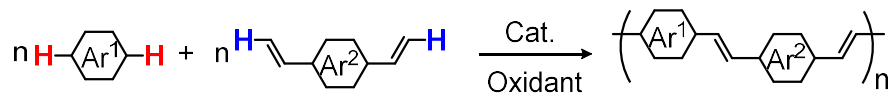


直接的アルケニル化反応によるアリーレンビニレン型 π 共役高分子の合成

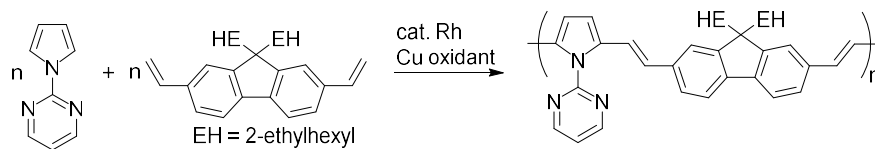
π 共役高分子は高分子半導体として機能することから、有機 EL 素子や有機薄膜太陽電池などの光電子デバイスへの応用が期待され、国内外で広範な研究が進められています。我々は近年、芳香族化合物の C-H 結合を直接反応点とする直接的アリール化反応に注目して、 π 共役高分子を効率よく合成する手法の開発に取り組んでいます。この合成では、右田-小杉-Stille 反応や鈴木-宮浦反応のように有機金属化合物をモノマーとして使用する必要がないため、低環境負荷な高分子合成手法として利用できます。

一方、本研究では、上述の C-H 結合を直接反応点とする高分子合成戦略を溝呂木-Heck 反応に拡張して、芳香族化合物とビニル化合物を連結する直接的アルケニル化反応によるアリーレンビニレン型 π 共役高分子の合成について検討しました。



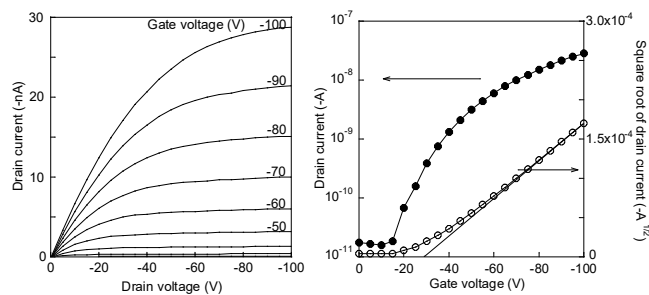
直接的アルケニル化重縮合

これまでの研究から、1-位に配向基 (directing group: DG) を導入したピロール誘導体では、オルトメタリ化反応を経由して α 位の C-H 結合における反応が効率よく進行することを確認しています。これを直接的アルケニル化反応にも活かすことで、ピロール誘導体とスチレンのクロスカップリング反応がほぼ定量的に進行することを明らかにしました。次に、この反応を重縮合に適用して、結合位置・幾何構造が制御されたアリーレンビニレン型 π 共役高分子を合成しました。



ポリマーの合成例

得られたポリマーは、電界効果型トランジスタ (FET) に組み込むことで、p 型半導体として機能することが確認されました。



FET 特性評価の例

この合成法は、芳香族化合物とビニル化合物の酸化的 C-H/C-H クロスカップリング反応を高分子合成に活用した初めての例となります。他のモノマーにも適用可能であることから、今後さらに多様な高分子半導体合成への展開が期待できます。