

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17908

研究課題名(和文) 電子欠損性骨格を核とする新奇な導電性材料群のアトムエコノミカル合成法の開拓

研究課題名(英文) Development of atom-economical synthesis of novel semiconducting materials with electron-deficient moiety

研究代表者

中林 千浩 (Nakabayashi, Kazuhiro)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・助教

研究者番号：30613765

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電子欠損性のチエノイソインディゴ骨格を核とするドナー・アクセプター型導電性材料群のアトムエコノミカル合成法の確立に取り組んだ。直接アリール化反応の触媒サイクルに立脚したモノマー設計を駆使することで、目的の導電性材料群を直接アリール化反応によって高効率に合成することに成功した。さらに、直接アリール化反応で得たチエノイソインディゴ骨格含有高分子を用いた有機薄膜太陽電池の作製および特性評価を初めて報告した。

研究成果の概要(英文)：The atom-economical synthesis of donor-acceptor semiconducting materials with an electron-deficient thienoisoindigo (TIG) moiety has been investigated. The desired materials were successfully synthesized under the direct arylation condition by utilizing a monomer design based on a catalytic cycle of direct arylation. Furthermore, an organic photovoltaics study using an obtained polymer was also achieved. To the best of my knowledge, this is the first OPV study using a TIG-based polymer synthesized by the direct arylation.

研究分野：高分子合成、機能性高分子

キーワード：直接アリール化反応 ドナー・アクセプター型分子 チエノイソインディゴ 有機薄膜太陽電池

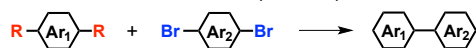
1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池や有機薄膜トランジスタなどの次世代有機エレクトロニクスデバイスは、循環型社会に資する省エネルギー技術として注目を集めている。有機エレクトロニクスデバイスの基幹材料である導電性材料は、遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応により合成される。しかし、従来のクロスカップリング反応は、前駆体モノマーへの脱離基導入が必須、副生成物が有毒かつ除去が困難、原子利用効率が低く非効率的である。グリーンケミストリーが求められるこれからの有機・高分子合成においては、従来のクロスカップリング反応の問題点を解決した合成手法の開発が切望されている。

その候補として、直接アリール化反応が挙げられる。直接アリール化反応は、モノマーへの脱離基導入が不要、副生成物が低毒性かつ除去が容易、原子利用効率の高い合成法である(図1)。2010年以降、直接アリール化合成による導電性材料開発が多数報告されている(引用文献①②)。しかし、それらのほとんどは基礎的研究の域に留まっており、有機エレクトロニクスデバイス応用への直結を目指した研究はなされていない。

近年、申請者は、直接アリール化反応の触媒サイクルに立脚した前駆体モノマー設計という独自のアプローチによって、電子欠損性骨格を持つドナー・アクセプター型導電性高分子群を直接アリール化合成で簡便に合成できることを見出した(引用文献③)。先行研究で得た基礎的知見を行かすことで、有機エレクトロニクスデバイスに実利用可能な高性能ドナー・アクセプター型導電性材料群の直接アリール化合成が可能であるという着想に至った。

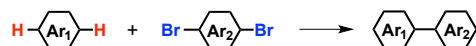
● クロスカップリング反応(従来法)



R = BR₂, SnR₃

- × 脱離基(BR₂やSnR₃)の導入が必須
- × 副生成物は有害、かつ除去が困難
- × 原子利用効率が低い(非エコ)

● 直接アリール化反応



- 脱離基の導入が不要
- 副生成物は低毒性、かつ除去が容易
- 原子利用効率が高い(環境エコ)

図1. 各反応の特徴

2. 研究の目的

本研究では、電子欠損性のチエノイソインディゴ(TIG)骨格を持つドナー・アクセプター型導電性材料の直接アリール化合成法の確立に取り組む。具体的には、(1)TIG骨格含有導電性材料群の直接アリール化合成法の確立、(2)得られたTIG骨格含有導電性材料

群の「分子構造-分子特性・ナノ構造」の相関性の解明、(3)有機エレクトロニクスデバイスへの応用、の3段階の研究を行う。

TIG骨格は、2012年に発表された新しい電子欠損性骨格である(引用文献④)。TIG骨格は、S-O間の相互作用と非局在による高平面性に由来する高い分子配列制御、拡張π共役、高キャリア移動が特徴である(図2)。また、特筆すべき先行研究として、シリコンに匹敵するホール移動度 14.4 cm²/V・sを持つTIG骨格含有導電性材料が報告されている(引用文献⑤)。

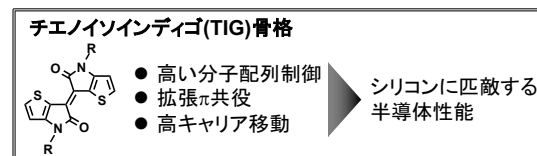


図2. TIG骨格とその特徴

有機エレクトロニクスデバイスに実利用可能な高性能TIG骨格含有導電性材料を直接アリール化反応によってアトムエコノミカルかつ環境エコに合成する手法を確立することができれば、グリーンケミストリーを志向した有機・高分子合成に新たな潮流を生み出すことができる。さらに、本成果をデバイス応用に直結させることで、有機エレクトロニクス産業の発展にも大きな波及効果を与えることができる。

3. 研究の方法

TIG骨格含有導電性材料群の合成は、従来のカップリング法の一種であるスティレカップリング反応と直接アリール化反応により行った。

得られた材料の特性解析は、核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定、紫外/可視光(UV-vis)吸収スペクトル測定、サイクリックボルタメトリー(CV)測定、示差走査熱量(DSC)測定、および原子間力顕微鏡(AFM)測定により行った。また、有機薄膜太陽電池(OPV)は、TIG骨格含有導電性材料(ドナー材料)/PC₆₁BM(アクセプター材料)混合膜を光電変換層としたBHJ型単層素子を作製し、評価を行った。

4. 研究成果

(1)TIG骨格含有導電性低分子材料の合成、「分子構造-分子特性・ナノ構造」の相関性評価、OPVへの応用

TIG骨格含有導電性低分子材料の「分子構造-分子特性・ナノ構造・OPV特性」の基礎的知見を得るために、4種類のTIG骨格含有導電性低分子をスティレカップリング反応により合成した(図3)。反応終了後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的の化合物が得られたことを¹H NMR測定により確認した。

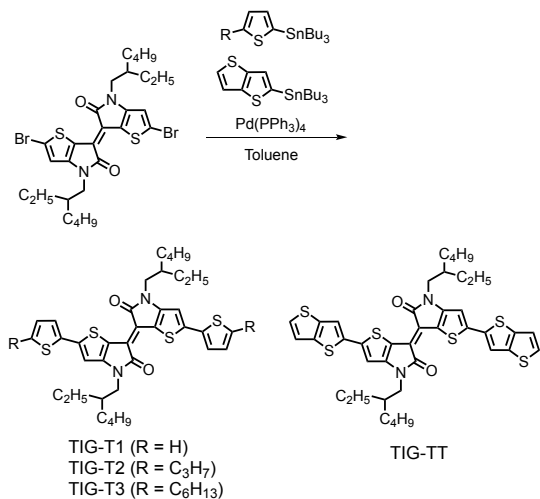


図3. TIG 骨格含有導電性低分子の合成

UV-vis 吸収スペクトル測定の結果、TIG-T1-3 および TIG-TT 溶液は、吸収端を 800 nm 付近に示し、長波長領域にまで及ぶ優れた光吸収特性を示した。さらに、薄膜化することで吸収端は 1100 nm 付近まで伸長した。これは、平面性の高い TIG 骨格によって薄膜状態で分子が密にパッキングしたことに因る。CV 測定からは、ドナー部の構造によって、HOMO 値を -4.80 eV から -5.05 eV の範囲で調整することに成功した(図4)。

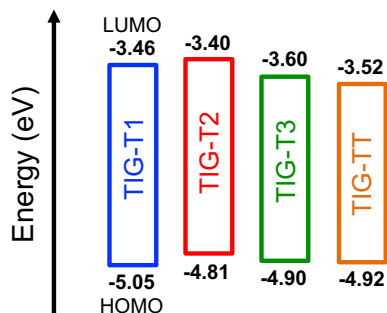


図4. TIG 骨格含有導電性低分子の HOMO/LUMO

TIG-T1-3 の DSC 測定の結果、R 部へのアルキル基導入と鎖長調節によって、融点を 229 °C から 81 °C の範囲で調整できることを確認した。さらに、TIG-T2 は、69 °C-81 °C の範囲に液晶相と考えられる準安定相を示した。75 °C で熱アニリングを実施した TIG-T2 薄膜の UV-vis 吸収は、熱アニリングを実施していない TIG-T2 薄膜と比較して、吸光度が大幅に上昇した。この結果から、TIG-T2 は 69 °C-81 °C の範囲で高い配向性を発現していることが示唆される。

TIG-T1/PC₆₁BM 混合膜を光電変換層に持つ OPV の作製と特性評価を行った。TIG-T1/PC₆₁BM 混合比と光電変換層の熱アニリング条件を検討し、最大 0.90% の光電変換効率 (PCE) を得た。

以上、TIG 骨格含有導電性低分子は、ドナ

一構造によって、優れた光吸収特性を維持したまま、電気化学特性や熱特性、モルフォロジーを調整できることを見出した。しかし、OPV への応用については、低分子であるが故に溶液プロセスで良好な光電変換層を作製することが困難であった。これが、TIG-T1 を用いた OPV から 0.90% 程度の PCE しか得られなかった理由のひとつであると考えられる。

(2) TIG 骨格含有導電性高分子材料の合成、「分子構造・分子特性・ナノ構造」の相関性評価、OPV への応用

TIG-Br₂ から 2 段階の反応を経て、新規 TIG 骨格含有モノマー TIG2T-Br を合成した(図5)。電子欠損性部をチオフェン環などの電子豊富な構造でキャップすることで、電子欠損性モノマーの直接アリール化反応性が劇的に向上することを、申請者は報告している(引用文献③)。先行研究の知見に基づいて TIG2T-Br を設計した。TIG2T-Br の構造解析は ¹H NMR 測定によって行い、目的の化合物が得られたことを確認した。

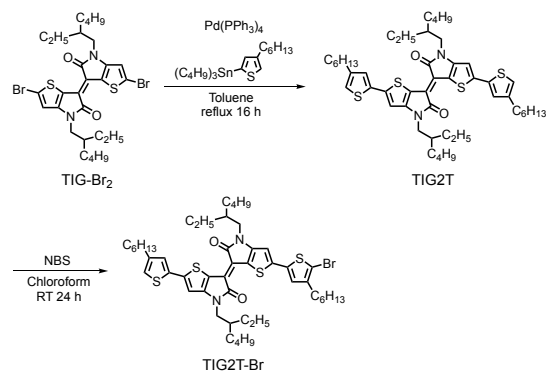


図5. TIG 骨格含有モノマー TIG2T-Br の合成

次に、パラジウム触媒・リン配位子・ピバロ酸・炭酸カリウム存在下、TIG2T-Br から PTIG2T の直接アリール化合成を検討した(図6)。直接アリール化合成条件(パラジウム触媒、リン配位子、溶媒)の最適化の結果、

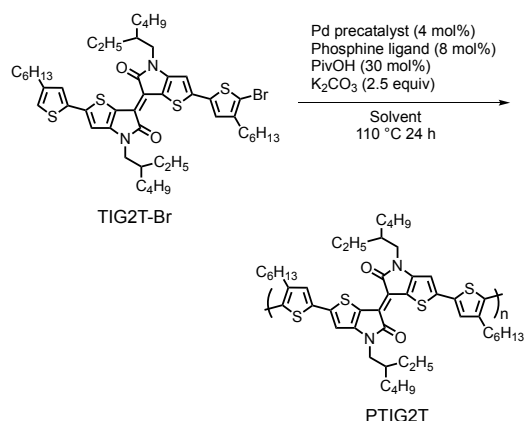


図6. TIG 骨格含有導電性高分子の合成

Pd₂dba₃、P^tBu₂Me·HBF₄、トルエンをそれぞれに用いた系で、数平均分子量 8300 の PTIG2T を収率 68% で得た。

UV-vis 吸収スペクトル測定の結果、PTIG2T の溶液および薄膜状態での吸収端は、それぞれ 874 nm、1000 nm であり長波長領域の吸収に優れていることがわかった。CV 測定の結果、PTIG2T の HOMO/LUMO は、-5.08 eV/-3.60 eV であった。これらの値は、ドナー部であるジチオフェン構造の HOMO、アクセプター部である TIG 構造の LUMO と近似した値であった。

PTIG2T/PC₆₁BM 混合膜を光電変換層を持つ OPV の作製と特性評価を行った。PTIG2T/PC₆₁BM 混合比と光電変換層の熱アニーリング条件を検討した結果、最大 3.19% の PCE を達成した(図 7)。既報の TIG 骨格含有導電性材料を用いた OPV の PCE の多くは、1-3% である。したがって、本研究で作製した OPV は、TIG 骨格含有導電性材料を用いた OPV の中で

高性能な OPV に分類される。さらに、本研究で作製した OPV は、直接アリアル化反応で合成した TIG 骨格含有導電性材料を OPV に応用した初めての例である(引用文献⑥)。

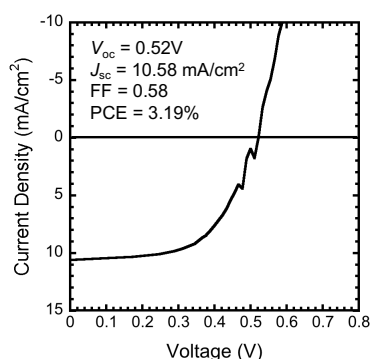


図 7. PTIG2T/PC₆₁BM 型 OPV の J-V 特性

以上より、電子欠損性 TIG 骨格を有するドナー・アクセプター型導電性高分子の直接アリアル化合成を達成した。さらに、OPV 作製の結果から、従来のクロスカップリング反応で得た導電性材料と同様に、直接アリアル化反応で得た導電性材料も有機エレクトロニクスへの実利用が可能であることがわかった。

<引用文献>

- ① Antonio Facchetti, Luigi Vaccaro, Assunta Marrocchi. “Semiconducting Polymers Prepared by Direct Arylation Polycondensation” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3520-3523.
- ② Lauren G. Mercier, Mario Leclerc. “Direct (Hetero)Arylation: A New Tool for Polymer Chemists” *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1597-1605.
- ③ Kazuhiro Nakabayashi. “Direct arylation polycondensation as

conjugated polymer synthesis methodology” *Polym. J.* **2018**, DOI:10.1038/s41428-018-0039-5.

- ④ Gijs W. P. Van Pruissen, Fatemeh Gholamrezaie, Martijn M. Wienk, René A. J. Janssen. “Synthesis and properties of small band gap thienoisindigo based conjugated polymers” *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 20387-20393.
- ⑤ Gyoungsik Kim, Seok-Ju Kang, Gitish K. Dutta, Young-Kyu Han, Tae Joo Shin, Yong-Young Noh, Changduk Yang. “A Thienoisindigo-Naphthalene Polymer with Ultrahigh Mobility of 14.4 cm²/V·s That Substantially Exceeds Benchmark Values for Amorphous Silicon Semiconductors” *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9477-9483.
- ⑥ Kazuhiro Nakabayashi, Haruka Fukuzawa, Karin Fujita, Hideharu Mori. “Direct arylation synthesis of thienoisindigo-based low-band-gap polymer form asymmetric donor-acceptor monomer” *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2017**, *56*, 430-436.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Kazuhiro Nakabayashi. “Direct arylation polycondensation as conjugated polymer synthesis methodology” *Polym. J.* **2018**, DOI:10.1038/s41428-018-0039-5.
- ② Kazuhiro Nakabayashi, Haruka Fukuzawa, Karin Fujita, Hideharu Mori. “Direct arylation synthesis of thienoisindigo-based low-band-gap polymer form asymmetric donor-acceptor monomer” *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2017**, *56*, 430-436.

[学会発表] (計 3 件)

- ① 宮川晃誠、中林千造、森秀晴. “チエノイソインディゴ骨格含有ドナー・アクセプター型高分子の合成と特性評価” 第 45 回東北地区高分子若手研究会夏季ゼミナール(2017 年 7 月 7 日、岩沼屋・宮城県仙台市)
- ② 宮川晃誠、中林千造、森秀晴. “チエノイソインディゴ骨格を核とするドナー・アクセプター型有機半導体材料の開発” 第 66 回高分子年次大会(2017 年 5 月 30 日、幕張メッセ・千葉県千葉市)
- ③ 竹内優平、中林千造、森秀晴. “Synthesis, Characterization, and Organic Photovoltaics Applications of

Thienoisindigo-Based Molecules”
The 11th SPSJ International Polymer
Conference (2016年12月16日、福岡コ
ンベンションセンター・福岡県博多市)

[その他]

ホームページ等

<http://polyweb.yz.yamagata-u.ac.jp/~morilab/> (所属研究室ホームページ)

http://yudb.kj.yamagata-u.ac.jp/html/10000459_ja.html?k=%E4%B8%AD%E6%9E%97

(山形大学研究者情報)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中林 千浩 (Nakabayashi, Kazuhiro)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・
助教

研究者番号 : 30613765