

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-195918

(P2010-195918A)

(43) 公開日 平成22年9月9日(2010.9.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 61/08 (2006.01)	CO8G 61/08	4J032
DO1F 6/00 (2006.01)	DO1F 6/00	A 4L035
DO1F 6/96 (2006.01)	DO1F 6/96	5F151
HO1L 51/42 (2006.01)	HO1L 31/04	D

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L 外国語出願 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2009-41732 (P2009-41732)
 (22) 出願日 平成21年2月25日 (2009.2.25)

(71) 出願人 301023238
 独立行政法人物質・材料研究機構
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
 (74) 代理人 100097113
 弁理士 堀 城之
 (74) 代理人 100124316
 弁理士 塩田 康弘
 (72) 発明者 リチャード シャルベ
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
 行政法人物質・材料研究機構内
 (72) 発明者 ジョナサン ヒル
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
 行政法人物質・材料研究機構内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規なジブロック共重合体、及びそのジブロック共重合体の自己集合で形成される高移動度・光伝導性異方性ナノワイヤ

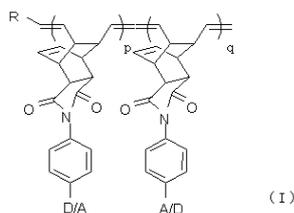
(57) 【要約】

【課題】 電子的又は光起電力的性質を有して高度に秩序化したナノ構造材料を、新規に調製したジブロック共重合体を自己集合させることによって調製することを目的とした。

【解決手段】 高移動度・光伝導性異方性ナノワイヤは、次の工程を含む方法によって作製された。

- (i) 下記の式 (I) で示されるジブロック共重合体を有機溶媒に溶かす工程と、
- (ii) 均質な共重合体溶液を基板の上に堆積させる工程と、
- (iii) 溶媒を蒸発させ、基板の上に直接ナノワイヤを形成する工程。

【化 1】



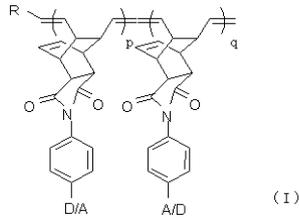
(R はフェニル基、 p 及び q は 1 ~ 1 0 0 0 から選ばれる整数、 D は親水性供与体のポリフィリン含有基、そして A は疎水性受容体のフラレン含有基である。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の式 (I) で示されるジブロック共重合体であって、

【化 1】



10

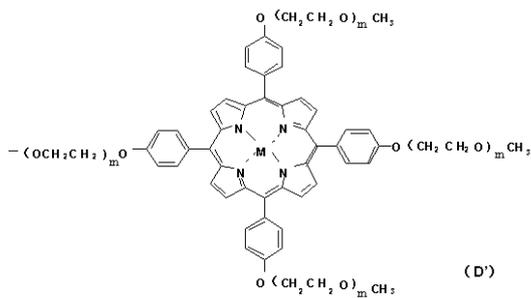
R は重合に用いる触媒由来のフェニル基であり、
 p 及び q は、1 ~ 1000 から選ばれる整数であり、
 D は親水性供与体のポルフィリン含有基であり、
 A は疎水性受容体のフラレン含有基である。

【請求項 2】

請求項 1 のジブロック共重合体において、

前記 D は、次の式 (D ') 又は式 (D ' ') で示されるポルフィリン含有基であるジブロック共重合体。

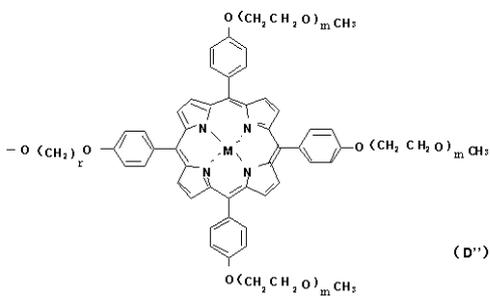
【化 2】



20

30

【化 3】



40

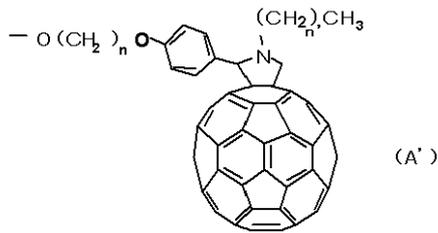
ここで、m 及び r は、1 ~ 50 から選ばれる整数であり、
 M は、無し (すなわち、配位金属なしのポルフィリン) 又は金属である。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 のジブロック共重合体において、

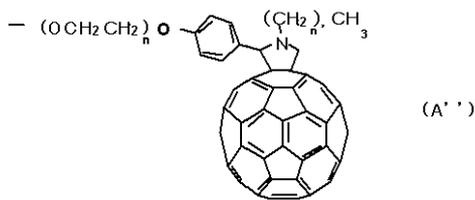
前記 A は、次の式 (A ') 又は式 (A ' ') で示されるフラレン含有基であるジブロック共重合体。

【化 4】



10

【化 5】



20

ここで、 n は 1 ~ 50 から選ばれる整数であり、
 n' は 0 ~ 20 から選ばれる整数である。

【請求項 4】

請求項 1、2、3 のいずれか 1 つのジブロック共重合体を含んでなる高移動度・光伝導性異方性ナノワイヤ。

【請求項 5】

請求項 4 の高移動度・光伝導性異方性ナノワイヤにおいて、
 前記 D は、前記式 (D') で示したポルフィリン含有基であり、
 前記 A は、前記式 (A') で示したフラーレン含有基である高移動度・光伝導性異方性ナノワイヤ。

30

【請求項 6】

次の工程を含んでなる高移動度・光伝導性異方性ナノワイヤの作製方法であって、
 (i) 請求項 1、2、3 のいずれか 1 つのジブロック共重合体を有機溶媒に溶かす工程と

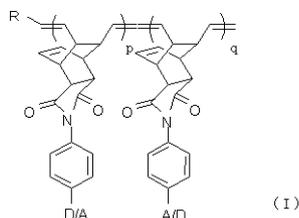
(ii) 均質な共重合体溶液を基板の上に配する工程と、
 (iii) 前記溶媒を蒸発させ、前記基板の上に直接ナノワイヤを形成する工程
 とを備えたことを特徴とする高移動度・光伝導性異方性ナノワイヤの作製方法。

【請求項 7】

請求項 6 の作製方法は、
 工程 (i) で用いるジブロック共重合体が、次の式 (I) で示されるジブロック共重合体
 である作製方法：

40

【化 6】



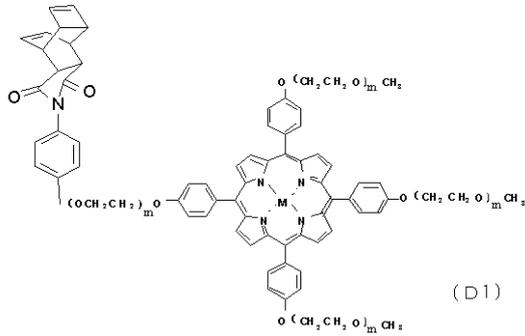
50

ここで、前記 D は前記式 (D ') で示されるポルフィリン含有基であり、
前記 A は前記式 (A ') で示されるフラレン含有基である。

【請求項 8】

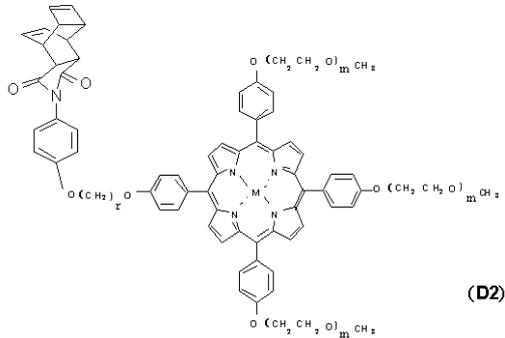
次の式 (D 1) 又は式 (D 2) で示されるシクロブテン含有化合物 (モノマー) 。

【化 7】



10

【化 8】



20

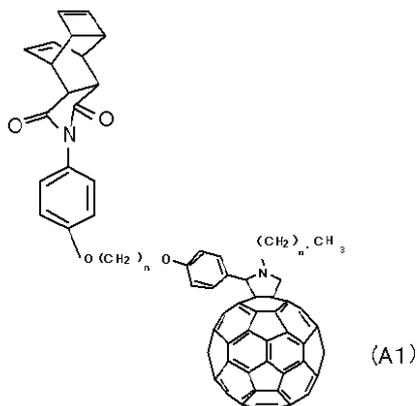
ここで、m 及び r は、1 ~ 50 から選ばれる整数であり、
M は、無し (すなわち、配位金属なしのポルフィリン) 又は金属である。

30

【請求項 9】

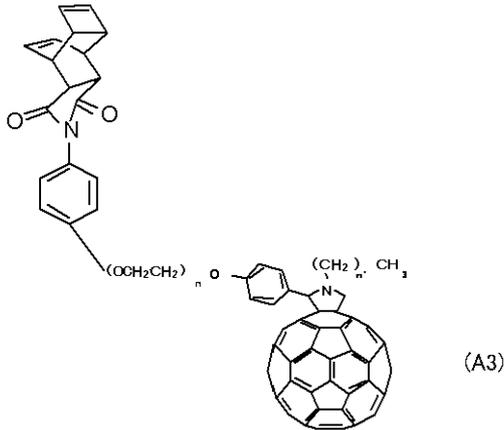
次の式 (A 1) 又は式 (A 3) で示されるシクロブテン含有化合物 (モノマー) 。

【化 9】



40

【化 1 0】



10

ここで、 n は 1 ~ 50 から選ばれる整数であり、
 n' は 0 ~ 20 から選ばれる整数である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、新規なジブロック共重合体、そのジブロック共重合体の自己集合で形成される高移動度・光伝導性異方性ナノワイヤ、及び高移動度・光伝導性異方性ナノワイヤの作製方法に関するものである。本発明は、また、親水性供与体のポルフィリン含有基で機能化されたシクロブテン含有化合物（モノマー）、及び疎水性受容体のフラーレン含有基で機能化されたシクロブテン含有化合物（モノマー）にも関する。

【背景技術】

【0002】

電荷担体の移動度の改善は、有機太陽電池の開発にとって非常に重要である。効果的な電荷発生をもたらすであろう供与体/受容体界面を発生させるため、及び瑣末でない（重要な）電荷移動のためのよく分かった経路をつくるために、制御された光活性成分のナノスケール超分子を秩序化させることが求められている。機能性ブロック共重合体は、通常、非相溶性ブロック間の物理的マクロフェーズの偏析から生じるナノ構造を持つ材料を調製するための魅力的候補である。事実、秩序化した機能性ポリマーフィルム(Stalmach, U. et al, 2000; Behl, M. et al, 2004; Lindner, S.M. et al, 2004)が最近いくつかの可能性をもつことが示されたが、もっとも、将来の光起電力デバイスにおける統合についてはなお制約がある(Lindner, S.M. et al, 2006)。

30

【0003】

広く研究された有機太陽電池は、典型的には、バルク-ヘテロ接合内に光活性成分として電子供与体共役系ポリマーと電子受容体 C_{60} 部分（又は誘導体）とを含んでいる（非特許文献1~3）。光照射の結果、ポリマー領域中に生じた励起子は、それらが解離する場所である供与体-受容体界面を通過して移動し、自由電荷を発生させる。これらの自由電荷は一旦陽極及び陰極に到達すると、電流が生じることができる。これらのプロセスが効果的に生じるためには、ポリマー領域は励起子の拡散に都合が良いようにナノメータ・サイズであるべきであり（かくして、約10nmの大きさまでに制限される）（非特許文献4, 5）、その層形態は各々の材料を通過して効果的に電荷が浸透するため、偏析した供与体領域と受容体領域を含むべきである（非特許文献3）。

40

【0004】

先に我々は、よく制御された開環メタセシス重合（ROMP）のための新規な機能性モノマーの合成に成功している（非特許文献6）。

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

〔発明の目的又は動機〕

機能性ブロック共重合体は、ナノ構造を持つ材料を調製するための魅力的候補である。正確・精密なナノ構造を持つ機能性材料を（ナノレベルの正確・精密さで）得るために、我々は自己集合のための離散的巨大分子対象としてブロック共重合体鎖を考えた。我々は、電子的及び光起電力的性質を有する高度に秩序化したナノ構造を持つ材料を、新規なジブロック共重合体を自己集合させることによって調製することを目標とした。我々は、一つのブロックに親水性供与体のポルフィリン側鎖がぶら下がり、他の一つのブロックに疎水性のフラレン単位がぶら下がったロッド様のジブロック共重合体を、リビング開環メタセシス重合（ROMP）によって調製することを試みた。我々は、こうして親水性供与体のポルフィリン含有基を有するシクロブテン含有化合物（モノマー）と、疎水性受容体のフラレン含有基を有するシクロブテン含有化合物（モノマー）とを設計し、調製した。我々は、制御可能な大きさ及び性質をもつ次元の光伝導性ナノワイヤが、構成成分を形成するブロックの自己認識により、この新規なジブロック共重合体の自己集合を介して形成されることを見出し、本発明を完成した。

10

【課題を解決するための手段】

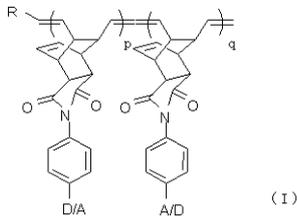
【0006】

〔発明の要約〕

本発明は、次の式（I）で示されるジブロック共重合体を提供する。

20

【化1】



ここで、Rは重合に用いる触媒から誘導されるフェニル基であり、p及びqは1～1000（更に好ましくは2～100）から選ばれる整数であり、Dは親水性供与体のポルフィリン含有基であり、Aは疎水性受容体のフラレン含有基である。

30

【0007】

本発明は、また本発明のジブロック共重合体より構成される高移動度・光伝導性異方性ナノワイヤをも提供する。

【0008】

本発明は、更にまた高移動度・光伝導性異方性ナノワイヤ（又は複数のナノワイヤ）の作製方法をも提供し、その方法は次の工程を含んでいる。

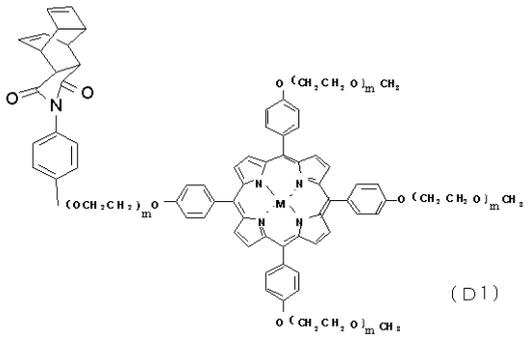
- (i) 本発明のジブロック共重合体を有機溶媒に溶かす工程と、
- (ii) 均質な共重合体溶液を基板の上に堆積させる工程と、
- (iii) 溶媒を蒸発させ、基板の上に直接ナノワイヤを形成する工程。

【0009】

40

本発明は、また次の式（D1）又は式（D2）で示されるシクロブテン含有化合物（モノマー）をも提供する。

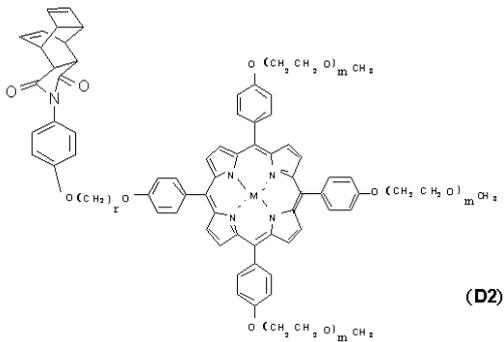
【化 2】



10

【 0 0 1 0 】

【化 3】



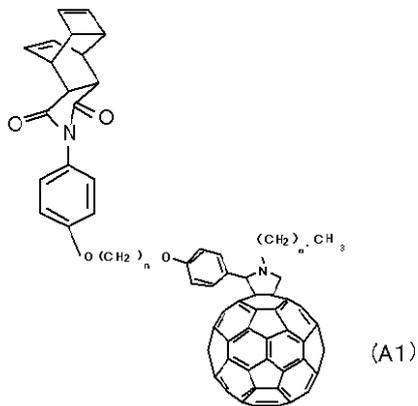
20

ここで、 m 及び r は $1 \sim 50$ (更に好ましくは $2 \sim 20$) から選ばれる整数であり、 M は、無し (配位金属なしのポルフィリン) 又は金属である。

【 0 0 1 1 】

本発明は、次の式 (A1) 又は式 (A3) で示される別のシクロブテン含有化合物 (モノマー) をも提供する。

【化 4】

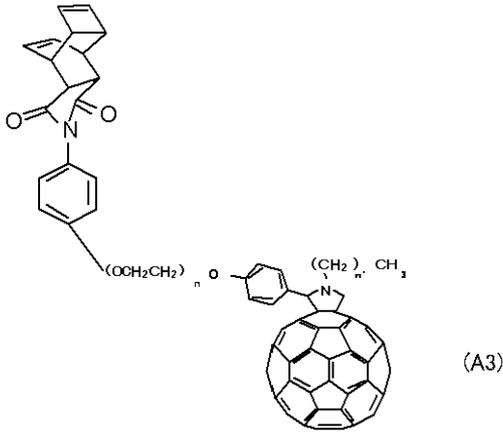


30

【 0 0 1 2 】

40

【化 5】



10

ここで、 n は 1 ~ 50 (更に好ましくは 2 ~ 10) から選ばれる整数であり、 n' は 0 ~ 20 (更に好ましくは 0 ~ 11) から選ばれる整数である。

【発明の効果】

【0013】

本発明のジブロック共重合体は、新規な共重合体である。

本発明の高移動度・光伝導性異方性ナノワイヤは、本発明のジブロック共重合体の自己集合により得られる。

20

本発明の製造方法により、本発明の高移動度・光伝導性異方性ナノワイヤ (又は複数のナノワイヤ) を得ることができる。

本発明のシクロブテン含有化合物 (モノマー) は、本発明のジブロック共重合体の出発物質である。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図 1】垂鉛ポルフィリンがぶら下がったシクロブテン含有モノマー $D1 = D'$ ($m = 3$)、 $D2 = D''$ ($m = 3$ 、 $r = 6$)、及びフラーレンがぶら下がったシクロブテン含有モノマー $A1 = A'$ ($n = 6$ 、 $n' = 0$)、 $A2 = A'$ ($n = 12$ 、 $n' = 0$)、及び $A3 = A''$ ($n = 3$ 、 $n' = 0$) の化学構造。

30

【図 2】調製・検討した供与体-受容体共重合体。

【図 3】モノマー化合物 $D1$ 合成の図解。

【図 4】モノマー化合物 $D2$ 合成の図解。

【図 5】モノマー化合物 $A1$ 及び $A2$ 合成の図解。

【図 6】モノマー化合物 $A3$ 合成の図解。

【図 7】シリコン (110) 表面上に $P1$ の $CHCl_3$ 溶液を滴下成形して生じたナノワイヤの SEM 像。

【図 8】シリコン (110) 表面上に $P1$ のテトラクロロエタン溶液を滴下成形して生じたナノワイヤの SEM 像。

【図 9】 $P1$ の $CHCl_3$ 溶液を滴下して得られたナノワイヤの TEM 像。

40

【図 10】シリコン (110) 表面上に $P2$ の $CHCl_3$ 溶液を滴下成形して生じたナノワイヤの SEM 像。

【図 11】 $P3$ の $CHCl_3$ 溶液を滴下して得られたナノワイヤの TEM 像。

【図 12】ガラス板上に形成された $P1$ 、 $P2$ 、 $P3$ 及び $P4$ からのナノワイヤの面内 X 線回折プロフィール。

【図 13】 $P1$ からのナノワイヤの模式図。

【図 14】白色光照射のオン・オフに応答する $P1$ ナノワイヤのキャストフィルムの電流密度における変化。印加電力密度及び電圧は、各々 $20 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 、及び $+0.5 \text{ V}$ とした。

【図 15】 $P1$ ナノワイヤのキャストフィルムの電子吸収スペクトル (曲線) と光電流作

50

用スペクトル()。

【図16】P1ナノワイヤ及びP3ナノワイヤについてのFP-TRMC過渡的電荷移動度プロフィール。

【図17】P1ナノワイヤ及びP3ナノワイヤについての $E^{1/2}$ に対するTOF正孔ドリフト移動度()及び電子ドリフト移動度()。

【発明を実施するための形態】

【0015】

〔発明の更に詳しい説明〕

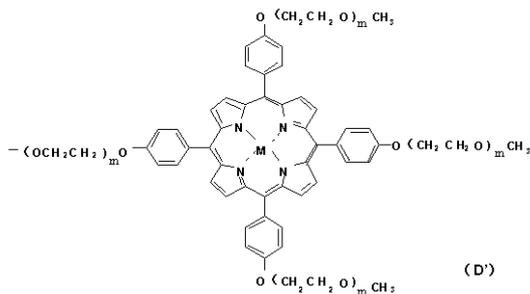
更に本発明を詳細に説明する。上記式(I)におけるRは、重合に使用する触媒由来の有機基から選ばれる。研究されたモノマー構造の良く制御された重合反応が導かれ、従って組成の良く分かったブロック共重合体を得られるので、第一世代のグラブス(Grubbs)触媒が好ましく用いられる。第一世代のグラブス(Grubbs)触媒を用いるときには、Rはフェニル基である。

10

【0016】

上記式(I)におけるDは、好ましくは次の式(D')又は式(D'')で示されるポルフィリン含有基である。

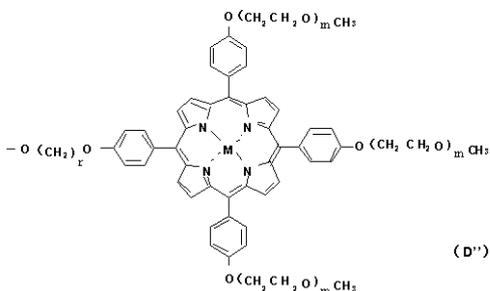
【化6】



20

【0017】

【化7】



30

ここで、m及びrは、1~50(更に好ましくは2~20)から選ばれる整数であり、Mは、無し(配位金属なしのポルフィリン)又は金属である。

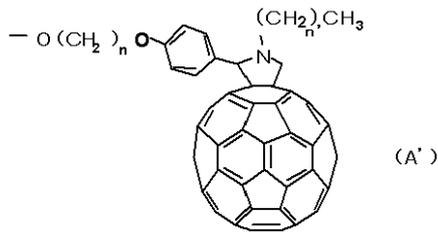
Mで表される金属としては、Fe、Mg、Zn、Ni、Co、Cu等の二価の金属が挙げられる。

40

【0018】

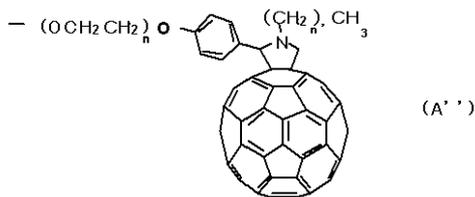
上記式(I)におけるAは、好ましくは次の式(A')又は式(A'')で示されるフラーレン含有基であるAである。

【化 8】



【 0 0 1 9 】

【化 9】



10

ここで、 n は 1 ~ 50 (更に好ましくは 2 ~ 10) から選ばれる整数であり、 n' は 0 ~ 20 (更に好ましくは 0 ~ 11) から選ばれる整数である。

【 0 0 2 0 】

ポリ(D1)₂₀-ブロック-ポリ(A1)₂₀(P1)の場合、このジブロック共重合体は、高温のクロロホルムやテトラクロロエタンには溶けるが、極性溶媒、テトラヒドロフラン(THF)、及び芳香族系溶媒(ベンゼン、トルエン)には溶けない。

20

【 0 0 2 1 】

上述したように、本発明では本発明のジブロック共重合体からつくられる高移動度・光伝導性異方性ナノワイヤが提供される。

ここで、ジブロック共重合体の式(I)におけるDは、好ましくは式(D')で示されるポルフィリン含有基であり、ジブロック共重合体の式(I)におけるAは、好ましくは式(A')で示されるフラレン含有基である。

【 0 0 2 2 】

上述したように、本発明では高移動度・光伝導性異方性ナノワイヤ(又は複数のナノワイヤ)の製造方法も提供され、その方法は既に述べた工程(i)~(iii)を含んでいる。

30

工程(i)において用いる有機溶媒として、ジブロック共重合体を溶かすため、高温のクロロホルムやテトラクロロエタンを使用できる。

工程(ii)において用いる基板として、シリコン、マイカ、HOPG、及びガラスを使用できる。

【 0 0 2 3 】

ポリ(D1)₂₀-ブロック-ポリ(A1)₂₀(P1)の場合、P1のクロロホルム/THF溶液を一晩冷蔵(-10)すると、自己集合したP1の赤色のサスペンションが定量的に生じる。この固体サスペンションをSEMで分析すると、直径が約16nmで、長さが数μmの均質な一次元ナノ構造の形成が見られる。面白いことに、P1のクロロホルム溶液を用いて、シリコン、マイカ、ガラス、又は高配向した熱分解グラファイト(HOPG)の表面にスピン・コート法又は滴下成形法で単に塗布しても、同様な一次元ナノ構造が形成される。

40

【 0 0 2 4 】

このナノワイヤの直径はポリマーの鎖長を変化させることで制御でき、また、秩序化したポリマー鎖間の内部間隔は、フラレン側鎖の長さを変化させることで調節できる。

【実施例】

【 0 0 2 5 】

本発明で用いた溶媒及び試薬は、アルドリッチ社(Aldrich Chemical Co.)、東京化成

50

社又は和光ケミカル社から入手した。NMR分光測定用溶媒は、ケンブリッジ・アイソトープ・ラボラトリー社 (Cambridge Isotope Laboratories Inc.) から購入した。7, 8 - N - 4 - ヒドロキシフェニルスクシンイミドエンド - トリシクロ [4 . 2 . 2 . 0² . 5] デカ - 3 , 9 - ジエン (7,8-N-4-hydroxyphenylsuccinimide endo-tricyclo[4.2.2.0².5]deca-3,9-diene) は、文献 (Charvet, R., Novak, B.M. : Macromolecules, vol. 37 , 8808-8811, 2004) に記載された方法によって調製した。

図 1 に、亜鉛ポルフィリンがぶら下がったシクロブテン含有モノマーの D 1、D 2、及びフラレンがぶら下がったシクロブテン含有モノマーの A 1 ~ A 3 の化学構造を示す。図 2 に、調製し、調べた供与体 - 受容体共重合体を示す。

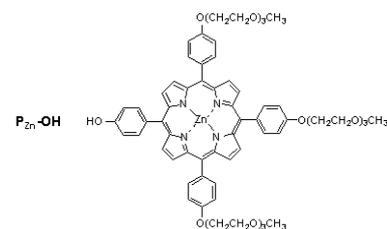
図 3 及び図 4 には、化合物 D 1 及び D 2 の合成の概要を各々示している。図 5 及び図 6 には、化合物 A 1 ~ A 2 及び A 3 の合成の概要を各々示している。

【 0 0 2 6 】

< 実施例 1 >

(a) P_{Zn} - OH の合成

【 化 1 0 】



【 0 0 2 7 】

5, 10, 15, 20 - テトラキス (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 1 H , 2 3 H - ポルフィン (5, 10, 15, 20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)-21H,23H-porphine) (5 0 0 m g 、 0 . 7 4 m m o l) 、 メチルエーテル - トリ (エチレングリコール) - p - トルエン sulfonate (methylether-tri(ethyleneglycol)-p-toluenesulfonate) (7 2 6 m g 、 2 . 2 8 m m o l) 、 K₂CO₃ (3 0 6 m g 、 2 . 2 1 m m o l) 及び 1 8 - クラウン - 6 エーテル (18-crown-6 ether) (1 9 m g 、 0 . 0 7 m m o l) の混合物を無水 1 - メチル - 2 - ピロリドン (1-methyl-2-pyrrolidone) (N M P , 1 0 m L) に溶かし、これを窒素雰囲気下に 8 0 ° で 2 4 時間加熱した。冷却後、減圧蒸留にて N M P を取り除き、溶出混合液として CH₂Cl₂ / M e O H (5 0 : 1) を用いるシリカゲルクロマトグラフィーによって、紫色固体として所望の生成物を単離した。次に、その配位金属なしのポルフィリンを CH₂Cl₂ / M e O H 混合液 (5 0 m L 、 容量比で 5 / 1) に入れ、これに Zn (O A c)₂ · 2 H₂O (2 1 9 m g 、 0 . 5 m m o l) を加えた。室温で 4 時間攪拌したのち、その混合物を濃縮した。残渣を酢酸エチルに入れ、水で洗い、有機相は Na₂SO₄ で乾燥した。濃縮し、ヘキサンで洗って、純粋な紫色固体を得た (定量的に) 。収量 (収率) は 4 1 3 m g (4 8 %) であった。

¹H NMR (CDCl₃) δ: 3.39 (s, 6H, OCH₃), 3.40 (s, 3H, OCH₃), 3.59 (m, 6H, CH₂OCH₃), 3.70 (m, 6H, CH₂CH₂OCH₃), 3.76 (m, 6H, CH₂OCH₂CH₂OCH₃), 3.85 (m, 6H, CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃), 4.02 (m, 6H, ArOCH₂CH₂), 4.39 (m, 6H, ArOCH₂), 7.25 (m, 8H, Ar), 8.09 (d, J = 8.4 Hz, 8H, Ar), 8.96 (m, 8H, b-H). MS (MALDI-TOF, dithranol): m/z 1180.40 ([M+2H]⁺), (M⁺ 1178.42, calcd for: C₆₅H₇₀N₄O₁₃Zn).

【 0 0 2 8 】

(b) 化合物 1 の合成 (図 3 参照)

7, 8 - N - 4 - ヒドロキシフェニルスクシンイミドエンド - トリシクロ [4 . 2 . 2 . 0² . 5] デカ - 3 , 9 - ジエン (7,8-N-4-hydroxyphenylsuccinimide endo-tricyclo[4.2.2.0².5]deca-3,9-diene) (5 0 0 m g , 1 . 7 1 m m o l) , K₂CO₃ (5 9 4 m g , 4 . 3 m m o l) 、 1 8 - クラウン - 6 エーテル (18-crown-6 ether) (2 7 m g , 0 . 1 0 m m o l) 及びトリ (エチレングリコール) ジ - p - トルエン sulfonate

ネート (tri(ethyleneglycol) di-p-toluenesulfonate) (1.17 mg, 2.56 mmol) の混合物を窒素ガスで乾燥・置換した。無水アセトン (30 mL) を加え、その混合物を還流加熱した。その際の反応は TLC 分析で追った。還流 24 時間後、その混合物を冷却・濾過し、濃縮した。目的の生成物は、溶出混合液としてヘキサン/酢酸エチル (1/1) を用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、ガラス様固体として単離された。収量 (収率) は 642 mg (65%) であった。

^1H NMR (CDCl_3) d: 2.44 (s, 3H, CH_3), 2.88 (s, 2H, CH), 2.94 (t, J = 1.5 Hz, 2H, CH), 3.27 (s, 2H, CH), 3.60-3.67 (m, 4H, CH_2), 3.70 (t, J = 5 Hz, 2H, CH_2), 3.82 (t, J = 4.8 Hz, 2H, CH_2), 4.12 (t, J = 4.8 Hz, 2H, CH_2), 4.17 (t, J = 4.8 Hz, 2H, CH_2) 5.92 (s, 2H, CH), 6.01 (dd, J = 1.6 Hz, CH), 6.95 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar), 7.10 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar), 7.33 (d, J = 7.8 Hz, 2H, Ar), 7.80 (d, J = 7.8 Hz, 2H, Ar). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) d: 21.79, 37.20, 43.50, 44.32, 67.86, 68.92, 69.42, 69.83, 70.97 (2), 115.27, 125.01, 127.90, 128.14, 128.60, 129.99, 133.26, 138.17, 144.96, 158.83, 178.23.

【0029】

(c) 化合物 D1 (m = 3) の合成

無水 NMP (5 mL) 中に溶かした $\text{Pz}_n\text{-OH}$ (150 mg, 0.13 mmol)、 K_2CO_3 (44 mg, 0.32 mmol)、18-クラウン-6 エーテル (18-crown-6 ether) (3 mg, 0.013 mmol) 及び化合物 1 (81 mg, 0.14 mmol) の混合物を、窒素下に 80 で 24 時間加熱した。室温で冷ました後、減圧蒸留にて NMP を取り除き、残渣を一晩乾燥させた。目的の化合物は、溶出混合液として CH_2Cl_2 / MeOH (30/1) を用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、メタノールを用いて再結晶させることで、紫色の輝く粉末として得られた。収量 (収率) は 153 mg (76%) であった。

^1H NMR (THF-d_8) d: 2.65 (s, 2H, CH), 2.69 (s, 2H, CH), 3.01 (s, 2H, CH), 3.33 (s, 9H, OCH_3), 3.51 (t, J = 4.8 Hz, 6H, CH_2), 3.63-3.7 (m, 12H, CH_2), 3.77 (m, 10H, CH_2), 3.88 (t, J = 4.8 Hz, 2H, CH_2), 3.98 (t, J = 4.8 Hz, 8H, CH_2), 4.17 (t, J = 4.8 Hz, 2H, CH_2), 4.38 (t, J = 4.8 Hz, 8H, CH_2), 5.81-5.85 (m, 4H, CH), 6.95 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar), 7.05 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar), 7.30 (d, J = 8.4 Hz, 8H, Ar), 8.06 (d, J = 8.4 Hz, 8H, Ar), 8.86 (s, 8H, b-H). MS (MALDI-TOF, dithranol): m/z 1587.90 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), (M^+ 1585.6, calcd for: $\text{C}_{89}\text{H}_{95}\text{N}_5\text{O}_{18}\text{Zn}$). UV-vis (CHCl_3 , 25°C): 426 (5.27×10^5), 555 (1.95×10^4), 597 (8500).

【0030】

< 実施例 2 >

(a) 化合物 2 の合成 (図 4 参照)

7,8-N-4-ヒドロキシフェニルスクシンイミドエンド-トリシクロ [4.2.2.0^{2,5}]デカ-3,9-ジエン (7,8-N-4-hydroxyphenylsuccinimide endo-tricyclo [4.2.2.0^{2,5}]deca-3,9-diene) (500 mg, 1.7 mmol)、 K_2CO_3 (585 mg, 4.25 mmol)、及び 18-クラウン-6 エーテル (18-crown-6 ether) (45 mg, 0.17 mmol) の混合物に、窒素雰囲気下で無水アセトン (28 mL) を加えた。次いで、反応混合物中へ窒素ガスを 15 分間バブリングさせ、1,6-ジブロモヘキサン (1,6-dibromohexane) (0.39 mL, 2.55 mmol) を加えた。次いで、その混合物を加熱・還流させ、 ^1H NMR (DMSO-d_6 - CDCl_3) を用いて反応させた。還流 24 時間後に、その混合物を冷却・濾過し、濃縮した。目的の生成物は、溶出液として CH_2Cl_2 を用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、白色固体として単離した。収量 (収率) は 527 mg (68%) であった。

^1H NMR (CDCl_3) d: 1.50 (m, 4H, CH_2), 1.80 (m, 2H, CH_2), 1.90 (m, 2H, CH_2), 2.88 (s, 2H, CH), 2.94 (s, 2H, CH), 3.27 (s, 2H, CH), 3.43 (t, J = 7 Hz, 2H, BrCH_2), 3.97 (t, J = 7 Hz, 2H, OCH_2), 5.93 (s, 2H, CH), 6.01 (m, 2H, CH), 6.93 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar), 7.09 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) d: 178.27, 159.

13, 138.16, 128.57, 127.86, 124.60, 115.09, 68.10, 44.29, 43.47, 37.17, 33.94, 32.81, 29.13, 28.03, 25.41.

【 0 0 3 1 】

(b) 化合物 D 2 ($m = 3$ 、 $r = 6$) の合成

$P_z_n - OH$ (140 mg , 0.119 mmol)、 K_2CO_3 (41.1 mg , 0.297 mmol) 及び 18 - クラウン - 6 エーテル (18-crown-6 ether) (6.6 mg , 0.025 mmol) の乾燥混合物に、窒素雰囲気下で無水 THF (15 mL) を加えた。凍結乾燥サイクルを 3 回行なった後、化合物 2 (59.4 mg、0.13 mmol) を加えた。次いで、その混合物を加熱・還流させ、TLC 分析を行なった。反応終了後、反応混合物を冷やし、濃縮した。目的の分子は、 CH_2Cl_2 及び連続的に加えた MeOH を溶出混合液として用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、紫色の輝く固体として単離した。収量 (収率) は 167 mg (90%) であった。

1H NMR ($CDCl_3$) d: 1.70 (m, 4H, CH_2), 1.91 (m, 2H, CH_2), 2.02 (m, 2H, CH_2), 2.85 (s, 2H, CH), 2.89 (s, 2H, CH), 3.22 (s, 2H, CH), 3.42 (s, 9H, OCH_3), 3.61 (m, 6H, CH_2OCH_3), 3.74 (m, 6H, $CH_2CH_2OCH_3$), 3.79 (m, 6H, $CH_2OCH_2CH_2OCH_3$), 3.88 (m, 6H, $CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$), 4.06 (m, 8H, $ArOCH_2CH_2$, $ArOCH_2$), 4.29 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, $ArOCH_2$), 4.44 (m, 6H, $ArOCH_2$), 5.91 (s, 2H, CH), 5.97 (t, $J = 3.9$ Hz, CH), 6.98 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Ar), 7.08 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Ar), 7.30 (d, $J = 8.4$ Hz, 8H, Ar), 8.11 (d, $J = 8.4$ Hz, 8H, Ar), 8.97 (m, 8H, b-H). ^{13}C { 1H } NMR ($CDCl_3$) d: 178.18, 159.17, 158.89, 158.52, 150.67, 150.60, 138.13, 135.77, 135.65, 135.58, 135.45, 132.02, 128.50, 127.78, 124.45, 120.95, 120.78, 115.11, 112.83, 71.86, 70.85, 70.64, 70.50, 69.89, 68.27, 67.71, 59.02, 44.25, 43.31, 37.07, 29.63, 29.35, 26.20, 26.13. MS (MALDI-TOF, dithranol): m/z 1555.93 ($[M+2H]^+$), (M^+ 1553.61, calc d for: $C_{89}H_{95}N_6O_{16}Zn$).

【 0 0 3 2 】

実施例 3

(a) 化合物 3 ($n = 6$) の合成 (図 5 参照)

4 - ヒドロキシベンズアルデヒド (4-hydroxybenzaldehyde) (1 g、8.19 mmol)、 K_2CO_3 (2.76 mg、20 mmol)、18 - クラウン - 6 エーテル (18-crown-6 ether) (216 mg、0.82 mmol) 及び 1,6 - ジブロモヘキサン (1,6-dibromohexane) (1.5 mL、9.83 mmol) の混合物を無水 THF (50 mL) 中で、窒素下に 24 時間加熱・還流させた。濾過及び溶媒除去後に、残渣を CH_2Cl_2 中に入れ、水で洗った。有機相を Na_2SO_4 で乾燥し、濃縮した。目的の化合物は、ヘキサン / EtOAc (4 / 1) を溶出混合液として用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、白色固体として得られた。収量 (収率) は 914 mg (39%) であった。

1H NMR ($CDCl_3$) d: 1.53 (m, 4H, CH_2), 1.85 (m, 2H, CH_2), 1.91 (m, 2H, CH_2), 3.44 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, CH_2Br), 4.06 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, OCH_2), 7.00 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Ar), 7.84 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Ar), 9.89 (s, 1H, CHO). ^{13}C { 1H } NMR ($CDCl_3$) d: 25.40, 28.03, 29.07, 32.79, 33.88, 68.32, 114.93, 130.04, 132.16, 164.33, 190.93

【 0 0 3 3 】

(b) 化合物 3 ($n = 12$) の合成 (図 5 参照)

化合物 3 ($n = 12$) は、化合物 3 ($n = 6$) の場合と同様な方法で調製した。収量 (収率) は 1.59 g (53%) であった。

1H NMR ($CDCl_3$) d: 1.27-1.46 (m, 16H, CH_2), 1.79 (m, 2H, CH_2), 3.38 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, CH_2Br), 4.01 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, OCH_2), 6.97 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Ar), 7.80 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Ar), 9.85 (s, 1H, CHO). ^{13}C { 1H } NMR ($CDCl_3$) d: 26.06, 28.27, 28.87, 29.44, 29.53, 29.61, 29.63 (2), 32.93, 34.17, 68.52, 114.84, 129.84, 132.07, 164.36, 190.84.

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

(c) 化合物 4 (n = 6) の合成 (図 5 参照)

7, 8 - N - 4 - ヒドロキシフェニルスクシンイミドエンド - トリシクロ [4 . 2 . 2 . 0² . 5] デカ - 3 , 9 - ジエン (7,8-N-4-hydroxyphenylsuccinimide endo-tricyclo [4.2.2.0².5]deca-3,9-diene) (3 0 0 m g 、 1 . 0 2 m m o l) 、 K₂ C O₃ (3 5 2 m g 、 2 . 5 5 m m o l) 、 1 8 - クラウン - 6 エーテル (18-crown-6 ether) (2 7 m g 、 0 . 1 0 m m o l) 及び化合物 3 (n = 6) (3 0 7 m g 、 1 . 0 8 m m o l) の混合物を、無水 T H F (2 5 m L) に溶かし、窒素下に 7 2 時間、加熱・還流した。濾過及び溶媒除去後に、残渣を C H₂ C l₂ に入れ、水で洗った。有機相を N a₂ S O₄ で乾燥させ、濃縮した。目的の化合物は、ヘキサソノ / E t O A c (2 / 1) を溶出混合物として用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、ベージュ色固体として得られた。収量 (収率) は 2 5 6 m g (5 1 %) であった。

¹H NMR (CDCl₃) d: 1.55 (m, 4H, CH₂), 1.85 (m, 4H, CH₂), 2.87 (s, 2H, CH), 2.95 (t, J = 1.44 Hz, 2H, CH), 3.27 (sh, 2H, CH), 3.98 (t, J = 6 Hz, 2H, OCH₂), 4.06 (t, J = 6.3 Hz, 2H, OCH₂), 5.93 (s, 2H, CH), 6.01 (dd, J = 4.65, 3.2 Hz, 2H, CH), 6.94 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar), 7.00 (d, J = 8.8 Hz, 2H, Ar), 7.09 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar), 7.83 (d, J = 8.8 Hz, 2H, Ar), 9.89 (s, 1H, CHO). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃) d: 25.91, 25.96, 37.20, 43.51, 44.32, 68.14, 68.39, 114.94, 115.12, 124.63, 127.90, 128.60, 129.99, 132.17, 138.17, 159.17, 164.38, 178.31, 190.99.

【 0 0 3 5 】

(d) 化合物 4 (n = 1 2) の合成 (図 5 参照)

化合物 4 (n = 1 2) は、化合物 4 (n = 6) の場合と同様な方法で調製した。収量 (収率) は 0 . 2 4 g (3 5 %) であった。

¹H NMR (CDCl₃) d: 1.28 (m, 12H, CH₂), 1.45 (m, 4H, CH₂), 1.80 (m, 2H, CH₂), 2.87 (s, 2H, CH), 2.94 (t, J = 1.4 Hz, 2H, CH), 3.27 (s, 2H, CH), 3.95 (t, J = 6.3 Hz, 2H, CH₂Br), 4.04 (t, J = 6.3 Hz, 2H, OCH₂), 5.92 (s, 2H, CH), 6.00 (m, 2H, CH), 6.93 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar), 6.99 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar), 7.08 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar), 7.83 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar), 9.89 (s, 1H, CHO). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃) d: 26.11, 26.15, 29.21, 29.30, 29.49, 29.69 (2), 37.17, 43.47, 44.29, 68.34, 68.58, 114.91, 115.09, 124.47, 127.84, 128.58, 129.88, 132.15, 138.16, 159.23, 164.43, 178.33, 191.00.

【 0 0 3 6 】

(e) 化合物 A 1 (n = 6、n' = 0) の合成 (図 5 参照)

化合物 4 (n = 6) (1 7 6 m g 、 0 . 3 5 m m o l) 、 C₆O (2 8 0 m g 、 0 . 3 9 m m o l) 及びサルコシン (3 1 2 m g 、 3 . 5 m m o l) の混合物を無水 o - ジクロロベンゼン (1 0 0 m L) に溶かし、窒素下に 1 2 0 ° で 2 時間加熱した。減圧蒸留により o - ジクロロベンゼンを除去後、目的の分子をトルエン及びトルエン / E t O A c (2 0 / 1) を溶出混合液とするシリカゲル・カラムクロマトグラフィーで分離し、淡褐色固体として単離した。収量 (収率) は 1 8 3 m g (4 2 %) であった。

¹H NMR (CDCl₃) d: 1.53 (m, 4H, CH₂), 1.81 (m, 4H, CH₂), 2.80 (s, 3H, CH₃), 2.88 (s, 2H, CH), 2.94 (t, J = 1.5 Hz, 2H, CH), 3.27 (sh, 2H, CH), 3.96 (t, J = 6.3 Hz, 2H, OCH₂), 3.98 (t, J = 6.3 Hz, 2H, OCH₂), 4.25 (d, J = 9.5 Hz, 1H, NCH₂), 4.89 (s, 1H, NCH), 4.98 (d, J = 9.5 Hz, 1H, NCH₂), 5.92 (s, 2H, CH), 6.00 (dd, J = 4.65, 3.2 Hz, 2H, CH), 6.93 (m, 4H, Ar), 7.08 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar), 7.71 (sh, 2H, Ar). MS (MALDI-TOF, dithranol): m/z 1247.24 ([M+H]⁺), (M⁺ 1244.91, calcd for: C₉H₃₆N₂O₄).

【 0 0 3 7 】

< 実施例 4 >

化合物 A 2 の合成 (図 5 参照)

化合物 4 (1 2) (2 0 0 m g 、 0 . 3 4 m m o l) 、 C₆O (2 7 2 m g 、 0 . 3 8

10

20

30

40

50

mmol) 及びサルコシン (307 mg、3.44 mmol) の混合物を無水 *o*-ジクロロベンゼン (100 mL) に溶かし、これを窒素下に 120 で 3 時間加熱した。減圧蒸留により *o*-ジクロロベンゼンを除去後、目的の分子をトルエン及びトルエン/EtOAc (30/1) を溶出混合液として用いたシリカゲル・カラムクロマトグラフィーで分離し、続いてメタノールを用いたクロロホルムから沈殿させて、淡褐色固体として単離した。収量 (収率) は 207 mg (45%) であった。

¹H NMR (CDCl₃) δ: 1.28 (m, 12H, CH₂), 1.57 (m, 4H, CH₂), 1.77 (m, 4H, CH₂), 2.80 (s, 3H, CH₃), 2.87 (s, 2H, CH), 2.95 (s, 2H, CH), 3.27 (sh, 2H, CH), 3.95 (m, 4H, OCH₂), 4.24 (d, J = 9.5 Hz, 1H, NCH₂), 4.88 (s, 1H, NCH), 4.98 (d, J = 9.5 Hz, 1H, NCH₂), 5.92 (s, 2H, CH), 6.00 (t, J = 4 Hz, 2H, CH), 6.94 (m, 4H, Ar), 7.08 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar), 7.71 (sh, 2H, Ar). MS (MALDI-TOF, dithranol): m/z 1331.1 ([M+H]⁺), (M⁺ 1328.37, calcd for: C₉H₄₈N₂O₄).

【0038】

< 実施例 5 >

化合物 5 の合成 (図 6 参照)

化合物 1 (200 mg、0.345 mmol)、4-ヒドロキシベンズアルデヒド (4-hydroxybenzaldehyde) (55 mg、0.45 mmol) 及び K₂CO₃ (119 mg、0.86 mmol) の混合物を無水 DMF (5 mL) に溶かし、窒素下に 80 で 24 時間加熱した。次いで、DMF を減圧蒸留により除き、得られた固体残渣を減圧乾燥した。目的の化合物は、シリカゲル・カラムクロマトグラフィー (3% MeOH を含む CH₂Cl₂) によりガラス様固体として得られた。収量 (収率) は 190 mg (99%) であった。

¹H NMR (CDCl₃) δ: 2.88 (s, 2H, CH), 2.94 (t, J = 1.5 Hz, 2H, CH), 3.27 (s, 2H, CH), 3.76 (s, CH₂, 4H), 3.84-3.94 (m, 4H, CH₂), 4.13 (t, J = 5 Hz, 2H, CH₂), 4.21 (t, J = 4.8 Hz, 2H, CH₂), 5.92 (s, 2H, CH), 6.01 (dd, J = 1.6 Hz, CH), 6.95 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar), 7.02 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar), 7.08 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar), 7.82 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar), 9.88 (s, 1H, CHO). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃) δ: 25.91, 25.96, 37.20, 43.51, 44.32, 68.14, 68.39, 114.94, 115.12, 124.63, 127.90, 128.60, 129.99, 132.17, 138.17, 159.17, 164.38, 178.31, 190.99. MS (MALDI-TOF, dithranol): m/z ([M+2H]⁺), (M⁺ 529.21, calcd for: C₃₁H₃₁NO₇).

【0039】

(b) 化合物 A3 (n = 3、n' = 0) の合成 (図 6 参照)

化合物 5 (140 mg、0.26 mmol)、C₆O (228 mg、0.32 mmol) 及びサルコシン (235 mg、2.64 mmol) の混合物を無水 *o*-ジクロロベンゼン (80 mL) に溶かし、これを窒素雰囲気下に 120 で 2 時間加熱した。減圧蒸留により *o*-ジクロロベンゼンを除去後、目的の分子をトルエン及びトルエン/EtOAc (容量比で 20/1、10/1、5/1) を溶出混合物とするシリカゲル・カラムクロマトグラフィーで分離し、続いてメタノールを含むジクロロメタンから再沈殿させて淡褐色固体として単離した。収量 (収率) は 131 mg (39%) であった。

¹H NMR (CDCl₃) δ: 2.79 (s, 3H, NCH₃), 2.87 (s, 2H, CH), 2.94 (s, 2H, CH), 3.27 (s, 2H, CH), 3.73 (m, 4H, CH₂), 3.95 (m, 4H, CH₂), 4.12 (m, 4H, CH₂), 4.24 (d, J = 9.5 Hz, 1H, NCH₂), 4.88 (s, 1H, NCH), 4.98 (d, J = 9.5 Hz, 1H, NCH₂), 5.92 (s, 2H, CH), 6.00 (dd, J = 1.6 Hz, CH), 6.90-6.98 (m, 4H, Ar), 7.02 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar), 7.08 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar), 7.60 (sh, 2H, Ar). MS (MALDI-TOF, dithranol): m/z 1277.54 ([M+H]⁺), (M⁺ 1276.27, calcd for: C₉₃H₃₆N₂O₆).

【0040】

< 比較例 1 >

ホモポリマーの合成 (ポリ(D1)₂₀ の調製)

窒素下、無水 CH₂Cl₂ (0.2 mL) に溶かした D1 (29.8 mg、0.019 mmol) に対して、無水 CH₂Cl₂ (0.09 mL) に溶かした Grubbs の第一

10

20

30

40

50

世代触媒 $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ を加えた。この条件では、 $[\text{D}1] = 0.06 \text{ M}$ で、 $[\text{D}1] : [\text{触媒}] = 20$ である。その溶液を窒素下に室温で 17 時間攪拌した。エチルビニルエーテルで反応を止めたアリコートの ^1H NMR 分析は反応が終了したことを示していた。攪拌 24 時間後、次にエチルビニルエーテル ($30 \mu\text{L}$) を加え、その溶液を更に 1 時間攪拌した。その反応混合物を、次いで MeOH (400 mL) 中へ滴下しつつ加え、沈殿した固体は濾過により回収した。それを少量の CH_2Cl_2 に再び溶かし、得られた溶液をヘキサン (200 mL) に加えた。この操作を 2 回繰り返した。沈殿物を濾過により回収し、 MeOH で洗い、真空で一晩乾燥し、輝紫色の固体を得た。収量 (収率) は 26 mg (87%) であった。

^1H NMR (THF-d_8) δ : 2.5-4.3 (br, 55 H), 5.1 (sh, CH), 6.2 (sh, CH), 6.7-7.4 (br, 12H, Ar), 7.94 (br, 8H, Ar), 8.78 (br, 8H, b-H). SEC (system A): $M_n = 19823$, PDI = 1.34.

【0041】

< 実施例 6 ~ 10 >

ブロック共重合体の合成 (P1、P2、P3、P4、P6 の調製) (図 2 参照)

窒素下に無水 CH_2Cl_2 (0.15 mL) に溶かした D1 (20 mg 、 0.013 mmol) に対して、無水 CH_2Cl_2 (0.05 mL) に溶かした Grubbs の第一世代触媒 $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ を加えた。この条件では、 $[\text{D}1] = 0.06 \text{ M}$ で、 $[\text{D}1] : [\text{触媒}] = 20$ である。室温で 24 時間攪拌した後、無水 CHCl_3 (0.2 mL) に溶かした A1 (15.8 mg 、 0.013 mmol) を窒素下に加え、その溶液を 24 時間、激しく攪拌した。得られた粘性の混合物にエチルビニルエーテル ($30 \mu\text{L}$) 及び無水 CHCl_3 (0.4 mL) を加え、これを更に 1 時間攪拌した。次いで、その反応混合物を MeOH (400 mL) へ滴下しつつ加え、生じた沈殿固形物を濾過により回収した。これを CHCl_3 に溶かし、再び MeOH (400 mL) 中で沈殿させた。回収した固体を CHCl_3 に入れ、ヘキサン (200 mL) 中で沈殿させた。沈殿物を濾過により回収し、 MeOH 、ヘキサンで洗い、真空で一晩乾燥し、暗紫色固体を得た。収量 (収率) は 33 mg (93%) であった。

同様な操作により、それぞれ収量 (収率) で、P2 (22 mg 、 86%)、P3 (33 mg 、 89%)、P4 (20 mg 、 75%) 及び P6 (34 mg 、 93%) が得られた。

【0042】

< 比較例 2 >

ランダム共重合体の合成 (P5 の調製) (図 2 参照)

窒素下に無水 CHCl_3 (0.25 mL) に溶かした D1 (18 mg 、 0.011 mmol) 及び A2 (15 mg 、 0.011 mmol) へ、無水 CHCl_3 (0.05 mL) に溶かした Grubbs の第一世代触媒 $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ を加えた。この条件では、 $[\text{D}1] = [\text{A}2] = 0.04 \text{ M}$ で、 $[\text{D}1] : [\text{触媒}] = [\text{A}2] : [\text{触媒}] = 20$ である。室温で 24 時間攪拌の後に、エチルビニルエーテル ($30 \mu\text{L}$) を加え、混合物を更に 1 時間攪拌した。次いで、これを MeOH (200 mL) 中へ滴下しつつ加え、生じた沈殿固形物を濾過により回収した。回収された沈殿固形物を少量の CH_2Cl_2 に溶かし、 MeOH (200 mL) 中で再沈殿させた。沈殿物を濾過により回収し、 MeOH 、ヘキサンで洗い、真空中で一晩乾燥し、輝紫色の固体を得た。収量 (収率) は 31 mg (94%) であった。

^1H NMR (CDCl_3 , 50°C) δ : 1.2-1.5 (m, 16H, CH_2 , A2 units), 1.7 (br s, 4H, CH_2 , A2 units), 2.56 (br s, 4H), 2.7-4.6 (m, 75 H), 5.1 (sh, CH), 6.37 (sh, CH), 6.7-7.6 (m, 20H, Ar), 8.02 (br, 8H, Ar, D1 units), 8.88 (s, 8H, b-H, D1 units).

【0043】

< 実施例 11 ~ 14 >

P1、P2、P3、P4 から自己集合したナノワイヤの調製と、それらのキャラクタリゼーション

所望のブロック共重合体 (P1 又は P2) を、P2 の場合には少し攪拌することにより

10

20

30

40

50

、また P 1 の場合には加熱と超音波処理することにより、直接クロロホルムに溶かした（それらの濃度は、0.1 ~ 1 % w t . / v o l . ）。次に、冷却された均質なポリマー溶液をシリコン（基板）の上に一滴堆積させた。溶媒が揮散するにつれて、基板上に均質なナノワイヤが形成された。

【 0 0 4 4 】

図 7 は、シリコン（110）表面上にポリ（D1）₂₀-ブロック-ポリ（A1）₂₀（P1）の CHCl₃ 溶液を滴下成形して生じたナノワイヤの SEM 像を示し、またこれは直径が 16 nm、長さが数 μ m の均質な一次元ナノ構造の形成を示している。図 8 は、シリコン（110）表面上に、P1 のテトラクロロエタン溶液を滴下成形して生じたナノワイヤの SEM 像を示している。これら SEM 像から、これらのナノ構造が長さが数 μ m までの、直径分布のシャープなナノワイヤから構成されていることを示している。

10

【 0 0 4 5 】

図 9 は P 1 の CHCl₃ 溶液を滴下して得られたナノワイヤの TEM 像を示している。この TEM 像は、一次元のナノ物体が直径 16 nm であり、上記 SEM 像と一致していることを示している。加えて、このナノワイヤは各々のナノワイヤの長軸に対して周期的に垂直に配列された交互の離散的領域から成っており、これは長軸に沿う好ましい成長方向を示唆している。この顕著な内部組織の周期性は、面内 X 線回折法（図 12）によって確かめられた。領域は幅が 5.38 nm であり、この数字は TEM 像から計算される 5.45 nm 幅とよく一致している。

【 0 0 4 6 】

図 10 はシリコン（110）表面上にポリ（D1）₂₀-ブロック-ポリ（A1）₇（P2）の CHCl₃ 溶液を滴下成形して生じたナノワイヤの SEM 像を示している。P2 のクロロホルム溶液からの簡単な滴下成形法によって、直径がより小さい 11 nm であること以外は類似している一次元ナノ構造を得ることができるが、このことは（ナノワイヤの）直径分布を制御していることを示している。ポリマー鎖長の変動はナノワイヤの直径に影響を与えるけれども、内部領域の間隔は P 1 の場合で測定した値と同じ値（5.36 nm）を維持している。

20

【 0 0 4 7 】

自己集合のメカニズムをよりよく理解するために、我々はポリ（D1）₂₀-ブロック-ポリ（A2）₂₀（P3）及びポリ（D1）₂₀-ブロック-ポリ（A2）₇（P4）を調製した。これらは P 1 及び P 2 と同様なポルフィリン/C₆₀ 含量を有するブロック共重合体であるが、長い C₁₂ アルキルスペーサーを使ってフラレン単位がぶら下がったモノマー A 2 を含んでいる。類似の均質なナノワイヤが、P 3 及び P 4 のクロロホルム溶液からも、また簡単な滴下成形法で得ることができた。図 11 は P 3 の CHCl₃ 溶液を滴下して得られたナノワイヤの TEM 像を示している。

30

これらのナノワイヤは、直径の大きさの変動の点で P 1 及び P 2 で観察されたものと同様な傾向であるが、しかしながら内部領域間の間隔は大きめの 6.24 nm である（図 11、図 12）。供与体のポルフィリン単位と受容体のフラレン単位の同様なブロックを含むナノワイヤの両ファミリーを比較するとき、ポリマー骨格と C₆₀ 単位の間のスペーサーの増加は、内部領域の間隔が 5.36 nm から 6.24 nm へ変化する結果になっているが、これはナノワイヤ領域の間隔の制御を示唆している。このことは、共重合体を形成するブロックは特異的なブロックの認識によって自然に集合し、図 13 に示すようにナノワイヤを生じることを示唆している。このナノワイヤの直径は共重合体鎖の長さによって決定され、一方ポリマーを形成するブロックの幅は内部領域のサイズを定める。

40

【 0 0 4 8 】

提案した自己集合メカニズムを確認するために、我々は P 3 と同様な側鎖量を含む D 1 及び A 2 のモノマーから調製したランダム共重合体（P 5）を調べた。シリコン表面へ P 5 のクロロホルム溶液の滴下成形法によっては一次元ナノ構造を得ることができず、これは更に自己集合プロセスにおけるブロックの形態の重要性を示している。

【 0 0 4 9 】

50

自己集合プロセスは、大きさ、及びよく分かった合成して形成されたブロック間の顕著な自己認識プロセスを明白に伴っている化学構造に関して高度に選択的である。P 1とP 2の1:1混合物をシリコンへ滴下成形したときに、直径が16 nm及び11 nmのナノワイヤだけが、すなわち各ブロックの自己集合からのナノワイヤだけが観察された(図示せず)。更には、P 1とP 3の1:1混合物を滴下成形したときに、内部領域が5.38 nm又は6.24 nmのナノワイヤだけが得られ、両方のナノサイズの領域を含む混合物は得られなかった(図示せず)。

【0050】

各々のナノワイヤの中で、長距離相互作用は、類似している物のブロック間、よく分かった界面によって分離された電子供与体又は電子受容体間で起こりうる。従って、各々のナノワイヤは超分子のp-nヘテロ接合とみなすことができる。その研究したモノマーの相対エネルギーダイアグラムを考慮すると、光で誘起された電子移動がポルフィリン発色団からフラレン部位へ起こっており、このことは、P 1及びP 3のナノ構造膜におけるポルフィリン蛍光放射が、(ポリ(D1))₂₀ホモポリマーからのアモルファス膜からの蛍光放射に比べ)各々77%及び72%弱まっていることによっても示されている。2プローブ方法を用いて、我々はシリコン基板上に作製した間隔1 μm、長さ1 mmの金電極間にポリマーを滴下成形して形成させた自己集合構造物の光伝導性の性質を調べた。自己集合ナノワイヤは、白色光の照射で鋭い(応答時間が1秒未満)かつ再現性のある光応答を示した(図14)。入射光に対して発生した光電流に関係する光作用スペクトルは、超分子構造の中に(ポルフィリン単位が)含まれるときに、ポルフィリン単位の特性吸収帯と重なることが分かった(図15)が、これは、ポルフィリン単位からC₆₀部位へ光で誘起された電子移動が、実際に観察された光応答の原因となっていることを示している。P 3膜に比べてP 1膜からは、より高い光電流が得られた一方で、いずれのナノ構造膜に対しても、電流-電圧特性は、オーミックな性質であった。

【0051】

我々は、非接触のフラッシュ光分解時間分解マイクロ波伝導(FP-TRMC)を用いて電荷輸送の性質を検討した。355 nmのレーザーパルスで励起したとき、P 1ナノワイヤで測定された総括伝導度(μ)は $6.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ で、P 3ナノワイヤの場合の大きさの2倍の応答であった。一方、堆積させたP 5からの伝導度は驚くべきことに一桁以上小さかった(図示せず)。これらの結果は、電流-電圧データ(図示せず)とよく一致している。355 nmでの電荷分離の量子収量を考慮すると、P 1ナノワイヤで得られた総括電荷移動度の $0.26 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (図16)は、P 3ナノワイヤ($0.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)に比べて一桁以上高かった。これらポリマーのナノ構造における光発生電荷に対する移動度の水準は、従来の有機太陽電池において観察されている水準に比べて著しく高いものであり、有機ディスコチック材料の高度に秩序化した円柱状集合物から通常得られる移動度の範囲内である。

【0052】

P 1及びP 3のナノ構造膜における両極電荷輸送の性質を明らかにするために、電流モード飛行時間(TOF)法を用いた。いずれの材料も同様な電子移動度(約 $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)を示す一方で、正孔移動度はP 1については $4 \times 10^4 \text{ V m}^{-1}$ の電界で $3.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に達し、一方、P 3についての正孔移動度は一桁低い値($3.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)であった(図17)。驚くべきことに、P 1ナノワイヤは従来のポリマー(PCBM)膜に比べて二桁高い正孔移動度を示した。P 1ナノワイヤとP 3ナノワイヤの違いは、それらのナノワイヤ内におけるポリマー鎖のパッキングを考慮して合理的に説明できる。P 1におけるポルフィリン側鎖とフラレン側鎖とは同程度の大きさを持っており、そのためにナノワイヤの構造中で各々のポルフィリン単位とフラレン単位の間で密なパッキングが起こりうる。P 3ナノワイヤにおいては、より長いC₁₂アルキルスペーサーがぶら下がったフラレン単位は、ナノワイヤの両ファミリー間で同様な電子移動度により示されるように、尚、相互に密に作用し合うことができるが、ポルフィリン単位の鎖間のパッキングはP 1ナノワイヤ構造における

ほど密ではなく、そのために正孔移動度がより低いという結果になっている。我々の結果は、電荷担体の移動度と機能的部分の効果的パッキングの間に密な関係があることを例証している。

【 0 0 5 3 】

設計を柔軟にし、かつ電荷輸送性を精密に制御しながら、自己集合したナノワイヤを上手に長い範囲に亘って配列させること（図示せず）は、強化された電子的及び光伝導的性質を持つナノ構造を有する有機ヘテロ接合材料を調製する上で重要なブレイクスルーとなるであろう。

【 先行技術文献 】

【 非特許文献 】

10

【 0 0 5 4 】

【 非特許文献 1 】 Sariciftci, N.S. et al., "Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene." *Science*, vol.258, 1474-1476 (1992).

【 非特許文献 2 】 Yu, G. et al., "Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions." *Science*, vol.270, 1789-1791 (1995).

【 非特許文献 3 】 Halls, J.J.M. et al., "Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell." *Appl. Phys. Lett.*, vol.68, 3120-3122 (1996).

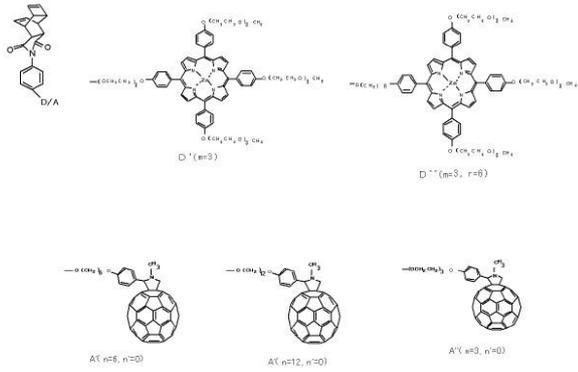
20

【 非特許文献 4 】 Hoppe, H. et al., "Organic solar cells: an overview." *J. Mater. Res.*, vol.19, 1924-1945 (2004).

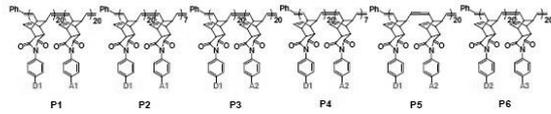
【 非特許文献 5 】 Haugeneder, A., et al. "Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer/fullerene blends and heterostructures." *Phys. Rev.*, B 59, 15346-15351 (1999).

【 非特許文献 6 】 Charvet, R., Novak, B.M. "New functional monomers for well-controlled ROMP polymerization." *Macromolecules*, vol.34, 7680-7685 (2001).

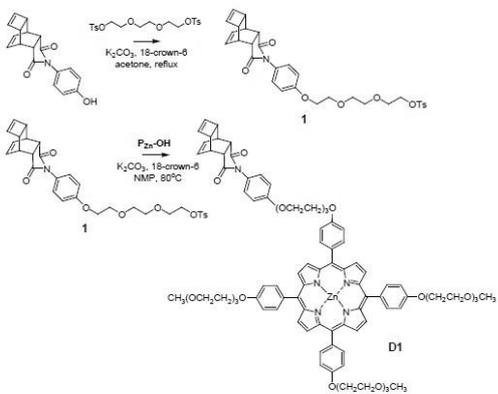
【 図 1 】



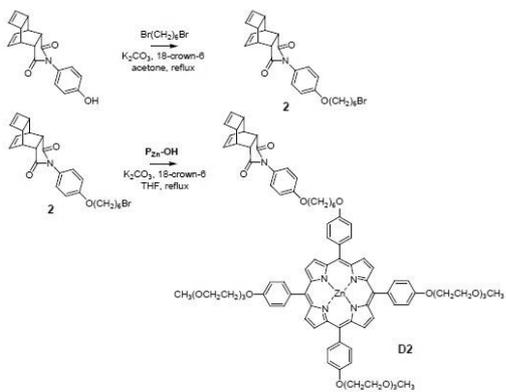
【 図 2 】



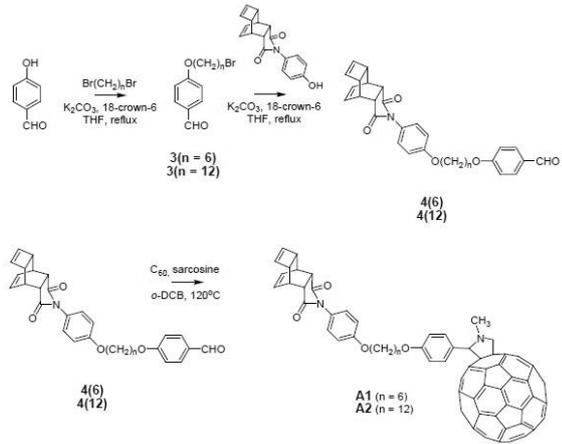
【 図 3 】



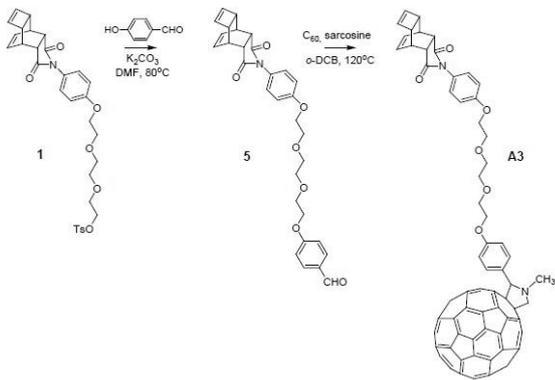
【 図 4 】



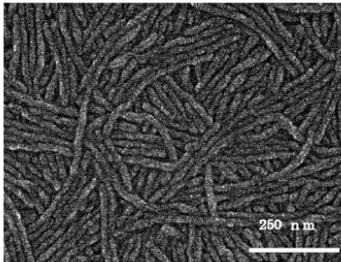
【 図 5 】



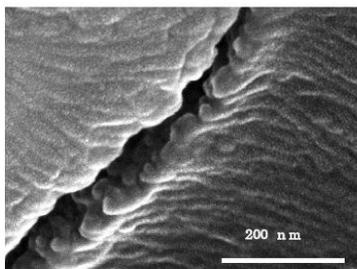
【 図 6 】



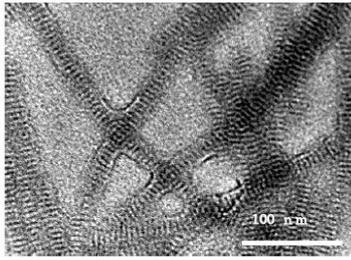
【 図 7 】



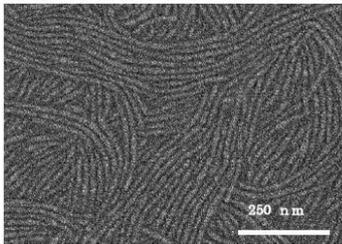
【 図 8 】



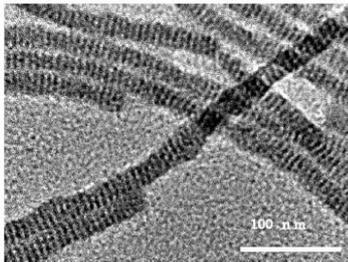
【 図 9 】



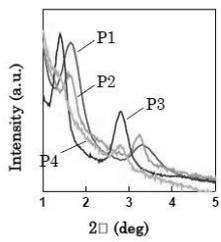
【 図 10 】



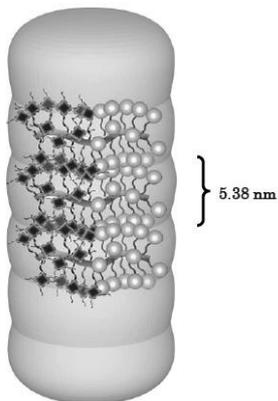
【 図 11 】



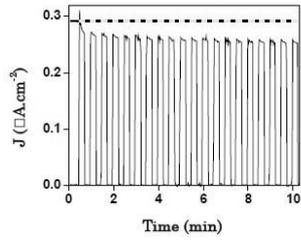
【 図 12 】



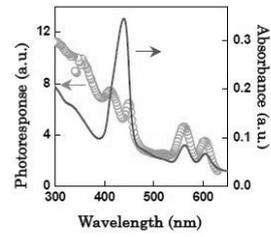
【 図 13 】



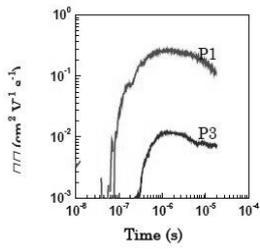
【 図 1 4 】



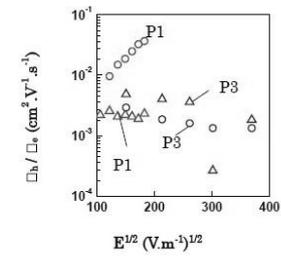
【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 有賀 克彦

茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内

Fターム(参考) 4J032 CA21 CA43 CA54 CB04 CE03 CE24 CG01

4L035 AA04 BB02 DD13 EE20

5F151 AA11

【要約の続き】

【選択図】なし。

【外国語明細書】

2010195918000001.pdf