

氏名 小 寄 正 敏

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第78号

学位授与の日付 平成6年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻  
学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 Studies on Novel Conducting Polymers Containing  
Cyclopentadienylidene Moieties

論文審査委員 主査教授 薬師久彌  
教授 丸山有成  
助教授 山下敬郎  
助教授 高橋保  
助教授 斎藤勝裕

（名古屋工業大学）

## 論文内容の要旨

### Introduction

Recently much attention has been focused on conducting polymers due to their novel electrical electrochemical, and optical properties. Especially conducting polymers such as poly(pyrrole) and poly(thiophene), which can be electrochemically prepared, are of interest as promising candidates for organic batteries or transistors, because their properties are electrochemically adjustable and their thin films are easily produced. The preparation of new conducting polymers with better physical properties is very important for the promotion of the application as well as for the basic researches. In this study some novel conducting polymers were electrochemically prepared and their properties were investigated.

### Poly(2-(2,4-cyclopentadien-1-ylidene)-1,3-dithioles)

Though there are many works for conducting polymers constructed of five-membered heterocycles, polymers consisting of five-membered carbon rings are rare. On the other hand, it was predicted that the introduction of 1,3-dithiole groups into a conducting polymer would cause strong interchain interactions, extended p-conjugation, and high polarization which are useful for the improvement of conducting properties. Therefore, the author designed poly(2-(2,4-cyclopentadien-1-ylidene)-1,3-dithioles) (**1**) which consist of five-membered carbon skeletons bonded to 1,3-dithiole groups via a cross conjugation. Non-substituted polymer **1a** and its benzo derivative **1b** prepared by electrochemical polymerization were unstable to potential. The stability of the polymer was somewhat improved by the introduction of methyl groups at the  $\beta$ -position of the cyclopentadiene rings, so that the oxidation peak was observed at a lower potential in the cyclic voltammogram. This polymer **1c** showed a cathodic peak away from an anodic peak, indicating that the oxidation of **1c** was accompanied by a large conformational change. MNDO-PM3 calculations show that the dihedral angle between the monomers is  $93^\circ$  in the most stable conformation of the dimer derived from **1a**, whereas that for its radical cation is  $171^\circ$ .

### Poly(thiophenes) Containing 1,3-Dithiol-2-ylidene Moieties

In order to improve the stability of poly(2-(2,4-cyclopentadien-1-ylidene)-1,3-dithiole), analogous thiophene-fused polymers, poly(4-(1,3-dithiol-2-ylidene)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophenes) (**2**) and poly(7-(1,3-dithiol-2-ylidene)-7H-cyclopenta[1,2-b;4,3-b']dithiophenes) (**3**) were designed. The corresponding monomers were synthesized by Wittig-Horner or Wittig reactions. The X-ray structural analyses of the parent compounds reveal that both molecules have

planar structures with short intermolecular S...S contacts and the molecule of the monomer of **3** additionally has short intramolecular S...S contacts. They have low oxidation potentials and absorptions in a long wavelength region due to the 1,3-dithiole skeleton. An electrochemical oxidation afforded the corresponding polymers **2** and **3**, which have low oxidation potentials. They were much stable to potential than **1**. Electrochemically dedoped films of **2** and **3** have interband absorptions at 610-690nm and 420-590nm, respectively, in their electronic spectra. Some films exhibited high electrical conductivities with doping. Derivatives, containing linear alkyl chains, were synthesized in order to enhance solubilities in organic solvents and were found to be somewhat soluble in THF and chloroform. MNDO-PM3 calculations show that the torsion angles between the neighbor monomer fragments in the dimers and the trimers are about 30° which is almost similar to that of bithiophene. However, the oligomers derived from the monomer of **2** have more extended conjugated systems than those of **3**, which was indicated by INDO/1-CI calculations.

#### Poly(thiophenes) Connected by Azine Groups

Poly(4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene-4-one azine) (**4**) and poly(7H-cyclopenta[1,2-b;4,3-b']dithiophene-7-one azine) (**5**) are very interesting since they seem to make a two-dimensional network structure and have a low band gap. The monomers were prepared by the dehydrating condensation reaction of the corresponding ketones with hydrazine. The X-ray structural analysis of the monomer of **4** shows that the molecule is planar. The cyclic voltammograms of both monomers of **4** and **5** showed irreversible two-electron oxidation and two quasi-reversible one-electron reduction waves corresponding to the formation of dication, anion, and dianion, respectively. Their absorptions were observed in a long wavelength region in their electronic spectra. Polymer **4** was prepared by an electrochemical oxidation as a free standing film. On the other hand, **5** could not be prepared by an electrochemical method. Electrochemically dedoped **4** showed an absorption edge at 1.4eV. MNDO-PM3 calculations show that the monomers of **4** and **5** have three almost degenerating orbitals as HOMOs. The calculations for the monomer of **4** showing a large atomic orbital coefficient at the  $\alpha$ -positions in HOMOs predict that polymerization would proceed at these positions, which was proved by the fact that the polymerization was prevented by the introduction of a methyl group on the  $\alpha$ -positions of the monomer of **4**.

## 論文の審査結果の要旨

導電性高分子はチオフェンやピロールなどの簡単な骨格をもつ分子を修飾することによってその機能を向上させる努力が数多くなされてきたが、高分子の単位となる分子を合成する研究は非常に少ない。本論文はシクロペンタジエニリデンを含む5種類の分子を合成し、X線結晶構造解析の後、電解重合法による導電性高分子の合成を試み、電気抵抗や電子スペクトルによる物性評価を行った有機合成に力点のある研究である。

まず 1,3-ジチオール環を2重結合で結合させたシクロペンタジエニリデンについて検討している。この分子の多くの誘導体は電気化学的酸化に対して不安定であったため、 $\beta$ 位をメチル基で置換することによって 1,3-ジチオール環を有する初めての高分子を合成する事に成功している。

つぎに上の分子のシクロペンタジエニリデンの両側にチオフェン環を縮合させた2つの異性体分子を合成して、結晶構造解析に基づく分子構造の決定と硫黄原子を介した分子間相互作用の存在、電解重合法による高分子化の確認、分子軌道計算による電子スペクトルの解釈などを行っている。1,3-ジチオール環を修飾して電気化学的酸化還元に対して安定な13種類の誘導体を合成し、いくつかの対陰イオンとの組み合わせから25種類の導電性高分子の電気抵抗を測定しているが、いずれも良好な特性を示し、 $50 \text{ Scm}^{-1}$ に達する電気伝導度を持つ高分子もいくつか得ている点は高く評価される。さらに長鎖アルキル基を導入して有機溶媒に可溶性高分子を合成している点も注目される。また陰イオンを脱ドーピングした中性高分子の吸収スペクトルから推定される光学ギャップは  $1.4 \text{ eV}$  とポリチオフェンに比べてかなり小さいものを得るのに成功している。

最後にシクロペンタジエニリデンの両側にチオフェン環を縮合させた2つの分子をアジン基でつなぎ、縮重した HOMO を有することが期待される2種類の異性体分子を新規に合成して、分子構造の決定、電気化学的性質など同様の実験を行っている。異性体の内の一つは電解重合法によって電気化学的に活性な高分子を形成し、電気化学的手法により p 型のみならず、n 型のドーピングも可能である事を示した。

このように小寄君の論文では導電性高分子の骨格となる新しい分子を合成し、分子構造と電子構造をキャラクタライズした後に電解重合法を試みる方法が特に2番目の物質において成功している。物性化学と有機化学にまたがる分野で有機化学の手法を存分に駆使したこの研究は博士論文に値すると判断した。

50分間の論文発表に続く約100分の質問時間の中で有機化学と物理化学の基礎的な知識についての質問も数多く行った。小寄君は導電性高分子の分野の研究の背景をよく理解していると同時に、有機化学の基礎知識は言うに及ばず、分子軌道計算の限界、固体物性の基礎知識、電気抵抗の測定等の実験手法についても十分に修得していると判断された。また学位論文を平易な英文でまとめており、英語に関する学力については問題ないと判断された。

以上、小寄正敏君は博士論文を中心としてその周辺分野まで含めて幅広い学識を有していると判断した。また、公開発表会による最終審査も合格した。