

(研究題目)  $\pi$ 共役導電体をベースとするエレクトロクロミズムの基礎と応用  
Electrochromism of  $\pi$ -conjugated conductors and its application

(研究者)

(代表研究者) 山本 隆一, 東京工業大学資源化学研究所 教授  
Takakazu Yamamoto, Professor, Research Laboratory of  
Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology

(協同研究者)

市村 國宏 (Kunihiro Ichimura) 同 教授      金 幸夫 (Haeng-Boo Kim) 同 助手  
池田 富樹 (Tomiki-Ikeda) 同 助教授      神原 貴樹 (Takaki Kanbara) 同 助手  
小坂田 耕太郎 (Kohtarō Osakada) 同 教授      丸山 司 (Tsukasa Maruyama) 同 助手

Dehalogenation polycondensation of corresponding dihaloaromatic compounds with zerovalent nickel complexes gives poly(3-alkylthiophene-2, 5-diyl), poly(3-alkoxythiophene-2, 5-diyl), poly(pyridine-2, 5-diyl), poly(hexylpyridine-2, 5-diyl), poly(pyrimidine-2, 5-diyl), and poly(pyridine-5, 2-diyl-thiophene-2, 5-diyl) in high yields. The preparation of these polymers, and the electrical, electrochemical, and electrochromic properties of the polymers are reported.

## 1. 研究目的

$\pi$ 共役導電性高分子は主鎖に「電子の貯蔵庫」とも言うべき $\pi$ 電子系を有するため、興味深い電子・光特性を示す。本研究では導電性高分子の電子・光特性の中でもエレクトロクロミズム特性に焦点をあて研究を行なった。すなわち、導電性高分子は化学的あるいは電気化学的な酸化あるいは還元（これをドーピングと言う）により導電化され、その電子状態に対応した色の変化を示す。特に、フィルム状態で電気化学的ドーピングを行うと、導電化にともなった色の変化が観測される。このような電気化学的手法により高分子フィルムの色調を変化させる現象をエレクトロクロミック特性と言い、基礎および応用の両面から現在広く研究されている。

しかしながら、エレクトロクロミック材料として研究対象となってきた導電性高分子の多くは、化学的あるいは電気化学的に酸化され易いp型導電性高分子に集中しており、化学的あるいは電気化学的に還元され易いn型導電性高分子を対象とした研究は少ない。また、側鎖の導入等の分子修飾により、主鎖 $\pi$ 電子状態を変化させ様々な色変化を示すエレクトロクロミック材料の開発が期待できる。しかしながら、現在までこのような点に注目した研究も少ない。この理由としては、従来の化学酸化重合法あるいは電解酸化重合法によってはn型導電性高分子の合成は困難なこと。また、側鎖等の分子修飾を行ったモノマーの中には、上記手法では立体障害等の理由により重合困難なものもあり、モノマーへの分子修飾がある程度制限されてしまうためである。

そこで、本研究では我々がこれまで展開してきたゼロ価ニッケル錯体による脱ハロゲン化重縮

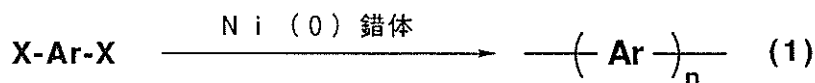
合法を用いることにより新規  $\pi$  共役導電性高分子 (n 型タイプあるいは側鎖の導入等の分子修飾されたもの) の合成を行ない、そのエレクトロクロミズム特性について検討を行なった。

## 2. 研究経過および成果

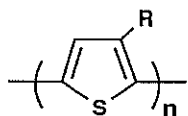
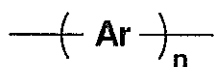
本研究で用いた脱ハロゲン化重縮合法には以下のような特徴がある。

すなわち、(1) モノマーのハロゲン部位で重合が進行するため、結合位置が制御され、構造欠陥が極めて少ない  $\pi$  共役導電性高分子の合成が可能である。

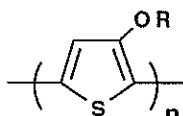
(2) p 型ばかりではなく n 型タイプの導電性高分子の合成が可能である。重合を行なうモノマーにはほとんど制限はなく、モノマーの段階で分子修飾を行なうことにより期待どりの高分子の合成が可能である。



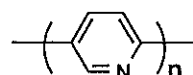
Ni(0) 錯体：ゼロ価ニッケル錯体



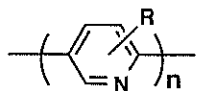
Poly(alkylthiophene  
-2,5-diyl) (PRTTh)



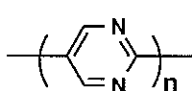
Poly(alkoxythiophene  
-2,5-diyl) (PROTh)



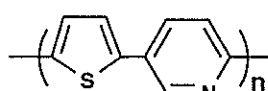
Poly(pyridine  
-2,5-diyl) (PPy)



Poly(hexylpyridine  
-2,5-diyl) (PHpy)



Poly(pyrimidine  
-2,5-diyl) (PPyrm)



Poly(pyridine-5,2-diyl-  
thiophene-2,5-diyl) (PTpy)

1 式に本研究で合成された  $\pi$  共役導電性高分子の代表的なものを示す。いずれの高分子も高収率で得られ (80~95%)、構造は元素分析、赤外吸収スペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ により解析し、目的とする高分子が得られていることを確認している。これら高分子の電子特性は単位構造である複素芳香環の化学的性質がそのまま反映されている。すなわち、 $\pi$  電子過剰環であるチオフェン環は求電子置換反応を受け易い、この性質がそのまま高分子にも反映されポリチオ

フェンは酸化剤との処理により容易にp型導電体へと変化する(PRTh)。一方、ピリジン環のような $\pi$ 電子欠如環で構成されているポリピリジン誘導体は、ピリジン環自身が求核置換反応を受け易いことから、還元剤との処理により容易にn型導電体へと変化する(PPy, PHPy, PPym)。本重合法では、1式で示した以外のn型導電性高分子に関しても収率良く合成可能である。

PRThは側鎖アルキル基の導入によりクロロホルム等の有機溶媒に可溶となり、NMR、GPC等によるキャラクタリゼーションが可能となった。その結果、従来の重合法で得られたPRThと比較して高分子量のものが合成できた。ITO電極上にキャストフィルムを作製し、PRThの電クロクロミズム特性を調べた。酸化側においてアニオンドーピング、脱ドーピン(p型ドーピング、脱ドーピング)に由来するピークが0.6 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) 付近に観測され、この時フィルムの色は黄色から緑色へと変換し、電クロクロミック現象を示した。また、この電クロクロミック現象は50回程度繰り返した後もほとんど変化することなく観測され、色が退色することはないかった。

側鎖にアルコキシ基を有するPROThの場合、p型ドーピング、脱ドーピングに対応するピークがそれぞれPRThと比較して低電位側である-0.20 Vと-0.55 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) に観測された。低電位側へのシフトは、側鎖アルコキシ基の電子供与効果によりPROThの酸化状態をより安定化させているためである。すなわち、電子供与基であるアルコキシ基の導入により低電位で容易にp型導電体へと変換されるポリチオフェン類の合成が可能となった。さらに、ポリチオフェンではn型ドーピングは困難とされていたが、PROThでは側鎖アルコキシ基のエーテル酸素とカチオン(n型ドーパント)との相互作用によりn型ドーピングが可能となった。以上述べたような側鎖アルコキシ基の電子的効果は電クロクロミズム特性にも反映され、PRThとは異なった電クロクロミック現象を示した。すなわち、中性状態で黒色であったフィルムがp型ドーピングにより濃青色へと変換し、逆にn型ドーピングにより赤色へと可逆的に変化した。このようにPROThでは赤色 $\leftrightarrow$ 黒色 $\leftrightarrow$ 濃青色の3色の色変化を示す興味深い特性を持つことがわかった。

一方、n型導電性高分子であるPPyでは還元側-2.2 V付近(vs. Ag/Ag<sup>+</sup>)にカチオンのドーピング、脱ドーピング(n型ドーピング、脱ドーピング)に由来するピークが観測された。この時フィルムの色は黄色から濃青色へと可逆的に変換し、良好な電クロクロミズム特性を示すことがわかった。側鎖に長鎖アルキル基であるヘキシル基を有するPHPyではクロロホルム等の一般の有機溶媒に可溶であった。PHPyの電クロクロミック現象は還元電位-2.6 V付近(vs. Ag/Ag<sup>+</sup>)で淡黄色から濃赤色へと可逆的に変換することがわかった。PROThおよびPHPyの結果から、側鎖の導入等の分子修飾を行なうことにより、主鎖 $\pi$ 電子状態を変化させ様々な色変化を示す電クロクロミック材料の開発が可能であることがわかった。

また、イミン窒素を2つ持ったピリミジン環はピリジン環よりも更に $\pi$ 電子欠如環的性質を有している。そのため、PPyrmではPPyと比較してより還元され易く、 $-1.7\text{ V}$  (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) 付近というより高電位側でn型ドーピング、脱ドーピングが可能である。そして、PPyrmは黄色から紫色へと変化するエレクトロクロミック特性を示すこともわかった。

$\pi$ 電子欠如環であるピリジン環と $\pi$ 電子過剰環であるチオフェン環で構成されているPTpyでは、隣接するピリジン環とチオフェン環の間で分子内電荷移動が起こっていることが紫外可視吸収スペクトル測定からわかった。さらに、PTpyは無機半導体では見られないp型n型両ドーピング可能な導電性高分子であることもわかった。そして、中性状態で赤紫色のPTpyはp型ドーピング時に赤紫から緑色へ、n型ドーピング時に濃青色という3色（濃青色 $\leftrightarrow$ 赤紫色 $\leftrightarrow$ 赤茶色）に変化するエレクトロクロミック現象を示した。

### 3. 発表論文リスト

1. T. Yamamoto, T. Maruyama, Z. -H. Zhou, T. Ito, T. Fukuda, Y. Yoneda, F. Begum, T. Ikeda, S. Sasaki, H. Takezoe, A. Fukuda, K. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4832 (1994).
2. Y. Miyazaki, T. Kanbara, K. Osakada, T. Yamamoto, *Chem. Lett.*, 415 (1993).
3. D. -K. Moon, M. Ezuka, T. Maruyama, K. Osakada, T. Yamamoto, *Macromolecules*, **26**, 364 (1993).
4. D. -K. Moon, K. Osakada, T. Maruyama, K. Kubota, T. Yamamoto, *Macromolecules*, **26**, 6992 (1993).
5. T. Maruyama, K. Kubota, T. Yamamoto, *Macromolecules*, **26**, 4055 (1993)
6. T. Yamamoto, Z. -H. Zhou, T. Maruyama, T. Kanbara, *Synth. Met.*, **55-57**, 1209 (1993).
7. T. Yamamoto, Y. Miyazaki, T. Fukuda, Z. -H. Zhou, T. Maruyama, T. Kanbara, K. Osakada, *Synth. Met.*, **55-57**, 1214 (1993).
8. D. -K. Moon, K. Osakada, T. Maruyama, T. Yamamoto, *Makromol. Chem.*, **193**, 1723 (1992).
9. D. -K. Moon, M. Ezuka, T. Maruyama, K. Osakada, T. Yamamoto, *Makromol. Chem.*, **194**, 3149 (1993).
10. T. Kanbara, T. Kushida, N. Saito, I. Kuwajima, K. Kubota, T. Yamamoto, *Chem. Lett.*, 583 (1992).
11. T. Yamamoto, Y. Yoneda, T. Maruyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1652 (1992).