

令和 6 年 6 月 28 日現在

機関番号：82717

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05167

研究課題名(和文) 共役ポリマーの一次構造と電荷輸送特性の真の相関解明に関する研究

研究課題名(英文) Study on the True Correlation Between the Primary Structure of pi-Conjugated Polymers and Their Charge Transport Properties

研究代表者

脇岡 正幸 (Wakioka, Masayuki)

公益財団法人相模中央化学研究所・その他部局等・副主席研究員

研究者番号：50598844

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)：共役ポリマーの電荷輸送特性は一次構造に強く依存するにも関わらず、一次構造を大きく変えるホモカップリング欠陥の影響は、ほとんど考慮されてこなかった。本研究では、ジケトピロロピロール含有骨格(DPP)とジチエニルエテン骨格(DTE)の交互共重合体について、ホモカップリング欠陥(DPP-DPP結合とDTE-DTE結合)を含むポリマーの方が高い電荷移動度を示すこと、DTE-DTE結合が電荷移動度の向上に寄与していることを明らかにした。また、構造制御合成を可能とする新たな高選択的重合触媒として、塩化アリールによる直接的アリール化のための混合配位子パラジウム触媒を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機薄膜トランジスタ(OTFT)などの次世代有機電子デバイスの実用化に向けて、その半導体材料である共役ポリマーの開発研究が精力的に進められている。しかし、その実用化において電荷輸送特性の低さが課題となっている。本研究では、共役ポリマーの電荷輸送特性がホモカップリング欠陥によって向上することを明らかにした。したがって、本研究で得られた成果は、共役ポリマーの性能向上に重要な知見を与え、次世代有機電子デバイスの実用化につながることを期待される。

研究成果の概要(英文)：Despite the charge transport properties of π -conjugated polymers enormously depending on their primary structure, the impact of homocoupling defects, which significantly alter the primary structure, has largely been overlooked. This study reveals that polymers containing homocoupling defects (DPP-DPP and DTE-DTE bonds) in alternating copolymers of diketopyrrolopyrrole (DPP) and dithienylethene (DTE) skeletons exhibit higher charge mobility, with DTE-DTE bonds contributing to the improvement of charge mobility. Furthermore, a new highly selective polymerization catalyst was developed for the direct arylation polymerization (DAP) of dichloroarenes using a mixed-ligand palladium catalyst, enabling controlled structural synthesis.

研究分野：高分子合成化学

キーワード：共役ポリマー 高分子合成 触媒化学 半導体物性

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池(OPV)や有機薄膜トランジスタ(OTFT)などの次世代有機電子デバイスの実用化に向け、その半導体材料となる π 共役ポリマーの開発研究が精力的に進められている。 π 共役ポリマーの中でも、電子豊富な骨格と、電子不足の骨格が交互に連結したドナー・アクセプター型ポリマー(DAポリマー)は、高い移動度を示すことから現在最も注目されている。DAポリマーは、主にStilleカップリングを利用した重縮合(Stilleカップリング重合)により合成されている(図1)。理想的には、クロスカップリング結合(Ar-Ar')のみが形成され、完全な交互共重合体が得られる(図1上)。その想定のもと、主鎖構造の解析がほとんど行われてこなかった。しかし、時として副反応であるホモカップリング反応(Ar-Ar, Ar'-Ar')の形成が併発し(図1下)、構造欠陥が生じる。したがって、これまで高い移動度を示すことが報告されているDAポリマーについてもホモカップリング欠陥が含まれており、一次構造と電荷輸送特性の関係が正しく理解されていない可能性があった。また、そのホモカップリング欠陥が電荷輸送特性を始めとするポリマー物性にどのような影響を及ぼすのかについては、よくわかっていなかった。

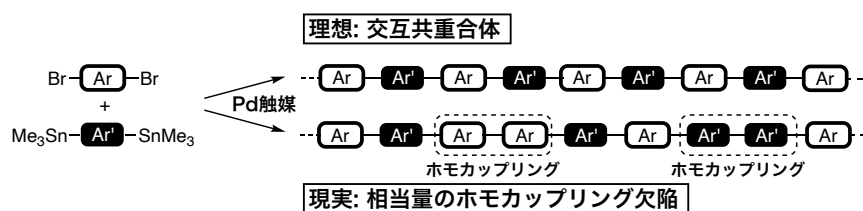


図1. π 共役ポリマー合成の理想と現実

2. 研究の目的

本研究では、(1) ホモカップリング欠陥が π 共役ポリマー(DAポリマー)の電荷輸送特性に及ぼす影響、(2) 一次構造と電荷輸送特性の真の相関を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

以下に示す方法にしたがって研究を遂行した。

(1) 検討対象とするポリマーの選定と合成

既報の高い電荷輸送特性を示すポリマーの中より、ホモカップリング欠陥を多く含むポリマーを選定し、合成した。具体的には、まず、Stilleカップリング重合において、ホモカップリング欠陥が生じやすい、すなわち、ホモカップリングが起こりやすい条件を調べた。続いて、得られた知見をもとに、過去の文献からホモカップリング欠陥を多く含むと想定される高性能ポリマーを探し出した。そして、探し出したポリマーについて、文献にしたがってホモカップリング欠陥を多く含むものを合成した。

(2) ポリマーの構造制御合成

(1)のポリマーの構造制御合成法を確立した。また、新規の構造制御合成法を開発した。

(3) ポリマーの物性

(1)と(2)で合成したポリマーについて、電荷輸送特性を始めとするポリマー物性を比較した。

4. 研究成果

(1) 構造欠陥を多く含むポリマーの選定法の確立

研究開始時点で、Stilleカップリング重合において、C-Br結合周囲の立体障害が反応選択性に影響することを示唆する結果を得ていた。この立体障害の影響を調べるために、Stilleカップリング重合の代表的な触媒反応条件を用い、表1に示すようなモデル反応を行った(entries 1,2)。その結果、C-Br結合周囲に立体障害がない**1a-Br**を用いた場合には、クロスカップリング体**3a**に加え、相当量のホモカップリング体**4**および**5**が生じることがわかった(entry 1)。それに対し、立体障害がある**1b-Br**を用いた場合にはクロスカップリング体**3b**が高選択的に生じた(entry 2)。**1a-Br**の場合(R = H)、触媒中間体であるチエニルプロモパラジウム錯体が、二分子間での配位子交換を経る不均化を起こしやすいためにホモカップリング体が生じやすいものと考えられる(図2)。一方、**1b-Br**の場合には(R = C₆H₁₃)、立体障害のために不均化が起こりにくく、結果としてホモカップリングが起こりにくくなるものと考えられる(図2)。

(2) ポリマーの構造制御合成法の確立

高選択的にポリマーを合成する手法の確立を試みた(表1)。我々は、Pd/P(*t*-Bu)₃触媒を用いることにより、鈴木-宮浦カップリングが高選択的に進行することを見出している。そこで、臭化物質**1a-br**および**1b-Br**をホウ素化合物**2-Bpin**とPd/P(*t*-Bu)₃触媒の存在下で反応させた(entries 3,4)。立体障害の有無に関係なく、いずれの場合も選択的に反応が進行した。

表 1. クロスカップリング反応の選択性に対する基質の立体効果

run	condition ^a	yield (%) ^b				
		1	2	3 (cross)	4 (homo)	5 (homo)
1	Stille	1a	2-SnMe ₃	71	24	24
2	Stille	1b	2-SnMe ₃	92	2	4
3	Suzuki-Miyaura	1a	2-Bpin	98	2	<0.5
4	Suzuki-Miyaura	1b	2-Bpin	98	<0.5	<0.5

^aStille: Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (1 mol%), P(*o*-tolyl)₃ (8 mol%). ^bSuzuki-Miyaura: Pd{P(*t*-Bu)₃}₂ (2 mol%), aq K₃PO₄ (3 equiv), Bu₄NBr (1 equiv). ^cDetermined by ¹H NMR using 4,4'-di-*tert*-butylbiphenyl as an internal standard.

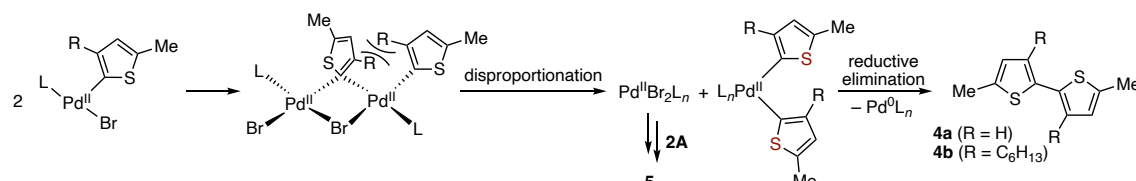
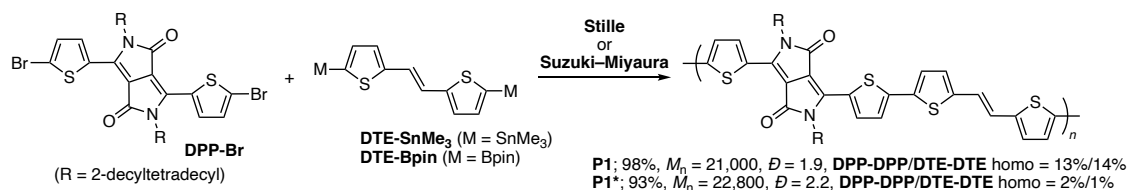


図 2. チエニルブロモパラジウム錯体の不均化：ホモカップリング体 4 の想定される生成経路

(3) ホモカップリング欠陥を多く含むポリマーの選定とその構造制御合成

(1)の実験で得られた知見に基づいて、高い電荷移動度を示す DA ポリマーについて文献調査を行った。その結果、ジケトピロロピロール(DPP)骨格とジチエニルエテン(DTE)骨格を含有するポリマーP1を本研究の標的として見出した(図3)。P1は、C-Br結合の周囲に立体障害がないDPP-Brを用いたStilleカップリング重合により合成されているため、ホモカップリング欠陥を多く含んでいるものと想定された。



Stille (with DTE-SnMe₃): Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (2 mol%), P(*o*-tolyl)₃ (8 mol%) in PhCl at 110 °C for 48 h.

Suzuki-Miyaura (with DTE-Bpin): Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (1 mol%), P^tBu₃·HBF₄ (4 mol%), aq K₃PO₄ (3 equiv), Bu₄NBr (1 equiv) in THF at 60 °C for 18 h.

図 3. ポリマーP1の合成

まず、文献に従ってDPP-BrとスズモノマーDTE-SnMe₃のStilleカップリング重合を行うことによりP1を合成した($M_n = 21,000$)。¹H NMR解析の結果、P1は27%の割合でホモカップリング欠陥を含んでいることがわかった(DPP-DPP: 13%, DTE-DTE: 14%)。続いて、構造の制御されたP1を合成するために、Pd/P(*t*-Bu)₃触媒を用いた鈴木-宮浦カップリング重合を行った。その結果、DPP-BrとDTE-Bpinの重合によりホモカップリング欠陥の割合が3%(DPP-DPP: 2%, DTE-DTE: 1%)のポリマーP1*が得られた($M_n = 22,800$)。

(4) 光学的・電気化学的性質に対するホモカップリング欠陥の影響

P1とP1*薄膜のUV-vis-NIRスペクトルとCVの測定を行った(表2)。その結果、ポリマーの光学的・電気化学的性質はホモカップリング欠陥の影響を強く受けることがわかった。すなわち、P1はP1*よりも長波長側に吸収帯をもち、小さいHOMO-LUMOギャップ(E_g^{opt} および E_g^{CV})を示した。 E_{HOMO} についてはP1とP1*の差がわずかであった一方、 E_{LUMO} についてはP1の方が0.06 eV低くなった。この傾向はモデル化合物のDFT計算でも再現され、P1の E_{LUMO} の方が低くなるのはLUMOの軌道がDPP-DPP骨格に局在化するためであることが示唆された。

表 2. P1とP1*薄膜の光学的・電気化学的性質

	λ_{max}^a	λ_{onset}^a	$E_g^{\text{(opt/CV)}}^b$	E_{ox}^c	E_{HOMO}^d	E_{red}^c	E_{LUMO}^d
P1	734, 796	908	1.37/1.53	0.27	-5.07	-1.26	-3.54
P1*	713, 784	885	1.40/1.57	0.25	-5.05	-1.32	-3.48

^aValues in nm, observed by UV-vis-NIR spectroscopy. ^bValues in eV, estimated from the absorption onset ($E_g^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$) and cyclic voltammetry ($E_g^{\text{CV}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$). ^cOnset potentials in V (vs. Fc/Fc⁺) for oxidation (E_{ox}) and reduction (E_{red}). ^dValues in eV, according to the following equation: $E_{\text{HOMO}} = -4.80 - E_{\text{ox}}$; $E_{\text{LUMO}} = -4.80 - E_{\text{red}}$.

(5) 電荷輸送特性に対するホモカップリング欠陥の影響

P1 と **P1*** を用いてボトムゲート・トップコンタクト型の OTFT を作成し、その正孔輸送特性を評価した。**P1** の正孔移動度 ($\mu_h = 3 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) は、**P1*** の移動度 ($\mu_h = 4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) の 7.5 倍程度高くなった。この移動度の差が生じる原因について調べた結果、薄膜の結晶性と均質性の差が原因となっていることがわかった(図 4)。すなわち、2D-GIXD により、**P1** の π スタックの面間距離 (3.65 Å) は、**P1*** (3.71 Å) よりも短かった(図 4a および 4b)。また、AFM 画像を比較すると、**P1** の薄膜は均質であったのに対し、**P1*** の薄膜は不均質であった(図 4c および 4d)。以上のように、ホモカップリング欠陥が存在すると結晶性が高くなるとともに、薄膜の均質性が高くなるため、高い正孔移動度を示すことが示唆された。アルキル基がついていない **DTE-DTE** が存在するためにポリマー鎖が接近して結晶性が高くなり、また、アルキル基がついた **DPP-DPP** により薄膜の均質性が高くなっているものと推定された。

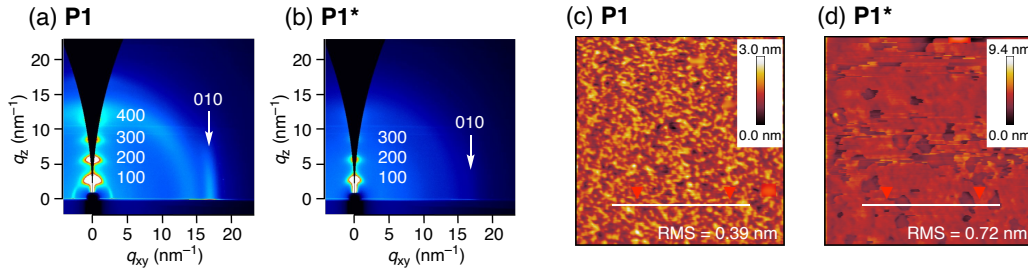


図 4. **P1** (a, c) と **P1*** (b, d) の薄膜の 2D-GIXD 画像 (a, b) と AFM 画像 (c, d; $3 \times 3 \mu\text{m}$).

(6) 構造制御合成を可能とする新たな高選択的重合触媒の開発

ジハロアレンとヘテロアレン類の脱ハロゲン化水素型カップリング反応を利用した重合(直接的アリール化重合: DArP)は、 π 共役ポリマーの簡便な合成法として注目されている。しかし、DArP において適用可能なジハロアレンは、ジヨードアレンとジブromoアレンに限られており、安価で入手容易なジクロロアレンについては適用が困難であった。本研究では、ジクロロアレンを用いた DArP を実現する高効率パラジウム触媒の開発を行った。

種々検討を行った結果、2種類のリン配位子(XPhos と **P(2-MeOC₆H₄)₃ (L1)**)を組合わせた混合配位子触媒を用いることにより、高分子量を有する π 共役ポリマーが合成できることを見出した(図 5)。生成ポリマー**P2-P5**を ¹H NMR により解析したところ、ホモカップリングなどに由来する欠陥は観測されず、いずれの場合においても高度に構造制御されていることがわかった。なお、高効率の発現には、2種類の配位子を同時に用いることが必須であり、XPhos と **L1** を単独で用いた場合には、反応効率は明らかに低下した。単離した触媒中間体を用いて配位子の役割について調べたところ、XPhos と **L1** はそれぞれ C-Cl 結合、C-H 結合の活性化に寄与し、これらの配位子が速やかに交換することで反応が円滑に進行することが明らかとなった。

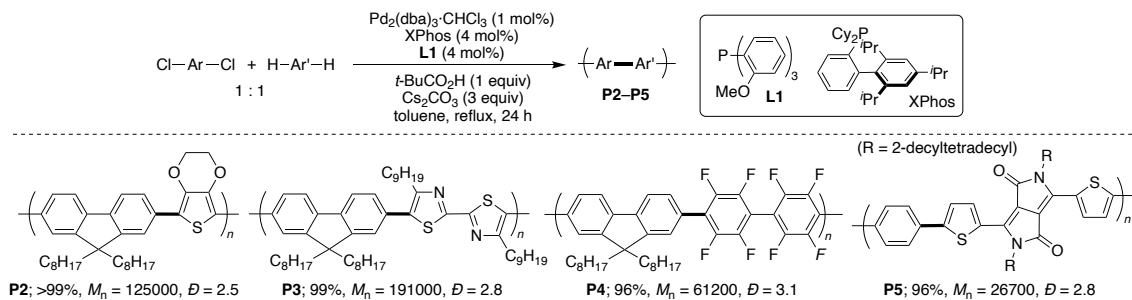


図 5. 高選択的重合触媒の開発：ジクロロアレンを用いた DArP のための混合配位子触媒

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Wakioka Masayuki, Hatakeyama Keisuke, Sakai Shunta, Seki Takehito, Tada Ken-ichi, Mizuhata Yoshiyuki, Nakazato Takumi, Koguchi Shinichi, Shibuya Yuga, Maruyama Yooichiroh, Ayabe Masatsugu	4. 巻 42
2. 論文標題 Mixed-Ligand Approach to Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Heteroarenes with Aryl Chlorides: Controlling Reactivity of Catalytic Intermediates via Dynamic Ligand Exchange	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 3454 ~ 3465
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.3c00409	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 脇岡正幸
2. 発表標題 共役ポリマーをきれいにつくる
3. 学会等名 高分子学会関東支部 第68回茨城地区活動講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masayuki Wakioka
2. 発表標題 Highly Selective and Efficient Mixed-Ligand Catalysts for Direct Arylation Polymerization (DARp)
3. 学会等名 The 13th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 脇岡正幸, 畠山啓介, 関 健仁, 仲里 巧, 丸山洋一郎, 綾部真嗣
2. 発表標題 塩化アリールによるヘテロアレン類の直接的アリール化：高効率混合配位子触媒の開発
3. 学会等名 日本プロセス化学会2023サマーシンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masayuki Wakioka, Keisuke Hatakeyama, Kenichi Tada, Shunta Sakai, Takehito Seki, Hitoshi Hanamura, and Yooichiroh Maruyama
2. 発表標題 Mixed-Ligand Catalysts for Direct Arylation with Aryl Chlorides: Roles of the Ligands
3. 学会等名 第69回有機金属化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 脇岡正幸
2. 発表標題 共役ポリマーの構造制御合成を志向した高選択的重合触媒の開発
3. 学会等名 第72回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 脇岡正幸
2. 発表標題 共役ポリマーの構造制御合成
3. 学会等名 第2回高分子相模セミナー
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 脇岡正幸
2. 発表標題 共役ポリマーの精密合成を志向した高選択的クロスカップリング重合触媒の開発
3. 学会等名 北里大学理学部 令和5年度第10回理学部セミナー（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 脇岡正幸, 坂井駿太, 畠山啓介, 多田賢一, 丸山洋一郎
2. 発表標題 塩化アリールによるヘテロアレン類の直接的アリール化のための高効率混合配位子触媒
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 脇岡正幸, 仲里 巧, 丸山洋一郎, 綾部真嗣
2. 発表標題 ジクロロアレンとヘテロアレン類の直接的アリール化重合: 高効率パラジウム触媒の開発
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 脇岡正幸, 仲里 巧, 畠山啓介, 関 健仁, 丸山洋一郎, 綾部真嗣
2. 発表標題 塩化アリールによる直接的アリール化のための高効率混合配位子触媒
3. 学会等名 第68回有機金属化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 脇岡正幸
2. 発表標題 (公益財団法人) 相模中央化学研究所の特徴と高分子研究について ~ 共役ポリマーの合成研究を中心に ~
3. 学会等名 高分子学会関東支部 第8回北関東地区講演会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 脇岡正幸, 畠山啓介, 関 健仁, 丸山洋一郎
2. 発表標題 塩化アリールによるチオフェン類の直接的アリール化のための混合配位子触媒: 配位子の役割解明に関する研究
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 脇岡正幸
2. 発表標題 共役ポリマーの精密合成のための高選択的直接的アリール化重合触媒
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 脇岡正幸・仲里 巧・丸山洋一郎・綾部真嗣
2. 発表標題 塩化アリールによるヘテロアレン類の直接的アリール化のための高効率触媒の開発
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 高分子半導体材料およびその用途	発明者 脇岡正幸、篠原英、 花村仁嗣	権利者 公益財団法人相 模中央化学研究 所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2024-024409	出願年 2024年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------