

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05883

研究課題名(和文) シス・トランス光異性化を鍵とする高性能 共役系高分子の開発

研究課題名(英文) Development of high-performance pi-conjugated polymers using cis-trans photoisomerization as a key step

研究代表者

脇岡 正幸 (Wakioka, Masayuki)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：50598844

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：優れた高分子半導体として知られるtrans-ポリチエニレンビニレン(PTV)は、その高い結晶性のために溶解性が低下し、高分子量体の合成や均質な薄膜の作成が困難であるという問題点があった。本研究では、その溶解性の問題の解決策として、シス・トランス異性化について検討した。その結果、溶解性の高いcis-PTVが加熱条件下、薄膜中において結晶性の高いtrans-PTVへと片道異性化することを明らかにした。また、この異性化を用いる手法により、溶解性の問題で合成できなかったtrans-PTVについて、その特性を明らかにすることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、優れた高分子半導体として知られるtrans-ポリチエニレンビニレン(PTV)の研究において、取り扱うことのできる骨格は、溶解性の問題により制限されていた。一方我々は、cis-PTVがtrans-PTVの優れた前駆体であることを見出した。すなわち、溶解性の高いシス体が前駆体として用い、その薄膜を加熱することで異性化が進行し、対応するトランス体の薄膜を調製できることを見出した。本研究で確立されたtrans-PTV薄膜の調製法は、溶解性の問題に対する有効な解決策であり、次世代有機電子デバイスの開発研究の突破口となることが期待される。

研究成果の概要(英文)：trans-Polythiénylenevinylens (PTVs), which is known as an excellent polymer semiconductor, occasionally show poor solubility due to its high crystallinity, making it difficult to prepare the polymers with high molecular weight and to form homogeneous thin films. In this study, we investigated cis-trans isomerization as a solution to the solubility problem. As a result, we have found that cis-PTVs with high solubility undergo one-way isomerization in the thin film under heating conditions, and the corresponding trans-PTVs are formed. Furthermore, using this isomerization method, we have succeeded in clarifying the characteristics of trans-PTV that could not be synthesized due to the solubility problem.

研究分野：高分子合成化学

キーワード：共役系高分子 シス・トランス異性化 有機電子デバイス

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機電界効果トランジスタ(OFET)などの次世代有機電子デバイスの実用化に向け、その半導体材料となる共役系高分子の開発研究が精力的に進められている。その中において、*trans*-ポリチエニレンピニレン(PTV)は、ピニレン骨格の導入により平面性が向上し、高い結晶性・電荷輸送特性を示すことから、OFETの優れた半導体材料として機能することが知られている(図1)。OFETの素子を作製する際、*trans*-PTVの薄膜を溶液塗布法により作製するため、*trans*-PTVを有機溶媒に溶かす必要がある。しかし、その高い結晶性に起因して溶解性が低下し、高分子量体の合成や均質な薄膜の作成が困難であるという問題点があり、*trans*-PTVの研究を進める上での障壁となっていた。

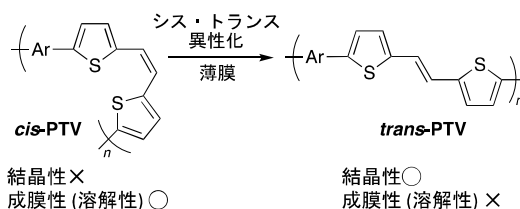


図1. PTVのシス・トランス異性化.

2. 研究の目的

本研究では、上述の溶解性の問題を解決する手法として、シス・トランス異性化について検討した(図1)。主鎖のピニレン部位がシス構造に制御された *cis*-PTV は、そのジグザグ構造に起因してトランス体よりも結晶性が低く、高い溶解性と優れた成膜性を示す。また、我々は、*cis*-PTVに類似した構造を有する *cis*-ポリ(*p*-フェニレンピニレン)(PPV)が、光照射下において結晶性の高いトランス体に片道異性化することを見出していた。したがって、*cis*-PTVは *trans*-PTVの優れた前駆体として機能するものと考えた。そこで本研究では、以下の3点について検討を行った。

- (1) *cis*-PTV および *trans*-PTV の構造制御合成法を確立する。
- (2) *cis*-PTV からシス・トランス異性化により *trans*-PTV を調製する手法を確立する。
- (3) (2)の手法を用い、溶解性の問題により合成できなかった *trans*-PTV を新たに調製し、その特性を明らかにする。

3. 研究の方法

重合反応により得られたポリマーについて、GPC を用いて分子量と分子量分布を調べるとともに、NMR, MALDI-TOF-MS などの手法を用いて構造を解析した。また、得られたポリマーの薄膜について、UV-vis-NIR や PYS により光学的性質を調べるとともに、AFM や IR pMAIRS, 2D-GIXD(SPring-8, 課題番号: 2017B1831, 2018A1584, 2018B1617, 2019B1843)により、薄膜構造を調べた。さらに、得られたポリマーを用いて、OFETの素子を作製し、それらの特性を評価した。なお、OFETの作成と評価は、広島大学大学院先進理工系科学研究科・尾坂格教授・斎藤慎彦助教・三木江翼助教、および、岡山大学自然科学研究科・西原康師教授・森裕樹助教との共同研究により実施されたものである。

4. 研究成果

(1) イソインディゴ含有 PTV の構造制御合成とその異性化挙動 本研究では、OFETにおいて高い正孔移動度を示すことが知られているイソインディゴ含有 PTV(P1)を標的とした(図2)。モノマーとして、ジプロモイソインディゴ **1-Br** と(*E*)および(*Z*)-ジチエニルエテン **2-H** を用い、我々独自の高選択的な直接的アリール化重合を行うことにより、高分子量を有する *trans*-P1 および *cis*-P1 が得られた。¹H NMR を用いて構造を調べたところ、いずれのポリマーについても、主鎖のピニレンの幾何構造は高度に制御されていた(*trans*-P1: *trans* >99%, *cis*-P1: *cis* 83–92%)。また、*trans*-P1 について、光学的および電気化学的性質を調べたところ、従来の合成法である右田-Stille型カップリング重合で得られた生成物と同等の値を示した。

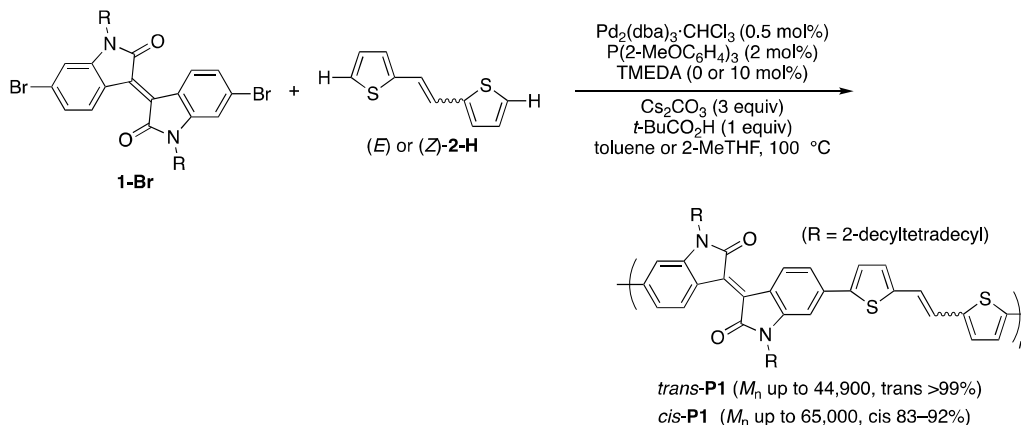


図2. *cis*-および *trans*-P1 の立体制御合成.

次に、*cis*-P1 の異性化について検討を行ったところ、加熱のみで *trans*-P1 へと異性化し、光の照射は必要ないことを見出した。そこで、まず *cis*-P1 の熱異性化挙動に関する情報を得るために DSC 測定を行った(図 3)。1 回目の昇温過程では、200 °C から 240 °C において発熱ピークが見られたが、2 回目の昇温過程において、そのピークは観測されなかった。また、DSC の測定後、サンプルを IR により調べたところ、トランス体へと転化していることがわかった。以上の結果は、上記の不可逆な発熱反応が、シス体から熱力学的に安定なトランス体への異性化によるものであることを示している。また、1 回目の昇温過程において、200 °C 付近に小さな吸熱ピークが見られた。この吸熱反応は、ポリマーの融解によるものであることを別途目視によって確認した。以上のように、シス体を加熱すると、まず融解した後、トランス体へと異性化することが分かった。

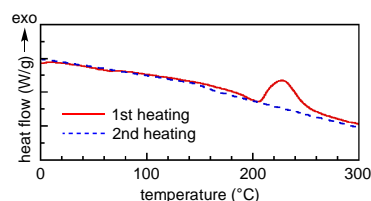


図 3. *cis*-P1 ($M_n = 65,000$) の DSC 曲線

続いて、薄膜中での熱異性化について検討した。石英基板上に作製した *cis*-P1 の薄膜を 240 °C で加熱し、その経時変化を UV-vis スペクトルにより調べた(図 4)。加熱前の *cis*-P1 は、606 nm に吸収極大 (λ_{max}) を示した。加熱すると、630 nm と 700 nm 付近の吸収が増大し、最終的には *trans*-P1 と同様のスペクトルを示した ($\lambda_{max} = 639, 701$ nm)。以上の結果は、薄膜状態においてトランス体への熱異性化が進行していることを示している。

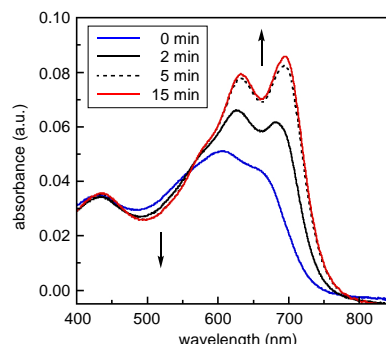


図 4. *cis*-P1 ($M_n = 65,000$) の薄膜を加熱 (240 °C) した際の UV-vis スペクトルの変化

最後に、得られたポリマーを用いてボトムゲート・トップコンタクト型の OFET を作成し、その正孔輸送特性を評価した。基板であるシリコンウェハ (オクチルトリエトキシシランで表面処理) 上にポリマー溶液を塗布した後、*cis*-P1 の異性化が進行する条件でアニーリングを行った (240 °C, 30 分間)。*cis*-P1 ($M_n = 65,000$) の異性化を経由して得られたトランス体 (*trans*-P1_iso) の正孔移動度 ($\mu_h = 5.2 \times 10^{-2}$ cm/V·s) は、同程度の分子量をもつ *trans*-P1 ($M_n = 44,900$) の移動度 ($\mu_h = 3.0 \times 10^{-3}$ cm/V·s) の 17 倍程度高くなった。この移動度の差が生じる原因について調べた結果、薄膜の結晶性と均質性の差が原因となっていることがわかった(図 5)。すなわち、2D-GIXD により、*trans*-P1_iso の スタックの面間距離 (3.69 Å) は、*trans*-P1 (3.74 Å) よりも短かった(図 5a および 5b)。また、AFM 画像を比較すると、*trans*-P1_iso の薄膜は均質であったのに対し、*trans*-P1 の薄膜は不均質であった(図 5c および 5d)。以上のように、シス体はトランス体の良い前駆体であることがわかった。

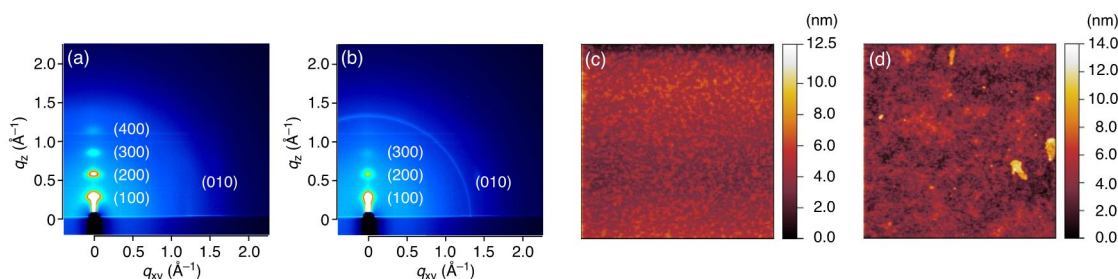


図 5. *trans*-P1_iso (a, c) と *trans*-P1 (b, d) の薄膜の 2D-GIXD 画像 (a, b) と AFM 画像 (c, d; 6×6 μm)。

(2) ジケトピロロピロール含有 PTV の構造制御合成とその異性化挙動: 電荷輸送特性に対する側鎖アルキル基の影響 通常、*trans*-PTV の側鎖には、長鎖のアルキル基が存在する。これは、ポリマー鎖間の π -相互作用を阻害し、有機溶媒に対する溶解性を確保するためである。一方で、 π -相互作用が弱まると、軌道の重なりが小さくなり、ポリマー鎖間における電荷輸送の効率が低下することが予想される。したがって、より短い側鎖を有する *trans*-PTV は、より高い電荷輸送特性を示す可能性がある。しかし、その高分子量体は溶解性の問題により合成できず、*trans*-PTV の側鎖の長さが電荷輸送特性に及ぼす影響を調べることは困難であった。

そこで、本研究では、シス・トランス熱異性化を利用して、ポリマー-P2(図 6)の側鎖アルキル基を短くすることを検討した。2-デシルテトラデシル基を側鎖に有する *trans*-P2a は、OFET の

優れた *p* 型半導体材料として機能することが報告されている。本研究では、アルキル基の鎖長の異なる *cis*-**P2a**–**P2c** を合成し、その熱異性化について検討した(図 6)。また、*cis*-**P2** から調製した *trans*-**P2** の薄膜の光学的性質と電荷輸送特性について、別途合成した *trans*-**P2** の薄膜と比較した(図 6)。

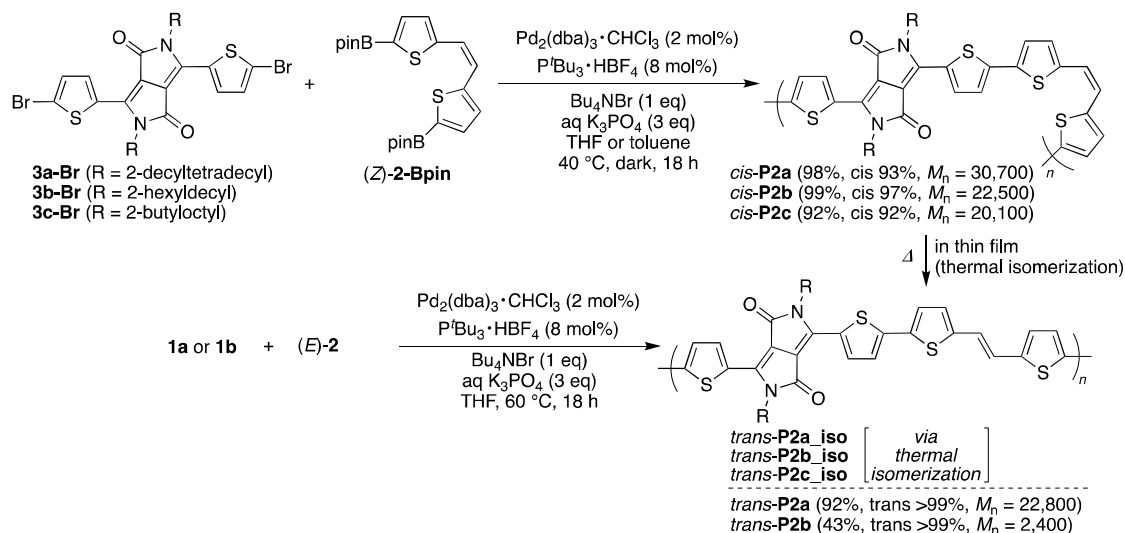


図 6. *cis*-および *trans*-**P2** の立体制御合成および熱異性化。

まず、トランス体ポリマー*trans*-**P2** の溶解性を確認するために、モノマー**3**と(*E*)-**2-Bpin**の鈴木-宮浦型クロスカップリング重合を行った。*trans*-**P2a**については、高収率で高分子量が得られたのに対し、側鎖アルキル基の短い*trans*-**P2b**については、溶解性が低く、収率と分子量は低くとどまった。一方、シス体ポリマー*cis*-**P2a**–**P2c**[(*E*)-**2-Bpin**の代わりに(*Z*)-**2-Bpin**を使用して合成]は、溶解性が高く、側鎖のアルキル基が短いものについても高収率で高分子量が得られた。また、得られたポリマーの構造について、¹H NMRにより調べたところ、高度に構造制御されていることが確認された(*trans*-**P2**: *trans* >99%, *cis*-**P2**: *cis* 92–97%)。

次に、*cis*-**P1**の場合と同様に、*cis*-**P2a**–**P2c**の熱異性化挙動を調べた。まず、DSC測定を行った結果、いずれの場合においても150 °Cから220 °Cにおいて不可逆な発熱ピークが観測されたことから、200 °C付近において熱異性化することが示唆された。実際に、*cis*-**P2**は、薄膜状態において、200 °Cで加熱することにより、*trans*-**P2**(*trans*-**P2**_iso)へと異性化することが、UV-vis-NIRスペクトルを用いた解析により明らかとなった(図 7)。また、熱異性化により調製した*trans*-**P2a**_isoと別途合成した*trans*-**P2a**の薄膜の光学的性質を比較したところ、同等の値を示した。

次に、前項の場合と同様に、得られたポリマーを用いてボトムゲート・トップコンタクト型のOFETを作成し、その正孔輸送特性を評価した(200 °Cで30分間アニールを行った)。その結果、熱異性化により調製した*trans*-**P2a**_isoと別途合成した*trans*-**P2a**の薄膜の正孔移動度はほぼ同じであり、熱異性化が効率よく進行していることがわかった[$\mu_h = 3(1) \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]。また、3種類の*trans*-**P2**_isoの正孔移動度はほぼ同じであり[$\mu_h = 3(1) \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]、ポリマー側鎖の分岐アルキル基の長さが電荷輸送特性に及ぼす影響は極めて小さいことがわかった。

続いて、移動度に差が生じない原因を調べるために、*trans*-**P2**_iso薄膜の構造について検討した。その結果、側鎖アルキル基を短くすることにより、電荷輸送特性の向上に繋がる変化を示すと同時に、電荷輸送特性の低下に繋がる変化も示すことがわかった。すなわち、ポリマー鎖間の相互作用(スタック)が強くなる[スタックの面間距離: 3.84 Å(**P2a**), 3.69 Å(**P2b**), 3.61 Å(**P2c**)]一方で、ポリマー鎖にねじれが生じ、さらには、ラメラスタッキングの密度が低くなることがわかった。その結果、側鎖アルキル基を変えてもOFET移動度に差が生じなかったものと推定された。

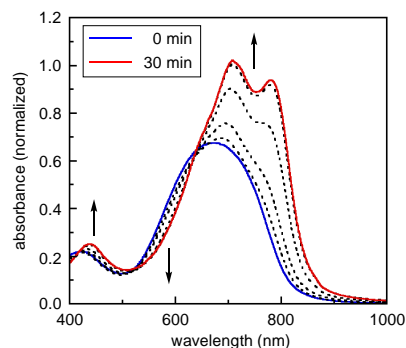


図 7. *cis*-**P2a** の薄膜を加熱(200 °C)した際の UV-vis-NIR スペクトルの変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Wakioka Masayuki, Ozawa Fumiyuki	4. 巻 7
2. 論文標題 Highly Efficient Catalysts for Direct Arylation Polymerization (DARp)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1206 ~ 1216
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.201800227	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Masayuki Wakioka, Natsumi Yamashita, Hiroki Mori, Yasushi Nishihara, Fumiyuki Ozawa	4. 巻 23
2. 論文標題 Synthesis of a 1,2-Dithienylethene-Containing Donor-Acceptor Polymer via Palladium-Catalyzed Direct Arylation Polymerization (DARp)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 981
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules23040981	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 脇岡正幸, 小澤文幸	4. 巻 75
2. 論文標題 パラジウム触媒直接的アリール化重合 (DARp) の開発	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 有機合成化学協会誌	6. 最初と最後の頁 810-820
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaiishi.75.810	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Wakioka Masayuki, Morita Hazuki, Ichihara Nobuko, Saito Masahiko, Osaka Itaru, Ozawa Fumiyuki	4. 巻 53
2. 論文標題 Mixed-Ligand Approach to Palladium-Catalyzed Direct Arylation Polymerization: Synthesis of Donor/Acceptor Polymers Containing Unsubstituted Bithiophene Units	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 158 ~ 164
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b02298	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 脇岡正幸, 小澤文幸	4. 巻 2019
2. 論文標題 パラジウム触媒直接的アリール化重合 (DArP)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 OM News	6. 最初と最後の頁 82 ~ 87
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 脇岡正幸	4. 巻 71
2. 論文標題 直接的アリール化重合 共役ポリマーの簡便かつ精密な合成法	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 化学と工業(日本化学会誌)	6. 最初と最後の頁 1031 ~ 1032
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 脇岡正幸・石塚里沙・小澤文幸
2. 発表標題 高選択的直接的アリール化重合によるチオフェン置換ジケトピロロピロールとジチエニルエテンの交互共重合体の合成
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 脇岡正幸
2. 発表標題 パラジウム触媒直接的アリール化重合: 共役系高分子の簡便かつ高精度な合成法
3. 学会等名 有機化学研究会(白鷺セミナー) 第85回講演会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 脇岡正幸
2. 発表標題 二次元拡張型 共役系高分子の合成とその配向性
3. 学会等名 第4回MAIRS ワークショップ:薄膜・分子吸着の構造にどこまで迫れるか (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 脇岡正幸
2. 発表標題 パラジウム触媒直接的アリール化重合: 共役系高分子の新規簡便合成法
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masayuki Wakioka, Fumiyuki Ozawa
2. 発表標題 Highly Selective Direct Arylation Polymerization Catalysts for the Synthesis of π -Conjugated Polymers with Least Defect Formation
3. 学会等名 The 28th International Conference on Organometallic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 脇岡正幸・山下菜摘・森 裕樹・西原康師・小澤文幸
2. 発表標題 高選択的直接的アリール化重合により合成された1,2-ジチエニルエテン含有DAポリマーの構造とFET特性
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 脇岡正幸・山下菜摘・森田葉月・市原暢子・小澤文幸
2. 発表標題 共役ポリマーの精密合成のための高性能直接的アリール化重合触媒
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 脇岡正幸・山下菜摘・森田葉月・市原暢子・小澤文幸
2. 発表標題 直接的アリール化重合による1,2-ジチエニルエテン含有DAポリマーの合成
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masayuki Wakioka, Natsumi Yamashita, Naohiro Torii, Hazuki Morita, Nobuko Ichihara, Fumiyuki Ozawa
2. 発表標題 Highly Efficient Palladium Catalysts for Precise Synthesis of Donor-Acceptor Conjugated Polymers via Direct Arylation Polymerization (DArP)
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 脇岡正幸
2. 発表標題 1,2-ジチエニルエテン含有 DA ポリマーの構造制御合成と異性化挙動
3. 学会等名 第3回pMAIRS ワークショップ:分子配向解析の波及効果(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山下菜摘・脇岡正幸・森 裕樹・西原康師・小澤文幸
2. 発表標題 直接的アリール化重合による1,2-ジチエニルエテン含有DAポリマーの構造制御合成とその光異性化挙動
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 脇岡正幸
2. 発表標題 高性能直接的アリール化重合触媒の開発
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 脇岡正幸
2. 発表標題 パラジウム触媒直接的アリール化重合： 共役系高分子の簡便かつ高精度な合成法
3. 学会等名 平成29年度第2回有機金属若手研究者の会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 脇岡正幸
2. 発表標題 直接的アリール化重合： 共役系高分子の新簡便合成法
3. 学会等名 第4回次世代の有機化学・広島シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 脇岡正幸・森田葉月・山下菜摘・市原暢子・小澤文幸
2. 発表標題 パラジウム触媒によるピチオフエン類の高選択的直接的アリール化重合
3. 学会等名 第120回触媒討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山下菜摘・脇岡正幸・森 裕樹・西原康師・小澤文幸
2. 発表標題 高選択的パラジウム触媒によるジチエニルエテンの直接的アリール化重合
3. 学会等名 第64回有機金属化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masayuki Wakioka, Fumiyuki Ozawa
2. 発表標題 Mixed-Ligand Palladium Catalysts for Highly Selective Direct Arylation Polymerization
3. 学会等名 International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2017 (ISPAC 2017) (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 脇岡正幸・森田葉月・山下菜摘・小澤文幸
2. 発表標題 高選択的直接的アリール化重合によるピチオフエン含有DAポリマーの合成とその有機電子デバイス特性
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masayuki Wakioka
2. 発表標題 Direct Arylation Polymerization: A Simple Yet Highly Precise Method for the Synthesis of π -Conjugated Polymers
3. 学会等名 The 1st Germany-Japan-China Joint Workshop on Extremely Large π -Systems (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考