

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620094

研究課題名(和文) “ポスト” クロスカップリング反応を基軸とする高分子半導体合成技術の開発

研究課題名(英文) Development of Synthetic Method for Polymer Semiconductors via Post-Cross Coupling Reaction

研究代表者

神原 貴樹 (Kanbara, Takaki)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：90204809

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、直接的アリール化反応の高効率化を進め、高分子半導体の合成法として広く利用できる合成手法を確立することを目標とした。

種々の芳香族モノマーの反応試験に加え、分子軌道計算に基づくモノマーの反応性の検証を行うことで、特定のC-H結合で高活性を示す芳香族モノマー並びに対象モノマーに適する反応条件の選択指針を見出した。これにより、本重合法が広範な共役高分子半導体の開発手段として利用できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Polycondensation reactions using C-H direct arylation were investigated for the development of a synthetic approach to various conjugated polymers. Detailed investigation on reaction conditions of direct arylation polycondensation made it possible to prepare the corresponding polymers with high molecular weight and quality in good yields. The optimal reaction conditions can be estimated on the basis of the structures of thiophene monomers: the relationship between the thiophene structure and reaction conditions should be applicable to wide range of direct arylation polycondensation. The synthesis of conjugated polymers via sequential bromination and direct arylation was also demonstrated for giving step-economical protocol.

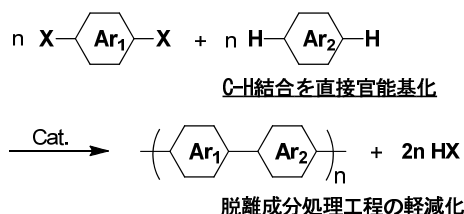
研究分野：高分子化学

キーワード：高分子半導体 導電性高分子 クロスカップリング反応 原子効率 直接的アリール化反応 分子軌道計算 グリーンケミストリー

1. 研究開始当初の背景

導電性高分子として機能する共役高分子は、有機薄膜太陽電池や有機 EL 素子などのオプトエレクトロニクスデバイスの素材として、国内外で精力的に研究が行われており、現在も多種多様な芳香族ユニットから構成される共役高分子の開発が進められている。一般に、それらの合成にはジハロゲン化芳香族化合物と有機金属芳香族化合物をモノマーとして用いた遷移金属錯体触媒によるクロスカップリング反応が広く利用されている。しかし、これらの合成法では、モノマーである有機金属化合物を合成するために必然的に合成工程数が多くなる、化学量論量の脱離成分の処理が必要となる、などが課題となっている。

我々は芳香族モノマーの C-H 結合を直接官能基化する直接的アリール化反応(Direct arylation)を利用した共役高分子の合成法について研究を進めてきた。この重合は化学量論量の有機金属試薬を必要としない "ポスト" クロスカップリング型重縮合であり、合成工程数を減らすと共に、副生成物の低毒化や処理工程の軽減化が実現できるアトムエコノミカルな重合法といえる。



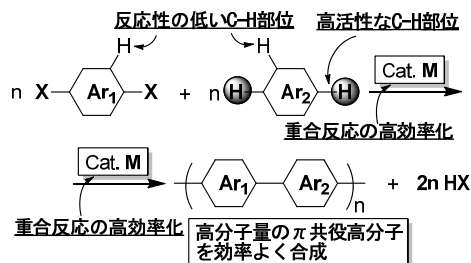
2. 研究の目的

本研究は、直接的アリール化反応の高い潜在能力に注目し、有機金属化学の視点からこの課題に取り組み、この反応の高効率化を進めるとともに、計算科学的な手法を取り入れて、重合に適する芳香族モノマーの選択・分子設計指針を明らかにすることを目的とする。それによって、環境調和に考慮した高分子半導体の合成法として広く利用できる合成手法を確立することを目標とする。

3. 研究の方法

直接的アリール化反応を利用した環境調和性の高い高分子半導体合成法を確立し、種々の共役高分子半導体を効率よく合成するために、本研究では、効率の良い触媒反応の探索に注視した重合法の高度化を図る。また、モデル反応と計算科学の両面から芳香族モノマーの C-H 結合の反応性に関する情報収集を行い、効率よくクロスカップリング反応が進行する芳香族モノマーの選択方針や高分子量のポリマーを得るためのモノマーの分子設計指針を確立する。具体的には、特定の C-H 結合部位が高活性な芳香族化合物をモノマー(Ar2)とする、C-H 部位の反応性の低い芳香族ユニットをカップリングパートナー(ジハロゲン化芳香族モノマ

ー: Ar1) とする、ことがモノマーの選択指針のポイントとなる。

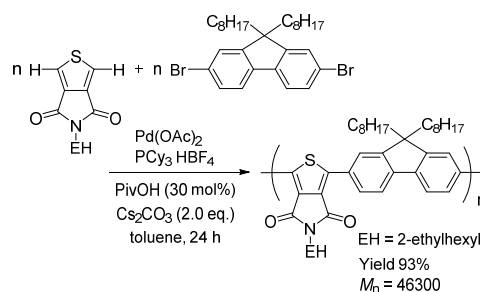
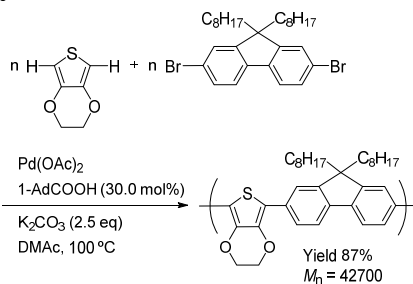


さらには、得られた高分子の電子・光機能物性評価を行うとともに、そのいくつかを実際に有機デバイスに実装して特性評価を行う。これらによって、この重合法が社会ニーズに合致した高分子半導体材料の開発手段として有用であることを明らかにする。

4. 研究成果

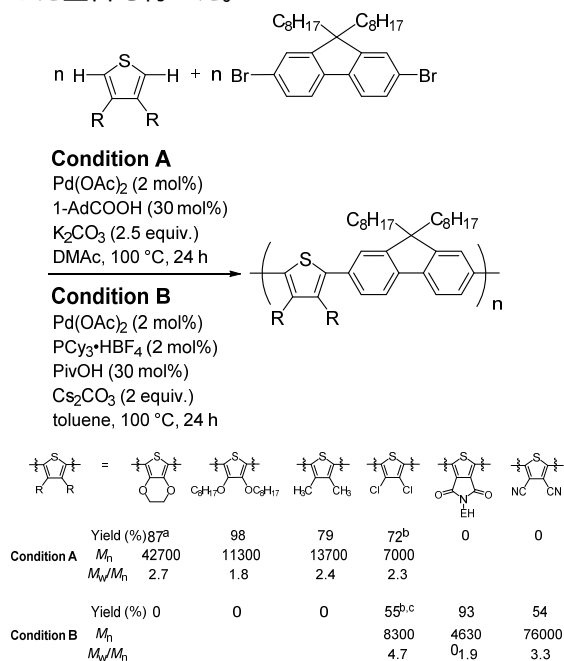
(1) 対象モノマーの拡張

対象モノマーとして種々の置換基を導入したチオフェン誘導体を選択し、カップリングパートナーをジプロモフルオレン誘導体に統一して、対象モノマーの反応性と重合条件を比較した。その結果、エチレンジオキシチオフェン(EDOT)では DMAc を溶媒とし、C-H 結合の切断を補助するカルボキシラト配位子を選択することで目的のポリマーが収率良く得られた。これに対し、チエノピロールジオン(TPD)をモノマーとした場合には、この重合条件では高分子量体は得られず、トルエンを溶媒として、Pd(OAc)₂と PCy₃のような嵩高いホスフィン配位子を添加する重合条件が有効であることが分かった。一方で、この重合条件では EDOT はほとんど反応しなかった。



チオフェンの電子的な性質と重合反応条件には相関性があると推察し、種々のチオフェン誘導体について2種類の条件で重合を行い、収率と分子量を比較した。その結果、

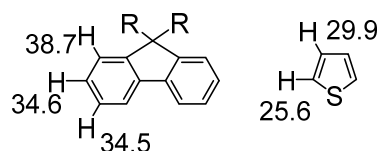
電子供与性置換基を有する基質には Condition A が、電子吸引性置換基を有する基質には Condition B が適していることが分かった。これにより、適切な重合反応条件を選択することで、直接的アリール化重合に利用可能な対象モノマーの選択肢が大きく広がった。また、ここで得られた知見に基づき、チエノチオフェン誘導体を対象モノマーとした重合も行った。



^aReaction time is 6 h. ^bReaction time is 3 h.
^cCHCl₃-insoluble fraction was also formed.

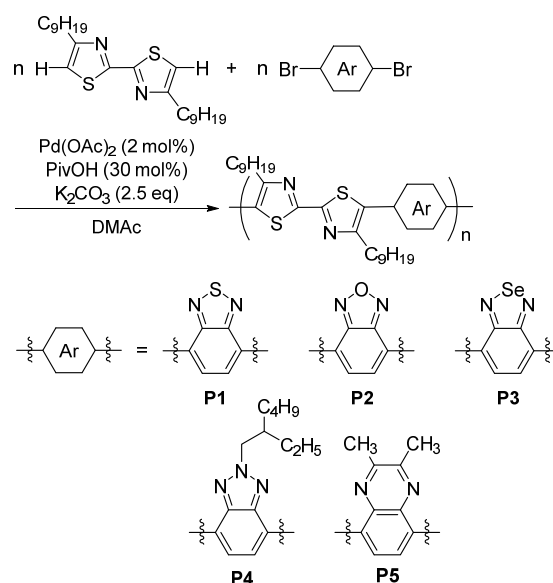
(2) カップリングパートナーの拡張

効率よくクロスカップリング重合が進行するためには、カップリングパートナーであるジハロゲン化芳香族モノマーとして、C-H 部位の反応性の低い芳香族ユニットを選択する必要がある。これまでの研究から、2,7-ジブロモフルオレン誘導体が直接的アリール化重合において優れたカップリングパートナーとして機能することが確認されている。そこで、計算科学的手法を用いて、フルオレンの C-H 部位の反応性をチオフェンと比較した。計算には分子軌道法 (DFT, B3LYP) を用い、協奏的メタリ化-脱プロトン化機構 (concerted metalation-deprotonation, CMD) に基づく C-H 結合の切断から C-Pd 結合形成過程の遷移状態の構造を DFT 計算から求め、活性化エネルギーを算出した。その結果、フルオレン誘導体の芳香族 C-H 部位の活性化エネルギーは 34-39 kcal mol⁻¹ と見積もられた。これらの値は、チオフェンの 位の C-H 部位に比べると非常に大きい。すなわち、フルオレン誘導体では直接的アリール化反応は起こりにくく、フルオレン誘導体が直接的アリール化重合のカップリングパートナーとして適当であることを裏付ける結果となった。

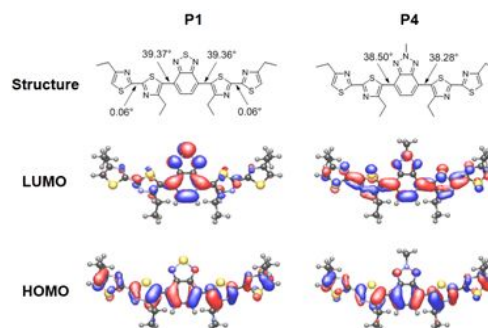


ΔG^\ddagger_{298K} (kcal mol⁻¹) for direct arylation via the CMD pathway

次に、対象モノマーをピチアゾールとし、種々のカップリングパートナーとの重合を比較検討した。その結果、ベンゾチアジアゾールなどの電子欠如系複素環化合物をカップリングパートナーとして用いた場合、収率良くポリマーが得られることが分かった。

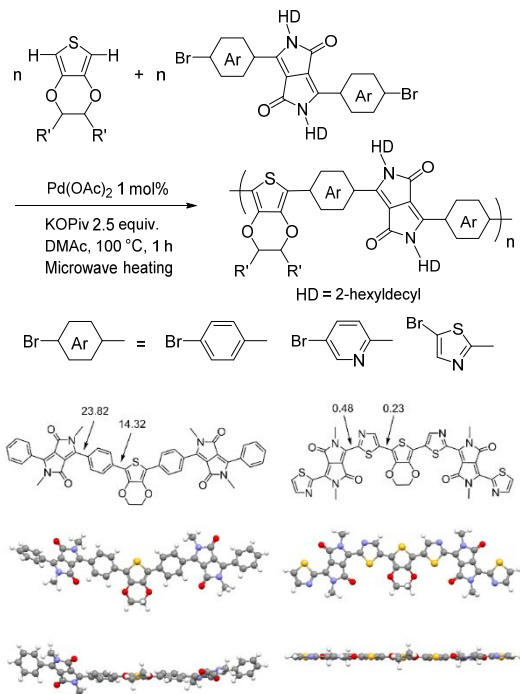


得られたポリマーの吸収スペクトルは、既報のピチアゾールポリマーに比べて大きくレッドシフトした。分子軌道計算 (DFT, B3LYP) の結果、これらのポリマー中では、ピチアゾールが弱いドナーとして働き、ベンゾチアジアゾールなどの電子欠如系複素環との間で分子内電荷移動が起き、ドナー-アクセプター (D-A) 型の低バンドギャップ (Eg) ポリマーとして機能していることが示唆された。



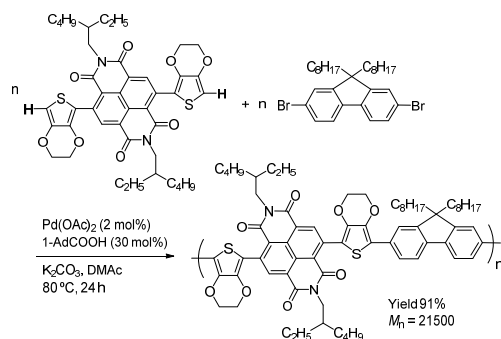
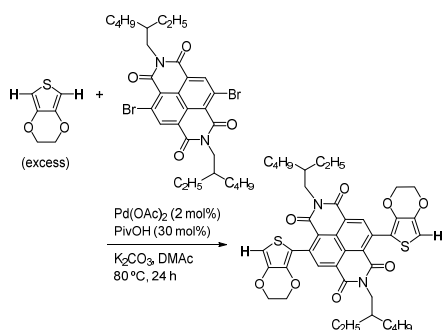
直接的アリール化重合をさらに低 Eg ポリマーの合成に拡張するために、対象モノマー

として EDOT やチエノチオフェン誘導体を、カップリングパートナーに電子欠如系のジケトピロピロール(DPP)誘導体を選択し、D-A 型ポリマーの合成を行った。その結果、得られたポリマーの吸収波長領域は、DPP に連結するハロゲン化アリールユニットによって大きく異なることが分かった。これは、分子軌道計算 (DFT, B3LYP) の結果、EDOT と DPP をつなぐ芳香族ユニットの嵩高さの差によって連結部の捻じれが大きく異なり、有効共役長に差が生じるためと判断された。



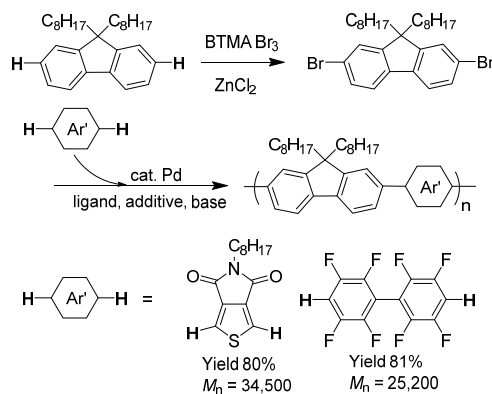
一方、カップリングパートナーとしてジプロモナフタレンジイミド誘導体を用いた場合には目的とするポリマーは得られなかった。これは、ハロゲン化アリールユニットに隣接するカルボニル基の配位性や立体障害が CMD 過程を妨げているものと判断した。そこで、以下のような 2 段階の直接的アリール化反応により、電子欠如系ユニットであるナフタレンジイミド誘導体を主鎖に組み込んだポリマーを合成した。

さらに、このポリマーを有機電界効果トランジスタ (OFET) に実装してデバイス特性を評価したところ、p および n 型両方の特徴を兼ね備える両極性 (ambipolar) 型のトランジスタとして機能することが確認できた。



(3) ワンポット合成法

直接的アリール化重合では、ポリマーの合成ステップから有機金属モノマーの合成は除外できる。しかし、ジハロゲン化芳香族モノマーの合成・単離精製は依然として必要である。このステップを簡略化するために、芳香族モノマーの臭素化反応と直接的アリール化重合を連続して一つの容器で行う合成手法を検討した。その結果、臭素化反応にベンジルトリメチルアンモニウムトリブロミド (BTMA Br₃) を用いることで、フルオレン誘導体の 2,7-位をほぼ定量的に臭素化し、且つ臭素化反応後の副生成物が次の重合のステップにほとんど影響しないことが確認された。これによって、カップリングパートナーである 2,7-ジブロモフルオレン誘導体の単離精製ステップが省略できることから、より簡便な 共役高分子の合成法が提供できた。



(4) デバイス特性評価

直接的アリール化重合では、芳香族化合物を直接モノマーとして利用できるため、合成工程数を減らすとともに、副生成物の低毒性化や残存不純物の低減化が期待できる。これらの特長は、得られるポリマーのデバイス素材としての高純度化に繋がる。ここでは、直接的アリール化重合により EDOT とフルオレン誘導体から成る高分子半導体 (PEDOTF) を合成し、末端処理や抽出・精製などを行い、いくつかの試料を調製して有機電界効果トランジスタ (OFET) 並びに有機薄膜太陽電池 (OPV) に実装することで、高分子半導体に残存する不純物や末端がデバイス特性に与える影響を検証した。

Table 1 Results of elemental analysis, ICP-MS, and GPC measurements

	Br (%) ^a	Pd (ppm) ^c	M_n ^d	M_w/M_n ^d
P1	0.34	2300	47500	3.00
P2	< 0.20 ^b	1400	40300	2.17
P3	< 0.20 ^b	3.0	38000	1.94
P4	< 0.20 ^b	1.7	140000	1.69

^a Residual amount of Br determined by elemental analysis ^b Less than 0.2 % ^c Residual amount of Pd determined by ICP-MS or ICP-AES ^d Estimated by GPC calibrated on polystyrene standards

その結果、PEDOTF の Br 末端の処理を行った試料では、OFET の正孔移動度が向上し、それに伴って OPV の変換効率も向上することが分かった。すなわち、高分子半導体の有機デバイス特性には末端の Br 基の処理が重要であることが示された。一方、Pd 残存量はデバイスの初期特性には影響を及ぼさなかったが、OPV の寿命向上に寄与することが分かった。

Table 2 OFET and OPV characteristics

Polymer	J_{sc} / mAcm^{-2}	V_{oc} / V	FF	PCE / %	μ_h / $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$
P1	7.65	0.78	0.42	2.55	0.77×10^{-3}
P2	9.40	0.88	0.57	4.66	1.3×10^{-3}
P3	9.33	0.88	0.57	4.70	1.3×10^{-3}
P4	9.46	0.85	0.56	4.56	1.3×10^{-3}

OPV configuration; ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/P1 - 4/PC70BM (1:4)/LiF (1 nm)/Al (80 nm)
OFET configuration; Glass/Au gate electrode/Parylene-C insulator/P1 - 4/Au source-drain electrodes

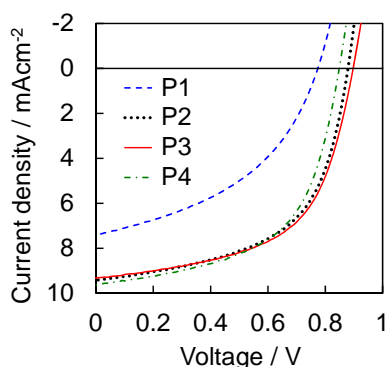


Figure 1. J - V curves of OPVs.

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 9 件)

1. Synthesis of Conjugated Polymers Possessing Diketopyrrolopyrrole (DPP) Units Bearing Phenyl, Pyridyl, and Thiazolyl Groups by Direct Arylation Polycondensation: Effects of Aromatic Groups in DPP on Physical Properties
Junpei Kuwabara, Naoto Takase, Takeshi Yasuda, and Takaki Kanbara, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym.*

- Chem.*, in press (DOI: 10.1002/pola.28105).
2. Effects of the Terminal Structure, Purity, and Molecular Weight of an Amorphous Conjugated Polymer on Its Photovoltaic Characteristics
Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, Naoto Takase, and Takaki Kanbara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 1752-1758 (2016). DOI: 10.1021/acsami.5b09482
 3. Direct Arylation Polycondensation of Thienothiophenes with Various Dibromoarylenes
Tatsuya Kumada, Yuta Nohara, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 1530-1535 (2015). doi:10.1246/bcsj.20150235
 4. Facile Synthesis of Fluorene-based π -Conjugated Polymers via Sequential Bromination/Direct Arylation Polycondensation
Hitoshi Saito, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **53**, 2198-2201 (2015). DOI: 10.1002/pola.27689
 5. Direct Arylation Polycondensation of Bithiazole Derivatives with Various Acceptors
Masahiro Kuramochi, Junpei Kuwabara, Wei Lu, and Takaki Kanbara, *Macromolecules*, **42**, 7378-7385 (2014). dx.doi.org/10.1021/ma5014397
 6. The Effect of Solvent in Direct Arylation Polycondensation of Substituted Thiophenes
Junpei Kuwabara, Kohtarou Yamazaki, Takuya Yamagata, Wataru Tsuchida, and Takaki Kanbara, *Polym. Chem.*, **6**, 891-895 (2015). DOI: 10.1039/c4py01387e
 7. Synthesis of Bithiazole-based Crystalline Polymers via Pd-Catalyzed Direct C-H Arylation
Wei Lu, Junpei Kuwabara, Masahiro Kuramochi, and Takaki Kanbara, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **53**, 1396-1402 (2015). DOI: 10.1002/pola.27611
 8. Two-Step Direct Arylation for Synthesis of Naphthalenediimide-Based Conjugated Polymer
Yuta Nohara, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, Liyuan Han, and Takaki Kanbara, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **52**, 1401-1407 (2014). DOI: 10.1002/pola.27140
 9. Direct Arylation Polycondensation: A Promising Method for the Synthesis of Highly Pure, High-Molecular-Weight Conjugated Polymers Needed for Improving the Performance of Organic Photovoltaics
Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, Seong Jib Choi, Wei Lu, Koutarou Yamazaki, Shigehiro Kagaya, Liyuan Han, and Takaki Kanbara, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 3226-3233 (2014). DOI: 10.1002/adfm.201302851

[総説解説](計 1 件)

- Development of Synthetic Method for π -Conjugated Polymers via Direct Arylation Polycondensation
Junpei Kuwabara and Takaki Kanbara, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, (有機合成化学協会誌, Special Issue in English, Accounts) **72**, 1271-1278 (2014).

〔学会発表〕(計 18 件)

1. Takaki Kanbara, Hitoshi Saito, Junpei Kuwabara, “Facile synthesis of fluorene-based conjugated polymers via direct arylation polycondensation”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Hawaii, USA, December 16, 2015. (Invited)
2. 神原貴樹「新しい高分子半導体合成法の開発研究—有機デバイスの実用化に向けて—」第13回環境研究シンポジウム、一橋大学一橋会館(東京都千代田区) 2015年11月10日.
3. 土田 渉、桑原純平、神原貴樹「ジクロロアリレンを基質とした直接アリール化重縮合反応」第64回高分子討論会、東北大学川内キャンパス(宮城県仙台市) 2015年9月15日.
4. 神原貴樹「直接的アリール化反応を利用した共役高分子の合成と機能」ポリマーフロンティア21、東工大蔵前会館(東京都目黒区) 2015年6月12日(招待講演).
5. 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, Ibaraki, December 4, 2014.
6. Hitoshi Saito Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, “Synthesis of Fluorene-based π -Conjugated Polymers via Sequential Bromination and Direct Arylation Polycondensation”, The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2014), Tsukuba, Ibaraki, December 4, 2014.
7. 神原貴樹「直接的アリール化反応を利用した高分子半導体の合成」高分子学会関東支部第58回湘北地区懇話会講演会、神奈川県横浜キャンパス(神奈川県横浜市) 2014年11月21日(招待講演).
8. 桑原純平、野原雄太、神原貴樹「高純度な π 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、長崎大学文京キャンパス(長崎県長崎市) 2014年9月26日.
9. Masahiro Kuramochi, Junpei Kuwabara, Wei Lu, Takaki Kanbara, “Direct Arylation Polycondensation of Bithiazole Derivative with Various Acceptors”, KJF-ICOME2014, Tsukuba, Ibaraki, September 23, 2014.
10. 齋藤仁志、桑原純平、神原貴樹「連続的な臭素化 - 直接的アリール化反応に基づく π 共役系高分子合成法の開発」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.
11. 志水大和、野原雄太、桑原純平、神原貴樹「直接アリール化重縮合における複素5員環化合物の反応性の評価」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28日.
12. 關康裕、下位幸弘、桑原純平、神原貴樹「直接的アリール化重縮合法における芳香族モノマーの反応性の理論的予測」第28回高分子学会関東支部茨城地区「若手の会」交流会、つくばセミナーハウス(茨城県つくばみらい市) 2013年10月7日.
13. 野原雄太、桑原純平、安田剛、韓礼元、神原貴樹「C-H結合の直接アリール化反応を利用した共役系高分子材料の効率的合成」第62回高分子討論会、金沢大学角間キャンパス(石川県金沢市) 2013年9月13日.
14. 山崎光太郎、桑原純平、神原貴樹「直接アリール化反応によるチエノピロールジオンの重縮合反応」第62回高分子討論会、金沢大学角間キャンパス(石川県金沢市) 2013年9月12日.
15. 桑原純平、崔星集、山崎光太郎、安田剛、韓礼元、加賀谷重浩、神原貴樹「直接アリール化重縮合による共役高分子材料の高純度化と高分子量化 - 光電変換効率向上への寄与 - 」第62回高分子討論会、金沢大学角間キャンパス(石川県金沢市) 2013年9月11日.
16. 桑原純平、野原雄太、山崎光太郎、崔星集、神原貴樹、安田剛、韓礼元「EDOTの直接アリール化反応を用いて合成した共役高分子の特性評価」第62回高分子学会年次大会、京都国際会館(京都府京都市) 2013年5月31日.
17. 熊田達也、野原雄太、桑原純平、神原貴樹「直接的アリール化反応を用いたチエノチオフェン骨格を有するD-A型ポリマーの合成」第62回高分子学会年次大会、京都国際会館(京都府京都市) 2013年5月29日.
18. 倉持政宏、盧葦、桑原純平、神原貴樹「直接アリール化反応を用いたピチアゾールと種々のアクセプターの重縮合反応」第62回高分子学会年次大会、京都国際会館(京都府京都市) 2013年5月29日.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~kanbara_lab/index.htm

6. 研究組織

(1) 研究代表者

神原 貴樹 (KANBARA, Takaki)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号: 90204809

(2) 連携研究者

桑原 純平 (KUWABARA, Junpei)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号: 70466655