連載 高分子科学最近の進歩

新しいポリエンと その利用

山本隆一

Takakazu Yamamoto, 東京工業大学資源化学研究所

図 11 を用いる $\text{Li}|\text{LiI}|\text{I}_2$ 電池

1. はじめに

主鎖に沿った共役系を有するポリマー（共役ポリマー）の多くは、ポリアセチレンにおいて典型的に見られるように、電子供与体や電子受容体の添加（ドーピング）により半導体ないし半金属的な電気伝導度を有する物質に変換される。約 20 年前にも導電性ポリマーの研究は大きなうねりを経験し、このうねりの中でポリ（*N*-ビニルカルバゾール）などが実用化されている¹⁾。そして、以前より大きな今回の波の中では新しい学問分野が展開されるにとどまらず、前回以上に実用面でも大きな展開がみられ、高分子科学全体に強いインパクトを与えることが十分に予想される。

表 1 に代表的な共役ポリマーの電気伝導度をまとめた。現在でも共役ポリマーの研究論文の半数以上はポリアセチレンに関するものであり、理論および実用面での種々工夫に対する多くの論文が報告されている。しかし、ポリアセチレンに関する事柄は総説²⁾などに譲り、ここでは本誌より頂戴した標記の題目に従い、比較的最近になって開発された共役ポリマーについて述べる。現在までに電気伝導性が報告されている共役ポリマーは約 100 種類以上におよんでいるが、一般的にいうて次のような目標の下に合成が進められている。

- i) 高電気伝導性：金属（銅の $\sigma = 6.5 \times 10^8 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ）以上の高い電気伝導性を有するポリマーを得る。
- ii) 高安定性、成形性：空気、水、熱に対して安定で通常の条件下での長期間使用に耐え、溶融法などによって成形可能なポリマーを得る。
- iii) 高機能性：電気を通すだけではなく、半導体として整流機能や増幅機能を有するデバイス用素子あるいはメモリー用材料、2 次電池用電極材としての使

用が可能なポリマーを得る。

それでは、以下にこれらの目標の下に合成されたポリアセチレン以外のポリエン（共役ポリマー）の例とその電気伝導度および材料としての応用について概略を述べる。

2. 新しいポリエンとその電気伝導度

Mo, W 化合物を触媒として用いて広範な種類の置換ポリアセチレン 2 を得ることができる³⁾。多くの場合 2 はポリアセチレンの置換基と水素の立体反発のために平面構造をとることができなくて白色に近い色をしている。ポリフェニルアセチレン 2a の場合には AsF_5 のドーピングにより約 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の電気伝導度を有する半導体となる。ポリジフルオロアセチレンの合成が試みられている⁴⁾。1,4-置換ジアセチレンを重ね合して得られるポリジアセチレン 3 は一般に興味ある光学特性を有し⁵⁾、特に 3a はドーピングを行なわなくても $2 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の電気伝導度を示す。

ポリ（*p*-フェニレン）4 は通常 Kovacic の方法で合成されるが Ni 触媒存在下にマグネシウムによるジハロゲン化ベンゼンの脱ハロゲン化によっても合成さ

山本隆一 東京工業大学資源化学研究所 (227 横浜市緑区長津田 4259) 助教授・工博
昭和 41 年東工大理工学部化学工学科卒, 46 年東工大大学院博士課程修了。46 年東工大資源研助手, 51 年より現職。専門は金属錯体化学。
<趣味>室内ゲーム(囲碁etc), 散歩

New Polyenes and Their Utilization

表 1 共役ポリマーの電気伝導度

ポリマー	ドーパント (添加剤)	電気伝導度 (σ) ^{a)} S·cm ⁻¹
Poly (acetylene) 1	I ₂ , AsF ₅ , FeCl ₃ , MoCl ₅ , SnCl ₄ , Li, Na, ClO ₄ , NR ₄ , etc.	3,000
Poly (phenylacetylene) 2a	AsF ₅ , I ₂	10 ⁻⁴
Poly (diacetylene) 3	none (for R=-(CH ₂) ₈ C≡CH, 3a)	10 ⁻² ~10 ⁰
Poly (<i>p</i> -phenylene) 4	AsF ₅ , SbF ₅ , K, Na, Li, etc.	10 ² ~10 ³
Poly (<i>m</i> -phenylene) 5	AsF ₅	10 ⁻³ ~10 ⁻²
Poly (naphthylene) 6	I ₂ , SbF ₅	10 ⁻¹
Poly (arylenevinylene) 7	I ₂ , AsF ₅	10 ⁰ b)
Poly (heptadiyne) 8	I ₂	10 ⁻¹
Poly (<i>p</i> -phenylene-sulfide) 9	AsF ₅	10 ⁰ ~200
Poly (2,5-pyrrolylene) 10	BF ₄ , ClO ₄ , SO ₄ , BF ₃ , AsF ₆ , I, Br, I ₂ , etc.	600
Poly (2,5-thienylene) 11	I ₂ , SO ₃ , ClO ₄ , BF ₄ , PF ₆ , CF ₃ SO ₃ , FeCl ₃ , AlCl ₃ , Li, NMe ₄ , etc.	10~100
Poly (3-methyl-2,5-thienylene) 12	I ₂ , SO ₃ , ClO ₄ , BF ₄ , AlCl ₃ , FeCl ₃ , AsF ₅ , etc.	550
Poly (aniline) 13	SO ₄ , ClO ₄ , etc.	10 ¹
Poly (<i>p</i> -phenylene-1,3,4-oxadiazole) pyrolyzed 14	none	510

a) 各種条件下で製作されたポリマードーパント付加体のうち、最も大きな電気伝導度を示す場合の値を示してある (室温)

b) 最近約 2800 の値が報告されている

れている。Kovacic の方法で合成した 4 は AsF₅ のドーピング後に 10²~10³ S·cm⁻¹ の電気伝導度を示す⁶⁾。ポリ (*m*-フェニレン) 5 は AsF₅ のドーピングにより 10⁻²~10⁻³ S·cm⁻¹ の電気伝導度を示すようになる。(1) 式の Kovacic の方法で合成したポリ (*p*-フェニレン) は 1,4 結合のほかにも 1,3 結合を含有しており、また赤褐色に着色していることから一部 *p*-キノイド構造をとっているものと考えられている。ポリフェニレン類似のポリマーとしてポリ (2,6-ナフチレン) 6 などのポリアリレンが主として (2) 式の方法を応用して合成されている⁷⁾。これらのポリアリレンは SbF₅ によるドーピング後に約 10⁻¹ S の電気伝導度を示す。ポリフェニレン類は一般に不溶、不融であり成形性に劣るが、2,5-位に OBu 基を有する poly (2,5-dibutoxy-1,4-phenylene) はトルエンに可溶でありフィルムにすることができる。

ポリフェニレンにビニル基を結合させたポリ (ビニレンフェニレン) およびその類似体など 7 が、ジアルデヒドと Wittig 試薬との反応やジベンゾイルビフェニルのカップリング反応などによって合成されている^{8), 9)}。また、1,6-ヘプタジンのチグラ・ナッタ

触媒による重合によってポリ (1,6-ヘプタジイン) 8 が得られている。7 は AsF₅ のドーピングによって 3 S·cm⁻¹ の電気伝導体となり、8 は I₂ のドーピングにより 0.1 S·cm⁻¹ の電気伝導体となる。

一方、ポリフェニレンのフェニレン基の間に S¹⁰⁾, Se¹⁰⁾, O⁵⁾, Te¹¹⁾, -N=N-¹²⁾ を挿入させたポリマーの合成とドーピングが報告されている。ポリ (フェニレンスルフィド) 9 やポリ (フェニレンオキシド) はエンジニアリングプラスチックとして成形性を有し工業的に生産されているポリマーであるが、9 は AsF₅ のドーピングにより 10⁰ S·cm⁻¹ 程度の電気伝導度を有するようになる。9

やその *m*-異性体は形式上 S の位置で共鳴が切断されているが、AsF₅ との反応により共鳴系のつながった

構造単位が生成すると考えられている。他の Se, Te, O, -N=N- が挿入されたポリマーは 9 に比べて小さな電気伝導度を示す。

最近注目されている導電性ポリマーとして表 1 の 10~12 に示すような複素五員環ポリマーがある。10~12 のピロール環、チオフェン環の他にフラン環、セレンフェン環を繰り返し単位とするポリマーも合成されている。これらのポリマーは主に (2) 式の反応を応用するか¹³⁾、電気化学的重合法によって合成されている¹⁴⁾。

これらのポリマーは形式的にはシス型ポリアセチレン 1' に類似の π 電子共役系を持っており、1' の水素原子の一部を N, S, Se などで置換した構造をとっている。ピロール環、チオフェン環は芳香族性を有し、

10~12 はポリ (*p*-フェニレン) と同様の高い安定性 (空気, 熱) を有する。電気化学的重合によって得られたポリ (2,5-ピロリレン) 10 およびポリ (3-メチル-2,5-チエニレン) 12 (いずれも支持塩に由来する BF_4 , ClO_4 などによりドーピングされている) は $10^2 \sim 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の電気伝導度を有する。一方、電解法によって得たポリ (*N*-置換-2,5-ピロリレン) は低い電気伝導度しか示さず、ポリマー分子の構造の微妙な影響が電気伝導性を大きく変化させている。また、一般に粉末状ポリマーよりもフィルム状ポリマーの方が高い電気伝導度を与えることがわかっており、結晶性を有するポリマーの方が非晶性ポリマーよりも高い電気伝導度を与える傾向が見られる。(4) 式の方法で合成した 11 のクロロホルム可溶分は I_2 のドーピングにより $5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の電気伝導度を示す。電解重合法においては、モノマーとして α -terthienyl や thienylbenzene などを用いたりする工夫が行なわれている。また、電子供与性の高いカルバゾールを繰り返し単位とする poly (*N*-methyl-3,3'-carbazole) が (2), (4) 式の方法の応用により合成されている。このポリマーは溶媒に可溶であり I_2 のドーピングにより $6 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の電気伝導性を有するようになる。

以上述べてきたような共役ポリマーのドーピングに際しては、ドーパントが電子受容体 A, 電子供与体 D である時におのおのポリマー中にプラス電荷, マイナス電荷が生成し、また A, D はおのおの還元, 酸化され A^- , D^+ となることがほぼ確立され、電導機構に関する多数の論文が報告されてきている。たとえば、1, 11 などのポリエンと FeCl_3 (電子受容体) の反応では次式により Fe の還元が起こることがメスバウアースペクトルの研究によってわかっている。

一方、電解重合法によりポリ (アニリン) 13 およびその誘導体が合成され、その電気伝導性が研究されている¹⁵⁾。電解重合の条件 (pH など) によって生成するポリマーの構造、電気伝導度が大きく変化する。13 の構造についてはまだ確立されているとはいえないが、*p*-置換アニリンでは導電性ポリマーが得られないことなどから *p*-位で N を介して共役系が繋がった構造を有するものと考えられている¹⁵⁾。また、「1次元グラファイト」の合成を目ざして poly (*p*-phenylene-1,3,4-oxadiazole) の焼成体 14 やポリペリナフタレンの合成が行なわれており¹⁶⁾、これらのポリマーはドーピングをしなくても高い電気伝導性を有する。ポリ (塩化ビニル) の塩基による脱 HCl 反応を利用するポリエンの合成¹⁷⁾あるいは以前からのポリ

(アクリロニトリル) の熱処理によるポリエンの合成も引き続き研究されている。次にこれらのポリエンの利用について述べる。

3. ポリエンの利用

新しいポリエン合成の際の指針となった 1. の i) ~iii) の目的のうち、i) はまだ満されておらず、グラファイト、ポリアセチレンに勝る電気伝導度を有するポリマーは得られていない。その意味では「銅線に代わるポリマー」の出現は当分先のこととなりそうである。しかし、ii) および iii) の目的については、一連の研究を通してかなりの成果が得られている。ii) についていえば、複素五員環を繰り返し単位とする 10~12 などのポリマーは空気中で長期間安定であり、電気化学的手法により合成した場合にはある程度の機械的強度をもつフィルムでしかもポリアセチレンに比肩しうる電気伝導度を有するポリマーが得られる。したがって、これらのポリマーを用いて種々のデバイスを作製することができる。以下に導電性ポリエンの利用例を示す。

a) p-n 接合: ポリエンはドーパントの種類によって P 型, n 型にコントロールされるから、これを用いて整流作用を有する p-n 接合を作ることができる¹⁸⁾。また、最近ポリピロールを用いるトランジスタが作製されている¹⁹⁾。今のところ、このトランジスタの応答には約 10 秒を要し、また、Si 基盤を構成要素として用いているが、今後の工夫によってより応答速度の速いポリマーのみからなるトランジスタが得られることは十分に予想されることであり、今後の重要な発展方向の一つである。これに関連して、薄膜はそれだけでトランジスタの機能の一部を代替できる (TFT) という半導体物理における理論が注目される。これらのポリエンをベースとする p-n 接合を用いて太陽電池を作製しようとする試みも多くなされている¹⁸⁾。

b) 1 次, 2 次電池: 電池は正, 負両極物質の酸化力 (あるいはイオン化傾向) の差に基づく電位を外部に取り出すことによって成り立っている。一方、表 1 のドーパントの欄に示した I_2 , Li などは典型的な酸化剤 (I_2), 還元剤 (Li) である。したがって、これらドーパントを活物質とする電池 (たとえば $\text{Li}|\text{LiI}|\text{I}_2$) が原理的には製作可能である。しかし、たとえば I_2 の場合には成形性に劣り、しかも電氣的絶縁体であるために、これを正極活物質とするのは困難である。しかし、前述のようにポリエンは I_2 と付加体を形成し電気伝導体となりうるので、ポリエンと I_2 の付加体を正極活物質とする電池を製作することができる (図 1)。また、 LiClO_4 などをポリエンを正極材料に用い

て電気分解すると正極上で形式上はいったん中性分子となった ClO_4^- がポリエンから電子を受け取り、(6) 式と類似の反応により下記の付加体 **15** を形成する。

この反応で生成した **15** は電気伝導性と酸化力を有するので電池の正極活性物質として適している。このような考えに基づいてポリエンを電極とする電池が製作されている²⁰⁾。また以上の反応が可逆反応であることから2次電池として「軽くて高エネルギー密度のバッテリー」を目ざした研究が進められている²⁰⁾。正極だけではなく負極側にもポリエンを用いることもできるが、現在のところ、両極ともポリエンであるバッテリーは残念ながらそれほど高い性能を持たない。

c) 記録材料：ポリ(2,5-チエニレン) **11** はドーブされた状態と脱ドーブされた状態で吸収スペクトルが大きく異なる²¹⁾。このスペクトルの変化を利用して、**11** を電氣的にドーブ、脱ドーブすることにより情報の記録が可能になる。特に **11** の3,4-位の上にベンゼン環を有する構造を持つポリ(イソ-チアナフタレン)は優れた特性を持っている。ポリ(2,5-ピロリレン) **10** についても、情報記録材料としての使用が可能であることが報告されている²²⁾。

以上示してきたように、導電性ポリエンは実用化に向けて大きく踏み出しており、最近ではポリエンを記憶素子とするコンピュータさえ提案されており、今後の発展が益々楽しみである。

文 献

- 三川 礼, 艸林成和: 高分子半導体, 講談社サイエンスフィク (1977)
- 白川英樹: 化学総説 **42**, 伝導性低次元物質の化学, 学会出版センター (1983) p. 120
- T. Matsuda, Y. Kuwane, T. Higashimura: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Engl.*, **20**, 1043 (1982)
- T. Hiyama, K. Nishide, M. Obayashi: *Chem. Lett.*, **1765** (1984)
- J. B. Lando, M. K. Thakur: *Synthetic Metals*, **9**, 317 (1984)
- R. H. Baughmann, J. L. Brédas, R. R. Chance, R. L. Elsenbaumer, L. W. Schacklette: *Chem. Rev.*, **82**, 209 (1982); G. Wegner: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 361 (1981)
- M. Sato, K. Kaeriyama: *Makromol. Chem.*, **184**, 2241 (1983)
- W. J. Feast, I. S. Millichamp, R. H. Friend, M. E. Horton, D. Phillips, S. D. D. V. Rughooputh, G. Rumbles: *Synth. Metals*, **10**,

- 181 (1985); G. Kossmehl, M. Samandari: *Makromol. Chem.*, **185**, 1517 (1984); 川原 宏, 大塚巖弘: 特開昭 57-207618 (1982)
- 9) L. W. Schacklette, R. L. Elsenbaumer, R. R. Chance, H. Eckhardt, J. E. Frommer, R. H. Baughman: *J. Chem. Phys.*, **75**, 1919 (1981); J. F. Rabolt, T. C. Clark, K. K. Kanazawa, J. R. Reynolds, G. B. Street: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **347** (1980)
- 10) D. J. Sandman, M. Rubner, L. Samuelson: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1133** (1982); S. Tanaka, M. Sato, K. Kaeriyama, H. Kanetsuna, Y. Suda: *Makromol. Rapid. Commun.*, **4**, 231 (1983)
- 11) 野上 隆, 長谷川泰介, 三川 礼: *Polym. Prepr.*, **32**, 774 (1983)
- 12) G. Kossmehl, J. Wallis: *Makromol. Chem.*, **183**, 347 (1982)
- 13) T. Yamamoto, K. Sanekikawa, A. Yamamoto: *Polym. Lett.*, **18**, 9 (1980); *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1497, 1503 (1983)
- 14) A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 635 (1979); G. Tourillon, F. Garnier: *J. Electroanal. Chem.*, **135**, 173 (1982); F. Garnier: 鐵高研講演会 (1985)
- 15) A. Kitani, J. Izumi, J. Yano, Y. Hiromoto, K. Sasaki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2254 (1984); *Chem. Eng. News*, (1984, Sept. 10th) 39; 小山 昇, 私信.
- 16) M. Murakami, H. Yasujima, Y. Yumoto, S. Mizogami, S. Yoshimura: *Solid State Commun.*, **45**, 1085 (1983); M. Murakami, S. Yoshimura: *Mol. Cryst. Liq.*, **118**, 95 (1985)
- 17) K. Soga, M. Nakamura, Y. Kobayahi, S. Ikeda: *Synth. Metals*, **6**, 275 (1983)
- 18) 谷 俊朗: 合成金属, 化学増刊 87, 化学同人, 白川英樹, 山邊時雄編 (1980) p. 99
- 19) H. S. White, G. P. Kittleson, M. S. Wrighton: *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5375 (1984); G. P. Kittleson, H. S. White, M. S. Wrighton; *ibid.*, **106**, 7389 (1984)
- 20) T. Yamamoto: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 187 (1981); D. MacInnes, Jr., M. A. Druy, P. J. Nigrey, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger: *ibid.*, 318 (1981); L. W. Shacklette, R. L. Elsenbaumer, R. R. Chance, J. M. Sowa, D. M. Ivory, G. G. Miller, R. H. Baughman: *ibid.*, 361 (1982)
- 21) 相沢益男, 渡辺 滋, 篠原寛明, 白川英樹: 電気化学, **52**, 80 (1984)
- 22) W. H. Meyer, H. Kiess, B. Binggeli, E. Meier, G. Harbeke: *Synth. Metals*, **10**, 255 (1985)