

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22211

研究課題名(和文) 共鳴による反応性差をトリガーとした 共役系高分子の精密合成

研究課題名(英文) Precise synthesis of semiconducting polymers based on condensative chain-growth polymerization including the trigger reaction through pi-conjugation

研究代表者

東原 知哉 (Higashihara, Tomoya)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・教授

研究者番号：50504528

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、遷移金属やハロゲンが必要とせず、共鳴による反応性差をトリガーとした 共役系高分子材料の精密合成の一般的手法の確立を目的とした。実際に、アニオン性モノマーの分子内共鳴効果を利用したアルドール縮合反応に基づく新しい重縮合法の開発により、半導体高分子のポリ(オキシンドリデンチエニレンビニレン)(POTV)の合成に成功した。POTVを使用した有機電界効果トランジスタ(OFET)は、良好な半導体特性(ホール移動度： 2.24×10^{-4} cm²/V/s)のp型特性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した合成手法により得られるポリマー材料は、残存遷移金属およびハロゲンが本質的にゼロであるため、従来法で得られるポリマー材料よりも電荷輸送トラップが少なく、高い電荷移動度をもつ有機トランジスタへの応用が期待できる。また半導体高分子材料の分子量や分子量分布は、それら機能に多大な影響を及ぼすため、共役系高分子の合成において、遷移金属・ハロゲンフリー系かつリビング重合系の方法論の確立は学術上大きな意義を有する。

研究成果の概要(英文)：A new polycondensation method has been developed based on the aldol condensation reaction utilizing the intramolecular resonance effect of the anionic monomer through π -conjugation. Indeed, a novel AB type monomer was designed to synthesize the semiconducting poly(oxindolidene thienylene vinylene) (POTV). The polymerization readily proceeded initiated with 5-nitro-2-thiophenecarbaldehyde after the α -proton abstraction of the oxindole group by the reaction of the monomer precursor with lithium hexamethylsilazide (LiHMDS)/12-crown-4. As a result, the objective POTV with Mn = 5300 and PDI = 1.57 could be obtained with a good yield (65%). In addition, an organic field effect transistor (OFET) was based on POTV exhibited p-type characteristics, with a hole mobility of 2.24×10^{-4} cm²/V/s.

研究分野：高分子合成

キーワード：半導体高分子 有機薄膜トランジスタ 縮合的連鎖重合

1. 研究開始当初の背景

π 共役系高分子材料は、有機 EL、有機薄膜太陽電池、有機薄膜トランジスタ等の分野で注目を集めており、特に軽量・フレキシブルかつ低コストでの印刷製造可能な利点を有する。最先端の医療工学や健康診断技術分野では、皮膚に貼り付け、または体内に埋め込んで稼動する生体センサ(例えば感温センサ・振動センサ・圧電センサ等)や情報表示のためのディスプレイの軽量化・薄膜化・ストレッチャブル化が期待されている。中でも、それらを駆動するための有機薄膜トランジスタ(図1)が注目されている。

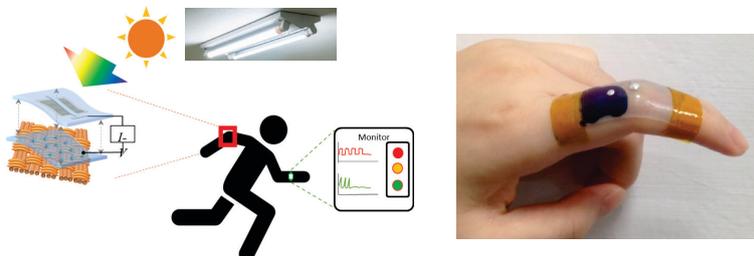


図1. ウェアラブルデバイスを指向した伸縮自在な電子デバイス

これらデバイスの重要部材である半導体高分子の合成手法に着目すると、金属やハロゲンを含む芳香族モノマーの遷移金属触媒による重縮合法が採用されている。最近では、C-H活性化による脱ハロゲン化水素縮合重合法が開発され(参考文献1)、原子効率の高い、すなわち縮合物の重量分率を抑えた手法が可能になった。しかしながら、遷移金属触媒やハロゲンが依然必要である。本提案の金属やハロゲンを使用しない低環境負荷型かつ共鳴による反応性差をトリガーとした精密重縮合法の開発は、類例を含めても全くない。材料製造において脱離成分は水のみという究極の環境調和型重合プロセスは、これからの環境重視社会において極めて重要な技術である。

我々はこれまで、メチレンリン酸エステル基とホルミル基を持つチオフェンモノマー前駆体に適切な塩基を反応させると、 α 水素引き抜きが起き、共鳴による安定なカルバニオンが生じること、さらに活性ホルミル基を有する開始剤を加えると、重合が連鎖的かつリビング的に進行し、構造の明確な半導体高分子ポリ(3-アルキルチエニレンビニレン)(P3ATV)が得られることを報告している(図2、参考文献2)。重合反応の完全制御やモノマーの一般化による方法論の確立およびデバイス作製・評価による有効性立証に学術的興味を持ち、本課題提案に至った。

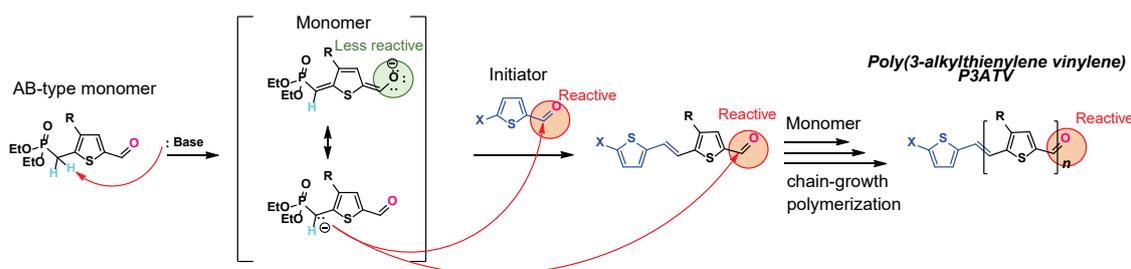


図2. 遷移金属およびハロゲンを使用しない縮合的連鎖重合法による構造の明確な半導体高分子ポリ(3-アルキルチエニレンビニレン)(P3ATV)の合成(参考文献2)

2. 研究の目的

本研究では、遷移金属やハロゲンを必要とせず、共鳴による反応性差をトリガーとした π 共役系高分子材料の精密合成の一般的手法の確立を目的とした。得られるポリマー材料は残存遷移金属およびハロゲンが本質的にゼロであるため、従来法で得られるポリマー材料よりも電荷輸送トラップが少なく、高い電荷移動度が期待できる。また半導体高分子材料の分子量や分子量分布は、それら機能に多大な影響を及ぼすため、 π 共役系高分子の合成において、遷移金属・ハロゲンフリー系かつリビング重合系の方法論の確立は学術上大きな意義を有する。

具体的には、アルドール縮合反応に基づくポリ(オキシンドリデンチエニレンビニレン)(POTV)の縮合的連鎖重合法の開発を行った(図3)。新規AB型モノマー前駆体のN-(2-エチルヘキシル)オキシンドリデンチエニレンビニレン(OTV)は、ホルミル基とオキシインドール基を有しており、OTVに塩基を加えることによりOTVの α -プロトンが引き抜かれ、アニオン性モノマーを生成する。このモノマーは、共鳴効果によるホルミル基の不活性化により、自己縮合しないと予想される。次に、モノマーに開始剤の5-ニトロ-2-チオフェンカルバルデヒドを添加することにより、開始反応が進行し、同時にアニオンの共鳴効果が打ち消されることで、成長末

端のホルミル基が再活性化されると考えられる。この開始反応がトリガーとなり、本重縮合が連鎖的に進行すると期待される。

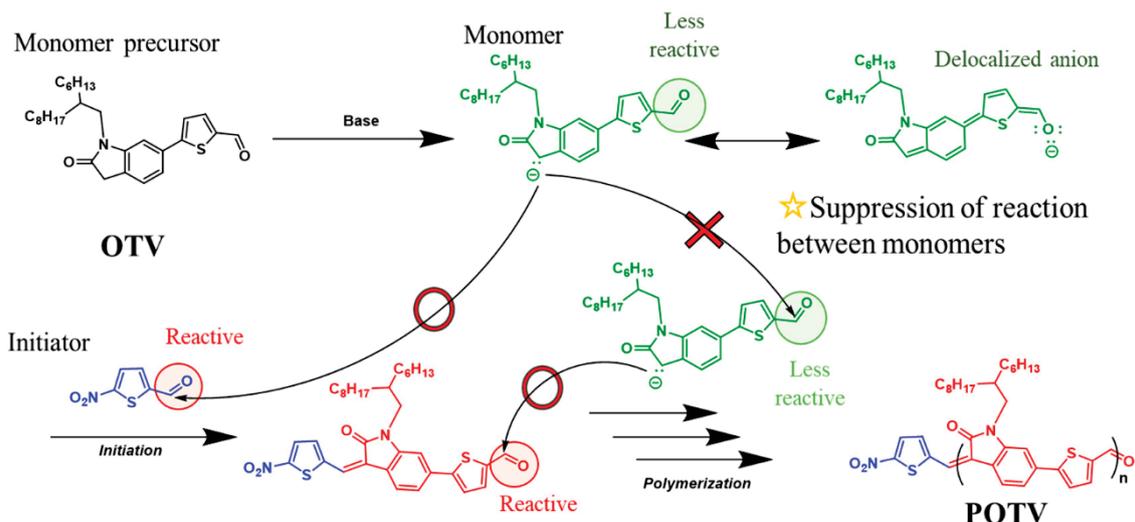


図3. アルドール縮合反応によるポリ（オキシンドリデンチエニレンビニレン）（POTV）の重合機構の推定

3. 研究の方法

3.1. POTV の合成

代表的な実験例を示す。20 mL の二口フラスコを窒素置換し、脱水トルエン（18 mL）、12-クラウン-4（8.0 μ L、0.05 mmol）、およびリチウムヘキサメチルジシラジド（THF 中 1.3 M、0.40 mL、0.52 mmol）を量り取った。容器を-78 $^{\circ}$ Cに冷却した後、モノマー（OTV）溶液（232 mg、0.495 mmol、トルエン 2 mL）を反応混合物に加え、5 分間攪拌した。次に、5-ニトロ-2-チオフェンカルバルデヒド（3.4 mg、0.022 mmol、トルエン 0.5 mL）を混合溶液に加えて重合を開始した。30 $^{\circ}$ Cで 24 時間重合した後、5 M HClaq.（2mL）を加えて重合停止した。重合溶液の一部をサンプリングし、クロロホルムと水の混合物で抽出した。得られたサンプルは、沈殿前に SEC により解析した。残りの溶液をメタノール/水（200 mL / 100 mL）に注ぐことで、ポリマーを沈殿させた。ポリマーを真空下で濾過および乾燥することにより、POTV が黒色固体として得られた（146 mg、65%）。SEC : $M_n = 3,700$ 、 $D_M = 1.47$ （ソックスレー抽出後： $M_n = 5,700$ 、 $D_M = 1.57$ ）。

3.2. 測定および特性評価

サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）は、ポンプ、カラムオープン、紫外吸光検出器（UV、 $\lambda = 254$ nm）、ガードカラム、および 2 本のポリスチレンゲルカラム（溶離液：THF、1.0 mL/min、40 $^{\circ}$ C）により構成されたものを使用した。有電界効果トランジスタ（OFET）の電流-電圧（I-V）特性は、暗所・室温条件下、Keithley4200-SCS により評価した。

3.3. OFET デバイスの作製

上部せん断ブレードと加熱ステージを備えた溶液せん断装置を使用した。POTV のクロロホルム/ジクロロベンゼン（95/5）溶液を 10 mg/mL になるように調整し、2-phenylethyltrichlorosilane (PETS)処理した Si/SiO₂ 上に塗布した。塗布の条件は、せん断速度 800 μ m/s および 35 $^{\circ}$ Cとした。真空下、80 $^{\circ}$ Cで 3 時間ポストアニーリングを行った。金電極は、ソース電極とドレイン電極を形成するマスクを通して熱蒸着（ 5×10^{-7} torr）により作製し、チャンネル長 40 μ m および幅 1000 μ m に設定した。

4. 研究成果

4.1. 重合結果

モノマー（OTV）の重合は、5-ニトロ-2-チオフェンカルバルデヒドを開始剤として用い、 $M_n = 10,800$ を目標値とした。結果を表 1 にまとめた。まず、OTV に対して 1.05 当量のナトリウムヘキサメチルジシラジド（NaHMDS）/15-クラウン-5 を塩基として使用し、重合を-40 $^{\circ}$ Cで 24 時間行った（run 1）。しかしながら、重合はほとんど進行しないことが分かった（ $M_n = 1,300$ ）。次に、反応温度を室温に上げることで、モノマーアニオンの反応性向上を狙った（run 2）。その結

果、分子量がわずかに改善された ($M_n = 2,100$)。次に、THF からトルエン/THF = 20.0/0.17 の混合溶媒に変更し、重合溶媒の最適化を行った (run 3)。その結果、分子量がわずかに改善された ($M_n = 2,600$, $D_M = 1.46$)。そこで、この混合溶媒を用いてさらに塩基の種類を最適化した。リチウムヘキサメチルシラジド (LiHMDS) は、構造の明確なポリアミドの合成に有効であることが知られている (参考文献 3)。LiHMDS を塩基に採用して同様の重合を行ったものの、得られた POTV の分子量は、run 3 と同様の値を示した (Run 4, $M_n = 2,500$, $D_M = 1.37$)。次に、12-クラウン-4 の添加量を最適化した (run 5)。12-クラウン-4 の量を 1.05 から 0.1 に減じると、分子量がさらに改善された ($M_n = 3,000$, $D_M = 1.45$)。クラウンエーテルの添加量を少なくすることで、アニオン性モノマーと Li カチオンとの接触イオン対の割合を増加させ、共鳴効果を制限することで、OTV のホルミル基の反応性が増加したため、分子量の改善につながったと推定した。最後に、重合温度を 30 °C に上げることで、モノマーの反応性の改善に成功した (run 6)。結果として、最も高い M_n 値が得られた ($M_n = 3,700$, $D_M = 1.47$)。この分子量の改善は、おそらく高温でのポリマー鎖末端とモノマー間の反応性の向上によるものと思われる。メタノール、ヘキサン、およびアセトンを用いたソックスレー抽出により、最終的に $M_n = 5,300$, $D_M = 1.57$ の POTV を得ることに成功した。SEC 曲線の低分子量領域にいくつかの鋭いピークの残存が確認された。それらは、ソックスレー抽出ではほとんど除去されない線状または環状オリゴマーに由来していると考えられる。オリゴマーの生成は、提案する連鎖重合機構に加えて逐次重合機構の併発を唆している。

表 1. アルドール縮合反応に基づく *N*-(2-エチルヘキシル)オキシインドリデンチエニレンビニレン (OTV) の重合結果

Run ^a	Base	Solvent	Temp.	M_n ^b	D_M	Yield (%)
1	sodium hexamethyldisilazide (NaHMDS)/15-crown-5	Tetrahydrofuran (THF)	-40 °C	1300	1.17	71 ^c
2	NaHMDS/15-crown-5	THF	<i>r. t.</i>	2100	1.97	58 ^c
3	NaHMDS/15-crown-5	Toluene/THF ^f	<i>r. t.</i>	2600	1.46	~100 ^d
4	lithium hexamethyldisilazide (LiHMDS)/12-crown-4	Toluene/THF ^g	<i>r. t.</i>	2500	1.37	66 ^c
5 ^e	LiHMDS/12-crown-4	Toluene/THF ^g	<i>r. t.</i>	3000	1.45	73 ^c
6 ^e	LiHMDS/12-crown-4	Toluene/THF ^g	30 °C	3700	1.47	65 ^c
				(5300) _h	(1.57) _h	(40) ^h

(a) Polymerizations for Runs 1-6 were conducted for 24 h, targeting the same M_n of 10,800 without fractionation. (b) Determined by size exclusion chromatography (SEC) using polystyrene standards. (c) Determined by gravimetry after precipitation and drying under vacuum. (d) Crude yield. (e) The amount of 12-crown-4 was 0.1 equivalent of monomer. (f) Toluene/THF = 20.0/0.17 by vol. was used. (g) Toluene/THF = 20.0/0.30 by vol. was used. (h) After Soxhlet extraction.

4.2. 有機電界効果トランジスタ特性

POTV (run 6、ソックスレー抽出後) の半導体特性を評価するため、ボトムゲート-トップコンタクト型の OFET デバイスを作製した。ホール移動度は、PETS 処理された基板上に作製されたデバイスを用いて評価した。図 4 に、POTV の OFET デバイスの伝達曲線を示す。本デバイスは、分子量 ($M_n = 5,300$) が比較的低い POTV を用いたにもかかわらず、ホール移動度の最大値が $2.24 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と求まり、半導体高分子材料としては良好な値を示した。(図 4)。OFF 状態の場合、ドレイン電流 (I_D) 値が 10^{-11} A 程度であるのに対して、ON 状態になると 10^{-7} A 程度に向上し、 1.92×10^4 の比較的高い ON/OFF 比を示した。

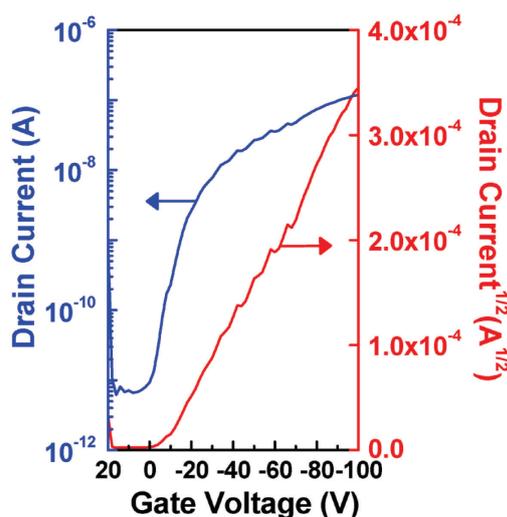


図 4. POTV の有機電界効果トランジスタの伝達曲線

<引用文献>

- Goto, E.; Ochiai, Y.; Ueda, M.; Higashihara, T. Transition-metal-free and halogen-free controlled synthesis of poly(3-alkylthienylene vinylene) via the Horner–Wadsworth–Emmons condensation

- reaction. *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 1996.
2. Kuwabara, J.; Kanbara, T. Facile Synthesis of π -Conjugated Polymers via Direct Arylation Polycondensation. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 152.
 3. Yokozawa, T.; Muroya, D.; Sugi, R.; Yokoyama, A. Convenient Method of Chain-growth Polycondensation for Well-defined Aromatic Polyamides. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 979.

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Sato Shingo, Lin Po-Shen, Wu Wei-Ni, Liu Cheng-Liang, Higashihara Tomoya	4. 巻 10
2. 論文標題 Atom-economical Synthesis and Characterization of Poly(oxindolidene thienylene vinylene) Based on Aldol Polycondensation Reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 364 ~ 364
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/catal10040364	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 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 5件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Tomoya Higashihara
2. 発表標題 Green Synthesis of Semiconducting Polymers Based on Chain-growth Condensation Polymerization
3. 学会等名 The 16th Pacific Polymer Conference (PPC16) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shingo Sato and Tomoya Higashihara
2. 発表標題 Green Synthesis and Characterization of a -Conjugated Polymer Based on Aldol Polycondensation Reaction
3. 学会等名 The 16th Pacific Polymer Conference (PPC16) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoya Higashihara
2. 発表標題 Green Synthesis of Semiconducting Polymers Based on Chain-growth Condensation Polymerization
3. 学会等名 FAPS2019 Polymer Congress, Polymers for Cutting-Edge Technological Innovations (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤 圭一郎、東原 知哉
2. 発表標題 環境調和型重合法によるポリチエニレンピニレンの合成と半芳香族ブロック共重合体への応用
3. 学会等名 第69回高分子年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤 真悟、東原 知哉
2. 発表標題 活性 プロトン含有チオフェンカルバルデヒド誘導体のアルドール縮合反応を用いた 共役高分子の合成検討
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 稲垣 伸、東原 知哉
2. 発表標題 共鳴による反応性差を利用した4-(1-フェニルエテニル)スチレン誘導体の連鎖的重付加の検討
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 東原 知哉
2. 発表標題 半導体高分子合成の発展：精密に創る・グリーンに創る・伸縮性を備える
3. 学会等名 第69回高分子年次大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 東原 知哉
2. 発表標題 有機エレクトロニクス材料に用いる 共役高分子の精密合成法開発
3. 学会等名 第69回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 東原 知哉
2. 発表標題 共役高分子を環境にやさしく,精密につくる!
3. 学会等名 第11回Vシンポ「最先端精密高分子」（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 東原 知哉
2. 発表標題 共役高分子の精密合成と有機エレクトロニクス材料開発
3. 学会等名 20-1超分子研究会「光で物性や機能が変化する材料」（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東原研究室HP
<https://higashihara-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/>

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
研究協力者	劉 正良 (Liu Cheng-Liang)	国立台湾大学・工学部・准教授	
研究協力者	佐藤 真悟 (Shingo Sato)	山形大学・有機材料システム研究科・博士前期課程	

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			
その他の国・地域	台湾・国立中央大学			