

## 研究成果概要

## 1. 研究課題

和文 共役高分子鎖の高移動度実現に最適な構造設計
英文 Optimal structural design for achieving high mobility of conjugated polymer chains

## 2. 申請者名(代表研究者)

氏名 寺尾 潤	ローマ字表記 Jun Terao
所属大学・機関名 東京大学・大学院総合文化研究科	英訳表記 The University of Tokyo, Graduate School of Science and Arts
研究科専攻名・部課名等 広域科学専攻・相関基礎化学系	英訳表記 Department of Basic Science
役職名 教授	英訳表記 Professor

## 3. 共同研究者 (下段 英訳表記)

氏名	所属機関名・研究科等名・役職
(氏名) 正井 宏	東京大学・大学院総合文化研究科・助教
(英訳表記) Hiroshi Masai	(英訳表記) The University of Tokyo, Graduate School of Science and Arts, Assistant Professor

4.研究目的、成果、今後の見通し

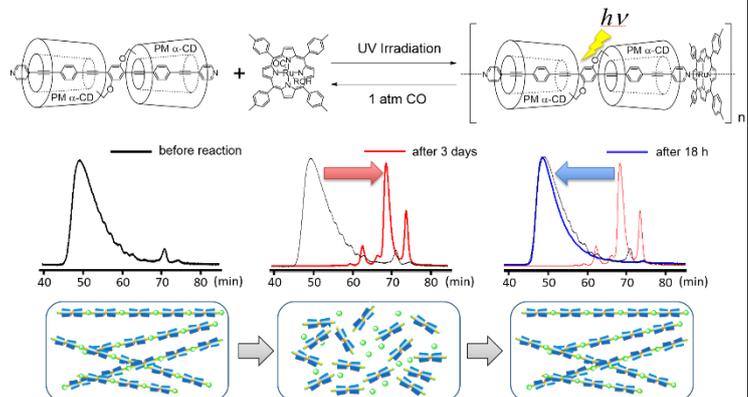
軽量、フレキシブル、印刷可能など様々な特徴を有する高分子半導体材料における最大の課題は、最も重要な物性指標である電荷輸送性能（移動度）が無機材料と比較可能なレベルに達していないことである。その最善の解決策は、共役高分子鎖の主要な電荷輸送経路であるホッピング伝導をより高速なバンド伝導型（コヒーレント輸送）へと導くことであり、電荷輸送における格子振動に伴う散乱を支配・制御するための斬新な共役鎖の構造設計が不可欠である。そこで、本研究では高分子の熱統計物理化学理論として提案され、現在も深化し続ける下記の Flory-Huggins 理論の支配方程式を今一度見直し、共役軸のコンフィグレーションエントロピー（熱的ゆらぎ）の抑制による電荷移動度の向上を目指す。我々は、高分子半導体材料の主要な電荷輸送過程である共役鎖間ではなく、より効率的な共役鎖内での電荷移動を利用することを考え、共役鎖を環状分子により三次元的に包むことで、アモルファスシリコンに匹敵する電荷移動度 ( $0.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) を示す被覆型共役高分子の合成に成功している (JACS, 2009, 131, 18046, JACS, 2014, 136, 1742)。しかし、実際に素子を使用する室温領域では、高分子鎖の熱的ゆらぎが問題となり、これを効果的に抑え込むことが難しいことが明らかとなった。そこで、共役鎖の分子軌道をあえて分断し局在化させると共に、軌道レベルを等価とすることで、共役鎖内の電荷輸送特性を向上させる新手法を見出した。その結果、ホッピング伝導の上限値に迫る電荷移動度 ( $8.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) の達成に成功した (Nat. Commun., 2013, 4, 1691)。本研究では、さらなる電荷輸送特性の向上を目指し、以下の2つの課題に関して研究を行った。

**成果1：伝導性高分子鎖のエントロピー制御に最適な分子設計と合成**

**目的：**導電性高分子ワイヤの主鎖骨格中に d-ブロック元素を導入することで、d 電子に由来する特異な光学・電気的物性のみならず、主鎖骨格を構成する配位結合によって、炭素共役系にはない機能性素子となることが期待される。本研究では、伝導性メタロポリマーを高度に被覆することで、高い分子内電荷移動度および自己修復機能を示し、固体中においても高密度発光可能な被覆型メタロポリマーの開発を目指す。

**研究成果・進捗状況：**本研究では共有結合と配位結合という2種類の結合様式により金属の導入を試みた。まず、オリゴフェニレンエチニレン骨格を有するゲスト分子に2つの PM  $\alpha$ -CD がホスト分子として連結した分子を合成した。極性溶媒中における親水疎水相互作用により形成した自己包接錯体に対し、エチニル基あるいはピリジル基を有するヨードベンゼン誘導体を用いて菌頭カップリング反応を行い、両末端にエチニル基およびピリジル基を有する被覆共役モノマーをそれぞれ合成することに成功したピリジル末端被覆共役モノマーに対し、白金(II)錯体あるいはルテニウム(II)錯体との一次元的な錯化重合をそれぞれ行うことによって、含金属被覆型分子ワイヤを合成した。得られた被覆型分子ワイヤは、導入された金属錯体及びその結合様式に由来する特異な光学・電気的特性を発現した。

すなわち、共有結合によって白金(II)錯体を導入した分子ワイヤは燐光発光特性を示し、配位結合によってルテニウム(II)錯体を導入した分子ワイヤは固体状態において炭素共役系に匹敵する高い分子内電荷移動度( $0.22 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )を示すとともに、配位結合に基づくポリマーとモノマーの可逆的な変換を実現した。



両末端にエチニル基を有する被覆共役モノマーと白金錯体との共重合反応によって、被覆個所や割合の異なる白金アセチリド型の被覆型ポリマーを合成した。これらのポリマーにおける被覆の効果を調べるために、希薄溶液中および近接分子との相互作用が強く働く固体状態における発光スペクトルを測定した。その結果、被覆型ポリマーは対応する非包接型ポリマーに比べ、高い燐光発光量子収率が得られた。また、被覆型ポリマーは固体状態でも分子間相互作用が抑制された結果、希薄溶液中と同様に強い燐光発光が観測された。さらに、その量子収率及び発光波長は希薄溶液中の値と同程度であったことから、固体中でも単一分子の独立性が維持され、単分子として燐光発光したことを示している。

## 成果 2：伝導性高分子鎖のエントロピー制御に最適な分子設計と合成

**目的：**現在、分子エレクトロニクスの実現に向けて高い電荷輸送能を有する分子素子の合成研究を行っている。本研究ではさらなる電荷移動度の向上を目指し、複数の共役鎖が束ねられた構造を持つ二次元共役シート状ポリマーの合成を目的として、まずその基本構造である「日」の字型分子の精密合成を検討した。環化反応における種々の条件検討の結果、目的分子ではなくデヒドロベンゾ[20]アヌレン構造を持つ分子の生成が  $^1\text{H NMR}$  測定により示唆された。この知見を基に、本研究では新規デヒドロベンゾ[20]アヌレン誘導体の合成を行い、それらの物性測定を試みた。

**研究成果・進捗状況：**片方のエチニル基が TBS 基により保護された分子、TMS 基により保護されたエチニル基およびトリアゼン ( $\text{N}_3\text{R}_2$ ) 部位を持つ分子、TMS 基により保護されたエチニル基を 2 つ持つ分子をそれぞれ菌頭カップリング反応等を用いて合成した。次に、菌頭カップリング反応により非対称分子および対称分子をそれぞれ合成した。塩基による TMS 基の脱保護後、中央のアルキン部位のみ分子間 Glaser 反応を行うことで、TBS 基により保護されたエチニル基およびクロスカップリング反応の反応点となるヨウ素部位へと変換可能なトリアゼン部位を有する分子 **1** を合成した。さらに、トリアゼン部位をヨウ素化し、菌頭カップリング反応によりアルキニル基を導入した後、塩基による TMS 基の脱保護および Glaser 反応を行うことでポリマー **2** の合成を行い、物性測定を試みた。本研究では、逐次的な結合形成を経る共役シート状分子の合成検討で得た知見を基に、ポリマー化に利用可能な反応点を有するデヒドロベンゾ[20]アヌレン誘導体の合成を達成し、その単結晶 X 線構造解析に成功した。また、同様の手法を用いることでデヒドロベンゾ[20]アヌレン構造を 2 つ含む新規分子の合成を行った。さらに、得られたアヌレン誘導体を用いて、Glaser 反応により 2 種類のアヌレンポリマーの合成検討を行った。

