

n 型 π 共役ハイパーブランチポリマーの合成と電気化学特性に関する研究

東京工業大学 物質理工 古賀隆志, 難波江裕太, 早川晃鏡, 柿本雅明

要旨

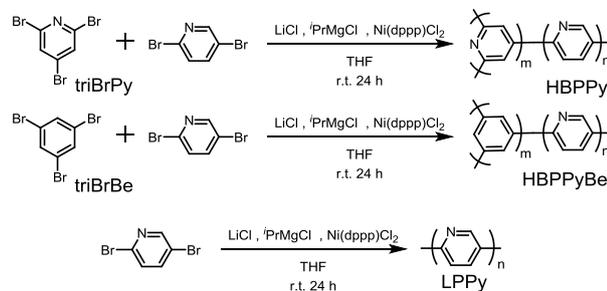
本研究では n 型 π 共役高分子に対してハイパーブランチ構造の導入を試み, 分岐構造の導入やその分岐ユニットの違いによる特性変化について検討した. 合成したポリマーにおけるサイクリックボルタンメトリーから, 分岐構造の導入により速やかにドーピングが進行すること[1], 分岐ユニットの化学構造がポリマーの電気化学特性に影響を及ぼすことを明らかにした.

1. 緒言

π 共役高分子は現在太陽電池や電極膜など幅広い分野での応用が期待され, 様々な研究が行われているが, 分岐構造を導入した π 共役高分子の報告例は多くない. そこで本研究ではハイパーブランチ構造を有する π 共役高分子に着目した. ハイパーブランチポリマーの有する分岐構造や大きな自由体積から, 共役構造やエネルギー準位の変化などの電気化学特性に影響があると予想される. 本研究では, ピリジン環を主骨格とした n 型 π 共役ハイパーブランチポリマーを合成し, 分岐ユニットの導入とその化学構造の違いによる特性変化について検討した.

2. 実験

Scheme 1 に目的のポリマーの合成経路を示した. リニアポリマー (LPPy) は 2,5-ジブロモピリジンの触媒移動型連鎖重合によって得た. ハイパーブランチポリマーは分岐ユニットとして 2,4,6-トリブロモピリジン (triBrPy) および 1,3,5-トリブロモベンゼン (triBrBe) を共重合させて得た (HBPPy-XX および HBPPyBe-XX). XX は全モノマーに対する分岐ユニットの仕込み比 (14, 20, 33%) を示す. またモデル化合物を用いた量子化学計算により分岐構造の導入による分子軌道やエネルギー準位の変化について検討した.



3. 結果と考察

Figure 1, 2 に時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) により算出されたモデル分子の分子軌道と吸収スペクトル, 振動子強度を示した. 直鎖モデルと比較し, 分岐モデルは芳香環全体に π 電子が広がっておらず, 短波長側で吸収を示すことから, 共役が途切れていることが示唆された. また分岐構造の導入によって HOMO から LUMO の遷移のみならず, 多数のエネルギー準位からの遷移が許容となり, 直鎖オリゴマーよりも短波長側に

て幅広い波長の光を吸収することが示唆された。

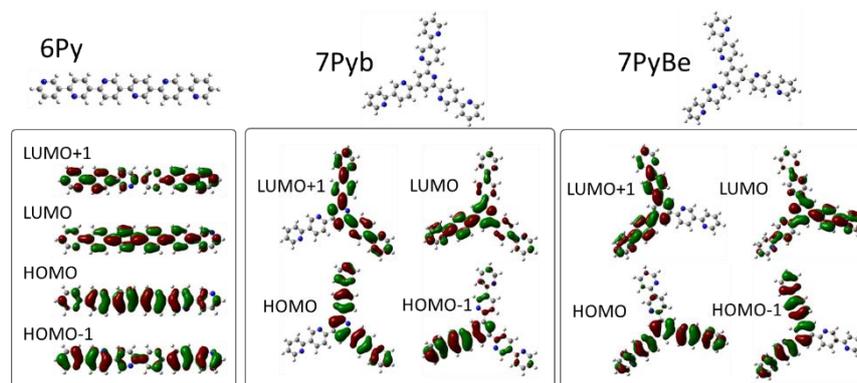


Figure 1. Topologies of the molecular orbitals of pyridine oligomers calculated by B3LYP/6-311++G(d, p).

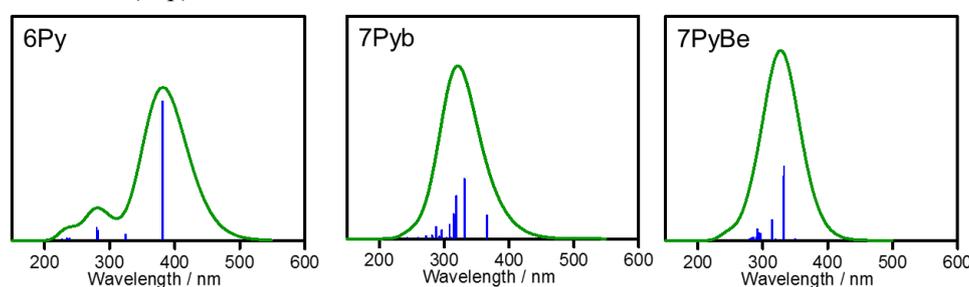


Figure 2. Simulated absorption spectra of pyridine oligomers with oscillator strength shown as vertical bars calculated by B3LYP/6-311++G(d, p).

Table 1 に合成したポリマーの紫外可視分光と後述するサイクリックボルタンメトリーの結果、モデル化合物の計算結果を示した。LPPy はピークトップが 367 nm であるのに対し、HBPPy-20, 33 はそれぞれ 357 nm, 343 nm と短波長側にシフトしており、特に HBPPy-33 では 261 nm においても吸収ピークが観測された。またこれらの傾向は HBPPyBe においても観測された (Figure 3)。最長吸収波長はいずれのポリマーにおいても同程度であることからハイパーブランチ構造の導入はバンドギャップには大きく影響しないと考えられる。また、ハイパーブランチ構造の導入により短波長側での吸収が増大しており、これらの結果は励起状態計算と良い一致を示している。

Table 1. Summary of UV-Vis spectroscopy and CV

	Absorption		CV		LUMO ^a eV	HOMO ^b eV
	λ_{\max} nm	λ_{onset} nm, eV	Red _{onset} V	ReOx _{onset} V		
LPPy	367	410, 3.02	-2.22	-2.14	-2.66	-5.68
HBPPy-14	367	411, 3.01	-2.23	-2.11	-2.69	-5.70
HBPPy-20	357	409, 3.03	-2.08	-2.14	-2.66	-5.69
HBPPy-33	261, 343	409, 3.03	-2.09	-2.14	-2.66	-5.69
HBPPyBe-14	356	411, 3.01	-2.26	-2.13	-2.67	-5.68
HBPPyBe-20	353	410, 3.02	-2.18	-2.17	-2.62	-5.64

^aLUMO level of the polymers were calculated from ReOx_{onset}.

^bHOMO level the polymers were calculated from LUMO and λ_{onset} .

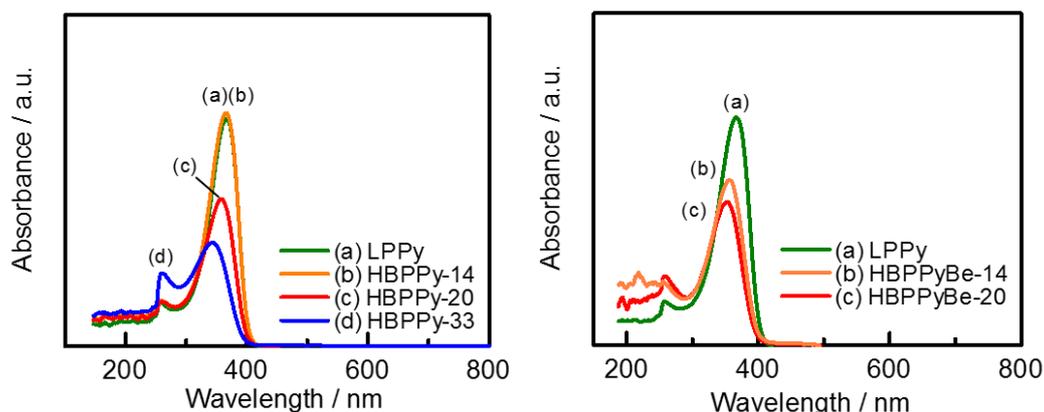


Figure 3. UV-vis absorption spectra of HBPPy (left) and HBPPyBe (right).

Figure 4 に ITO 電極を用いたサイクリックボルタンメトリーにおけるポリマー膜の色の変化を示した。LPPy では縁のみが褐色に変化したのに対し、HBPPy, HBPPyBe は膜全体が変化していることから、ハイパーブランチ構造がドーピング挙動に影響を及ぼすことが示唆された。GC 電極を用いたサイクリックボルタンメトリーの結果を Figure 5 に示した。いずれのポリマーにおいても $-2.0 \sim -2.4$ V にてレドックス対が観測され還元によるドーピングが示唆された。LPPy, HBPPy を比較すると、再酸化ピーク電位が一定であるのに対し、ポリマーの分岐ユニットを増加させると還元ピークが正方向にシフトしていることが分かる。

LPPy, HBPPy において、再酸化ピーク電位が一定であることから分岐構造の導入によるポリマーの LUMO の準位は変化しないと考えられる。本実験では酸化還元種であるポリマーが電極上に固定化されているとみなすことができるが、ドーパントとなるイオンがポリマー鎖近傍に拡散してこないとドーピングが発生しないため、ドーパントの拡散律速となり、酸化ピーク電位と還元ピーク電位に差が生まれたと考えられる。このことから観測された還元ピーク電位の正方向へのシフトは、分岐構造によりポリマーマトリックス内へのドーパントの拡散が促進されたことに起因すると考えられる。これは ITO 電極での色変化の違いからも説明できる。リニアポリマーはポリマーマトリックス中へドーパントが拡散しづらいため、縁の部分のみ色が変化したと考えられる。一方、ハイパーブランチポリマーではポリマーマトリックス中でのドーパントの拡散が比較的起こりやすくなるため、膜全体の色に変化したと考えられる[1]。

HBPPy, HBPPyBe を比較すると、HBPPyBe ではベンゼン環の導入量の増加に伴いわずかであるが再酸化ピーク電位が卑にシフトすることが確認された。ベンゼン環はピリジン環よりも還元電位が卑であることから分岐ユニットの電気化学的特性もポリマー特性に影響することが示唆された。

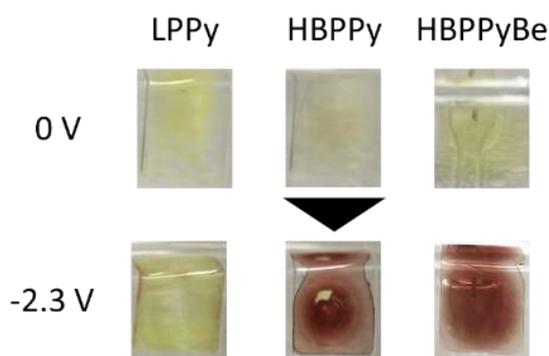


Figure 4. Color change of LPPy, HBPPy and HBPPyBe film via doping.

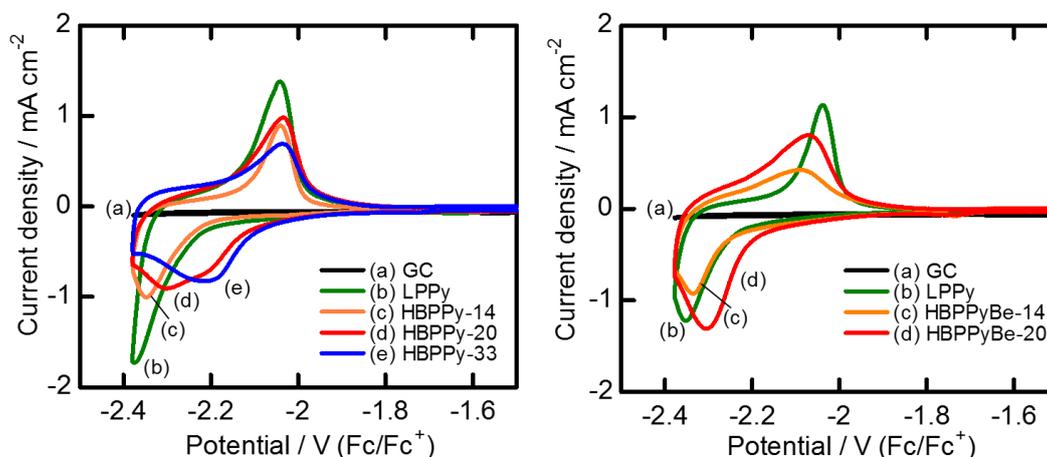


Figure 5. Cyclic voltammograms measured at room temperature for LPPy, HBPPy and HBPPyBe on GC electrodes (electrolyte: acetonitrile with 0.1 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate; scan rate: 50 mV sec⁻¹).

4. 結論

本研究では初めての報告例である n 型 π 共役ハイパーブランチポリマー, HBPPy, HBPPyBe の合成に成功した. 励起状態計算, 紫外可視分光からハイパーブランチ構造の導入により HOMO から LUMO の遷移のみならず, 多数のエネルギー準位からの遷移が許容となり, 直鎖ポリマーより幅広い波長帯で吸収を示すことを明らかにした. サイクリックボルタンメトリーからはハイパーブランチ構造の導入により速やかにドーピングが進行すること, 分岐ユニットの化学構造がポリマーの電気化学特性に影響を及ぼすことを明らかにした.

参考文献

- [1] T. Koga, Y. Nabae, A. Funakawa, T. Hayakawa and M. Kakimoto, *Macromol. Chem. Phys.*, **2017**, *218*, 1700391.