

# ポリ(*p*-フェニレンビニレン)誘導体のサーモクロミズム

小野田 光 宣, 多 田 和 也

## Thermochromism in Poly(*p*-phenylene vinylene) Derivatives

Mitsuyoshi Onoda, Kazuya Tada,

We have investigated on the thermochromic behaviors of poly(*p*-phenylene vinylene) derivatives, poly(2,5-dialkoxy-*p*-phenylene vinylene)s, ROPPVs and poly(2,5-dialkyl-*p*-phenylene vinylene), RPPV. The temperature dependence of optical properties such as optical absorption and photoluminescence spectra and the variation of properties with the side chain length have been compared with those of poly(3-alkylthiophene)s, PATs. The bandgap energy of ROPPV increases gradually from 2.2 eV at room temperature to about 2.4 eV at 200 °C, but that of RPPV does not depend on temperature and shows a nearly constant value of about 2.7 eV. The temperature dependence of bandgap energy is different from those of PATs and the difference can be tentatively interpreted in terms of the main chain structure. The photoluminescence intensities decrease monotonically with increasing temperature. We speculate on the separation of the excited species due to the reduction of distance between polymer main chains and the enhancement of the overlap of  $\pi$ -electrons with the twist of polymer main chains. Moreover, we have evaluated the electronic states of ROPPVs and RPPVs at the solid and liquid states from the measurement of ionization potentials.

キーワード： 導電性高分子, ポリ(*p*-フェニレンビニレン)誘導体, サーモクロミズム, *trans-gauche* 相転移

### 1. はじめに

剛直な二重結合からなる導電性高分子の多くは、強い分子鎖間相互作用を示し、一般に不融、不溶のため加工することが困難である。導電性高分子の有する潜在的機能を十分に活用するためには、高分子の形態で加工できることが必要不可欠であり、環境安定性にも優れていなければならない。加工性は実使用において非常に重要な問題である。現在、長いアルキル基あるいはアルコキシ基などを側鎖に導入して分子構造を適当に修飾して分子鎖間相互作用を弱めると、ある溶媒に溶解し、また比較的低温でも熔融し、環境安定性に優れている導電性高分子が合成できる。特に、溶液からスピコーティング法あるいはキャスト法により光電子素子を構築できることは、工業生産上非常に有利である<sup>(1)</sup>。このような可溶性導電性高分子の電気的、光学的あるいは機械的性質など種々の物性は、導入した側鎖長に依存しており、特にクロミズム現象という特異な挙動を示す。例えば、ポリ(3-アルキルチオフェン)、PATは温度や機械的応力により吸収スペクトルが大きく変化することが報告されており、それぞれサーモクロミズム、メカノクロミズムが観測される<sup>(2), (3)</sup>。また PAT を溶解した溶液は、有機溶媒の種類により色が変化するソルバトクロミズムを示す<sup>(4)</sup>。現在、アルキル基あるいはアルコキシ基などを側鎖に導入して数多くの可溶性導電性高分子が合成されているが、主鎖骨格構造がベンゼン環とビニル基からなる、すなわちポリ(*p*-フェニレンビニレン)、PPV 骨格構造を持つポリ(2,5-ジアルキル-*p*-フェニレンビニレン)、RPPV やポリ(2,5-ジアルコキシ-*p*-フェニレンビニレン)、ROPPV は、電子素子へ利用できる有望な有機材料の一つであると期待されている。特に、ROPPV はアルコキシ基の電子供与性のためイオン化ポテンシャル、 $I_p$  が低くなるのでドープ状態が極めて安定である<sup>(5)</sup>。

本論文では ROPPV や RPPV の光学吸収スペクトル、蛍光スペクトルなど光学的性質の温度依存性を調べ、PAT のそれらと比較しながら考察し、PPV 誘導体のサーモクロミズム現象の機構について検討した。

### 2. 試料および実験方法

図 1 (a), (b) および (c) は、PAT, ROPPV および RPPV の合成経路の概略図をそれぞれ示す。同図(a)に示すように、PAT は  $\text{FeCl}_3$  を触媒として 3-alkylthiophene の酸化重合により合成した。すなわち、3-alkylthiophene と  $\text{FeCl}_3$  を  $-10^\circ\text{C}$  で無水クロロホルムに溶解し、12 時間攪拌した。反応混合溶液を過剰量のメタノールに投入し、沈殿生成物を濾過して採取し、メタノールでソックスレー抽出して残留  $\text{FeCl}_3$  を除去した。精製した PAT はクロロホルム、塩化メチレンなど通常の有機溶媒に溶解し、溶液は赤色を呈する。本研究では、種々の長さのアルキル基 ( $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ) を有する PAT を合成した。

一方、ROPPV は図 1 (b) に示すように触媒に potassium *t*-butoxide,  $\text{KO}t\text{-Bu}$  を用い、1,4-*bis*(chloromethyl)-2, 5-dialk-oxybenzene から合成した。すなわち、2, 5-alkoxybenzene を hydroquinone と alkylbromide からウィリアムソンエーテル反応により合成し、1,4-*bis*(chloromethyl)-2, 5-dialk-oxy-benzene を得た。 *p*-キシレンと *t*-ブタノールの混合溶媒に 2,5-*bis*(chloromethyl)-1,4-dialk-oxybenzene を溶解し、 $\text{KO}t\text{-Bu}$  の *t*-ブタノール溶液を加え窒素気流下で 22 時間環流した。赤色溶

液を濃縮しメタノール溶液に投入して得られた沈殿物をメタノールでソックスレー抽出して純化し、ROPPV を合成した。ROPPV は、クロロホルムなどの有機溶媒に可溶で、溶液は赤色を呈している。本研究では、種々の長さのアルコキシ基 (-OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>) を有する ROPPV を合成した。

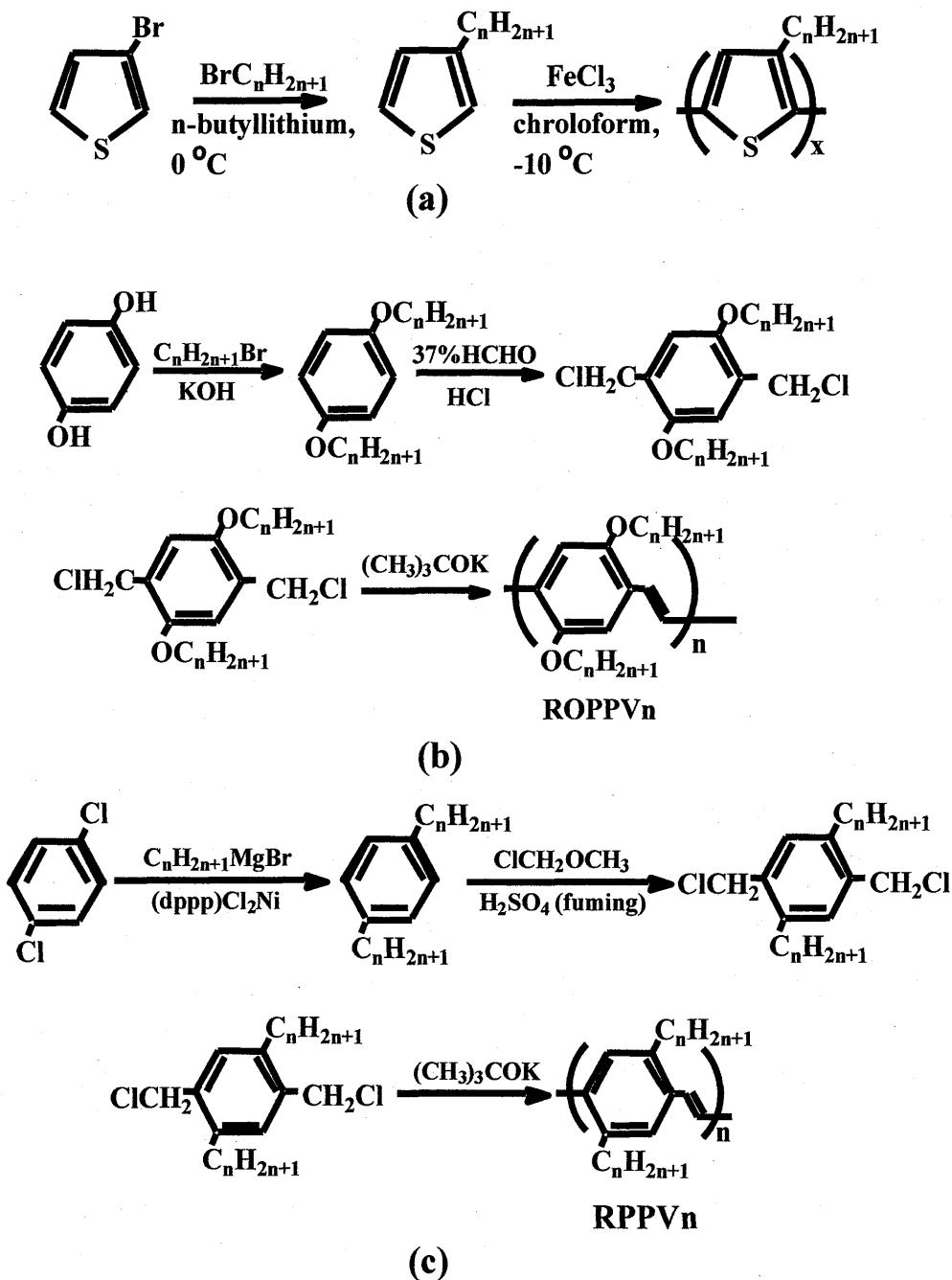


図1 (a) PAT, (b) ROPPV および(c)RPPV の合成経路の概略図

Fig.1 Schematic diagram of the synthetic route to (a) PAT, (b) ROPPV and (c) RPPV.

RPPV は図1(c)に示すように alkylmagnesium と benzene のグリニャール反応により 1,4-dialkylbenzene を合成し、さらに 1,4-dialkylbenzene を chloromethyl methyl ether と発煙硫酸によるハロメチル化反応することで 2,5-bis(chloromethyl)-1,4-dialkylbenzene を得た。ROPPV と同様の手順で KO<sup>t</sup>-Bu を用いて種々の長さのアルキル基 (-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>) を有する RPPV を合成した。

図2は ROPPV, RPPV および PAT の融点のアルキル鎖長依存性を示す。ROPPV<sub>n</sub>, RPPV<sub>n</sub> および PAT<sub>n</sub> の n は、側鎖アルコキシ基およびアルキル基の炭素数を示している。側鎖長が長くなるにつれて、ROPPV, RPPV および PAT の融点は徐々に低くなる事が分かる。

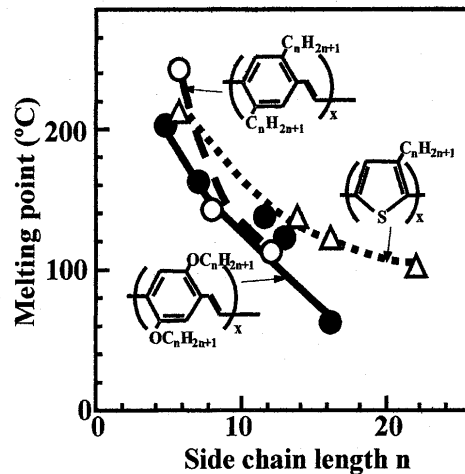


図2 ROPPV, RPPV および PAT の融点のアルキル鎖長依存性

Fig. 2 Dependence of the melting point of ROPPVs, RPPVs and PATs on the side chain length.

光学吸収スペクトルは、日立 U-3410 分光光度計を用いて測定し、導電性高分子の禁止帯幅は、吸収スペクトルの吸収端エネルギーから評価した。蛍光スペクトルの測定には、日立 F-2000 蛍光分光光度計を使用した。

一方、 $I_p$  は低エネルギー光電子分光装置（理研計器、AC-1）で評価した<sup>(6)</sup>。温度制御付きステージに試料を置き 3.4-6.2 eV のエネルギー範囲で分光した紫外光を空气中で試料表面に照射した。放出された電子を大気中の酸素に捕獲させ、イオン化した酸素分子の数を計数して  $I_p$  を評価した。

### 3. 実験結果および検討

#### 3.1 光学吸収スペクトルの温度依存性

図3 (a), (b)および(c)は、それぞれ ROPPV12, RPPV12 および PAT12 の光学吸収スペクトルを種々の温度で測定した結果を示す。同図(a) から、ROPPV12 の吸収ピークおよび吸収端は、温度上昇で高エネルギー側へ徐々に移行し、膜の色は赤橙色から黄色に変わり、サーモクロミズムを示す。また、同図(b)から、RPPV12 の吸収ピーク位置および吸収端は、温度上昇で余り変化せず、RPPV 膜の色も黄色を呈したままで明瞭なサーモクロミズムは認められなかった。一方、PAT12 の光学吸収スペクトルの温度依存性は、同図(c)から明らかなように ROPPV12 や RPPV12 のそれとは若干異なっている。すなわち、吸収ピークの挙動は ROPPV12 と同じであるが、吸収端はある温度で突然高エネルギー側に移行している。例えば、吸収端から評価した禁止帯幅でみると、PAT12 では約 2.0 eV から 160 °C の融点付近では約 2.4 eV に突然増加するが、ROPPV12 のそれは温度上昇とともに約 2.2 eV から約 2.4 eV まで徐々に増加する。

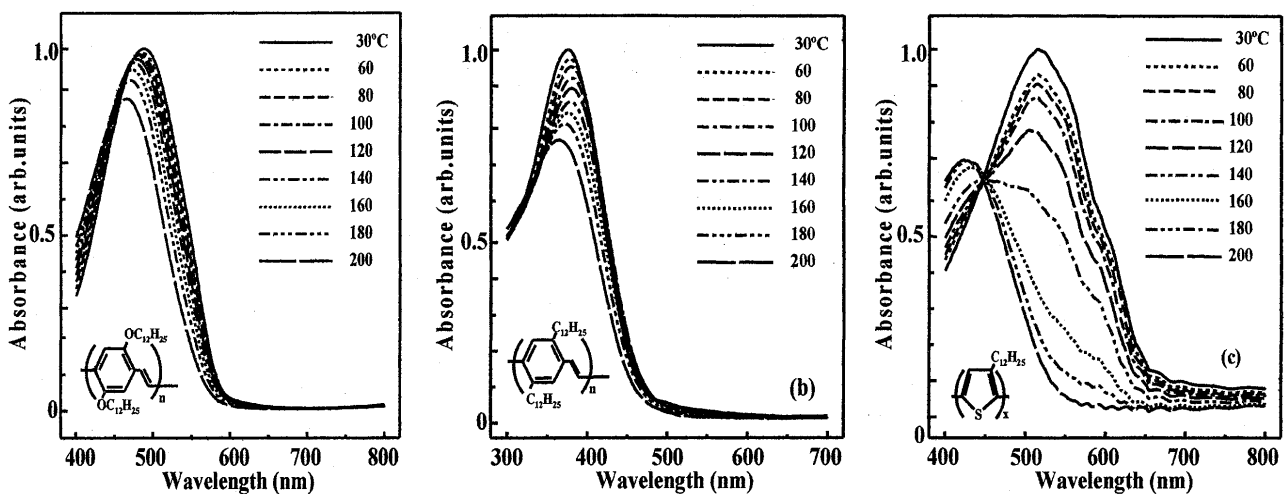


図3 (a) ROPPV12, (b) RPPV12 および(c) PAT12 の光学吸収スペクトルの温度依存性

Fig. 3 Optical absorption spectra of (a) ROPPV12, (b) RPPV12 and (c) PAT12 measured at various temperature.

側鎖長の異なる ROPPV, RPPV および PAT の光学吸収スペクトルの温度依存性から評価した禁止帯幅の温度依存性を図 4 に示す。同図から、温度上昇による禁止帯幅の変化に対する側鎖長依存性は、PAT で明確であるが、ROPPV および RPPV では必ずしも明確ではない。すなわち、PAT の禁止帯幅は融点付近で突然変化し、PAT のサーモクロミズムと固体-液体相転移とは相関関係を示す。一方、ROPPV の禁止帯幅は、温度上昇とともに徐々に大きくなるが、RPPV のそれは温度依存性を示さない。また、ROPPV および RPPV の禁止帯幅は、明瞭な側鎖長依存性は認められず、固体-液体相転移との相関関係は認められない。

筆者らは、導電性高分子のサーモクロミズムは次のように説明できることを既に報告している<sup>(4)</sup>。すなわち、低温で *trans* 構造の側鎖は、温度上昇によりその形態を変化させ、*gauche* 構造に転移してかさ高くなる。そのため高温ではかさ高い側鎖と主鎖との間での立体障害効果が生じ、主鎖に捻れが生じる。従って、温度上昇により主鎖の $\pi$ 電子共役系は平面性を失うことになり、実効共役長が減少する。結果として、禁止帯幅は増加することになりサーモクロミズム現象が認められる。

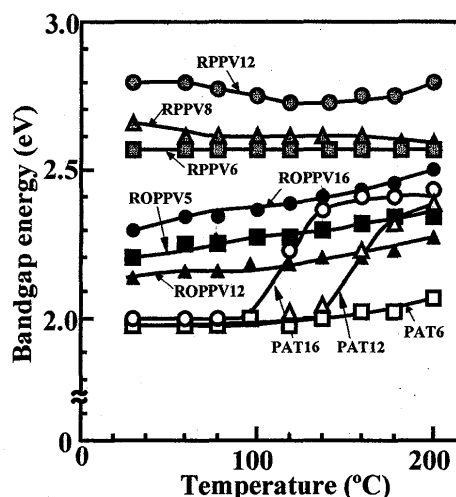


図 4 ROPPV, RPPV および PAT の禁止帯幅の温度依存性

Fig. 4 Temperature dependence of the bandgap energies of ROPPVs, RPPVs and PATs.

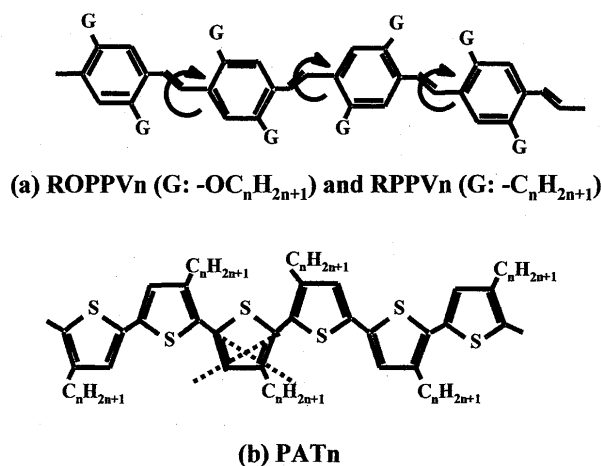


図 5 高分子主鎖構造と捻れの関係

Fig. 5 Relationship between polymer main chain structure and torsion.

図 3 で述べたように、ROPPV および RPPV のサーモクロミズム挙動は、PAT のそれとは異なっており、上述の機構では説明できない。ROPPV や RPPV の主鎖骨格構造は、PAT のそれとは大きく異なるので、サーモクロミズム挙動の違いとして次のような機構が考えられる<sup>(7)</sup>。図 5 (a) に PPV 骨格構造の概念図を示している。ベンゼン環は主鎖の大きな歪みがなくてもパラ位で結合しているので主鎖に対して自由に回転できる。従って、 $\pi$ 電子共役系の平面性は、温度上昇とともに徐々に減少する。一方、PAT の場合同図(b)に示すように、ある角度で結合しているため、チオフェン環の結合点と主鎖は直線上になく、チオフェン環の回転には主鎖の大きな歪みが必要である。PAT の $\pi$ 電子共役系の平面性は、固体状態では余り変化せず液体状態で大

大きく変わることになる。それゆえ、PATの $\pi$ 電子共役系は、温度上昇により固体状態で徐々に平面性を失うのではなく、固体-液体相転移温度で突然平面性を失う。言い換えれば、PPV誘導体とPATの主鎖骨格構造の違いがサーモクロミズム挙動の相違となって観測されると考える。

### 3.2 蛍光スペクトルの温度依存性

図6(a)および(b)は、励起波長を450 nmとして種々の温度で観測したROPPV12およびPAT12の蛍光スペクトルを示す。同図(a)に示すROPPV12の蛍光スペクトルは、禁止帯幅が温度上昇により増加することに対応して蛍光ピークが高エネルギー側に徐々に移行している。しかし、蛍光強度は温度上昇で単調に減少している。

一方、同図(b)に示すPAT12の蛍光スペクトルから、温度上昇により蛍光ピークは徐々に高エネルギー側に移行しているが、蛍光強度は増加しておりROPPV12の蛍光強度とは全く逆の傾向が観測される。

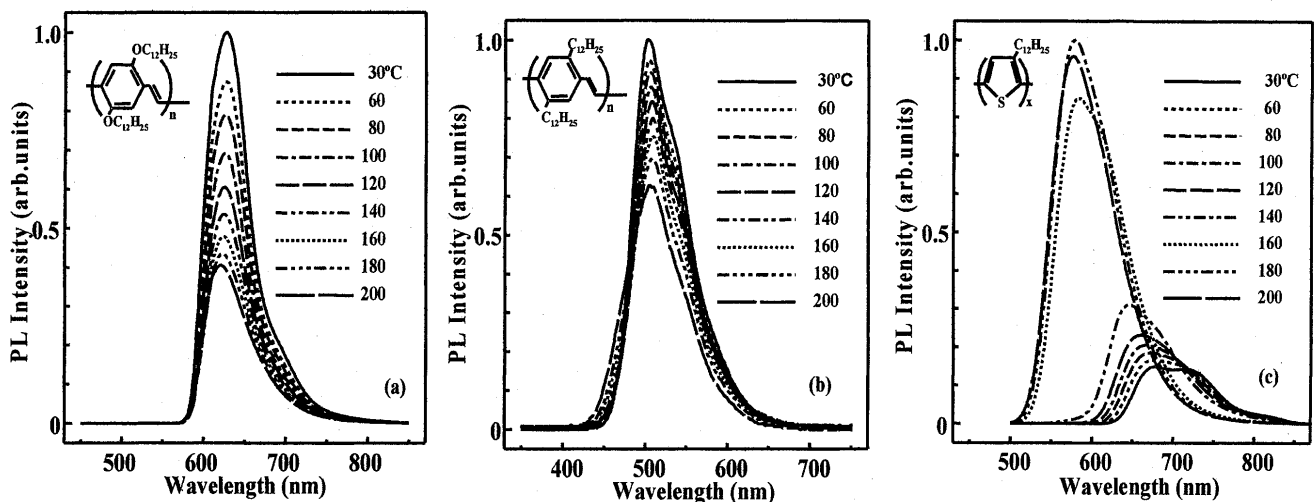


図6 (a) ROPP12, (b) RPPV12 および (c) PAT12 の蛍光スペクトルの温度依存性

Fig. 6 Photoluminescence spectra of (a) ROPP12, (b) RPPV12 and (c) PAT12 measured at various temperature.

ROPPV12と同様の傾向は、主鎖骨格構造がPPV型のRPPV12でも観測される。図6(c)に励起波長を350 nmとして観測したRPPV12の蛍光スペクトルを示す。温度上昇で、蛍光強度は徐々に減少するが、蛍光ピーク位置はほとんど変化しない。

筆者らは、温度上昇による固体状態におけるPATの蛍光強度の増加は、主鎖の捻れと実効共役長の減少に基づいて、励起子あるいは励起子ポーラロンのような放射励起種の閉じ込め効果が強められることによると説明した<sup>(8)</sup>。それゆえ、放射再結合の確率が増加し、蛍光強度は強められることになる。しかし、温度上昇によるROPPVやRPPVの蛍光強度の減少は、このような考えでは説明できない。

ROPPVやRPPVの蛍光強度が温度上昇により減少する機構として、①側鎖のコンフォメーション変化による主鎖間距離の減少に伴う励起子の解離確率の増加、②主鎖の振れに起因した $\pi$ 共役電子系の重畳に伴う励起子の解離確率の増加、の2つの機構が考えられる。

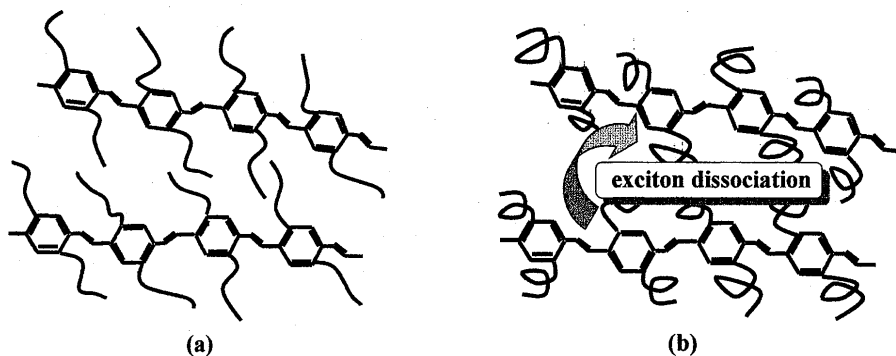


図7 高分子主鎖間距離の減少による励起種の解離

Fig. 7 Separation of the excited species due to the reduction of the distance between polymer main chains.

図7(a), (b)は温度上昇に伴う側鎖の *trans-gauche* 相転移に起因する主鎖間距離の減少と励起種の解離を示す。側鎖は低温で同図(a)のような *trans* 構造を取っているが、融点近傍では同図(b)のように *gauche* 構造になると考える。すなわち、側鎖は *trans* 体より *gauche* 体でかさ高いので、主鎖間距離は短くなる。それゆえ、温度上昇で図7(b)に示すように主鎖間距離が短くなり、分子鎖間電荷移動による励起子や励起子ポーラロンの解離確率は増加し、放射再結合の確率は減少するので蛍光強度は減少する。

一方、主鎖の捻れは図8に示すように $\pi$ 電子共役系の重畳を強めることも考えられる。同図(a)に示すようにベンゼン環が互いに垂直となっている主鎖の対があり、 $\pi$ 電子共役系は互いに重畳していないとする。もちろん、このような場合には分子鎖間電荷移動は起こらない。しかし、温度上昇で図8(b)に示すように主鎖が捻れはじめ、さらに $\pi$ 電子共役系の軌道が互いにより平行になると分子鎖間電荷移動に基づく励起種の解離確率が増加し、放射再結合確率は減少するので蛍光強度は減少する。また、熱的に励起した光子は、励起子の解離確率の増加をもたらすと考える。

上述の機構は、高分子主鎖間の相互作用の変化を考慮したものであるが、ROPPV と RPPV の禁止帯幅の温度依存性の違いは、側鎖の構造と密接に関係していると推定される。側鎖として導入したのはアルコキシ基とアルキル基で、その違いは構造中の酸素原子の有無だけである。図9に示すようにアルコキシ基の酸素は結合性電子の他に非結合性電子も有しており、この非結合性電子が主鎖の $\pi$ 電子と相互作用を起こしていることが考えられる。すなわち、ROPPV においてアルコキシ基の酸素原子が有する非結合性電子が主鎖の $\pi$ 電子と混成することによって、 $\pi$ 電子共役系が拡張されるような効果が現れていると考えられる。それゆえ、ROPPV の実効共役長は、側鎖に酸素を含まないRPPV の実効共役長よりも長くなると考える。従って、図4から明らかなように例えば室温付近における禁止帯幅は、RPPV12で約2.8 eVであるのに対し、ROPPV12の禁止帯幅は約2.2 eV と小さくなっている。

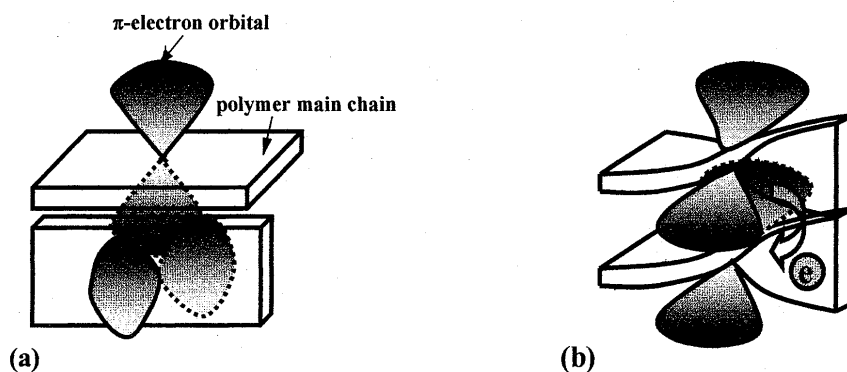


図8 高分子主鎖の捻れによる $\pi$ 電子系重畳の強調

Fig. 8 Enhancement of the overlap of  $\pi$  electron due to the polymer main chain torsion.

一方、温度上昇により側鎖アルコキシ基のコンフォメーション変化が生じるため、主鎖間で立体障害が誘発される。その結果、側鎖と主鎖の結合角が変化し、側鎖の酸素原子と主鎖の結合角も変化する。従って、酸素原子の非結合性電子と主鎖の $\pi$ 電子との相互作用が弱まり、実効共役長が減少すると考えられる。温度上昇によりRPPVの禁止帯幅がほぼ一定値であったのに対し、ROPPVの禁止帯幅が徐々に増大する傾向を示したのは、このような原因によるものと考えられる。

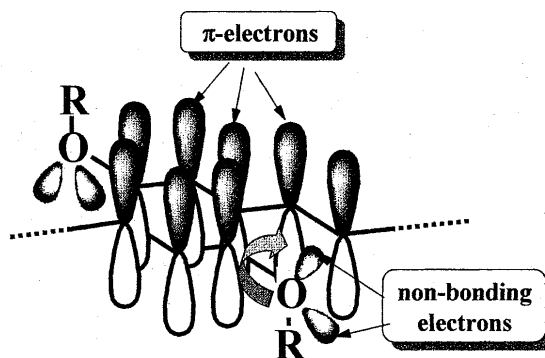


図9 主鎖の $\pi$ 電子とアルコキシ基酸素原子の非結合性電子

Fig. 9  $\pi$ -electrons of polymer main chains and nonbonding electrons in oxygen atoms of alkoxy groups.

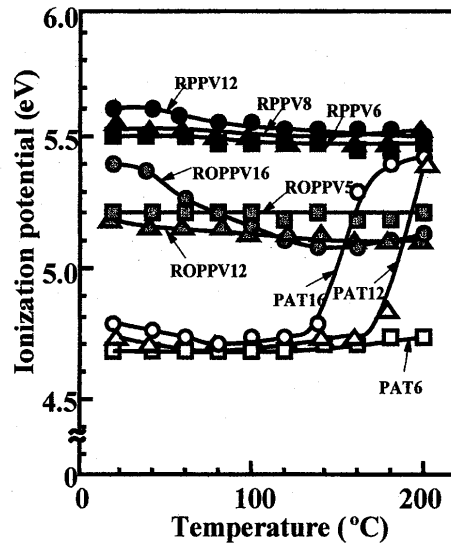
図 10 ROPPV, RPPV および PAT の  $I_p$  の温度依存性Fig.10 Temperature dependence of  $I_p$  of ROPPVs, RPPs and PATs.

図 10 は側鎖長の異なる ROPPV, RPPV および PAT の  $I_p$  の温度依存性を示す。PAT の  $I_p$  は、融点近傍で約 4.7 eV から約 5.4 eV に急激に変化し、アルキル鎖長が長くなるにつれてその変化はより低温で観測される。従って、PAT の電子状態は、固体-液体相転移領域でかなり大きく変化する。しかし、ROPPV および RPPV の  $I_p$  は、温度上昇により僅かに減少し、その度合いは側鎖長が長いと大きくなっている。例えば、ROPPV16 の  $I_p$  は、室温で約 5.4 eV を示すが 200 °C で約 5.1 eV に減少する。しかし、ROPPV5 の  $I_p$  は、室温から 200 °C まで約 5.2 eV を示す。同様の傾向は、RPPV でも認められる。ROPPV や RPPV の  $I_p$  の温度依存性の起源については明瞭なことは不明であるが、側鎖長がある長さ以上になると主鎖との絡み合いが起こり、主鎖からの光電子放出が妨害されていることが考えられる。すなわち、低温で側鎖は *trans* 構造を取り比較的主鎖からの光電子放出は検出しやすいが、高温になると側鎖は主鎖に絡まり合った状態で *gauche* 構造を取り収縮するので主鎖からの光電子放出が検出しにくくなっていると考えられる。

以上述べた実験結果から推定した固体および液体状態の電子状態を、一例として ROPPV12, RPPV12 および PAT12 について図 11 に示す。PAT12 の  $I_p$  は、固体-液体相転移により約 4.7 eV から約 5.4 eV に大きく変化するが、ROPPV12 や RPPV12 の  $I_p$  は、温度上昇により約 0.1 eV 程度の変化しか認められず、 $I_p$  の大きな温度依存性は観測されない。

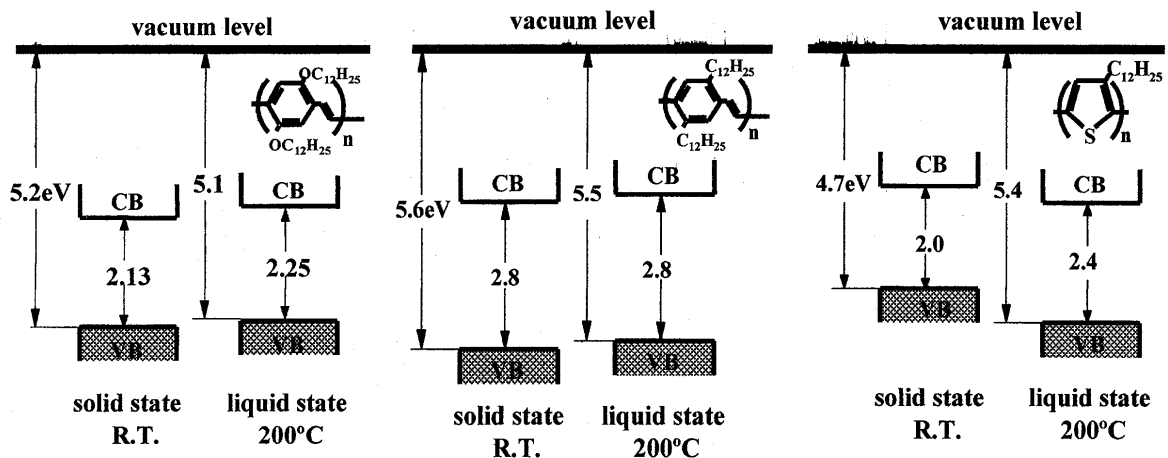


図 11 固体および液体状態における ROPPV12, RPPV12 および PAT12 のエネルギー帯構造

Fig.11 Electronic energy structures of ROPPV12, RPPV12 and PAT12 in the solid and liquid states.

#### 4. まとめ

poly(2,5-dialkoxy-*p*-phenylene vinylene), ROPPV および poly(2,5-dialkyl-*p*-phenylene vinylene), RPPV のサーモクロミズム挙動

を調べ, poly(3-alkylthiophene), PAT の特性と比較した。実験結果をまとめると次のようになる。

- (1) ROPPV および RPPV の光学吸収スペクトルの吸収端の温度依存性は, PAT のそれとは大きく異なっている。言い換えれば, PPV 誘導体と PAT では禁止帯幅の温度依存性の違いが観測され, サーマクロミズム挙動の違いを主鎖構造の違いによって説明した。
- (2) ROPPV および RPPV の蛍光スペクトル強度は, 温度上昇により単調に減少し, PAT のそれとは逆の挙動が観測される。蛍光スペクトル強度の減少に対し次の二つの機構を提唱した。すなわち, 主鎖間距離の減少に伴う放射励起種の解離確率の増加, および主鎖の捻れによる $\pi$ 共役電子系の重畳の強調に起因した励起種の解離確率の増加によっている。
- (3) ROPPV および RPPV の  $I_p$  は, 温度上昇により僅かに減少し, その割合は側鎖長が長くなるにつれて大きくなるが, その起源については明確でない。

(平成18年9月29日受付, 平成18年11月14日再受付)

## 文 献

- (1) 吉野勝美, 小野田光宣: 「高分子エレクトロニクス」, (コロナ社, 東京, 1996) p.117.
- (2) K. Yoshino, D.H.Park, B.K.Park, M.Onoda and R.Sugimoto: "Large Change of Electrical Conductivity and Absorption Spectrum of Poly(3-alkylthiophene) at the Solid-Liquid Phase Transition", *Jpn.J.Appl.Phys.*, **27**, 9 (1988) L1612-L1615.
- (3) K. Yoshino, K.Nakao, M.Onoda and R.Sugimoto: "Photoluminescence of Poly(3-alkylthiophene) under Hydrostatic Pressure", *J.Phys.: Condens.Matter*, **1** (1989) 1009-1012.
- (4) K. Yoshino, P.Love, M.Onoda and R.Sugimoto: "Dependence of Absorption Spectra and Solubility of Poly(3-alkylthiophene) on Molecular Structure of Solvent", *Jpn.J.Appl.Phys.*, **27**, 12 (1988) L2388-L2391.
- (5) 吉野勝美, 小野田光宣: 「高分子エレクトロニクス」, (コロナ社, 東京, 1996) p.18.
- (6) M.Onoda, Y.Manda, M.Yokoyama, R.Sugimoto and K.Yoshino: "A Photo-Electron Emission Study of Polythiophene Derivatives", *J.Phys.: Condens.Matter*, **1** (1989) 3859-3864.
- (7) K.Tada, M.Onoda and K.Yoshino: "Optical Properties and Electronic Structure of Poly(1,4-bis(2-thienyl)-2,5-dialkoxy phenylene)", *J.Phys. D: Applied Physics*, **30** (1997) 2063-2068.
- (8) K. Yoshino, Y.Manda, K.Sawada, M.Onoda and R.Sugimoto: "Anomalous Dependences of Luminescence of Poly(3-alkylthiophene) on Temperature and Alkyl Chain Length", *Solid State Commun.*, **69**, 2 (1989) 143-146.