

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810070

研究課題名(和文) 触媒的酸素酸化カップリングを利用した 共役高分子の合成

研究課題名(英文) Synthesis of conjugated polymers by polycondensation via aerobic oxidative coupling reaction

研究代表者

桑原 純平 (KUWABARA, Junpei)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：70466655

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)：共役高分子は太陽電池や有機EL素子への利用が期待される材料である。この共役高分子を従来よりも低コストかつ低環境負荷な手法で合成可能にすることを研究の目的とした。合成工程における化学修飾の回数を削減する合成経路を開拓することで、コストや廃棄物の低減が可能になった。さらに従来の方法では、高分子合成の際に金属やハロゲンを含む副生成物が生じるが、本研究で見出した重合反応ではH<sub>2</sub>Oしか副生しない。この特長は、環境負荷の低減に加えて得られる高分子の高純度化に寄与する。

研究成果の概要(英文)：-Conjugated polymers are expected to be materials for organic devices such as organic photovoltaics and organic light emitting diodes. The final goal of this research is to establish a low-cost and environment-friendly method for preparation of conjugated polymer materials. This research revealed the efficient synthetic route minimizing chemical modification steps, which leads to reduction of costs and wastes in synthesis. The newly-developed polymerization method enables preparation of conjugated polymers without formation of metal- or halogen-containing waste, which is an advantage over conventional methods. This feature can contribute the reduction of environmental burden, and production of highly pure polymer materials.

研究分野：高分子合成

キーワード：共役高分子 触媒的酸化カップリング

## 1. 研究開始当初の背景

$\pi$  共役高分子材料は、有機 EL 素子や有機薄膜太陽電池等の有機電子デバイスの材料としての利用が期待されている。これまで  $\pi$  共役高分子は、主にクロスカップリング反応を用いた重縮合によって合成されてきた。この方法は適応範囲が広く様々な高分子材料の合成を可能にしてきたが、1. 二官能性の有機金属モノマーの事前調製が多段階であること、2. 金属を含む副生成物が量論量生成するといった改善点が残されている。これに対して申請者らは、芳香族化合物の C-H 結合と C-Br 結合を反応点とした重縮合の開発を行い、上記二点の問題を解決する方法論の確立を進めてきた。この方法論をもう一段階発展させ、C-H 結合と C-H 結合間の酸化カップリング反応を重縮合反応に利用可能にすれば、ハロゲンの導入の必要もないため、最も理想的な重縮合反応が達成されると考えるに至った。古くから知られる酸化重合や電解重合も形式上は C-H 結合同士のカップリングを経て重合が進行しているが、等量以上の酸化剤や電解質を必要とするなど、大量合成には向かない方法論である。これに対して、酸素を酸化剤として用いる触媒的酸素酸化カップリングは、安価な酸化剤の利用と副生成物が  $\text{H}_2\text{O}$  のみになるという大きな利点を有する。特に、安価な Cu 錯体を触媒として高分子材料を合成可能にすれば、コスト削減にもつながる。よって、Cu 触媒を用いた触媒的酸素酸化カップリングによる重縮合が達成できれば、従来法に比べて環境負荷やコストの観点において優位性のある方法論となる。

## 2. 研究の目的

本研究では、Cu 触媒の存在下で、1 気圧の酸素を用いた触媒的酸素酸化カップリングによって  $\pi$  共役高分子を合成することを目的とする。さらに、最終的には有機電子デバ

イスの材料の合成にも適応可能にし、高い特性が期待できる共役高分子を合成可能にする。さらにモノマー合成において、C-H 結合の直接アリール化反応を利用することで、合成工程を短縮する。一連の検討によって、高分子合成の段階のみならず、合成プロセス全体を効率化する。

## 3. 研究の方法

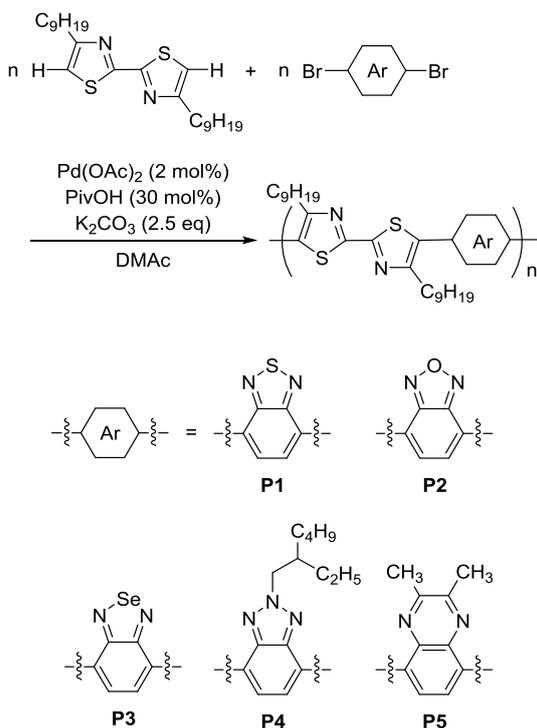
Pd 触媒を用いた C-H 結合の直接アリール化の最適化を行い、位置選択的な結合形成によってモノマーを効率的に合成可能にする。次に酸化的ホモカップリングに用いる触媒系を探索するために、量論反応などを用いた基礎的な検討を行う。これらの結果を基にして、短工程でのモノマー合成と触媒的酸素酸化カップリング重縮合を可能にする。次に、確立した方法論を用いて有機電子デバイスの材料となる高分子を合成する。この時、本重合がハロゲンフリーであり副生成物が  $\text{H}_2\text{O}$  のみであることから、得られる高分子が高い純度を持つことを実験的に証明する。さらに、高い純度によってもたらされる特性の向上を明らかにする。

## 4. 研究成果

### (1) チアゾール類の直接アリール化反応

チアゾール類の 5 位の C-H 結合における直接アリール化反応の最適化を行った。ピチアゾールを基質として、種々のアクセプター分子のジブromo体と組み合わせた重縮合反応を対象として選択した。この反応において高収率で高分子量体が得られれば、効率良く結合形成が進行していることが分かる。検討の結果、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  を触媒前駆体として用い、リン化合物等の補助配位子を添加しない触媒系を用いたところ、Scheme 1 に示す反応において **P1** が効率的に得られた。このことから、この反応系がチアゾールの 5 位の C-H

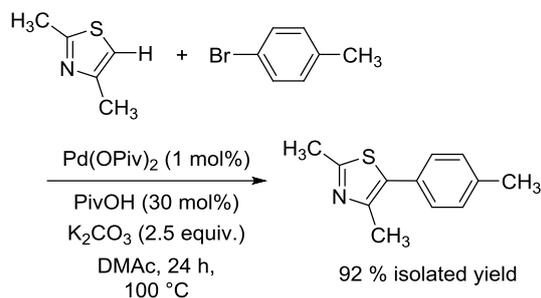
結合とアクセプター分子を直接結合させることができることを示した。さらに種々のアクセプター分子を検討したところ、Se 原子を含むベンゾセレナジアゾールを用いた **P3** の合成においては、他の基質と同一の条件では反応が進行しないことが分かった。これは、配位性のある Se が触媒反応を阻害しているものと考えた。そこで、この基質を用いた反応において再度条件を検討した。その結果、反応温度を上げることで **P3** を得ることが可能となり、配位性元素による阻害は反応温度の上昇で解決できることを明らかにした。これらの結果から、チアゾールのカップリングパートナーによって条件の微調整が必要なもの、多様な分子との結合形成が可能となった。



Scheme 1

この条件はビチアゾールのみならず、チアゾールの直接アリアル化反応にも有効であることを確認した (Scheme 2)。特に、触媒前駆体としてピバル酸パラジウム ( $\text{Pd}(\text{OPiv})_2$ ) を選択することで、触媒量を 1 mol% にまで

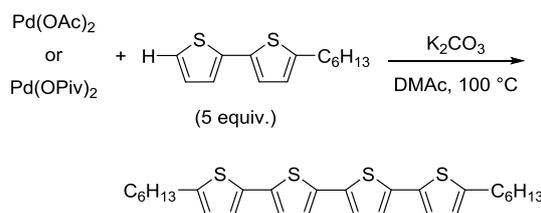
低減しても円滑に反応が進行することが明らかになった。



Scheme 2

## (2) 酸化的ホモカップリング反応

複素芳香族化合物の酸化的ホモカップリングにおける配位子の効果を検討した。配位子と素反応の効率との相関を調べるために、触媒反応ではなく化学量論量での検討を行った (Scheme 3)。その結果、 $\text{Pd}(\text{OPiv})_2$  の方が、ビチオフェン類の酸化的ホモカップリングを円滑に進行させることが明らかとなった (Figure 1)。この結果は、Pd 上のカルボキシラト配位子が反応に大きな影響を及ぼしていることを示している。このことから、カルボキシラト配位子が C-H 結合の切断を補助する、協奏的メタル化-脱プロトン機構 (Concerted. Metalation-Deprotonation (CMD) 機構) を経て進行しているものと推察される。これらの結果から、酸化的ホモカップリングを利用した重合においても、カルボキシラト配位子又はそれに準ずる C-H 結合の切断を補助する配位子を触媒に導入することとした。



Scheme 3

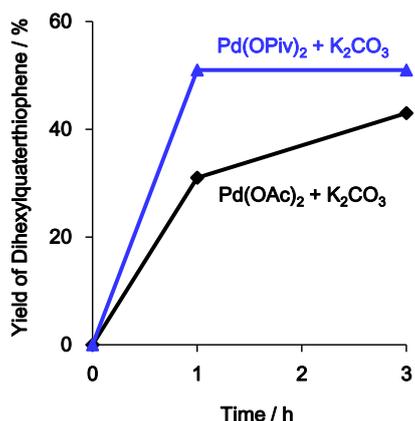
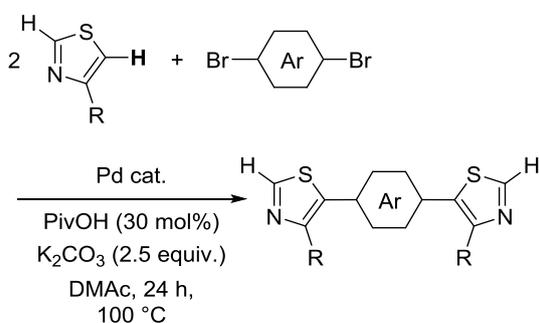


Figure 1. Time courses for the yields of 5,5''-dihexylquaterthiophene in the reactions of Scheme 3.

(3) 直接アリール化反応を利用したモノマー合成と触媒的酸素酸化的ホモカップリングによる重合

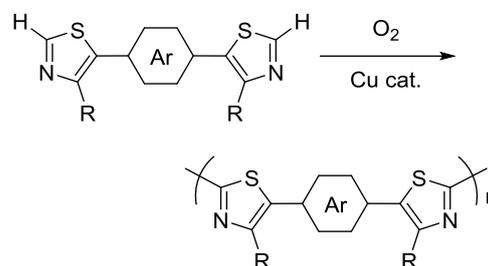
これまでの結果を基に、まず直接アリール化反応を利用したモノマー合成を行った。2等量のチアゾール類とジブromoアリーレンを反応させることで、チアゾールの5位のC-H結合で選択的に反応が進行し、目的物が高収率で得られた (Scheme 4)。チアゾールの2位においても反応が進行する可能性があるが、最適化した条件においてはごく少量であった。さらに、中心のアリーレン部位およびチアゾール上の置換基を変更した場合においても、同様の反応の進行が確認できた。



Scheme 4

得られたモノマーに対して、触媒的酸素

酸化カップリングを用いた重縮合を検討した。(2) で検討した反応では Pd を用いていたが、酸化剤として酸素を用いるためにより再酸化されやすい Cu 触媒に変更して検討を行った。C-H 結合の切断が CMD 機構によって進行すると想定し、カルボキシラト配位子やそれに準ずる配位子を導入した触媒系を用いて反応を行った。得られる高分子の有機溶媒への溶解性が不十分であるため、高収率と高分子量化の両立が困難であったが、最大で分子量 4 万を越える高分子の合成に成功している。



Scheme 5

現在もこの手法の基質適応範囲を拡大すると共に、材料合成の手法への展開を図っている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

1. Mechanistic studies and optimisation of a Pd-catalysed direct arylation reaction using phosphine-free systems

Junpei Kuwabara\*, Masaru Sakai,<sup>a</sup> Qiao Zhanga, Takaki Kanbara\*

*Org. Chem. Front.*, **2015**, *2*, 520-525.

DOI: 10.1039/C4QO00351A

2. Synthesis of Bithiazole-based Crystalline Polymers via Pd-Catalyzed Direct C-H Arylation

Wei Lu, Junpei Kuwabara\*, Masahiro

Kuramochi, Takaki Kanbara\*

*J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2015**, *53*, 1396-1402.

DOI: 10.1002/pola.27611

3. The effect of solvent in direct arylation polycondensation of substituted thiophenes

Junpei Kuwabara, Kohtaro Yamazaki, Takuya Yamagata, Wataru Tsuchida, Takaki Kanbara\*  
*Polym. Chem.* **2015**, *6*, 891-895.

DOI: 10.1039/C4PY01387E

4. Direct Arylation Polycondensation of Bithiazole Derivatives with Various Acceptors

Masahiro Kuramochi, Junpei Kuwabara\*, Wei Lu, Takaki Kanbara\*  
*Macromolecules*, **2014**, *47*, 7378-7385.

DOI: 10.1021/ma5014397

5. Two-Step Direct Arylation for Synthesis of Naphthalenediimide-Based Conjugated Polymer

Yuta Nohara, Junpei Kuwabara\*, Takeshi Yasuda, Liyuan Han, Takaki Kanbara\*

*J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2014**, *52*, 1401-1407.

DOI: 10.1002/pola.27140

[学会発表] (計 5 件)

1. Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, Seong Jib Choi, Wei Lu, Koutarou Yamazaki, Shigehiro Kagaya, Liyuan Han, Takaki Kanbara

Synthesis of Highly Pure, High-Molecular-Weight Conjugated Polymers by Direct Arylation Polycondensation for Improving the Performance of Organic Photovoltaics

The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2014)

Tsukuba International Congress Center (EPOCHAL TSUKUBA) (Tsukuba, Ibaraki)

December 4th, 2014.

2. 桑原 純平、野原 雄太、神原 貴樹  
高純度な  $\pi$  共役高分子の合成と太陽電池特性の評価

第 63 回高分子討論会

長崎大学文教キャンパス (長崎県長崎市)  
2014 年 9 月 26 日

3. 桑原純平、山崎光太郎、神原貴樹  
各種置換基を導入したチオフエンをモノマーとする直接アリアル化重縮合の最適化

第 63 回高分子学会年次大会

名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市)  
2014 年 5 月 29 日

4. 桑原純平、神原貴樹  
有機薄膜太陽電池材料の高純度化と製造コスト低減を可能にする合成法の開拓

第 3 回 JACI/GSC シンポジウム

東京国際フォーラム (東京都千代田区)  
2014 年 5 月 23 日

5. Junpei Kuwabara  
New synthetic approach for  $\pi$ -conjugated polymers

1st Symposium of Korea-Japan Joint Project for Carbon Nanotube Electro-Optical Study (Invited lecture)

Kyushu University (Fukuoka, Fukuoka)  
January 24th, 2014.

[その他]

ホームページ等

[http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~kanbara\\_lab/index.htm](http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~kanbara_lab/index.htm)

6. 研究組織

- (1) 研究代表者

桑原 純平 (KUWABARA, Junpei)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号 : 70466655