

氏名 北村千寿

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第181号

学位授与の日付 平成8年3月21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 New Narrow-Bandgap Polymers Composed  
of Aromatic-Donor and *o*-Quinoid-Acceptor  
Segments

論文審査委員 主査 助教授 木下豊彦

教授 小杉信博

教授 田中晃二

助教授 山下敬郎

教授 大坪徹夫(広島大学)

## 論文内容の要旨

In the field of materials science, band structure engineering has become important since the bandgap is one of the most important factors controlling physical properties. Especially, the search for polymers that possess narrow bandgaps is a current topic because such polymers are expected to be promising candidates for intrinsic organic conductors and nonlinear optical devices. Therefore, it is important to create new types of narrow-bandgap polymers and to examine the factors controlling bandgaps for further understanding the narrow-bandgap systems. From these viewpoints, in Chapter 1, the discovery of narrow-bandgap polymers and the pathway of the research are overlooked and connected to a new molecular design. By the analysis of factors controlling bandgaps, two molecular designs were extracted. One is the copolymerization of aromatic and *o*-quinoid units. Another is the alternation of strong electron-donating and electron-accepting moieties. On the basis of them, periodic copolymers consisted of aromatic-donor (A: thiophene and *N*-methylpyrrole) and *o*-quinoid-acceptor (Q: thieno[3,4-*b*]pyrazine, quinoxaline, 2,1,3-benzothiadiazole, [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*g*]quinoxaline, benzo[1,2-*c*;4,5-*c'*]bis[1,2,5]-thiadiazole, pyrazino[2,3-*g*]quinoxaline, and pyrazino[2,3-*b*]quinoxaline) segments were planned to obtain new narrow bandgap systems. A series of triheterocyclic monomers (A-Q-A) which were expected to polymerize by electrochemical oxidative coupling was designed to investigate the structure-property relationship. The *o*-quinoid-acceptor heterocycles have no hydrogen atoms at peripheral positions, that would relieve the steric repulsion between adjacent segments.

Chapter 2 deals with preparation and properties of the series of triheterocyclic monomers. Since the properties of polymers are considered to correlate straightforwardly to those of monomers, the properties of monomers were examined in detail. The monomers were synthesized through the coupling reaction of dihalo-substituted compounds with stannane compounds in the presence of a Pd(II) catalyst. To estimate the properties of monomers roughly and to facilitate discussion later, MO calculations of each segment were carried out by the MNDO-PM3 method. The results indicated that the HOMO level of *N*-methylpyrrole is higher than that of thiophene, and that the LUMO energies of *o*-quinoid-acceptor heterocycles range widely. Electronic spectra of the monomers with thiophene as aromatic-donor unit exhibited a trend that the monomer with *o*-quinoid-acceptor unit whose LUMO level is lower has a longer absorption maximum. On the other hand, the absorption bands of the monomers containing *N*-methylpyrrole displayed small blue shifts compared with the corresponding thiophene analogs against the speculation based on the MO calculations. To

solve this problem, X-ray analysis of some monomers with thiophene and conformational analysis of the other monomers were performed. They revealed that the molecules containing thiophene have almost coplanar conformations, while the molecules containing *N*-methylpyrrole have torsional geometries. It was expected that the nonplanar conformations cause the reduction of effective delocalization. Cyclic voltammetry measurements of the monomers displayed an irreversible oxidation wave and a reversible or quasi-reversible reduction wave, indicating amphoteric redox properties. The difference between anodic and cathodic peak potentials depended on the LUMO levels of *o*-quinoid-acceptor heterocycles.

Chapter 3 describes syntheses and properties of the variety of the corresponding polymers. Electrochemical polymerization of the monomers stated above on Pt and ITO electrodes by a repetitive potential cycling method was attempted. All the cyclic voltammograms but one showed the outlooks indicating the smooth growth of polymers deposited on an electrode over a period of polymerization. The resulting polymers were relatively stable under ordinary conditions but insoluble to all the organic solvents even when longer alkyl chains were introduced. Cyclic voltammograms of the polymers on a Pt disk electrode needed to be measured under certain strict conditions to gain clear reproducible voltammograms. Most of the polymers containing thiophene units showed both p- and n- doping processes, indicating amphoteric redox properties similarly to the monomers. The p-doping wave was broad and irreversible, while the n-doping wave was quasi-reversible (and sharp in the case of the polymers without alkyl substituents). On the other hand, the polymers with *N*-methylpyrrole units hardly showed n-doping probably because the special conformations disturbed the ionic transport. Some polymers exhibited characteristic waves possibly due to the charge trapping. The small difference between the onset potentials of p- and n-doping, which corresponds to the bandgap in the conversion of V into eV, suggested that the resulting polymers had narrow bandgaps. Electronic spectra of the polymers on an ITO-coated glass electrode were measured *ex situ* under control of potentials. From the onset of the absorbance of neutral polymers, optical bandgaps were estimated. As oxidized electrochemically, many polymers displayed characteristic electrochromic phenomena. The bandgaps were a range of 0.5 to 1.8 eV. The value of 0.5 eV is one of the narrowest bandgaps reported so far. Consequently, it was elucidated that the molecular design adopted in this thesis produced the new narrow-bandgap system effectively and that the structural modification tuned the bandgaps subtly.

## 審査結果の要旨

現在、導電性高分子の分野において、物性物理的に最も興味を持たれているテーマの一つは、バンドギャップの小さな有機高分子の開発である。こうした高分子はドーピングしない状態での導電性が期待され、非線形光学効果などの光学的性質も興味を持たれている。従来、定性的にはキノイド性や電荷移動相互作用の導入がバンドギャップの減少に有効であることが提案されているが、それを実験的、系統的に詳細に検討した例はなく、北村千寿君は、複素環化合物を構造単位とする一連の小さなバンドギャップを持つ導電性高分子を合成し、その性質を明らかにする方向で博士論文の研究を展開している。

北村君は以下の点を考慮して分子設計を行っている。(1) 理論的にバンドギャップの縮小に有効とされている芳香環とキノイド環ユニットの交互共重合体を合成する。(2) 電荷移動相互作用を起こすためにドナー性複素環とアクセプター性複素環を組み合わせる。(3) 共役系を広げるために共平面性を実現する。(4) 可溶性の向上およびファンデルワールス力の増加を目的として長鎖アルキル基を導入する。具体的にはビスチエニルベンゼンの中央のベンゼン環に1、2、5-チアジアゾール、ピラジンなどのアクセプター性の複素環を縮合した13種の分子の合成に成功している。そしてチオフェン環がドナーとして働き、ドナー部からアクセプター部への分子内電荷移動を観測した。サイクリックボルタモグラムでは酸化電位と還元電位の両方を観測し、両性であることを明らかにした。酸化電位の値は複素環の種類によらずあまり変化しなかったが、還元電位の値は中央の複素環の構造に大きく依存する。また、分子構造が平面であることをX線結晶構造解析により明らかにした。これらの分子を電気化学的に酸化重合することにより高分子を得、それらが電気化学的に活性で、p型ドーピング、n型ドーピングともに可能であった。吸収スペクトルから求めた光学的バンドギャップは電気化学的バンドギャップと概ね一致している。これらの値はポリチオフェンのバンドギャップ2.2eVより相当小さくなっており、従来報告されている最低値にあたる0.5eVに達するものも見出している。さらに、チオフェン環をN-メチルピロール環に換えた高分子も合成しており、立体障害のバンドギャップに与える効果を考察している。

このように北村君は複素環の性質を巧みに利用した分子設計により小さなバンドギャップを持つ新規な高分子の開発に成功している。構造とバンドギャップの関係を詳細に研究し、分子設計の指針を明確にした点が特に評価でき、北村君の論文は博士論文に値するものであると審査委員全員が結論した。

また、面接による試験においては、約1時間にわたる論文の説明ののち、約1時間の質疑応答の中で博士論文に関する専門分野ならびに基礎的な知識に関する質問を行った。北村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、有機化学に加えて電気化学、固体物性の基礎知識についても修得していると判断された。また、学位論文を明解な英文でまとめており、英語に関する学力は十分であると判断された。

以上、北村千寿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にも合格した。