

令和 元年 7 月 2 日現在

機関番号：82717

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14498

研究課題名(和文)可溶性縮環型ポリアセン/ヘテロアセンの合成と機能物性開拓

研究課題名(英文)Synthesis of soluble fused polyacenes/heteroacenes, and its function/properties

研究代表者

已上 幸一郎(Mikami, Koichiro)

公益財団法人相模中央化学研究所・その他部局等・研究員、博士研究員

研究者番号：40633574

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：対応する側鎖を有するモノマー(1a,1b)を合成したのちに、ジスタニルモノマーとの重縮合により prepoly1a,b を合成した。prepoly1a,b に対して塩化鉄(III) を作用させることで目的とするポリヘテロアセン poly1a,b を得た。poly1a,b をそれぞれ活性層として有するボトムゲート-トップコンタクト(BGTC)型デバイスを組み、有機 TFT 性能の評価を行った結果、poly1a の場合は  $1.0 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/Vs、poly1b は  $3.0 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/Vs のホール移動度を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、グラフェンやグラフェンナノリボン、オリゴアセン/ヘテロアセン類などの二次元状に  $\pi$ -電子が広がった共役系高分子が注目されている。本研究では側鎖に長鎖アルコキシ基を導入することで有機溶媒への溶解性を高くした縮環型ポリヘテロアセン類を合成した。有機溶媒へ可溶となったことで有機薄膜トランジスタへ応用することができるようになった。今後は本手法で得られるポリマーの大量合成法を確立し、有機EL材料などの実デバイスへの応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：Herein, we report the synthesis of soluble, air-stable fully conjugated ladder polymers incorporating a BTBT structure as a repeating unit. The ladder polymers were synthesized through a simple process: A Migita-Kosugi-Stille polycondensation, followed by an intramolecular oxidative annulation (Scholl reaction). Absorption and fluorescence spectrometric analyses, as well as theoretical analysis and model reaction revealed that the intramolecular Scholl reaction proceeded efficiently. Electrochemical studies combined with theoretical molecular orbital analysis indicated that the resultant ladder polymers are stable under ambient conditions, because the drastic ascension of the highest-occupied molecular orbital (HOMO) level was suppressed even after ladderization by the Scholl reaction. Furthermore, the bottom-gate, top-contact organic thin-film devices that were fabricated from these ladder polymers operated as solution-processable p-type transistors.

研究分野：高分子合成、有機合成、計算化学、機械学習、深層学習

キーワード：  $\pi$ -conjugation thiophene polycondensation acene ladder polymer

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

芳香環を単結合でつなげて得られるポリチオフェンや、芳香環が縮環しているオリゴアセン/ヘテロアセンといった共役系高分子/低分子は、有機薄膜太陽電池や電界効果型トランジスタ、有機 EL などの有機エレクトロニクス発展に大きく貢献し、今後は印刷技術を利用した塗布型デバイスへの応用が期待される有力な化合物群です。申請者はこれまでに芳香環のオルト位を連続してつなげることが可能な反応である「アラインの重合反応」を見だし、芳香環を単結合でつなげる共役系高分子化学を展開してまいりました。その研究のさなか、申請者は、「アラインの重合」を含めてこれまでに研究されているほとんどの共役系高分子が芳香環を単結合でつなげないポリマーであり、二つの結合でつなげる共役系高分子、すなわち縮環型共役系高分子(ポリアセン/ヘテロアセン)の研究はほとんど行われていないことに着目いたしました。

### 2. 研究の目的

本研究では芳香環ユニット間に二つの結合を有する共役系高分子、すなわち可溶性縮環型ポリアセン/ヘテロアセンの合成法を確立し、縮環型ポリアセン/ヘテロアセンの基礎物性・機能を探索することを目的としています。

### 3. 研究の方法

予備実験で得られている条件を参考に、触媒存在下、合成したモノマーと市販のモノマーの共重合反応を行います。モノマーの転化率を GC、HPLC、NMR で追跡し、分子量と分子量分布を GPC で解析します。得られたポリマーはメタノールなどの貧溶媒に再沈殿する方法や分取 HPLC を用いて精製し、NMR と MALDI-TOF MS でポリマーの繰り返し単位や末端構造を解析します。得られた共重合体に塩化鉄などのルイス酸を作用させることで、分子内酸化反応による縮環反応を検討します。実験と平行して、DFT 計算を実行することで得られる化合物の電子状態を解析します。

### 4. 研究成果

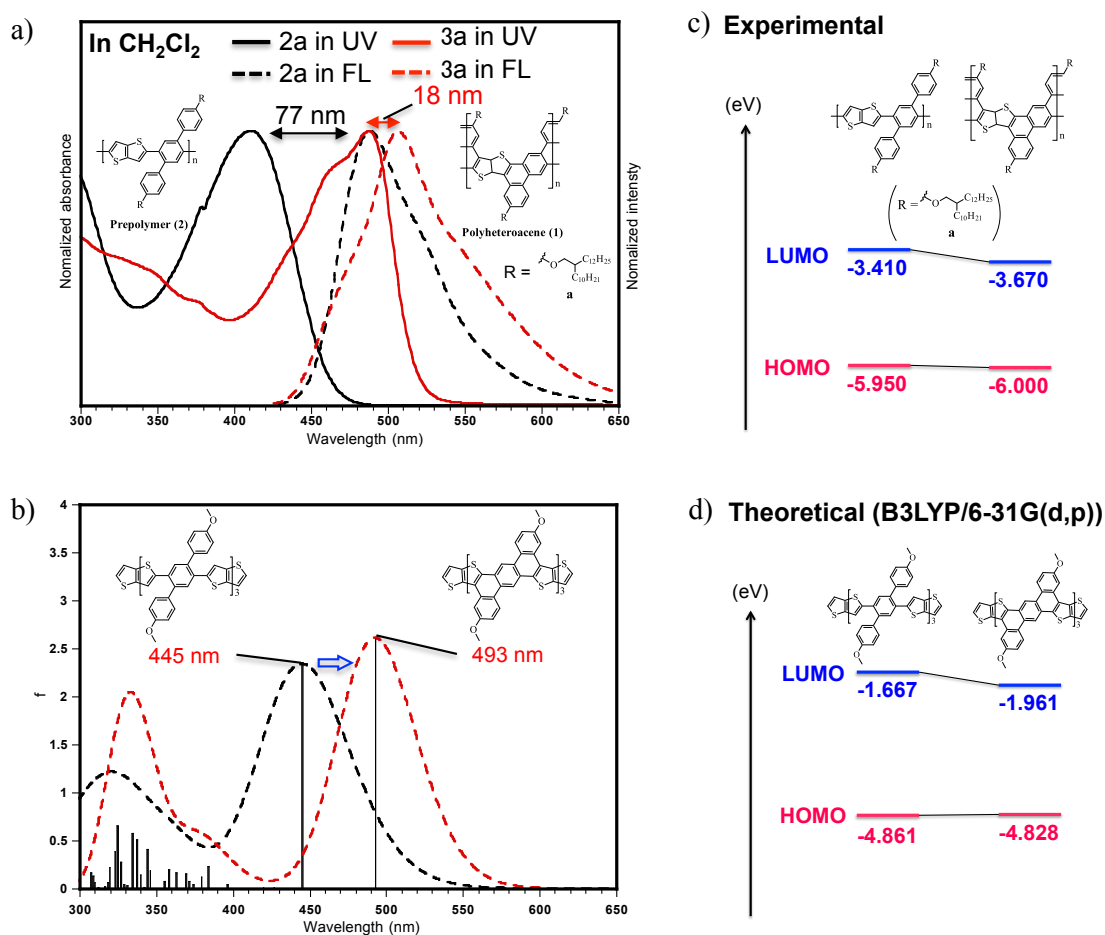
Table 1 にポリマー前駆体 (**prepoly 1a, b**) ならびにポリヘテロアセン (**poly1a, b**) の合成結果を示した。対応する側鎖を有するモノマー (**1a, 1b**) を合成したのちに、ジスタニルモノマーとの Migita-Kosugi-Stille クロスカップリング重縮合により **prepoly1a, b** を合成した。**prepoly1a, b** に対して塩化鉄(III) を作用させる Scholl 反応により **poly1a, b** を得た。得られたポリマーは THF やクロロホルム、トルエンなどの汎用溶媒に高い溶解性を示し大気中でも安定であった。一方で、リニアな側鎖を有するポリヘテロアセンも合成したが、オルトジクロロベンゼンなどの溶媒に難溶であった。

**Table 1.** Synthesis of polyheteroacenes (**poly1a, b**) with branched alkoxy/alkyl side chains.

Entry	R	Prepoly (2)				Poly (3)			
		GPC (THF)			yield (%)	GPC (THF)			yield (%)
		$M_n$ (kDa)	$M_w$ (kDa)	PDI		$M_n$ (kDa)	$M_w$ (kDa)	PDI	
1		34.1	68.9	2.02	97	31.9	141.3	4.43	96
	<b>a</b>								
2		26.3	52.7	2.00	86	35.9	129.8	3.60	54
	<b>b</b>								

次に、**prepoly1a** と **poly1a** の UV / 蛍光スペクトル、ならびにサイクリックボルタンメトリー (CV) を測定した (Figure 1)。まず、**prepoly1a** と **poly1a** の UV スペクトルを比較すると、縮環することで最大吸収波長が 419 nm から 488 nm へと長波長側にシフトした (Figure 1a)。プレポリマーとポリヘテロアセンの 3 量体モデルの DFT 計算を行った結果、実験結果と同様に閉環することで長波長側に最大吸収波長がシフトすることがわかった (Figure 1b)。これは閉

環反応によって  $\pi$ -共役が拡張されてバンドギャップが小さくなることを示している。蛍光スペクトルでは、縮環によってストークスシフトの値が 77 nm から 18 nm となった (Figure 1a)。一般的に、剛直な構造を有するオリゴ/ポリヘテロアセン類の UV スペクトルでは最大吸収波長より短波長側に振電バンドに起因するピークが観測され、ストークスシフトの値も極めて小さくなることが知られている<sup>3)</sup>。このことを考慮すると、閉環反応によってストークスシフトの値が小さくなったことは、閉環反応が円滑に進行し、モノマーユニット間の単結合が芳香環で分子内架橋されることでポリマーの構造が剛直になったことを示している。閉環後 (**poly1a**) の UV スペクトルにおいて 467 nm 付近に振電バンドに起因するピークが観測されていることもこれを支持している。次に、**prepoly1a** と **poly1a** の CV から見積もられた酸化電位と UV スペクトルから見積もられた光学的バンドギャップから **prepoly1a** と **poly1a** の HOMO 準位を算出したところ、閉環反応の前後でほとんど変化がないことがわかった (Figure 1c)。モデル化合物の DFT 計算でも閉環の前後で HOMO 準位は変化せずに LUMO 準位が深くなるということが示された (Figure 1d)。すなわち、閉環反応によってバンドギャップは狭小化するが、HOMO 準位の急激な上昇を抑制しつつ LUMO 準位が深くなることで、得られるポリマーの大気安定性の低下が抑制されていることがわかった。これらの傾向は、分岐アルキル鎖を有する **prepoly1b** と **poly1b** でも同様に見られた。次に、**poly1a, b** をそれぞれ活性層として有するボトムゲートトップコンタクト (BGTC) 型デバイスを組み、有機 TFT 性能の評価を行った。その結果、**poly1a** の場合は  $1.0 \times 10^{-5}$  cm/Vs、**poly1b** は  $3.0 \times 10^{-6}$  cm/Vs のホール移動度を示したことから、合成したポリヘテロアセンが TFT として応用可能であることがわかった。



**Figure 1.** a) UV/FL spectra of **prepoly1a**, and **poly1a**, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. b) The stick absorption spectra calculated by B3LYP/6-31G(d,p). Gaussian band-shape with 2500 cm<sup>-1</sup> as a half-height width was applied to produce the spectra. c) Energy diagram of frontier molecular orbitals of the experimental and theoretical results (B3LYP/6-31G(d,p)).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 5 件)

(5) T. Hirano, # H. Hanamura, # M. Inoue, S. Ueda, M. Watanabe, M. Tanabiki, K. Mikami\*, *Polymer*, accepted (#: contributed equally)

(4) T. Hirano, # H. Hanamura, # K. Mikami\*, "Missing reactivity of trimethylsilyl reagents: dehalogenative activation enabling one-pot generation of aryne from 2-iodophenol" *ChemRxiv. Preprint. doi.org/10.26434/chemrxiv.7934987.v1* (#: contributed equally)

(3) K. Takagi, \* H. Tanaka, K. Mikami, \* "Ladderization of Polystyrene Derivatives by Palladium-Catalyzed Polymer Direct Arylation" *Polymer Chemistry accepted*

(2) K. Takagi, \* Y. Hirano, K. Mikami, \* S. Kikkawa, I. Azumaya, "Chiral Non-Planar Oligophenylenes bridged by Urea Linkage: Synthesis through Intramolecular Direct Arylation, Chiroptical Behavior, and Theoretical Investigation" *European Journal of Organic Chemistry* **2019**, *10*, 2071-2080.

(1) Y. Egawa, \* C. Fukumoto, K. Mikami, N. Takeda, M. Unno, \* "Synthesis and Characterizations of The Germathioacid chloride Coordinated by an *N*-Heterocyclic carbene" *Inorganics* **2018**, *6*, 76-83. (Special Issue "Coordination Chemistry of Silicon")

〔学会発表〕 (計4件)

(4) 平野貴章、花村仁嗣、井上宗宣、 已上幸一郎： “縮環系ポリヘテロアセンの合成と機能・物性評価”，第28回日本MRS、E1-019-007 (2018)

(3) 田中秀俊、高木幸治、已上幸一郎： “パラジウム触媒を用いたポリスチレン誘導体の直接アリール化によるラダーポリマーの合成”，第67回高分子討論会 (2018)

(2) 平野貴章、花村仁嗣、井上宗宣、 已上幸一郎： “縮環系ポリヘテロアセンの合成と機能・物性評価”，第67回高分子討論会 (2018)

(1) 平野貴章、已上幸一郎、秋山映一： “Scholl 反応を用いた縮環系ポリヘテロアセンの合成”，第66回高分子討論会 (2017)

〔図書〕 (計3件)

(3) ラダーポリマーとその合成；已上幸一郎、有機合成化学協会誌，2018，76(8)，838-839.

(2) DFT 計算を利用した重合反応解析；已上幸一郎，高分子学会会報誌「高分子」Vol. 66, No. 10, p561-562 (2017).

(1) K. Mikami, "Poly(ortho-phenylene)s and their derivatives: synthesis, conformation, and physical properties"; Chapter3 in *Conjugated Objects: Developments, Synthesis, and Applications*, edited by A. Nagai, and K. Takagi (2017).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

名称：ジベンゾアントラセノチオフェン骨格を繰り返し単位として有する縮環高分子化合物とその製造方法

発明者：已上幸一郎、花村仁嗣、秋山映一、井上宗宣

権利者：相模中央化学研究所

種類：特許

番号：特開 2019-044172

出願年：2018

国内外の別： 国内

○取得状況 (計0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<https://sagami-scri.jp/publics/index/117/#page-content>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。