Conjugated Polymers for Blue, Green, and Red Light Emission. *Macromolecules*, **49**, 3751-3758 (2011).
- 24 S. Song, G.-H. Kim, I. Kang, Y. Jin, I. Kim, J. Y. Kim, H. Suh, Synthesis and Photovoltaic Properties of Conjugated Copolymers Based on Benzimidazole and Various Thiophene. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **47**, 6231-6245 (2009).
- 25 D. Witker, J. R. Reynolds, Soluble Variable Color Carbazole-Containing Electrochromic Polymers. *Macromolecules*, **38**, 7636-7644 (2005).
- 26 A. Langendogn, J. P.M. Plug, G.-J. Koomen, U. K. Pandit, Regiospecific C-9 substitution of ellipticine derivative. *Tetrahedron*, **51**, 1759–1762 (1989).
- 27 T. Zhao, Z. Liu, Y. Song, W. Xu, D. Zhang, D. Zhu, Novel Diethynylcarbazole Macrocycles: Synthesis and Optoelectronic Properties. *J. Org. Chem.*, **71**, 7422-7432 (2006).
- 28 M. Sonntag, P. Strohrig, Novel 2,7-Linked Carbazole Trimers as Model Compounds for Conjugated Carbazole Polymers. *Chem. Mater.*, **16**, 4736-4742 (2004).
- 29 H. Wang, G. Chen, Y. Liu, L. Hu, X. Xu, S. Ji, The synthesis and characterization of novel dipolar fluorescent materials based on a quinoxaline core. *Dyes Pigments*, **83**, 269-275 (2009).
- 30 T.-Z. Liu, Y. Chen, Synthesis, optical and electrochemical properties of luminescent polymers containing 1,2-diphenylmaleimide and thiophene segments. *Polymer*, **46**, 10383-10391 (2005).

- 31 Z.-B. Zhang, M. Fujiki, H.-Z. Tang, M. Motonaga, K. Torimitu, The First High Molecular Weight Poly(*N*-alkyl-3,6-carbazole)s. *Macromolecules*, **35**, 1988-1990 (2002).

第4章 主鎖にベンザゾールユニットを含んだドナー-アクセプター-ドナー (D-A-D)型共役高分子の合成と光学、電気特性

4.1 緒言

近年、興味深い特性からエレクトロクロミック材料は注目されている。エレクトロクロミック材料は電圧印加により様々な発色を示すため、光学ディスプレイ¹、スマートウィンドウ^{2,3}、ミラー⁴、迷彩材料^{5,6}などのエレクトロクロミック (EC)デバイスへの応用が期待されている。

また導電性共役ポリマーは光電池、電界効果トランジスタ、有機発光ダイオードなどへの応用のための優れた溶解性を示す魅力的な有機材料である。共役ポリマーも同様に、可変レドックス状態において可逆的なエレクトロクロミズムを示す。共役ポリマーの多くは通常状態から異なるバンドギャップエネルギー間において、可視領域上で様々なエレクトロクロニズムを示す⁷。ポリマー主鎖の酸化によりポリマーの π - π^* 遷移強度は減少し、低エネルギー遷移の増大はポリマー主鎖のエレクトロクロニズムまたは透過状態を導く。このような EC ポリマーの多くは遷移金属触媒を用いたカップリング重合や酸化重合または電解重合により合成される。特に電解重合はモノマーを電解液に溶解させ、所定の電圧を印加することにより簡便にポリマー膜を得ることができることから、EC ポリマーの合成において非常に有益な重合方法の一つである⁸⁻¹⁰。

EC ポリマーの光学特性を調節する方法としてドナー-アクセプター (D-A)法が多数報告されている¹¹⁻¹³。D-A-D を1ユニットとした D-A-D 型共役ポリマーは通常、対応するホモポリマーと比べて低いバンドギャップと広いバンド幅を示す。以前に、電子アクセプターとしてベンゾチアジアゾールユニット、電子ドナーとして3,4-エチレンジオキシチオフェンを有する D-A-D 型共役ポリマーが緑色-透過性を示す最初の EC ポリマーであることが報告された¹⁴。通常の EC ポリマーでは緑色のように、可視領域上で複

雑な吸収帯を必要とする発色を表現することは困難であるが、D-A 法により EC ポリマーのバンドギャップを調節することにより可能となる。また、ベンゾトリアゾールを電子アクセプターユニットとして用いた D-A-D 型共役ポリマーでは、対応するホモポリマーである poly(3,4-エチレンジオキシチオフェン)と比較して光学コントラスト、着色効率、スイッチ時間が向上した¹⁵。以上のように、D-A-D 型共役ポリマーは対応するホモポリマーと比較して全く異なる光学特性を示す。

他方で共役ポリマーの光学特性は、共役主鎖または側鎖の有機配位子と金属イオンとの錯体形成により変化する¹⁶⁻¹⁸。例えば山本達は、共役主鎖にフェナントロリンを有する共役コポリマーが THF 溶液中では青色の蛍光発光を示し、MgCl₂ を加えると水色、ZnCl₂ を加えると緑色、Al₂(SO₄)₃ を加えると黄色、NiCl₂ を加えると無色に変化する蛍光イオノクロミズムを示すことを報告している¹⁹。また、側鎖に 2-ピリジン基や 1-メチルトリアゾールを有するベンゾトリアゾールまたはベンゾイミダゾールを有機リガンドとして用い、CuCl₂ や AgNO₃、NiCl₂ などの金属塩との錯体形成が報告されている²⁰⁻²⁴。これらの有機リガンドは、主鎖のイミン窒素及び側鎖の窒素のローンペアにより錯体を形成する。

以上の報告を受け第 4 章では、特定の金属塩との錯体形成を期待し、電子アクセプターとして側鎖に 2-ピリジニルメチル、2-ピリジン基を有するベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、電子ドナーとしてチオフェンを用い、電解重合方により分子内に有機リガンド部位を有する D-A-D 型共役ポリマーの合成を報告する。また得られたポリマー膜のエレクトロクロミズム及び電気、光学特性について検討した。

4.2 実験

4.2.1 試薬

反応・重合および測定に用いた溶媒は、すべて市販品 (1 級) を常法に従って脱水精製した。

2,1,3-Benzothiadiazole (和光純薬株式会社 ; Wako), Bromine, Hydrobromic acid (HBr), Sodium borohydride (NaBH_4), Sodium nitrite (NaNO_2), Triethylamine (Et_3N) (ナカライテスク株式会社 ; NAKALAI TESQUE, INC.), 2-Pyridinemethanol (東京化成工業株式会社 ; TCI), Methanesulfonyl chloride (MsCl), Potassium *t*-butoxide (*t*-BuOK) (和光純薬株式会社 ; Wako), 2-Pyridinecarboxaldehyde (メルク株式会社 ; MERCK), Thiophene (東京化成工業株式会社 ; TCI), *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) (関東化学株式会社 ; KANTO CHEMICAL CO., INC.), Trimethyl borate($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$) (メルク株式会社 ; MERCK), 2,2-Dimethyl-1,3-propanediol (関東化学株式会社 ; KANTO CHEMICAL CO., INC.), Ethylene glycol dimethyl ether (DME), Sodium hydrogen carbonate (NaHCO_3), Tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (ナカライテスク株式会社 ; NAKALAI TESQUE, INC.), Zinc(II) chloride (ZnCl_2) (キシダ化学株式会社 ; KISHIDA REAGENTS CHEMICALS), Zinc(II) Trifluoromethanesulfonate ($\text{Zn}(\text{OTf})_2$) (東京化成工業株式会社 ; TCI), Iron(III) chloride (FeCl_3) (和光純薬株式会社 ; Wako), Copper(II) chloride (CuCl_2), Potassium hexafluorophosphate (KPF_6) (ナカライテスク株式会社 ; NAKALAI TESQUE, INC.)は各社の市販品を使用した。

薄層クロマトグラフィーに用いたシリカゲル 60F₂₅₄、シリカカラムクロマトグラフィーに用いたシリカゲル 60 (0.063 - 0.200 mm) は市販品 (メルク株式会社 ; MERCK) をそのまま使用した。カラムクロマトグラフィーは、市販品 (1 級)をそのまま使用した。

4.2.2 測定

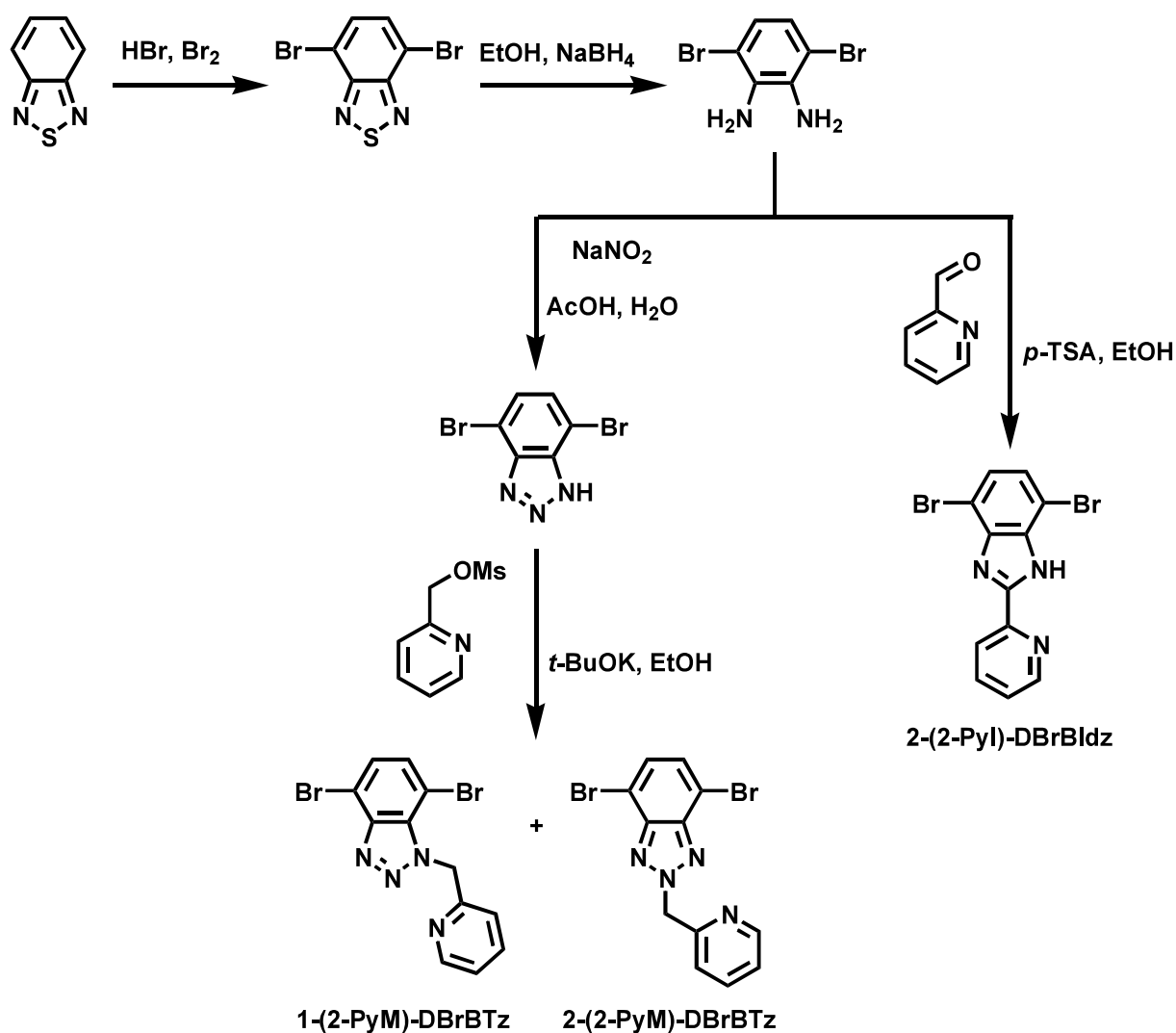
^1H NMR (500 MHz) スペクトルは、重クロロホルム中、テトラメチルシラン (TMS) を内部標準として、JNM-LA500 (日本電子株式会社 ; JEOL Ltd.) で測定した。

電解重合及び電気化学特性は HZ-5000 (北斗電工株式会社) を用いて測定した

UV-vis 測定は、UV-1650PC (島津製作所) 及び JASCO V-630 UV-vis spectrophotometer (日本分光株式会社) で測定した。測定セルは二面透過型 10 mm 角型石英セル及び分光電気化学セル HX-702 (北斗電工株式会社) を使用した。

蛍光測定は、FP-6300 (日本分光株式会社) で測定した。測定セルは四面透過型 10 mm 角型石英セルを使用した。

4.2.3 モノマー合成



Scheme 4-1 Synthetic route of Acceptor Precursors.

4.2.3.A 2-(2-ピリジニルメチル)-2,7-ジブロモ-ベンゾトリアゾール

(2-(2-PyM)-DBrBTz)の合成¹¹

2,7-ジブロモベンゾチアジアゾール

三口フラスコにベンゾチアジアゾール (10.0 g, 73.4 mmol)、HBr (150 mL)を加えて室温で数分間攪拌した。さらに Br₂ (11 mL, 220 mmol)、HBr (100 mL)をゆっくり加えて 125 °C で 6 時間還流した。反応終了後、濾過を行った。ろ物をクロロホルムに溶解させ、チオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて脱水し、濾過を行い、溶媒を減圧留去した。その後酢酸エチルを用いて再結晶を行い、目的性生物を得た (17.6 g, 60.0 mmol)。

Yield 82% 黄色針状結晶 m.p. 184 – 185 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm from TMS) : 7.73 (2H, s, phenyl).

1,2-ジアミノ-3,6-ジブロモベンゼン

ナスフラスコに NaBH_4 (12.1 g, 319 mmol)を加え、氷浴中で攪拌した。さらに2,7-ジブロモベンゾチアジアゾール (5.05 g, 17.2 mmol)のEtOH (170 mL)溶液をゆっくり加え、室温で一晩攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去し、残渣に蒸留水を加え CH_2Cl_2 で抽出した。有機層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、濾過を行い、溶媒を減圧留去し、目的生成物を得た (3.79 g, 14.2 mmol)。

Yield 84 % 褐色粉末 m.p. 86 – 90 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm from TMS) : 3.90 (4H, s, N-H2), 7.26 (2H, s, phenyl).

2,7-ジブロモベンゾトリアゾール

ナスフラスコに1,2-ジアミノ-3,6-ジブロモベンゼン (3.79 g, 14.2 mmol)とAcOH (50 mL)を加えた。さらに NaNO_2 (1.47 g, 21.3 mmol)を蒸留水 (30 mL)に溶かして加え、室温で20分間攪拌した。反応終了後濾過を行い、蒸留水で洗浄し、目的性生物を得た (3.37 g, 12.2 mmol)。

Yield 86 % 褐色粉末 m.p. 234 – 237 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm from TMS) : 7.51 (2H, s, phenyl).

1-(2-ピリジニルメチル)-2,7-ジブロモ-ベンゾトリアゾール (1-(2-PyM)-DBrBTz)及び 2-(2-ピリジニルメチル)-2,7-ジブロモ-ベンゾトリアゾール (2-(2-PyM)-DBrBTz)

ナスフラスコに2-ピリジンMeOH (0.786 g, 7.21 mmol)、 Et_3N (0.80 g, 7.91 mmol)、 CH_2Cl_2 (15 mL)を加えて氷浴中で攪拌した。さらにMsCl (0.833 g, 7.28 mmol)を滴下し、10分間で攪拌した。その後蒸留水を加え、 CH_2Cl_2 で抽出した。有機層を蒸留水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、濾過を行った。残渣にEtOH (5 mL)を加え CH_2Cl_2 を減圧

留去した。

次にナスフラスコに2,7-ジブロモベンゾトリアゾール(1.00 g, 3.61 mmol)、*t*-BuOK (0.605 g, 5.39 mmol)を加え、氷浴中でEtOH (20 mL)を加え、攪拌した。さらに上記で得たメタンスルホンルオキシ-2-ピコリンのEtOH (10 mL)溶液をゆっくり加え、室温で一晩攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去し、残渣をCH₂Cl₂に溶かし蒸留水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、濾過を行い溶媒を減圧留去した。残渣をCH₂Cl₂に溶解させ、カラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂ / 酢酸エチル = 10 / 1)を行い精製し、目的物である1-(2-PyM)-DBrBTz (0.410 g, 1.11 mmol)と2-(2-PyM)-DBrBTz (0.510 g, 1.38 mmol)を得た。

1-(2-PyM)-DBrBTz

Yield 31 % 黄色粉末 m.p. 118 – 120 °C

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm from TMS) : 6.30 (2H, s, methyl), 6.77-6.79 (1H, d, pyridine), 7.20-7.23 (1H, q, pyridine), 7.43-7.49 (2H, q, phenyl), 7.59-7.63 (1H, m, pyridine), 8.56-8.57 (1H, d, pyridine).

2-(2-PyM)-DBrBTz

Yield 38 % 黄色粉末 m.p. 149 – 150 °C

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm from TMS) : 6.12 (2H, s, methyl), 7.11-7.12 (1H, d, pyridine), 7.25-7.27 (1H, q, pyridine), 7.47 (2H, s, phenyl), 7.66-7.69 (1H, m, pyridine), 8.60-8.61 (1H, d, pyridine).

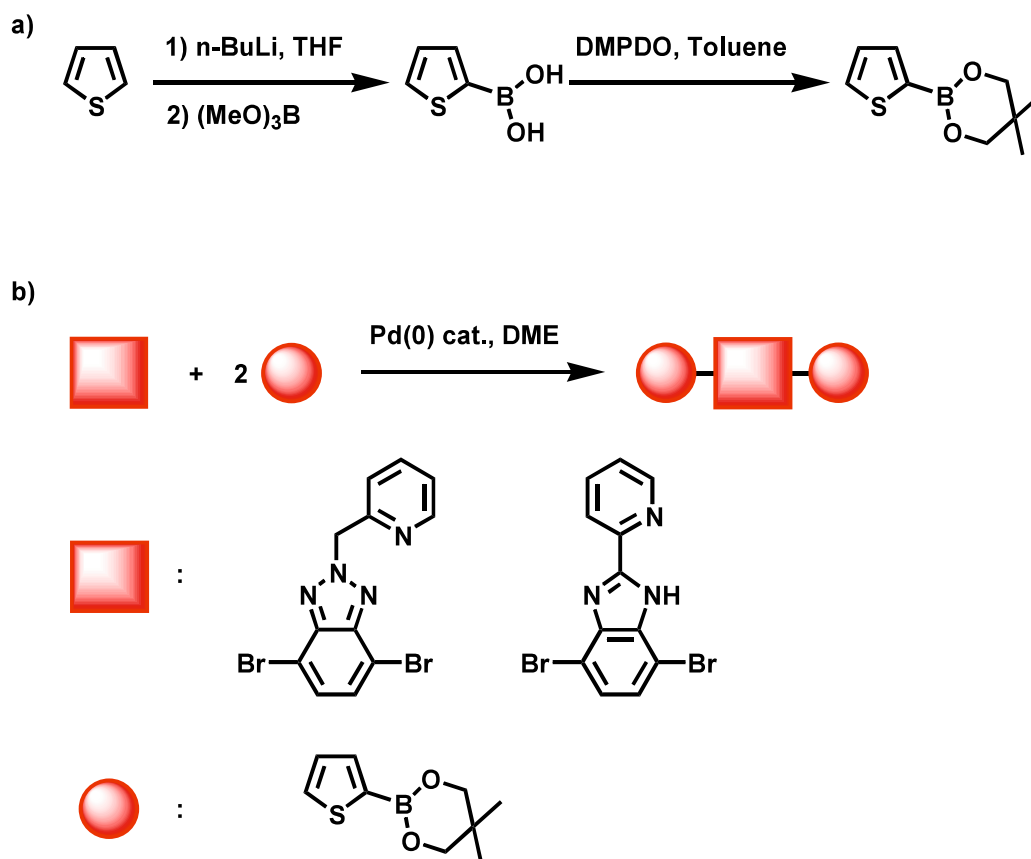
4.2.3.B 4,7-ジブロモ-2-(2-ピリジン)-1H-ベンゾイミダゾール (2-(2-Pyr)-DBrBI dz) の合成²⁵

ナスフラスコにDBrDAmPh (2.01 g, 7.56 mmol)、無水Na₂SO₄ (1.61 g, 11.3 mmol)、MeOH (15 mL)を加え、室温で攪拌した。その後、2-ピリジンカルボキシアリデヒド (1.4 mL, 15.1 mmol)のMeOH (15 mL)溶液をゆっくり加え、室温で一晩攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去し、残渣を酢酸エチルに溶解させ、蒸留水で洗浄した。有機層を、無水硫

酸マグネシウムを用いて脱水し、溶媒を減圧留去した。残渣を微量のTHFに溶解させ、大過剰の*n*-ヘキサンに再沈殿させた。沈殿物を濾過により回収した。濾物をCH₂Cl₂に溶解させカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂)を行い、目的性生物を得た (2.16 g, 6.11 mmol)。

Yield 81 % 褐色粉末

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm from TMS) : 7.30-7.32 (2H, d, pyridine), 7.38-7.39 (2H, d, pyridine), 7.41-7.44 (1 H, q, pyridine), 7.87-7.91 (1H, t, pyridine), 8.52-8.54 (1H, d, phenyl), 8.67-8.68 (1H, d, phenyl), 10.6 (1H, br, >N-H).



Scheme 4-2 Syntheses of a) donor precursor and b) D-A-D type monomers.

4.2.3.C 5,5-ジメチル-2-(2-チエニル)-1,3,2-ジオキサボリナンの合成^{26,27}

2-チオフェンボロン酸

窒素雰囲気下でナスフラスコにチオフェン (4.8 mL, 60.0 mmol)の乾燥THF (50 mL)溶液を加え、-78 °Cまで冷却し数分間攪拌した。*n*-BuLi (38 mL, 63.0 mmol)をゆっくり加え、30分間攪拌した。その後-20 °Cまでゆっくり温度を上げ、再び-78 °Cまで冷却した。さらにB(OCH₃)₃ (13.5 mL, 120 mmol)をゆっくり加え、1時間攪拌した。さらに室温に戻して一晩攪拌した。その後1N HClを加えて反応を停止させ、蒸留水に注ぎCH₂Cl₂で抽出した。有機層に無水硫酸ナトリウムを用いて脱水し、濾過を行い溶媒を減圧留去した。残渣に*n*-ヘキサンを加えることにより生じた沈殿物を濾過により回収し、目的性生物を得た (7.12 g, 55.5 mmol)。

Yield 93 % 白色粉末 m.p. 119 – 122 °C

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm from TMS) : 7.16-7.17 (1H, t, thiophene), 7.67-7.68 (1H, d, thiophene), 7.73-7.74 (1H, d, thiophene), 8.18 (2H, s, O-H).

5,5-ジメチル-2-(2-チエニル)-1,3,2-ジオキサボリナン

ナスフラスコに2-チオフェンボロン酸 (1.80 g, 14.1 mmol)、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール (DMPDO: 2.13 g, 21.1 mmol)、トルエン (30 mL)を加え、一晩還流した。反応終了後、反応溶媒を減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル / *n*-ヘキサン = 1 / 2)により精製し、目的物を得た (2.42 g, 12.3 mmol)。

Yield 87 % 白色結晶 m.p. 85 – 89 °C

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm from TMS) : 1.03 (6H, s, methyl), 3.76 (4H, s, methyl), 7.16-7.18 (1H, q, thiophene), 7.57-7.59 (2H, q, thiophene).

4.2.3.D D-A-D 型モノマーの合成²⁸

2-(2-ピリジニルメチル)-4,7-ジ(チオフェン-2-イル)-2H-ベンゾトリアゾール (2-(2-PyM)-DTpBTz)

シュレンク管に2-(2-PyM)-DBrBTz (0.185 g, 0.502 mmol)、5,5-ジメチル-2-(2-チエニル)-1,3,2-ジオキサボリナン (0.296 g, 1.51 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.0292 g, 0.0253 mmol)、1,2-

ジメトキシエタン (DME: 5 mL)を加え窒素置換し、室温で数分間攪拌した。その後 NaHCO₃ (0.420 g, 5.00 mmol)を蒸留水 (5 mL)に溶解させたものを加え、90 °Cで一晩攪拌した。反応終了後、CH₂Cl₂に注ぎ、蒸留水で洗浄した。その後硫酸マグネシウムを用いて脱水後、溶媒を減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂)により精製し、目的物を得た (0.166 g, 0.622 mmol)。

Yield 88 % 黄色粉末 m.p. 156 – 157 °C

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm from TMS) : 6.18 (2H, s, methyl), 7.10-7.11 (1H, d, pyridine), 7.15-7.17 (2H, q, thiophene), 7.23-7.25 (1H, q, pyridine), 7.36-7.37 (2H, q, thiophene), 7.62-7.66 (3H, m, phenyl, thiophene), 8.10-8.11 (2H, q, thiophene), 8.62-8.63 (1H, t, pyridine).

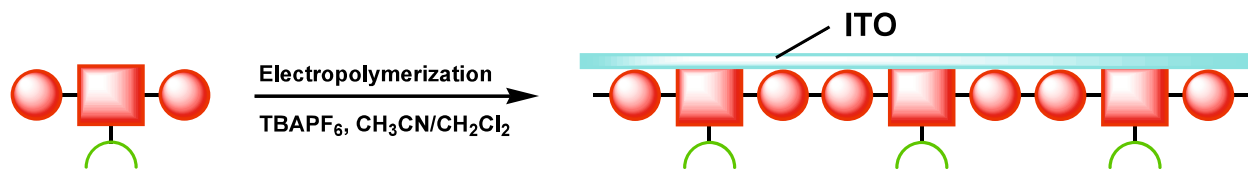
2-(2-ピリジン)-4,7-ジ(チオフェン-2-イル)-1H-ベンゾイミダゾール (2-(2-Pyr)-DTpBI dz)

ナスフラスコに2-(2-Pyr)-DBrBI dz (1.05 g, 2.97 mmol)、2-チオフェンボロン酸エステル (1.47 g, 7.5 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.346 g, 0.300 mmol)、1,2-ジメトキシエタン (DME: 30 mL)を加え窒素置換し、室温で数分間攪拌した。その後NaHCO₃ (2.52 g, 30 mmol)を蒸留水 (30 mL)に溶解させたものを加え、90 °Cで一晩攪拌した。反応終了後、CH₂Cl₂に注ぎ、蒸留水で洗浄した。その後硫酸マグネシウムを用いて脱水後、溶媒を減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂)により精製し、目的物を得た (0.477 g, 1.33 mmol)。

Yield 45 % 黄色粉末

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm from TMS) : 7.19-7.37 (2H, m, thiophene), 7.37-7.40 (1H, q, pyridine), 7.41-7.49 (4H, m, thiophene), 7.63-7.64 (1H, d, pyridine), 7.87-7.90 (1H, t, pyridine), 8.27 (1H, s, pyridine), 8.56-8.57 (1H, d, phenyl), 8.65-8.66 (1H, d, phenyl), 10.76 (1H, br, >N-H).

4.2.4 ポリマー合成¹¹



Scheme 4-3 Synthesis of D-A type polymer.

D-A-D 型モノマーを、Figure 4-1 に示すような三極式電気化学セルを用いて電解重合を行い、ポリマー膜を得た。三極式電気化学セルとして、作用電極は酸化インジウムスズ (ITO) がコートされたガラス電極、参照電極は銀線、対電極はプラチナ板をそれぞれ用いた。D-A-D 型モノマーとして 2-(2-PyM)-DTpBTz、(2-Py)-DTpBI dz (1.00 mmol)、支持電解質としてテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファート (TBAPF₆) (10.0 mmol) を CH₂Cl₂ / アセトニトリル (10 / 90 [mL / mL]) の混合溶液に溶解させて電解液を準備した。

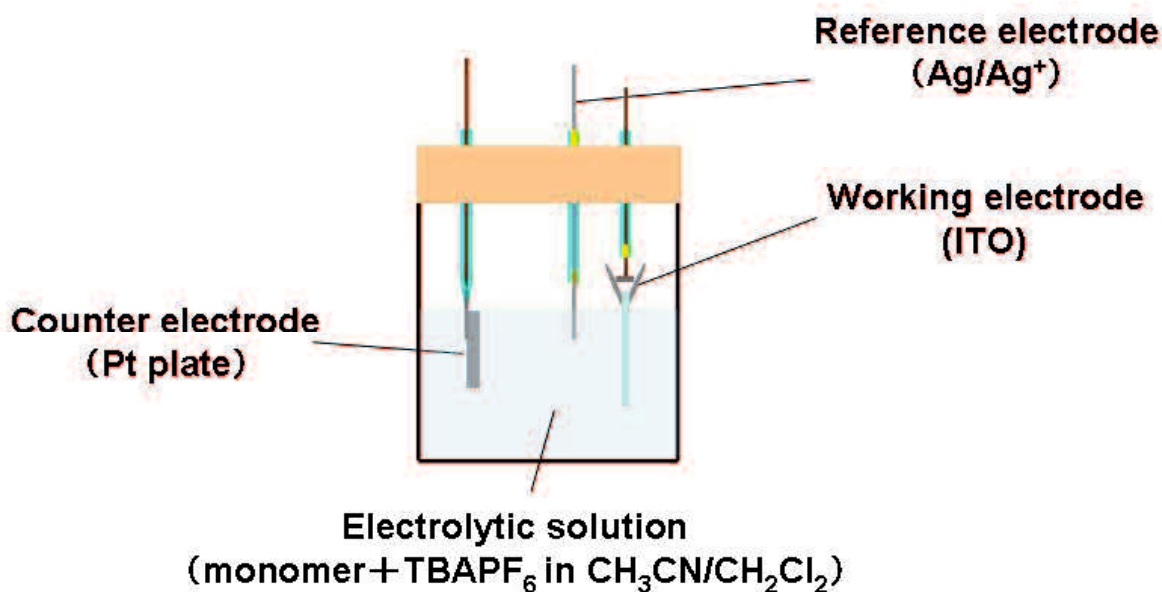


Figure 4-1 Structure of electrochemical cell.

準備した電解液を電気化学セルに加え、電気化学測定システム「HZ-5000」に接続した。0 ~ 1.8 V 間を繰り返しスキャン (動電位重合) または所定の電圧を 10~20 秒間印加 (定電位重合) することにより電解重合を行った。重合終了後、ITO 電極表面上の未反応溶液を MeOH で洗い流し、十分に乾燥させ、D-A-D 型共役ポリマー膜をそれぞれ得た。

4.3 結果と考察

4.3.1 モノマー合成

アクセプター分子として 2-(2-ピリジニルメチル)-ベンゾトリアゾール、2-(2-ピリジン)-1H-ベンゾイミダゾール、ドナー分子としてチオフェンをそれぞれ用いた。

アクセプター分子はベンゾチアジアゾールを出発原料とし、以前の文献を参考に 2 段階の反応を経て 1,2-ジアミノ-3,6-ジブロモベンゼンを良好な収率で合成した。さらに 1,2-ジアミノ-3,6-ジブロモベンゼンを AcOH に溶解させ、NaNO₂ を加えることにより 2,7-ジブロモベンゾトリアゾールを得た。次に 2-ピリジン MeOH の CH₂Cl₂ 溶液にメタンスルホニルクロリドを加えることによりメタンスルホニルオキシ-2-ピコリンを準備した。2,7-ジブロモベンゾトリアゾール及び *t*-BuOK の EtOH 溶液にメタンスルホニルオキシ-2-ピコリンを加えることにより目的物である 2-(2-ピリジニルメチル)-2,7-ジブロモ-ベンゾトリアゾール (2-(2-PyM)-DBrBTz) と異性体として 1-(2-ピリジニルメチル)-2,7-ジブロモ-ベンゾトリアゾール (1-(2-PyM)-DBrBTz) を混合物として得た。異性体はカラムクロマトグラフィーにより分離し、2-(2-PyM)-DBrBTz を収率 38 %、1-(2-PyM)-DBrBTz を収率 31 % でそれぞれ得た。4,7-ジブロモ-2-(2-ピリジン)-1H-ベンゾイミダゾールは 1,2-ジアミノ-3,6-ジブロモベンゼンから、MeOH 中において 2-ピリジンカルボキシアルデヒドを加えることにより合成した。

ドナー分子はチオフェンを出発原料とし、-78 °C、*n*-BuLi 存在下において B(OCH₃)₃ を加えることによりボロン酸化を行い、トルエン溶液中、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール存在下で還流を行うことにより 5,5-ジメチル-2-(2-チエニル)-1,3,2-ジオキサボリナンを得た。

得られたドナー、アクセプター分子を Pd(0)触媒存在下、塩基として NaHCO₃、反応溶媒として DME を用いて鈴木-宮浦カップリング反応を行い、2-(2-ピリジニルメチル)-4,7-ジ(チオフェン-2-イル)-2H-ベンゾトリアゾール (2-(2-PyM)-DTpBTz)、2-(2-ピリジン)-4,7-ジ(チオフェン-2-イル)-1H-ベンゾイミダゾール ((2-Py)-DTpBI dz) をそれぞれ合成した。

4.3.2 ポリマー膜の作成と電気化学特性

2-(2-PyM)-DTpBTz、2-(2-Pyr)-DTpBI dz は CH_2Cl_2 / アセトニトリル (10 / 90 [mL / mL]) の混合溶液と支持電解質として 0.1 M の TBAPF_6 中において、0 ~ 1.7 V 間の繰り返しスキャンによる動電位重合または所定の電圧を 10 ~ 20 秒間印加する定電位重合を行い、ポリマー膜を ITO 電極表面にコーティングした。

2-(2-PyM)-DTpBTz の動電位重合中及び得られたポリマー膜 (poly(2-(2-PyM)-DTpBTz)) のサイクリックボルタモグラム (CV) を Figure 4-2 に示す。スキャン速度 100 mV/s、繰り返しスキャン回数 10 回の条件下で動電位重合を行った。Figure 4-2(a) より、繰り返しスキャン数の増加に伴い 1.2 V 付近に酸化ピーク、1.0 V 付近に還元ピークの出現及び増大が観測された。これは動電位重合を繰り返し行うことにより、電解液内のモノマーが ITO 電極上にポリマー膜として析出していることを示唆する。Figure 4-2(b) より、poly(2-(2-PyM)-DTpBTz) の CV では、1.3 V 付近に酸化ピーク、1.2 V 付近に還元ピークが観測され、繰り返しスキャン数 10 回に対して安定なレドックスピークを示した。

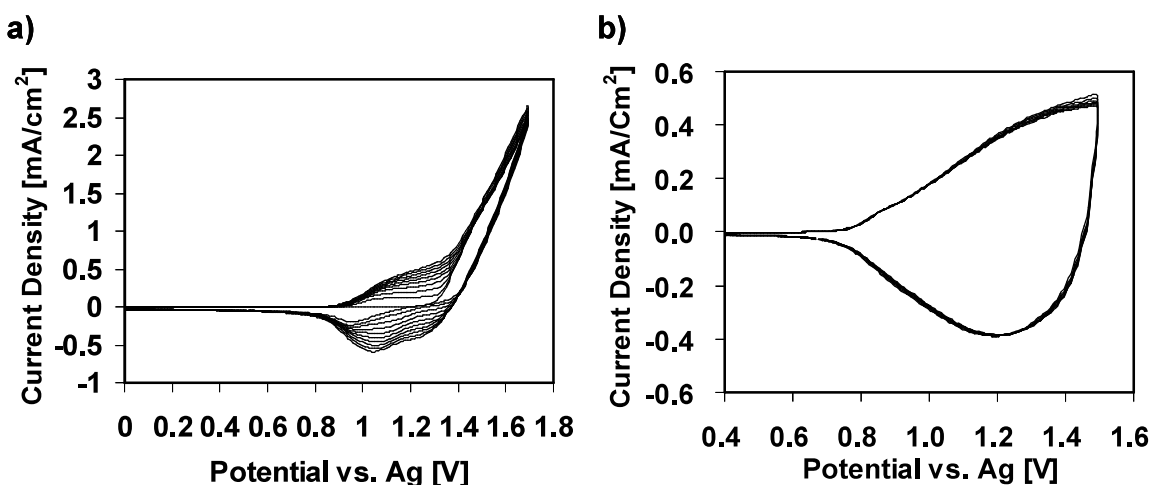


Figure 4-2 Cyclic voltammogram of the poly(2-(2-PyM)-DTpBTz) under 0 to +1.5 V at 100 mV/s in 0.1 M $\text{TBAPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ on an ITO electrode.

2-(2-Pyr)-DTpBI dz の動電位重合中及び得られたポリマー膜 (poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz)) のサイクリックボルタモグラム (CV) を Figure 4-3 に示す。走査速度 100 mV/s、繰り返しスキャン回数 10 回の条件下で動電位重合を行った。Figure 4-3(a) より、スキャン数 1 ~ 2

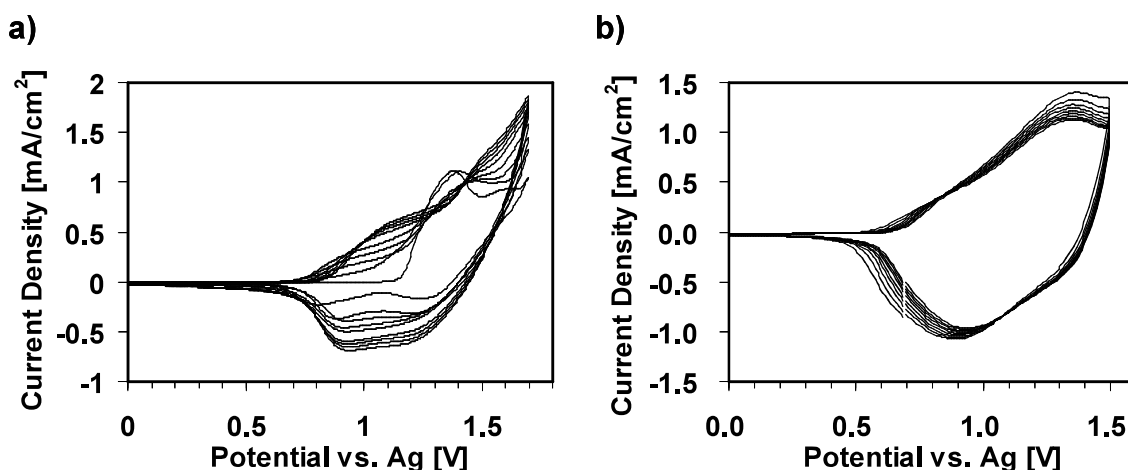


Figure 4-3 Cyclic voltammogram of the poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz) under 0 to +1.5 V at 100 mV/s in 0.1 M TBAPF₆/CH₃CN on an ITO electrode.

回では 1.4 V 付近にモノマーである 2-(2-Pyr)-DTpBI dz の酸化ピークが観測されていたが、サイクル数を増すに従いピーク電流値は減少し、代わりにポリマーの酸化に起因する 1.1 V 付近に酸化ピーク、還元に起因する 0.9 V の還元ピークの出現が確認された。Figure 4-3(b)より、poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz)の CV では、1.3 V 付近に酸化ピーク、0.9 V 付近に還元ピークが観測された。また、poly(2-(2-PyM)-DTpBTz)と比較して、繰り返しスキャンを行うに従い、レドックスピークにおける電流密度値が徐々に低下する不安定な CV 曲線を示すことが明らかになった。

得られたポリマー膜のレドックスピークに関して、2-(2-PyM)-DTpBTz、2-(2-Pyr)-DTpBI dz 共に 1.3 V 付近に酸化ピークを示した。一方、還元ピークはそれぞれ 1.2 V、0.9 V と低電位側へのシフトが観測された。ポリマー膜の酸化ピークは主に電子ドナーユニットに起因している。二つのポリマー膜は共にドナーユニットとしてチオフェン基を有していることから、似通った酸化ピークを示したと考えられる。一方、還元ピークは主に電子アクセプターユニットに起因している。電子アクセプター性のベンザゾール基の中で、ベンゾセレナジアゾールは最もアクセプター性がベンゾチアジアゾールやベンゾトリアゾールよりも優れていることが報告されている。この傾向は山本達により定められた²⁹。アクセプター性ベンザゾールユニットは 2-位の原子によって性質が異なり、D-A-D 型モノマー及びポリマーの電気化学特性は 2-位の原子の分極率に強く

影響を受ける。ベンゾイミダゾールユニットは C 原子を有していることから、ベンゾトリアゾールとベンゾチアジアゾールの中間ほどのアクセプター性を持つ。このように、二種類のベンザゾールユニットのアクセプター性の違いにより、還元ピークの差異が生じたと考えられる。

4.3.3 ポリマー膜の光学特性

得られたポリマー膜は電気化学的酸化-還元によるエレクトロクロニズムを示した。この現象に関して、各電位におけるポリマー膜の UV-vis 吸収スペクトルを測定することによって調査した。

poly(2-(2-PyM)-DTpBTz)の 0 ~ 1.6 V 間における UV-vis 吸収スペクトルを Figure 4-4 に示す。poly(2-(2-PyM)-DTpBTz)は 0 V において 490 nm に吸収ピークを示し膜は赤茶色を呈した。電圧印加により 1.0 V において 490 nm の吸収ピークは減少し、650 ~ 950 nm 付近の吸収強度は増加し始め、膜は赤茶色に変化した。また 1.3 V において、758 nm にはっきりとした吸収ピークと 950 nm 以降の近赤外領域における吸収が観測され膜は紫

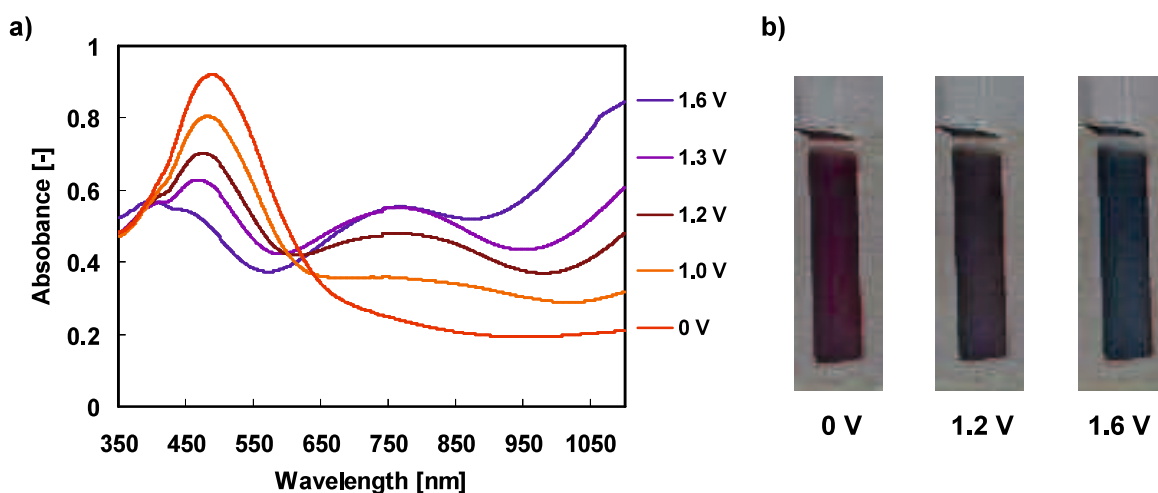


Figure 4-4 a) UV-vis absorption spectra and b) pictures of poly(2-(2-Pyr)-DTpBTz) potential between 0 and 1.5 V.

色に変化した。さらに 1.6 V では 490 nm の吸収ピークは消失し、近赤外領域での吸収強度が増大し、膜の色は青色への変化を示した。

poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz)の 0 ~ 1.5 V 間における UV-vis 吸収スペクトル及び写真を

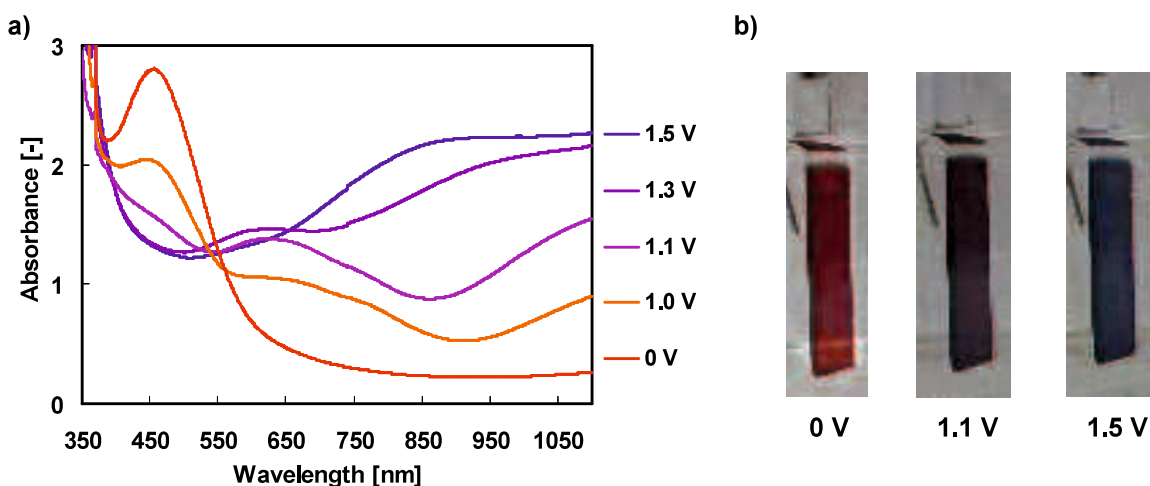
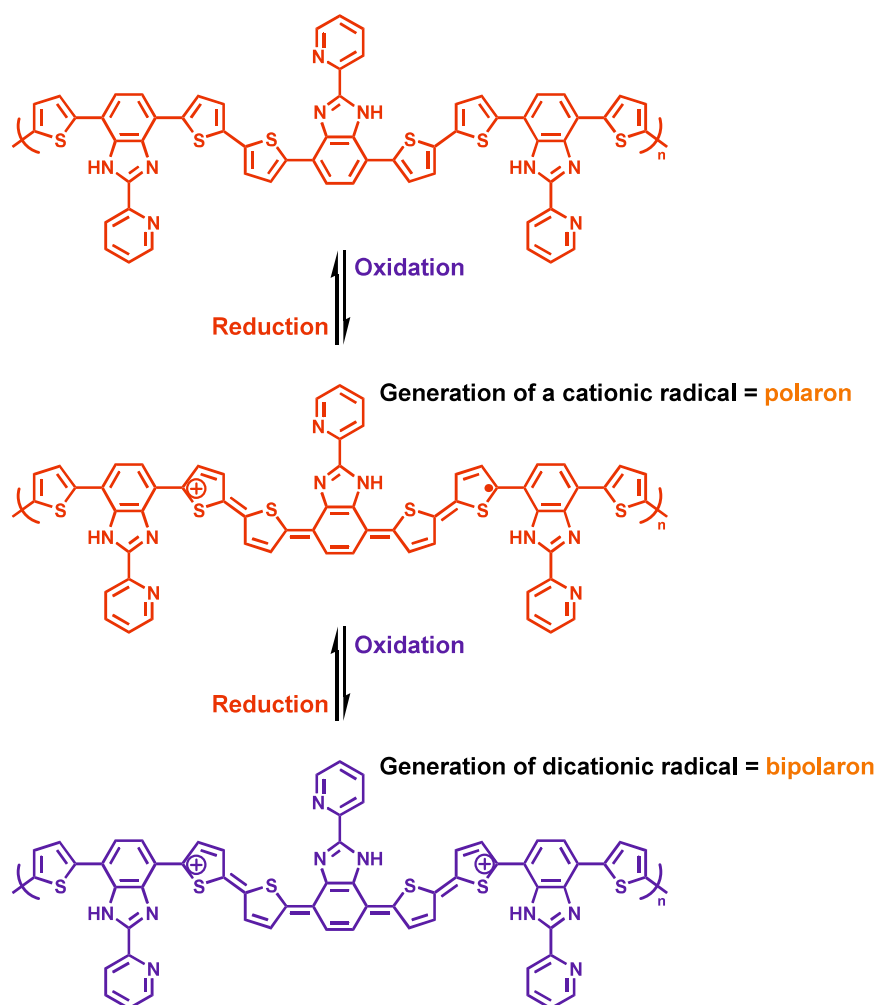


Figure 4-5 a) UV-vis absorption spectra and b) pictures of poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz) potential between 0 and 1.5 V.

Figure 4-5 に示す。0 V において poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz) は赤色を呈し、450 nm に吸収ピークが観測された。電圧印加に伴い、450 nm の吸収ピークは減少し、650 ~ 850 nm にかけてショルダーピークが観測された。1.1 V では 623 nm にはっきりとした吸収ピークを示し、poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz) の色は紫色に変化した。さらに 1.5 V において 623 nm の吸収ピークは消失し、650 nm から近赤外領域の幅広い吸収帯が観測され、poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz) は青色に変化した。

以上の結果より、電解重合によって得られた poly(2-(2-PyM)-DTpBTz) 及び poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz) は各電位域において、はっきりとした吸収スペクトル変化と共に 3 段階のエレクトロクロミズムを示すことが明らかになった。得られたポリマー膜がエレクトロクロミズムを示した要因は Scheme 4-4 に示すように、電気化学的酸化還元によりポリマーの構造が芳香族型からキノイド型に変化するためである。一般的に前者のほうが構造的に安定であるが、電気化学的酸化還元によるドーピングを行うことにより芳香族ポリマーは一電子酸化され、ポリマー鎖の一部にカチオン中心とラジカル中心と (カチオンラジカル) が生じ、キノイド構造を形成する。このラジカルカチオン部分をポーラロンと呼ぶ。キノイド構造は芳香族型よりも酸化-還元を受けやすくなる。さらに酸化が進むことによりポリマー鎖内のポーラロン濃度の増加し、ポーラロン同士が結合しバイポーラロンと呼ばれるジカチオンラジカル部分が形成される。このようなポ



Scheme 4-4 Conformation change of poly(2-(Pyr)-DTpBI dz) film by electrochemical oxidation or reduction.

リマー鎖の酸化によりバンド構造の変化が現れる。ポリマーのバンド構造の模式図を Figure 4-6 に示す。ポリマー鎖が芳香族型を形成するとき、ポリマー膜は絶縁体である (Figure 4-6 (a))。ドーピングを行うことで一電子酸化が起き、ポリマー鎖内にポーラロン体が形成されることによりポーラロン準位が生じる (Figure 4-6 (b))。さらにドーピング進むに従いバイポーラロン体が生じ、多数のバイポーラロン体による準位が重なり合うことによりエネルギーバンドを形成する (Figure 4-6 (c))。エネルギーバンドが繰り返し形成され、最終的には価電子帯、伝導帯に重なるようなバンドが形成される (Figure 4-6 (d))。このバンドは金属的なバンド構造を有していることから、ドーピングを行った共役ポリマー膜は導電性を示すようになる。以上のように、ポリマー膜に対して電気化学的酸化還元によるドーピング-脱ドーピングが行われることにより、芳香族型の構

造からポーラロン、バイポーラロン体の形成によるキノイド構造に変化する³⁰⁻³²。ポリマー鎖内においてポーラロンバンドの形成によりポリマーのバンド構造が変化し、本研究で得られたポリマー膜はエレクトロクロミズムを示した。

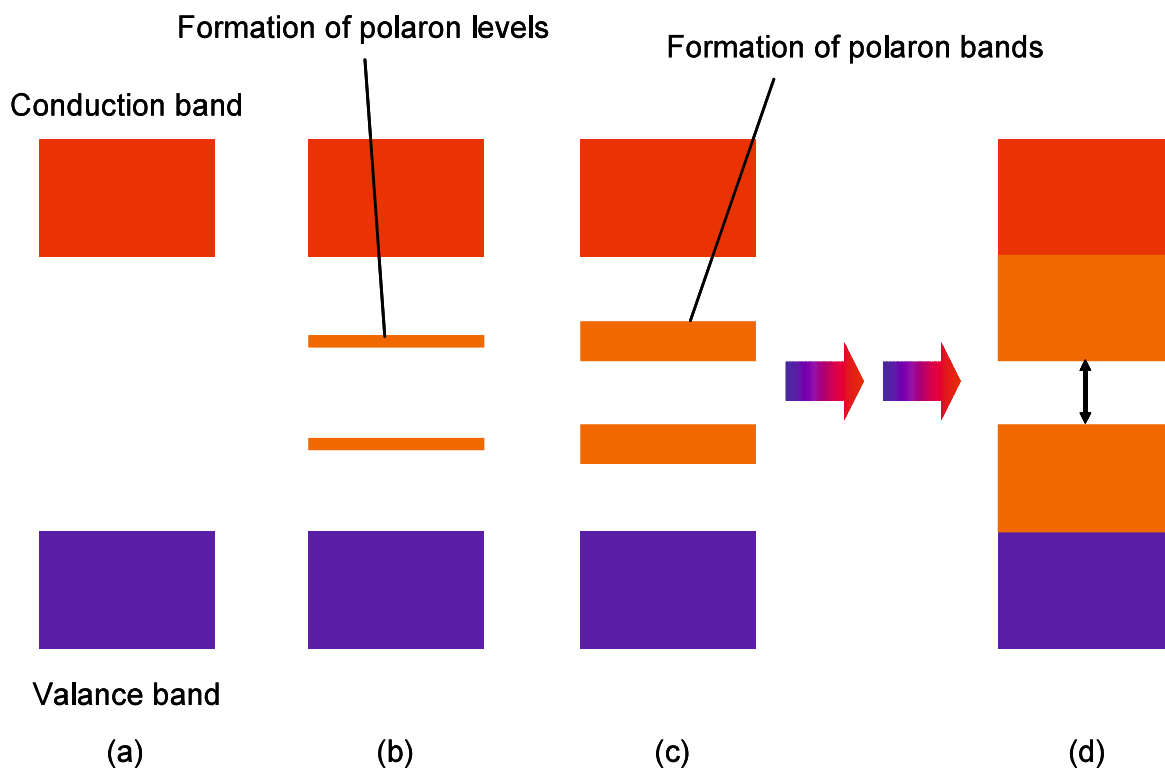


Figure 4-6 Conformation change of poly(2-(Pyr)-DTpBI dz) film's band by doping.

4.3.4 D-A-D 型モノマーと金属イオンとの錯体形成特性

D-A-D 型モノマーの錯体形成特性を調査した。CH₂Cl₂ 溶液中、ZnCl₂ 存在下における 2-(2-Pyr)-DTpBI dz の UV-vis 吸収スペクトル及び PL スペクトルを Figure 4-7 に、可視光下及び近紫外光下における CH₂Cl₂ 溶液の写真を Figure 4-8 に示す。

2-(2-Pyr)-DTpBI dz はチオフェンやベンゾイミダゾールの芳香族環に起因する 330 nm 及び有効共役鎖長に起因する 400 nm にそれぞれ吸収ピークを示した (Figure 4-7 (a)、黒線)。ZnCl₂ を 2-(2-Pyr)-DTpBI dz に対して 1 当量加えた際、吸収ピーク位置の変化は見られなかったが、400 nm の吸収ピークの吸収端は 457 から 518 nm とおよそ 60 nm のレッドシフトを示し (Figure 4-7 (a)、赤線)、透明の 2-(2-Pyr)-DTpBI dz 溶液は黄色に着色した。PL スペクトルでは、発光ピークは 460 から 533 nm へおよそ 70 nm のレッドシフトを示した。

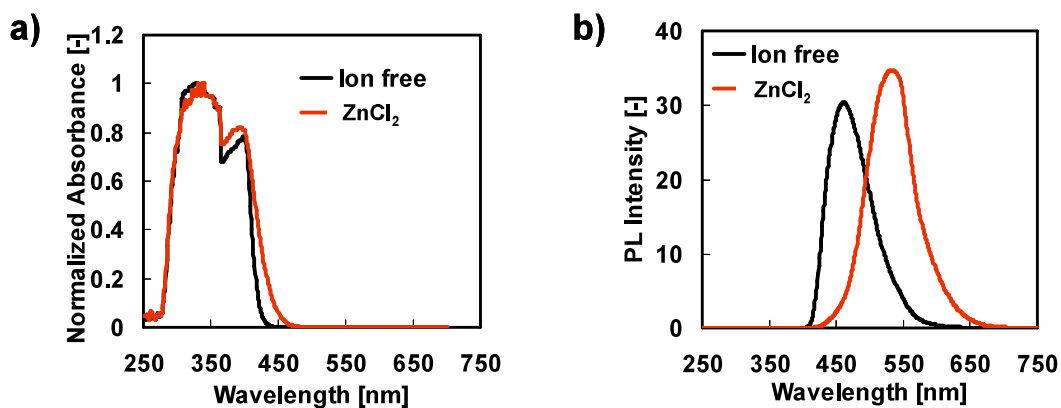


Figure 4-7 Normalized UV-vis absorption (a) and PL (b) spectra of 2-(2-Pyr)-DTpBI dz (1.0×10^{-3} mol/L in CH_2Cl_2) in the presence/absence of ZnCl_2 (1.0×10^{-3} mol/L).

トを示し、2-(2-Pyr)-DTpBI dz 溶液の蛍光発光色は青色から黄色に変化した。このような光学スペクトル変化は、2-(2-PyM)-DTpBTz では観測されなかった。

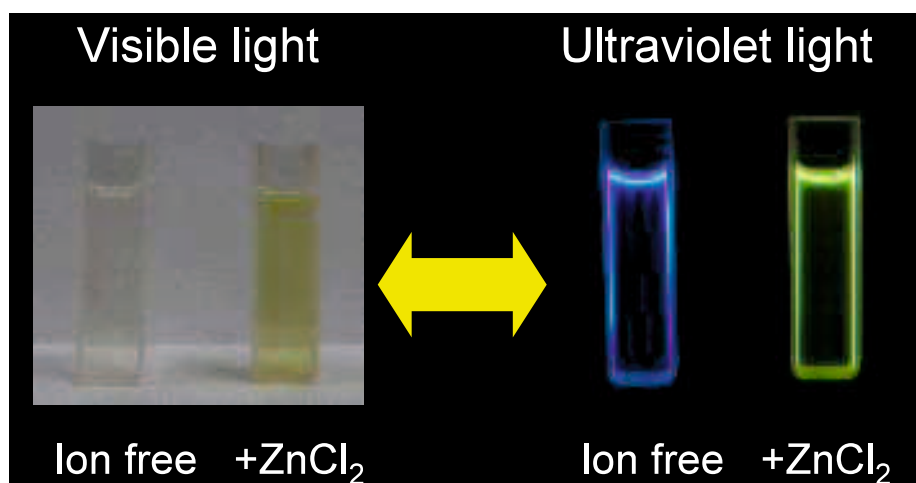


Figure 4-8 Photographs of 2-(2-Pyr)-DTpBI dz (1.0×10^{-3} mol/L in CH_2Cl_2) in the presence/absence of ZnCl_2 (1.0×10^{-3} mol/L) under the visible light (left) and the UV light (right).

また 2-(2-Pyr)-DTpBI dz に対して、 $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ との錯体形成特性も同様に調査した。2-(2-Pyr)-DTpBI dz の CH_2Cl_2 溶液に $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ の当量を変化させて加えた際の UV-vis、PL スペクトルを Figure 4-9 に示す。 $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ が 0.5 ~ 2 eq のとき、360 nm 付近にショルダーピークが出現したが 2-(2-Pyr)-DTpBI dz 溶液の発色に変化は見られなかった (Figure 4-9 (a))。一方 3 当量以上では、380 ~ 400nm 付近でショルダーピークを示し、溶液の発色は ZnCl_2 を 1 当量加えたときと同様に黄色に着色した。3 当量以上の $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ の添加

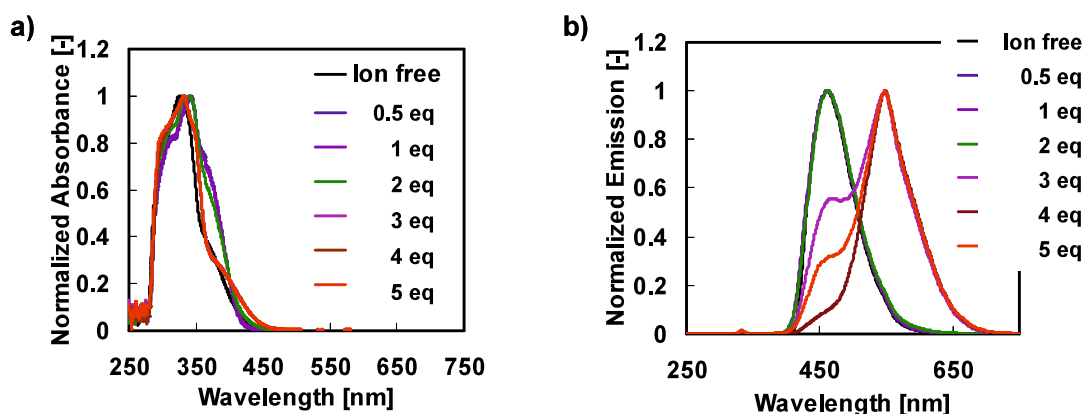
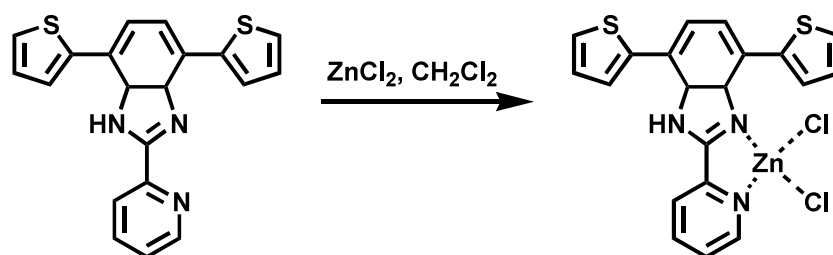


Figure 4-9 Normalized UV-vis absorption (a) and PL (b) spectra of 2-(2-Pyr)-DTpBI dz (1.0×10^{-4} mol/L in CH_2Cl_2) in the presence or absence of $\text{Zn}(\text{OTf})_2$.

は、PL スペクトルにおいても顕著な変化を与えた。0.5~2 eq の添加では、蛍光ピークは 2-(2-Pyr)-DTpBI dz 溶液と比較して変化が見られなかったが、3 当量以上では、460 nm の蛍光ピーク強度は減少し、548 nm のピーク強度の増大が観測された。以上の測定結果から、2-(2-Pyr)-DTpBI dz は $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ と錯体形成することが示唆された。

以上の光学スペクトル測定結果より、2-(2-Pyr)-DTpBI dz は亜鉛イオンと錯体形成していることが示唆された。2-(2-Pyr)-DTpBI dz と亜鉛イオンとの錯体構造は Cabeza 達が以前報告したように、ベンゾイミダゾール基の窒素と側鎖である 2-ピリジン基の窒素のローンペアが Zn^{2+} イオンと作用し、Scheme 4-5 に示すような構造を形成していることが予想される²⁰。



Scheme 4-5

4.3.5 Zn^{2+} イオン存在下におけるポリマー膜のエレクトロクロミズム

調節した 2-(2-Pyr)-DTpBI dz の電解質溶液に 3 当量の $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ を加え、定電位重合を行った。得られたポリマー膜の CV を Figure 4-10 に示す。走査速度 100 mV/s、繰り返し回数 5 回の条件下で測定を行った。 $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ 存在下におけるポリマー膜は 1 サイクル

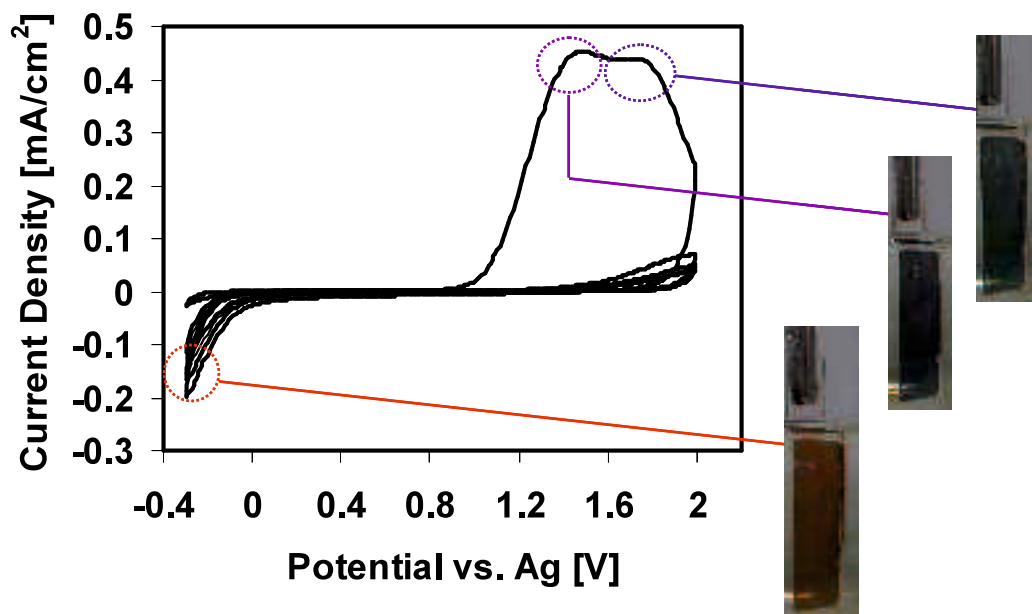


Figure 4-10 Cyclic voltammogram of the poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz) in the presence of Zn(OTf)₂ under -0.3 to +2.0 V at 100 mV/s in 0.1 M TBAPF₆/CH₃CN on an ITO electrode.

以降、レドックスピークは観測されなかった。これはポリマー鎖と Zn²⁺イオンとの錯体構造の低い安定性が要因として考えられる。他方で1サイクル目の酸化ピークにおいて、1.5、1.7 V に二つの酸化ピークが観測され、それぞれ青、青緑色と多段階的なエレクトロクロニズムを示した。また、陰極側に掃印することにより、ポリマー膜は赤色へと変化した。以上の測定結果より、本研究で得られた poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz)膜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ニズムを発現することが明らかとなった。

4.3.6 ディッピングによる poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz)膜の金属イオンとの錯体形成

2-(2-Pyr)-DTpBI dz の電解質溶液に Zn(OTf)₂ を加え、電解重合を行うことにより、多段階的なエレクトロクロニズムを示すポリマー膜の合成に成功したが、ポリマー膜の不安定さが問題として生じた。そのため、得られた poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz)に対して各金属イオン溶液に浸す (ディッピング) ことにより、ポリマー膜表面への金属イオンのコーティングを試みた。

電解重合によって得られた poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz)を、ZnCl₂、FeCl₃、CuCl₂ の各種金

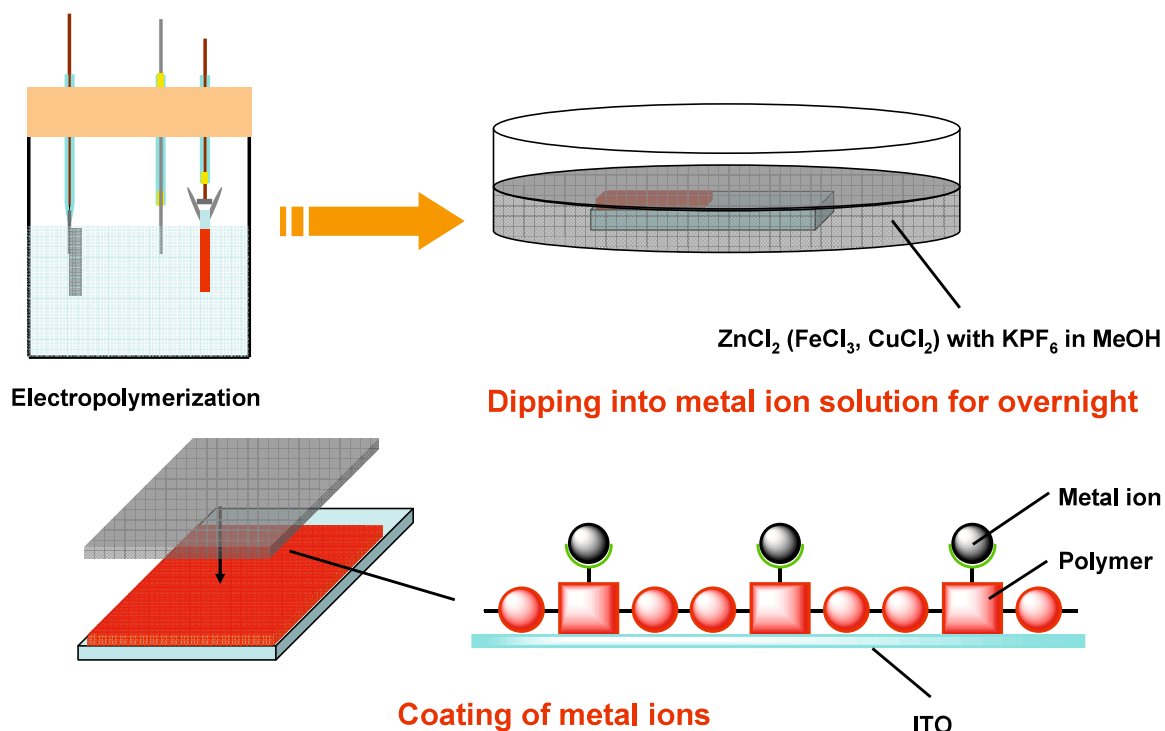


Figure 4-11 Coating of metal ions on polymer film by dipping method.

属塩 (0.02 mol/L)をメタノール (MeOH)に溶解させ、対イオンとしてヘキサフルオロリン酸カリウム (KPF₆)を加えることにより準備した各金属イオン溶液に一晩ディッピングすることにより、金属イオンのコーティングを行った (Figure 4-11)。

ZnCl₂ 溶液にディッピングを行った際の poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz)の 0 ~ 1.6 V 間における UV-vis 吸収スペクトル及び写真を Figure 4-12 に示す。ディッピング前と比較して吸収スペクトル位置の変化は見られなかったが、1.0 V の電位において赤色の

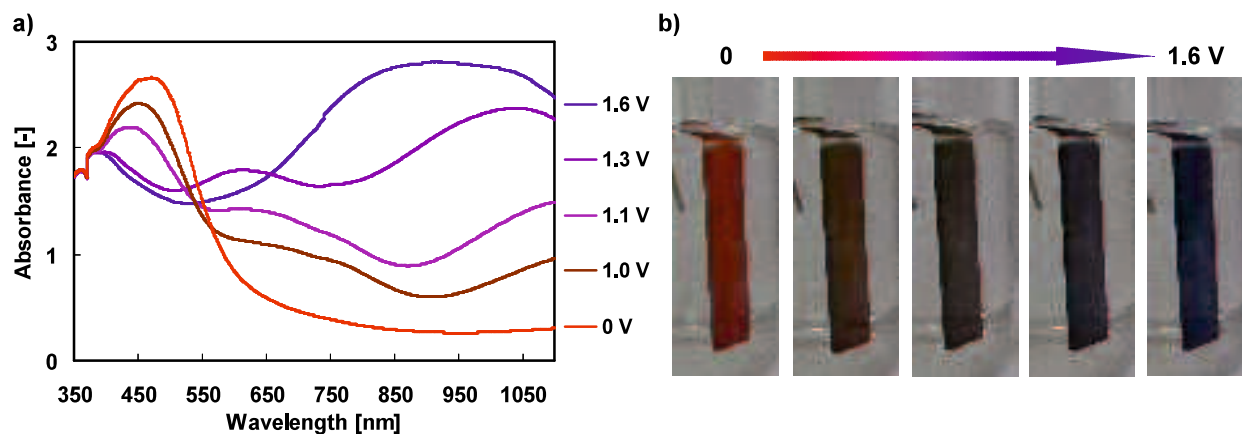


Figure 4-12 a) UV-vis absorption spectra and b) pictures of poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz) with Zn²⁺ potential between 0 and 1.6 V.

poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz)は赤褐色へ変化した。さらに poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz)は 1.3 V で紫色、1.6 V で青色への変化を示した。またディッピング前には見られなかった、はっきりとした吸収ピークが 650 nm から近赤外領域にかけて観測された。

FeCl₃ 溶液にディッピングを行った際の poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz)の 0 ~ 1.6 V 間における UV-vis 吸収スペクトル及び写真を Figure 4-13 に示す。ZnCl₂ 溶液にディッピングしたポリマー膜と同様に吸収スペクトル位置の変化は見られなかったが、1.0 V の電位において赤色の poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz)は赤茶色、1.2 V で紫色、1.6 V で青色へと変化するエレクトロクロミズムを示し、650 nm から近赤外領域にかけて幅広い吸収ピークが観測された。

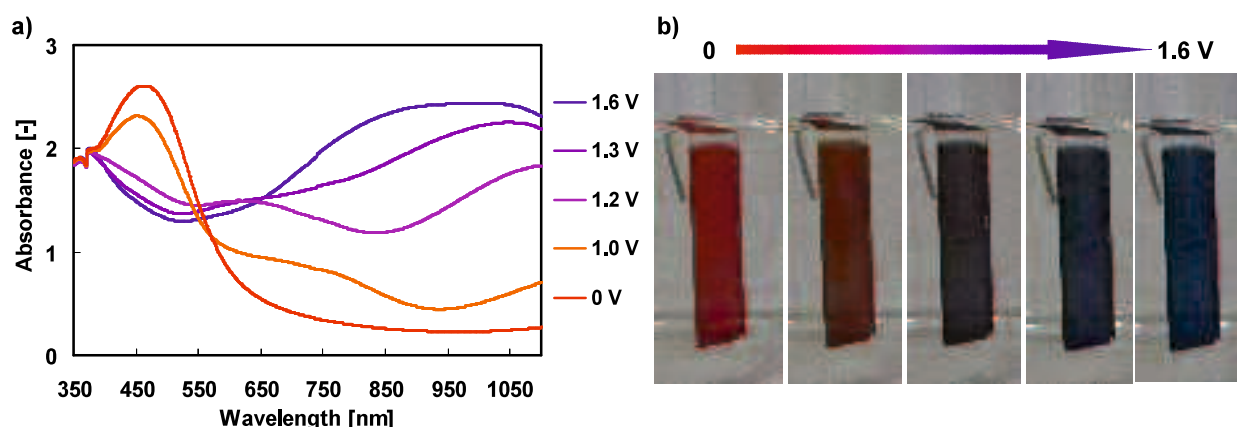


Figure 4-13 a) UV-vis absorption spectra and b) pictures of poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz) with Fe³⁺ potential between 0 and 1.6 V.

CuCl₂ 溶液にディッピングを行った際の poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz)の 0 ~ 1.6 V 間における UV-vis 吸収スペクトル及び写真を Figure 12 に示す。これまで観測されてきた電圧印加に伴う 620 nm 付近での吸収ピークの出現は観測されず、1.0 V の電位において 740 nm に新たな吸収ピークが出現した。さらに電圧印加を行うことにより 450、740 nm の吸収ピークは消失し、650 nm から近赤外領域にかけて幅広い吸収ピークが観測された。また赤色の poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz)は 1.0 V で赤茶色、1.2 V で褐色、1.3 V で紫色、1.6 V で青色に変化するより多段階的なエレクトロクロミズムを示した。

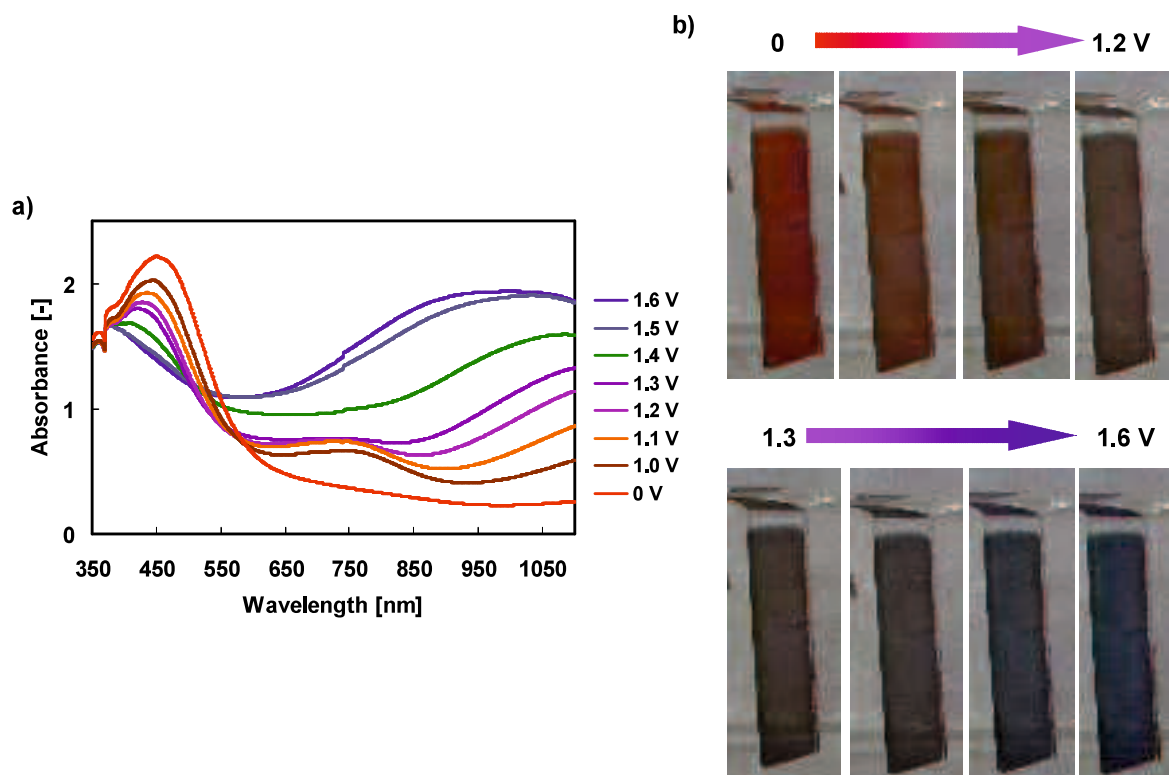


Figure 12 a) UV-vis absorption spectra and b) pictures of poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz) with Cu^{2+} potential between 0 and 1.6 V.

4.4 結論

本章では、電子ドナーとしてチオフェンを、電子アクセプターとして側鎖に有機リガンド部位として2-ピリジニルメチル、2-ピリジン基を有するベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾールを有する D-A-D 型共役ポリマーを電解重合法により合成した。

得られた poly(2-(2-PyM)-DTpBTz)は安定した CV 曲線と 0 V で赤茶色、1.2 V で紫色、1.6 V で青色に変化する 3 段階の電クロミズムを示した。poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz) は繰り返し電圧印加を行うことによる不安定な CV 曲線と 0 V で赤色、1.2 V で紫色、1.6 V で青色に変化する 3 段階の電クロミズムを示した。

UV-vis 吸収及び蛍光スペクトルより、モノマーである 2-(2-Pyr)-DTpBI dz は亜鉛イオンと錯体形成していることが示唆された。2-(2-Pyr)-DTpBI dz の電解質溶液に Zn(OTf)₂ を加え、電解重合を行うことにより得られたポリマー膜は、多段階的な電クロミズムを示したが、1 サイクル以降、レドックスピークは観測されなかった。これはポリマー鎖と亜鉛イオンとの錯体構造の低い安定性が要因として考えられる。

poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz)を金属イオン (ZnCl₂、FeCl₃、CuCl₂)溶液にディッピングを行うことにより、ポリマー膜上への金属イオンのコーティングを試みた。ディッピング操作を行ったポリマー膜はディッピング前と比較してより多段階的な電クロミズムを示した。この光学特性変化は CuCl₂ 溶液にディッピングを行った際に顕著に発現した。

4.5 参考文献

- 1 K. Bange, T. Gambke, Electrochromic Materials for Optical Switching Devices. *Adv. Mater.*, **2**, 10-16 (1990).
- 2 A. Pennisi, F. Simone, G. Barletta, G. D. Marco, M. Lanza, Preliminary test of a large electrochromic window. *Electrochimica Acta*, **44**, 3237-3243 (1999).
- 3 R. D. Rauh, Electrochromic windows: an overview. *Electrochimica Acta*, **44**, 3165-3176 (1999).
- 4 D. R. Rosseinsky, R. J. Mortimer, Electrochromic Systems and the Prospects for Devices. *Adv. Mater.*, **13**, 783-793 (2001).
- 5 P. Chandrasekhar, B. J. Zay, G. C. Birur, S. Rawal, E. A. Pierson, L. Kauder, T. Swanson, Large, Switchable Electrochromism in the Visible Through Far-Infrared in Conducting Polymer Devices, *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 95-103 (2002).
- 6 S. Beaupré, A.-C. Breton, J. Dumas, M. Leclerc, Multicolored Electrochromic Cells Based On Poly(2,7-Carbazole) Derivatives For Adaptive Camouflage. *Chem. Mater.*, **21**, 1504-1513 (2009).
- 7 A. A. Argun, P.-H. Aubert, B. C. Thompson, I. Schwendeman, C. L. Gaupp, J. Hwang, N. J. Pinto, D. B. Tanner, A. G. MacDiarmid, J. R. Reynolds, Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices. *Chem. Mater.*, **16**, 4401-4412 (2004).

- 8 M. Voigt, U. Geibler, V. Haase, B. Voigt, M. L. Hallensleben, Derivatives of poly(pyrrole) with deconjugated carbonyl substituents in β -position. *Synthetic Metals*, **55**, 1067-1072 (1993).
- 9 B. Bezgin, A. Yagan, A. M. Önal, Electrochemical co-polymerization of a novel fluorene derivative with 3,4-ethylenedioxythiophene. *J. Electroanal. Chem.*, **632**, 143-148 (2009).
- 10 G. Sonmez, C. K. F. Shen, Y. Rubin, F. Wudl, A Red, Green, and Blue (RGB) Polymeric Electrochromic Device (PECD): The Dawning of the PECD Era. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 1497-1502 (2004).
- 11 H. Akpınar, A. Balan, D. Baran, E. K. Ünver, L. Toppare, Donor-acceptor-donor type conjugated polymers for electrochromic applications: benzimidazole as the acceptor unit. *Polymer*, **51**, 6123-6131 (2010).
- 12 M. İçli, M. Pamuk, F. Algi, A. M. Önal, A. Cihaner, Donor-Acceptor Polymer Electrochromes with Tunable Colors and Performance. *Chem. Mater.*, **22**, 4034-4044 (2010).
- 13 C. M. Amb, A. L. Dyer, J. R. Reynolds, Navigating the Color Palette of Solution-Processable Electrochromic Polymers. *Chem. Mater.*, **23**, 397-415 (2011).
- 14 A. Durmus, G. E. Gunbas, P. Camurlu, L. Toppare, A neutral state green polymer with a superior transmissive light blue oxidized state. *Chem. Commun.*, 3246-3248 (2007).
- 15 A. Balan, G. Gunbas, A. Durmus, L. Toppare, Donor-Acceptor Polymer with

- Benzotriazole Moiety: Enhancing the Electrochromic Properties of the “Donor Unit”. *Chem. Mater.*, **20**, 7510-7513 (2008).
- 16 T. Pautzsch, L. Blankenburg, E. Klemm, Design and Synthesis of Ru(II-Bipyridyl-Containing Conjugated Polymers. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 722-732 (2004).
- 17 C.-G. Wu, H.-C. Lu, L.-N. Chen, Y.-C. Lin, Synthesis and Ion-Sensing Phenomena of Two New Helical Conjugated Oligomers Containing 1,10-Phenanthroline and Oligo-Alkylthiophene. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 1586-1597 (2008).
- 18 Y. Liu, S. Zhang, Q. Miao, L. Zheng, L. Zong, Y. Cheng, Fluorescent Chemosensory Conjugated Polymers Based on Optically Active Polybinaphthyls and 2,2'-Bipyridyl Units. *Macromolecules*, **40**, 4839-4847 (2007).
- 19 T. Yasuda, T. Yamamoto, Synthesis and Characterization of New Luminescent 1,10-Phenanthroline- and Pyridine-Containing π -Conjugated Polymers. Their Optical Response to Protic Acid, M^{n+} , and Solvents. *Macromolecules*, **36**, 7513-7519 (2003).
- 20 R. Uson, L. A. Oro, J. A. Cabeza, Synthesis and reactivity of mono- and hetero-nuclear rhodium(I) or iridium(I) complexes with 2-(2'-pyridyl)benzimidazole. *J. Organomet. Chem.*, **247**, 105-116 (1983).
- 21 X. Meng, S. Jin, H. Hou, C. Du, S. W. Ng, Self-assembly of four supramolecular architectures: From 0-D to 2-D frameworks based on an unsymmetrical N-heterocyclic ligand. *Inorg. Chem. Acta*, **362**, 1519-1527 (2009).

- 22 B. Machura, A. Świtlicka, M. Wolff, J. Kusz, R. Kruszynski, Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and DFT calculations of copper(II) complex with 2-(2-pyridyl)benzimidazole. *Polyhedron*, **28**, 1348-1354 (2009).
- 23 F. Wang, X.-Y. Wu, Z.-G. Zhao, Q.-S. Zhang, Y.-m. Xie, R. Yu, C.-Z. Lu, Zinc and cadmium complexes of pyridyl-benzotriazole: Syntheses, structures and supramolecular interaction. *Inogr. Chem. Acta*, **363**, 1320-1324 (2010).
- 24 S. Yue, N. Li, J. Bian, T. Hou, J. Ma, Synthesis, crystal structure and luminescent properties of transition metals complexes based on imidazole derivatives. *Synthetic Metals*, **162**, 247-256 (2012).
- 25 M. S. Kabir, M. Lorenz, O. A. Namjoshi, J. M. Cook, First Application of an Efficient and Versatile Ligand for Copper-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Vinyl Halides with *N*-Heterocycles and Phenols. *Org. Lett.*, **12**, 464-467 (2010).
- 26 D.-S. Kim, K. H. Ahn, Fluorescence “Turn-On” Sensing of Carboxylate Anions with Oligothiophene-Based *o*-(Carboxamido)trifluoroacetophenones. *J. Org. Chem.*, **73**, 6831-6834 (2008).
- 27 C. Berini, O. Navarro, Ni-catalysed, domino synthesis of tertiary alcohols from secondary alcohols. *Chem. Commun.*, **48**, 1538-1540 (2012).
- 28 Z. Zhang, B. Peng, B. Liu, C. Pan, Y. Li, Y. He, K. Zhou, Y. Zou, Copolymers from benzodithiophene and benzotriazole: synthesis and photovoltaic applications. *Polym. Chem.*, **1**, 1441-1447 (2010).
- 29 T. Kanbara, T. Yamamoto, Preparation and Properties of New π -Conjugated

- Poly(Benzimidazole-4,7-diyl) and poly(2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl). *Chem. Lett.*, 419-422 (1993).
- 30 M. Lögdlund, R. Lazzaroni, S. Stafstrom, W. R. Salaneck, Direct Observation of Charge-Induced π -Electronic Structural Changes in a Conjugated Polymer. *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 1841-1844 (1989).
- 31 R. Lazzaroni, M. Lögdlund, S. Stafström, W. R. Salaneck, The poly-3-hexylthiophene/NOPF₆ system: A photoelectron spectroscopy study of electronic structural changes induced by the charge transfer in the solid state. *J. Chem. Phys.*, 93, 4433-4439 (1990).
- 32 G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, Electronic Structure and Band Gaps in Cationic Heterocyclic Oligomers. Multidimensional Analysis of the Interplay of Heteroatoms, Substituents, Molecular Length, and Charge on Redox and Transparency Characteristics. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 3126-3138 (2005).

第5章 総括

5.1 主鎖にマレイミドとフルオレンユニットを含んだ共役高分子の合成と蛍光特性 (第2章)

第2章では、電子アクセプターとして *N*-シクロヘキシルマレイミドを、電子ドナーとして 9,9-ジヘキシルフルオレンを有する共役コポリマーを山本カップリング、鈴木-宮浦クロスカップリング反応によって合成した。

コポリマーは $M_n = 2600 \sim 3500$ の程よい分子量で得ることができた。

ランダムコポリマーは短波長側、長波長側に二つの発光ピークを示し、それぞれのピーク強度の差によって肉眼で観測される発光色が変化した。また、本論文の交互コポリマー及びランダムコポリマーはそれぞれ異なる蛍光溶バトクロミズムを示した。交互コポリマーでは、モデル化合物と同様に発光ピークが溶媒の極性の増加に伴いレッドシフトを示した。一方、ランダムコポリマーは二つのピーク強度の変化によって蛍光溶バトクロミズムを示した。このランダムコポリマーの蛍光溶バトクロミズムは、ポリマー鎖内の CHMI-DHF ユニットが凝集有機発光分子のように、極性が高い溶媒中では共役分岐の回転が生じてしまい消光によって起こると仮説を立てた。この仮説を立証するために、各有機溶媒中における濃度変化に対する発光スペクトル測定を行った。ポリマー濃度の低下に伴い、長波長側の発光ピーク強度は減少し、代わりに短波長側のピーク強度は増大した。この測定結果から、長波長側の発光ピーク強度は凝集により増大し、短波長側は濃度消光が起きることが考えられる。

以上のことから、溶媒の極性やポリマー濃度の変化によって様々な蛍光発光を示す共役コポリマーを得ることができた。

5.2 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高分子の合成と

蛍光特性 (第3章)

第3章では、電子アクセプターとして *N*-シクロヘキシルマレイミドを、電子ドナーとして *N*-アルキルカルバゾールを有する共役コポリマーを山本カップリング反応によって合成した。モノマーである *N*-アルキルカルバゾールのジハロゲン化物として、3,6-ジブromo-*N*-メチルカルバゾール (3,6-DIHCz)、3,6-ジヨード-*N*-ヘキシルカルバゾール (3,6-DIHCz)、2,7-ジブromo-*N*-ヘキシルカルバゾール (2,7-DBrHCz) を合成した。

3,6-DBrMCz とのコポリマーでは、3,6-DBrMCz の低い溶解性が重合に影響を与えた。そのため 3,6-DBrMCz の組成比の増加に伴い、得られたコポリマーの数平均分子量が低下する傾向が見られた。3,6-DIHCz との共重合では 3,6-DBrMCz と比較して重合性が改善された。モノマー組成比 1 : 1 に対して MI_{cont} は 48 % であり、モノマー組成比に一致する結果が得られた。2,7-DBrHCz では、モノマー組成比 1 : 1 に対して MI_{cont} は 31 % と、モノマー組成比に対して低い結果となった。一方、重合条件を変更した場合、 MI_{cont} は増大した。

得られたコポリマーは短波長、長波長の二つの領域に蛍光ピークの出現が見られ、長波長領域でのピーク強度に依存して、観測される発光色は変化した。長波長領域での蛍光ピークは、モデル化合物である 2,3-ビス(*N*-ヘキシルカルバゾリル-3-イル)-*N*-シクロヘキシルマレイミド (BHCzCHMI) の蛍光スペクトル測定結果より、CHMI-HCz ユニット由来であることが分かった。さらに、2,7-DBrHCz とのコポリマーは測定溶媒を変更することによる蛍光ソルバトクロミズムを示した。この現象は poly(CHMI-co-2,7-HCz) の CHMI-HCz ユニットが極性溶媒中で励起過程において TICT 状態を形成していることに起因すると推測した。

以上のことから、モノマーの組成比や溶媒極性の変化により蛍光波長が制御可能な共役コポリマーを得ることができた。

5.3 主鎖にベンザゾールユニットを含んだドナー-アクセプター-ドナー (D-A-D)型共役高分子の合成と光学、電気特性 (第4章)

第4章では、電子ドナーとしてチオフェンを、電子アクセプターとして側鎖に有機リガンド部位として2-ピリジニルメチル、2-ピリジン基を有するベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾールを有する D-A-D 型共役ポリマーを電解重合法により合成した。

CV において、poly(2-(2-PyM)-DTpBTz)は安定した CV 曲線と 0 V で赤茶色、1.2 V で紫色、1.6 V で青色に変化する 3 段階のエレクトロクロミズムを示した。poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz)は繰り返し電圧印加を行うことによる不安定な CV 曲線と 0 V で赤色、1.2 V で紫色、1.6 V で青色に変化する 3 段階のエレクトロクロミズムを示した。

光学スペクトル測定結果より、2-(2-Pyr)-DTpBI dz は ZnCl_2 や $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ のような Zn^{2+} イオンと錯体形成することが示唆された。また、調節した 2-(2-Pyr)-DTpBI dz の電解液に $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ を添加し、電解重合を行った。得られたポリマー膜は、多段階的なエレクトロクロミズムを示したが、1 サイクル以降、レドックスピークは観測されなかった。これはポリマー鎖と亜鉛イオンとの錯体構造の低い安定性が要因として考えられる。

poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz)を金属イオン (ZnCl_2 、 FeCl_3 、 CuCl_2)溶液にディッピングを行うことにより、ポリマー膜上への金属イオンのコーティングを試みた。ディッピング操作を行ったポリマー膜はディッピング前と比較してより多段階的なエレクトロクロミズムを示した。この光学特性変化は CuCl_2 溶液にディッピングを行った際に顕著に発現した。

以上の結果より、分子内に有機リガンド部位を有する D-A-D 型共役ポリマーを電解重合法により簡便に合成した。得られた二つのポリマー膜は共に安定したレドックスピークと可逆的なエレクトロクロニズムを示した。またディッピング法により、poly(2-(2-Pyr)-DTpBI dz)への金属イオンのコーティングを行うことにより、多段階的なエレクトロクロニズムを示すポリマー膜の作成に成功した。

謝辞

研究室配属からこれまでの間、本研究の指導教官として、終始変わらぬ熱心な御指導、御鞭撻を賜りました山口大学大学院 理工学研究科 鬼村 謙二郎 准教授に心より深く感謝の意を表します。

本学位論文の審査委員として、数多くの有益な御助言を受け賜りました山口大学大学院 理工学研究科 森田 昌行 教授、堤 宏守 教授、中山 雅晴 教授、山吹 一大 助教に深く感謝いたします。

研究を遂行するにあたり、様々な面でご指導賜りました大石 勉 名誉教授、山吹 一大 助教に心より感謝いたします。

研究室での実験や日常生活において様々な面でお世話になった山口大学大学院 理工学研究科 高分子化学研究室の皆様心より感謝いたします。

最後に様々な面で私の学生生活をサポートしていただいた家族や多くの友人、諸先輩方に深く感謝いたします。

2014年3月

山口大学大学院 理工学研究科

中村 宗利