

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05223

研究課題名(和文) 高効率C=C結合形成反応を利用した平面性 共役高分子の創製

研究課題名(英文) Synthesis of Planar pi-Conjugated Polymers Using Highly-Efficient C=C Bond Formation Reactions

研究代表者

木本 篤志 (Kimoto, Atsushi)

甲南大学・理工学部・准教授

研究者番号：40464797

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：イミンと活性メチレンの反応によるチオインジゴの形成反応の高収率化を達成した。さらに、これを重縮合反応へと展開し、Mwが10000を超える可溶性のカルバゾール縮環ポリチオインジゴの合成に成功した。得られたカルバゾール縮環ポリチオインジゴは、可溶性を有しながら、希薄溶液中においても会合状態を形成するなど、剛直平面性形態に由来する特異な物性を有することを明らかにした。さらに、芳香族ケトンから誘導された芳香族イミンと種々の活性メチレンとの間でも同様にC=C結合形成反応が生起することを発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

共有結合により 共役高分子全体の平面性を向上させる方法は、高分子反応を用いて 共役高分子内で架橋反応を起こす方法がよく知られている。しかし、この方法では架橋反応の収率が100%ではない場合は、高分子中に構造欠陥を生む可能性がある。一方、本研究課題で検討したアプローチは剛直平面性 共役高分子を一段階の重縮合反応で形成を目指すものであり、従来の高分子反応によって得られる平面性 共役高分子とは異なり、欠陥のない構造を有していることが特徴である。このような新しいタイプの 共役系有機材料を様々な有機エレクトロニクスへと適用することにより、これまでにない新しい学理を構築できると期待している。

研究成果の概要(英文)：We achieved high yields in the reaction of imine derivatives with active methylene unit to form thioindigo. Furthermore, this reaction was expanded to polycondensation reaction, and we succeeded in synthesizing soluble carbazole-fused polythioindigo with Mw over 10000. It was found to show unique physical properties due to its rigid planar morphology, such as the formation of aggregates even in dilute solution, despite its good solubility. In addition, we found that the C=C bond formation reaction also occurs between aromatic imines derived from aromatic ketones and various active methylenes.

研究分野：有機材料化学

キーワード： 共役高分子 チオインジゴ カルバゾール

### 1. 研究開始当初の背景

$\pi$  共役高分子を含む芳香族系有機材料は、有機 EL 素子や有機太陽電池において中心的な役割を果たしている。このような有機電子素子へと応用する際には、有機材料の HOMO、LUMO を代表としたエネルギー準位や、分子間相互作用を制御することが極めて重要となる。前者のエネルギー準位の制御に関してはその方法論が発達してきた。すなわち、有機電子論に立脚した新しい芳香族ユニットの開発や、ユニット間の電荷移動相互作用を利用することで、様々な電子状態を有する  $\pi$  共役高分子が見出されてきた (Leclerc, M. *et al.*, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 456-469.)。しかし、その一方、分子間/ユニット間の相互作用をつかさどる  $\pi$  電子系への平面性の付与は遅れているのが現状であった。

これまでの  $\pi$  共役高分子を構築する方法は、芳香族ユニットのクロスカップリング、またはホモカップリングによる C-C 結合形成反応 (鈴木カップリング反応、Stille カップリング反応など) が挙げられる。そのためユニット間は単結合でつながることとなり、ユニット間のねじれ、すなわち高分子主鎖のねじれが生じる。その結果、 $\pi$  電子の非局在化は制限され、有効共役長には制限が生じる。このような構造的な特徴から、 $\pi$  共役高分子は、実際にはその本来の構造からはかけ離れた物性を示していると考えられるが、合成上の問題により、非局在化した  $\pi$  電子系に関しては理論的な面から検討されるにとどまっている。

### 2. 研究の目的

本研究では C=C 結合形成反応を足掛かりとした全く新しい  $\pi$  共役高分子の創製を目指す。この高分子は従来の高分子反応による架橋で得られる平面性  $\pi$  共役高分子とは異なり、欠陥のない構造を有していることが特徴である。上記のような主鎖のねじれは起きないので、これまでの  $\pi$  共役高分子の有効共役長や分子間相互作用、固体状態での電荷輸送という概念に対して新しい知見を与えることが期待でき、この知見から新しい  $\pi$  共役高分子の設計概念を提案できると研究代表者は考えた。また、これまでの  $\pi$  共役高分子のほとんどは複数のモノマーユニットからなり、それらは単結合でつながれた構造を有しており、多くの研究により、応用用途に合わせた物質設計指針はすでに確立されている。今回目的とする  $\pi$  共役高分子は、モノマーユニットが二重結合で連結された  $\pi$  電子系を有するこれまでに例がないものである。

具体的な目的としては、構造欠陥なく剛直でありながら可溶性のチオインジゴ類縁体を基盤とした平面性  $\pi$  共役高分子を重縮合反応により合成する手法の開発とその応用を目指す。剛直平面性  $\pi$  共役高分子を有機トランジスタに応用すると、強力な  $\pi$ - $\pi$  相互作用に基づき、平面性有機低分子系からなるものに匹敵する特性が得られると期待できる。

この目的を達成するために、研究代表者は図 1 に示した二重結合で結合した高分子 (polythioindigo) (またはオリゴマー) を代表とした平面性  $\pi$  共役高分子群の合成手法を確立し、その基礎物性の解明および、剛直平面性を活かした有機トランジスタへの応用などを狙ってきた。例えば、図 1 に示した高分子は 2 ユニットの 1-benzothiophen-3(2H)-one がカップリングし、チオインジゴ骨格を形成していることを特徴とする。

### 3. 研究の方法

C=C 結合形成反応として、イミンと活性メチレンとの反応によるチオインジゴの形成反応に着目した。この反応を重縮合反応に適用するためには、反応の効率を向上させる必要がある。そこで、モデル反応として可溶性チオインジゴの形成反応について、反応条件を検討・最適化

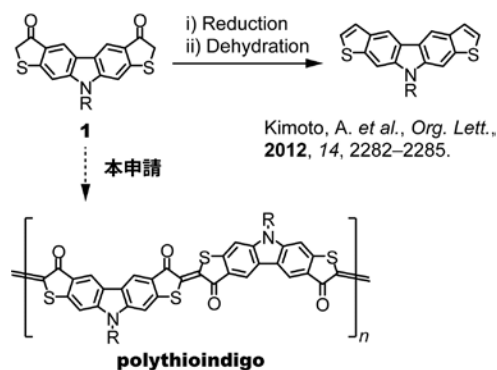


図 1 本研究で目的とするチオインジゴ骨格を主鎖に有する剛直平面性  $\pi$  共役高分子

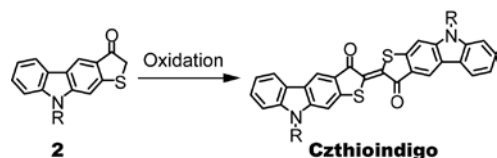


図 2 酸化反応による Czthioindigo の合成

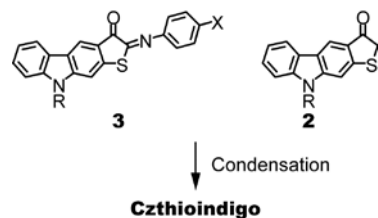


図 3 イミン (3) との反応による Czthioindigo の合成

した。具体的には、**2** の酸化反応により Czthioindigo の合成を試みた (図2)。また、共重合ポリマーの合成を狙って、前駆体となる 1-benzothiophen-3(2H)-one のメチレン部位とイミンとのアニリンが脱離する縮合反応によるチオインジゴの形成反応について、種々の反応条件において試みた (図3)。また、二官能性モノマーを別途合成し、(1) で見出した結果をもとに、モノマー**1** と **4** の重縮合による polythioindigo の合成を試みた (図4)。

得られた polythioindigo の分子量を GPC 測定により見積もり、溶液・薄膜状態における紫外-可視吸収スペクトル測定より、その会合特性を検討した。さらに、予備的な検討として、有機トランジスタを作製し、その特性も評価した。

この研究の過程において、図3に示した典型的なチオインジゴの形成反応から着想を得て、芳香族ケトンから誘導された芳香族イミン (**5**) と種々の活性メチレン (**6**) との間でも同様に二重結合形成反応が起こるかどうか検討した (図5)。

#### 4. 研究成果

イミンとメチレンの反応によるチオインジゴの形成反応 (図3) において、従来広く用いられてきたピペリジンを触媒として用いた結果、その収率は 8% と非常に低かった。そこで、用いる塩基触媒としてジエチルジメチルアンモニウム系イオン液体を用いることで、収率 50% 程度にまで大きく向上した。次にこれを重縮合反応 (図4) へと展開した。モデル反応と同様の反応条件を採用することで、 $M_w$  が 10000 を超える可溶性高分子量体を得ることに成功した。また、この反応において、不溶性の生成物も同時に得られたことから、より高分子量体も得られていることが示唆された。このように二重結合形成反応を重合反応に利用し、主鎖が剛直かつ平面性の高い高分子を合成した例は非常に少なく、学術的にも価値があると考えられる。

また、得られたカルバゾール縮環ポリチオインジゴ (Czthioindigo) は、可溶性を有しながら、希薄溶液中においても会合状態を形成するなど、剛直平面性形態に由来する特異な物性を有することを明らかにしている。さらに、予備的な検討であるが、有機トランジスタ測定も行っており、一連の剛直平面性高分子の構造物性相関を見出すことは非常に重要である。

さらに、このチオインジゴ形成反応から着想を得て、芳香族ケトンから誘導された芳香族イミン (**5**) と種々の活性メチレン (**6**) との間でも同様に二重結合形成反応が生起することを発見した (図5)。類似の反応である C=O 結合と活性メチレンとの反応による C=C 結合形成反応である Knoevenagel 縮合においては、その反応基質が反応性の高いアルデヒドを用いた例が大半を占める。そして、Knoevenagel 縮合は種々の芳香族系有機化合物の合成において、極めて重要な役割を果たしている。一方、ベンゾフェノンやフルオレノンのような芳香族ケトンに対する報告例はほとんどなく、かつ収率が低いことが知られている。研究代表者が発見したこの反応は、アニリンが脱離する Knoevenagel 縮合型の C=C 結合形成反応であり、汎用有機溶媒中で進行するため、重合反応へと展開しやすいことが利点として挙げられる。

以上のように、チオインジゴの形成反応だけではなく、新しいタイプの C=C 結合形成反応を新たに見出した。今後はこれらを合わせた新しい剛直平面性共重合体を合成し、基礎的な知見として、モノマー間の電子的な相互作用や固体・溶液状態における高分子鎖の振る舞い、電気伝導度などについての基礎物性についての情報を積み重ね、新しい剛直平面性  $\pi$  共役高分子へと展開する基礎を築く。

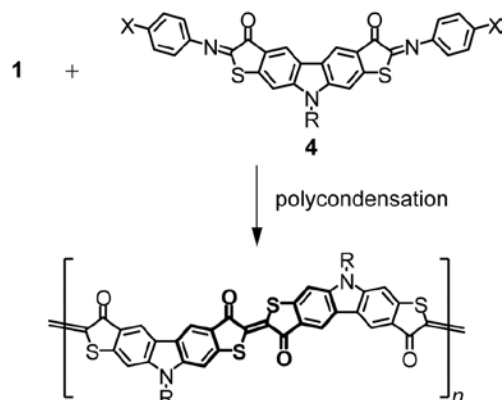


図4 重縮合による polythioindigo の合成

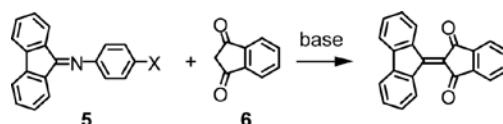


図5 イミンと活性メチレンとの新しい縮合反応

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤井 風希・木本 篤志
2. 発表標題 二座配位子を有するアクリドン系 共役高分子の合成と金属イオンとの錯形成
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤井 風希・木本 篤志
2. 発表標題 イミン配位子を有する 共役高分子の合成
3. 学会等名 第65回高分子研究発表会(神戸)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉本 竜一・小西 颯馬・齋藤 大暉・木本 篤志
2. 発表標題 平面性カルバゾール縮環ポリチオインジゴの合成
3. 学会等名 第65回高分子研究発表会(神戸)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤井風希、木本篤志
2. 発表標題 アクリドンイミンを主鎖に有する 共役高分子の合成
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤井風希、木本篤志
2. 発表標題 アクリドン系 共役高分子の合成および種々の金属との錯形成
3. 学会等名 第68回高分子研究発表会(神戸)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤井風希、木本篤志
2. 発表標題 アクリドンイミンを主鎖に有する 共役高分子の合成と種々の金属イオンとの錯形成
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 藤井朋香、木本篤志
2. 発表標題 ジシアノエチレンで置換されたキナクリドン系配位子を有する 共役高分子錯体の合成
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤井朋香、清友渚、木本篤志
2. 発表標題 キナクリドン系 共役高分子の合成および薄膜状態における高分子錯体化
3. 学会等名 第67回高分子研究発表会(神戸)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤井朋香、木本篤志
2. 発表標題 キナクリドン系 共役高分子の合成および種々の金属との錯形成
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関