

令和 3 年 5 月 20 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H03063

研究課題名(和文) 繰り返し構造秩序の制御を可能にする酸化クロスカップリング重合法の開発

研究課題名(英文) Development of Structurally Ordered Polymers via Oxidative Cross-coupling Polymerization

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) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、2種類の異なる芳香族モノマーのC-H結合を直接反応点としてC-C結合形成を進行させる、酸化クロスカップリング反応に基づいた高分子半導体の合成技術を開発することを目的とした。同種モノマー同士の間のカップリング反応の併発を抑制し、得られる高分子半導体の繰り返し構造秩序を制御するために、モノマー設計と助触媒の利用の2つの観点から重合反応を精査した。これらの最適化により、共役高分子半導体を合成するステップ数を低減させるとともに、主な副生成物は無害な水となり、省資源で低環境負荷な重合が実現された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機薄膜太陽電池や有機EL素子などの有機電子光デバイスは、ウェアラブル端末開発やエネルギー問題解決の一翼を担うべく、精力的な研究開発が進められている。これらのデバイスを社会に普及させるためには、実用化を視野に入れた製造技術の検討が必要とされる。本研究の合成技術は合成工程数を減らすとともに、副生成物の低毒化や精製処理の軽減化が可能となることから、簡便で環境に優しい高分子半導体の合成技術として産業界並びに社会に大きく貢献しうる。

研究成果の概要(英文)：Polycondensation based on direct C-H/C-H cross coupling reaction between two kinds of aromatic monomers allows straightforward access to alternating π -conjugated polymers. While the synthetic protocol can get rid of prefunctionalization of starting monomers, it is necessary to control the selectivity of successive C-H metalation steps and suppress undesired homocoupling reactions. To conduct the polycondensation reaction efficiently, we focused on the Pd-catalyzed cross-dehydrogenative coupling reaction of polyfluoroarenes with thiophene derivatives. The reaction produced the corresponding donor-acceptor π -conjugated polymers with minor homocoupling defects. The reaction also proceeded using O₂ as the terminal oxidant, resulting in lower loading of oxidant. Therefore, the synthetic methodology provides a promising tool for the synthesis of π -conjugated polymers with good atom and step economy.

研究分野：高分子化学

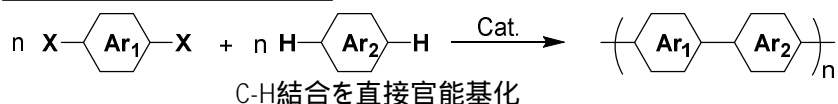
キーワード：高分子合成 有機金属化学 クロスカップリング反応 高分子半導体 構造制御

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、芳香族化合物の C-H 結合を反応点として C-C 結合へと変換する直接的アリール化反応を利用した π 共役高分子半導体の合成研究が、国内外で急速な伸びを示している。直接的アリール化重合は、有機金属官能基を導入することなく、芳香族化合物を直接モノマーとして使用できることから、合成ステップ数を減らすとともに、副生成物の低毒化や精製処理の軽減化が可能となる。

直接的アリール化重縮合

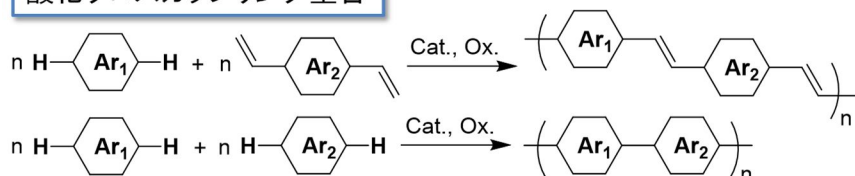


我々は、この直接的アリール化重合による π 共役高分子半導体の合成に早くから取り組んできた。これまでに、対象モノマーの電子的性質と反応性の相関を精査し、チオフェン誘導体毎に適する重合条件を選定することで、広範なポリマー合成を可能にした。また、配向基を導入したモノマー設計により、高度な結合位置選択性を有するポリマーの合成を実現した。しかし、直接的アリール化重合では依然として純度の高いジハロゲン化芳香族モノマーを必要とする。

2. 研究の目的

本研究では、2種類の異なるモノマーの C-H 結合を直接反応点として利用して C-C 結合へと変換する、酸化クロスカップリング反応に基づく高分子合成技術を創成することを目指した。この重合では、モノマーとして有機金属化合物だけでなく、有機ハロゲン化物も使用することなく、2種類の芳香族モノマーから直接 π 共役高分子を得ることができる。従って、従来の酸化重合と比べて、多彩な π 共役高分子を合成できる手法となる。

酸化クロスカップリング重合



✓ 2種類のモノマーのC-H結合を直接反応点とする重合

一方で、酸化クロスカップリング反応では、同種モノマー同士のホモカップリング反応の併発が課題となる。ホモカップリング反応によって生じる構造欠陥は、キャリアのトラップサイトの形成や分子配向の乱れを生じるため、ポリマーの電子・光機能の低下に繋がる。そのため、本研究では、重合触媒反応における副反応の抑制に注視し、得られる高分子半導体の繰り返し構造秩序を制御できる酸化クロスカップリング重縮合法を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

酸化クロスカップリング反応を高機能な高分子半導体の合成手段として活用するために、モノマーの選択・設計と 2 元系触媒の構築の 2 つの観点から、高活性な触媒反応と副反応を抑制する選択的な反応を両立させた重合法の検討を行う (図 1)。

モノマーの選択・設計では、フルオロ基を導入したモノマーを選択することで、酸性度の高い C-H 結合を優先的に反応させるとともに、電子的・立体的にホモカップリング反応を抑制する。

2 元系触媒の構築では、特定の芳香族化合物を選択的にメタル化する助触媒を導入し、トランスメタル化反応を介して特定モノマーを優先して活性化する。さらには、得られた高分子半導体の電子・光機能評価を行い、構造秩序が制御された π 共役高分子半導体を合成する本研究の意義を明確にする。

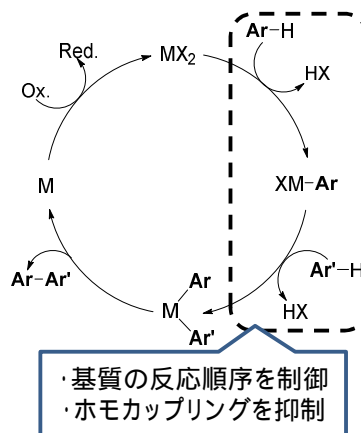
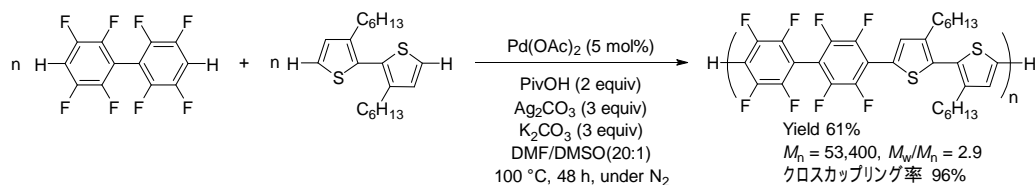


図 1 酸化クロスカップリング反応の触媒サイクルの例

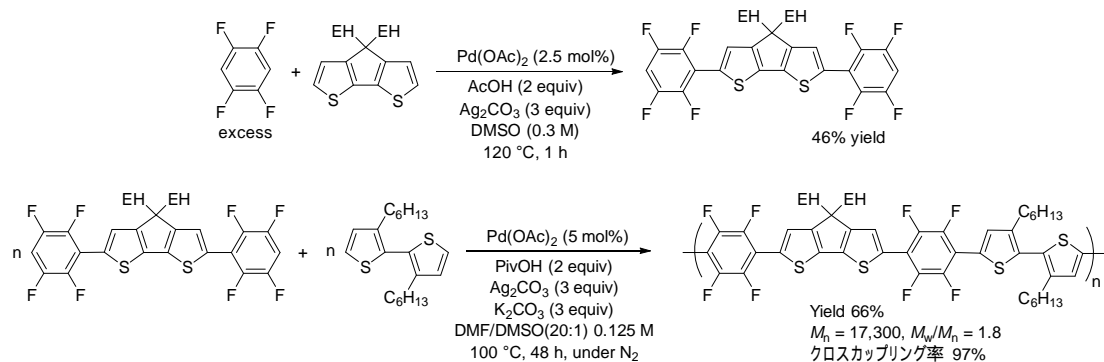
4. 研究成果

(1) ポリフルオロアレーンを基質とする脱水素型クロスカップリング重合

ポリフルオロベンゼンは電子求引性のフルオロ基の影響で隣接するC-H結合の酸性度が高く、チオフェンと比較して金属触媒に対して優先的に反応する。モデル反応により反応条件を精査した結果、触媒系に塩基を加えることで、クロスカップリング反応が効率よく進行するとともに、ホモカップリング反応を抑制できることが分かった。そこで、モノマーとしてオクタフルオロビフェニルとピチオフェン誘導体を選択し、重合反応の最適化を行った。その結果、高いクロスカップリング率で高分子量の π 共役高分子が得られた。



次に、この反応をモノマー合成と重合の両方に適用し、より複雑な π 共役高分子の合成に取り組んだ。その結果、テトラフルオロベンゼンの高い反応性を利用することで、3種類の芳香族ユニットからなる π 共役高分子を得ることができた。この手法では、出発原料となるいずれの芳香族化合物にも有機金属官能基やハロゲン基を導入する必要がなく、従来法に比べて3ステップ以上少ない合成工程数かつ高いクロスカップリング率で目的の π 共役高分子が合成できることを実証した。



(2) 脱水素型クロスカップリング反応の反応機構

上記の重合反応が効率よく進行するためには、モノマーとして使用するポリフルオロアレーンとチオフェン誘導体の反応性の差が重要である。そこで、予想される反応機構に基づいて、この触媒反応の各素反応を調べるとともに、反応速度論的な解析を行い、2種類の芳香族モノマーのC-H結合の反応性を調査した。その結果、ポリフルオロベンゼンのC-H結合の反応には、銀塩が助触媒として大きな役割を担っており、ポリフルオロベンゼンのC-H結合を効率よくメタル化し、その後、トランスメタル化反応を経てPd錯体と優先的に反応していることが分かった。一方、ポリフルオロベンゼンから生成するPd-ビアリール錯体は還元的脱離反応が起こりにくく、触媒反応から外れた休止種として存在しており、これによってポリフルオロベンゼンのホモカップリング反応が抑制されていると考察した。対するチオフェン誘導体のC-H結合は、加熱によってPd錯体触媒と直接反応する。その結果、還元的脱離反応を経てクロスカップリング反応が効率よく進行しているものと考えられる。以上のことから、この触媒反応では、銀塩が酸化剤としてのみならず、ポリフルオロベンゼンのC-H結合を優先的に活性化する助触媒としても重要な役割を担っていることが明らかとなり、図2に示すような触媒サイクルを提案した。

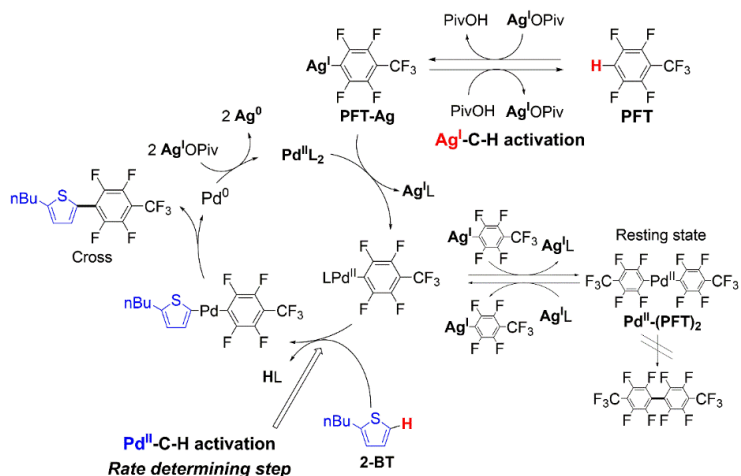
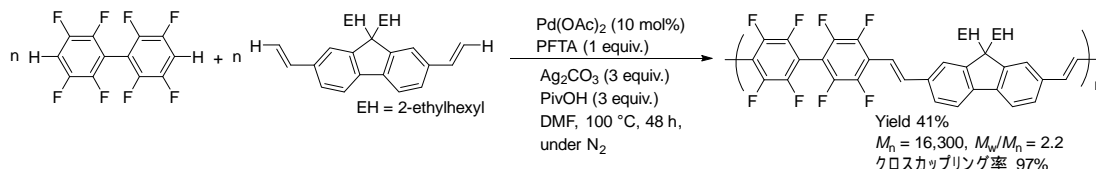


図2 酸化クロスカップリング反応の推定反応機構

(3) ポリフルオロアレーンを基質とする直接的アルケニル化重合

ポリフルオロアレーンの C-H 結合の高い反応性に注目し、これを芳香族化合物とオレフィンの酸化クロスカップリング反応である直接的アルケニル化反応に活かすことで、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た。モデル反応により反応条件の最適化を行った結果、Pd 触媒を安定化させるペンタフルオロアニソール(PFTA)などの添加剤を加えることで、高い選択性とクロスカップリング反応性が達成できた。



直接的アルケニル化重合は、芳香族モノマーとジビニルモノマーから直接アリーレンビニレン型 π 共役高分子を合成できることから、従来の Wittig 反応や溝呂木-Heck 反応に基づく合成手法に代わる新たな高分子半導体の合成技術として有望である。

(4) 酸素を酸化剤とする重合

酸化クロスカップリング反応では酸化剤による触媒の再生が必須である。この酸化過程には通常、化学量論量の酸化剤が用いられる。上記の酸化クロスカップリング重合でも当量以上の銀塩を酸化剤として添加している。これに対し、酸素を最終酸化剤として利用できれば、重合の副生成物は無害な水となり、低環境負荷な重合が実現できる(図3)。ここでは、まずポリフルオロベンゼンとチオフェン誘導体の酸化クロスカップリング反応を大気中で実施し、酸化クロスカップリング反応が酸素で阻害されないこと、酸化剤の銀塩が酸素酸化で再生可能であることを確認した。次に、(1)の重合を酸素雰囲気下で実施し、酸素を最終酸化剤として利用することで、銀塩を効率良くリサイクルできるとともに、高いクロスカップリング率で目的の π 共役高分子が合成できることを実証した。最終的には、銀塩の添加量は(1)の重合の 1/6 まで減少させることができ、省資源な合成技術を提供できた。

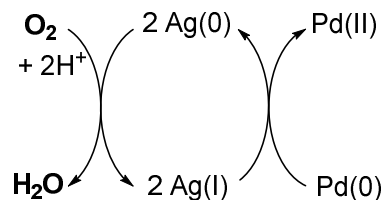
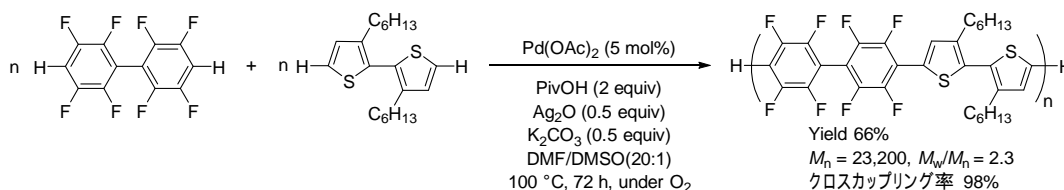
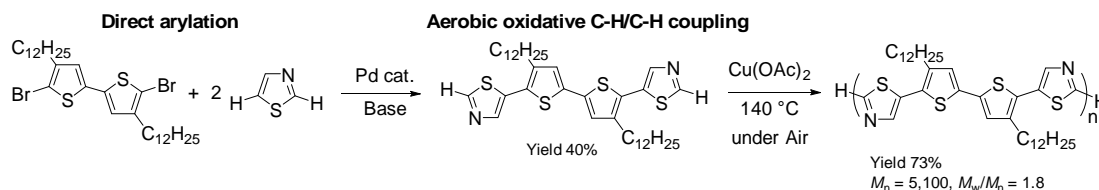


図3 酸素を最終酸化剤とする触媒の再生



一方、銅触媒を用いる酸素酸化カップリング反応ではチアゾールの 2 位の C-H 結合をカップリングさせることができる。Pd 触媒がチアゾールの 5 位の C-H 結合のクロスカップリング反応に有効であることから、モノマー合成と重合にそれぞれ Pd 触媒と銅触媒を利用することで、チアゾールとチオフェンのクロスカップリング重合体を合成できることが分かった。この重合は大気中で実施が可能であり、副生成物が水のみとなるため、簡便かつ低環境負荷な合成手法が提供できる。



(5) デバイス特性評価

一般に、高分子半導体の末端に存在するハロゲン基は正孔や電子移動を阻害する要因となるため、重合後に末端処理が施される。酸化クロスカップリング重合では、得られるポリマーの末端は C-H 結合であるため、末端に残存する官能基を後処理する工程が削減できる。本研究で得られたポリマーの幾つかについて、フィルム状態で蛍光特性が見られたことから、ここでは有機 EL 素子に実装しデバイス特性評価を行った。各素子に電圧を印加することで、それぞれのポリマーの蛍光スペクトルに対応する発光スペクトルが観測されたことから、EL 素子中でポリマーが発光層として機能していることが確認された(図4)。これにより、本研究で開発した合成技

術が高分子半導体の合成法として利用可能であることが実証された。

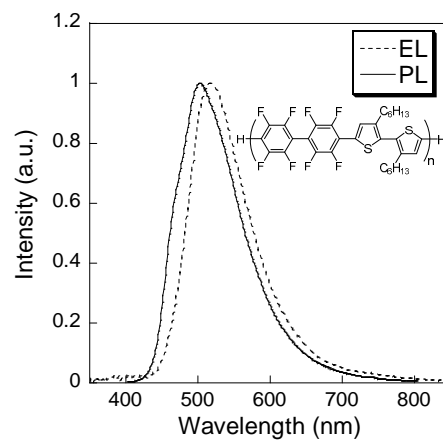


図 4 π 共役高分子の蛍光スペクトルと EL 素子の発光スペクトルの例

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ryota Sato, Takaki Kanbara, and Junpei Kuwabara	4. 巻 49
2. 論文標題 Air-stable Pd(0) catalyst bearing dual phosphine ligands: a detailed evaluation of air stability and catalytic property in cross-coupling reactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 12814-12819
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0dt02744h	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 -
1. 著者名 Xi Chen, Akito Ichige, Junhui Chen, Iori Fukushima, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara	4. 巻 207
2. 論文標題 Facile Access to Conjugated Polymers under Aerobic Conditions via Pd-Catalyzed Direct Arylation and Aryl Amination Polycondensation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 122927
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2020.122927	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 -
1. 著者名 Junpei Kuwabara and Takaki Kanbara	4. 巻 42
2. 論文標題 Step-economical synthesis of conjugated polymer materials composed of three components: donor, acceptor, and units	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromol. Rapid Commun.	6. 最初と最後の頁 2000493
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/marc.202000493	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 -
1. 著者名 Kuwabara Junpei, Tsuchida Wataru, Guo Shuyang, Hu Ziwei, Yasuda Takeshi, Kanbara Takaki	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis of conjugated polymers via direct C-H/C-Cl coupling reactions using a Pd/Cu binary catalytic system	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 2298-2304
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9py00232d	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 -

1. 著者名 Chie Tanaka, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara	4. 巻 254
2. 論文標題 Synthesis of Conjugated Polymer Consisting of Three-Component Aromatic Units via Two-Step Cross-Dehydrogenative-Coupling Reactions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Synth. Met.	6. 最初と最後の頁 180-183
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.synthmet.2019.06.014	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 -

1. 著者名 Ryota Sato, Takaki Kanbara, Junpei Kuwabara	4. 巻 39
2. 論文標題 Synthesis of an Air-Stable Pd(0) Catalyst Bearing Donor and Acceptor Phosphine Ligands	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 235-238
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.9b00646	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 -

1. 著者名 Yuto Shimoyama, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara	4. 巻 10
2. 論文標題 Mechanistic Study of Pd/Ag-Dual Catalyzed Cross Dehydrogenative Coupling of Perfluoroarenes with Thiophenes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 3390-3397
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b05326	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 -

1. 著者名 Hitoshi Saito, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, and Takaki Kanbara	4. 巻 39
2. 論文標題 Synthesis of Polyfluoro Arylene-based Poly(arylenevinylene)s via Pd-catalyzed Dehydrogenative Direct Alkenylation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Macromol. Rapid Commun	6. 最初と最後の頁 1800141
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/marc.201800414	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 -

1. 著者名 Akito Ichige, Hitoshi Saito, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, Jun-Chul Choi, and Takaki Kanbara	4. 巻 51
2. 論文標題 Facile Synthesis of Thienopyrroledione-based -Conjugated Polymers via Direct Arylation Polycondensation under Aerobic Conditions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 6782-6788
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.8b01289	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 -

1. 著者名 Takeshi Yasuda, Hideaki Aoki, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara	4. 巻 31
2. 論文標題 Organic Light-Emitting Diodes Using Octafluorobiphenyl-Based Polymer Synthesized by Direct C-H/C-H Cross Coupling Reaction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol	6. 最初と最後の頁 323-327
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.31.323	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 -

1. 著者名 Qiao Zhang, Keisuke Maruyama, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, and Takaki Kanbara	4. 巻 2
2. 論文標題 Synthesis of bithiazole-based semiconducting polymers via Cu-catalysed aerobic oxidative coupling, Alanna Faradhiyani	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Mater. Chem. Front	6. 最初と最後の頁 1306-1309
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7qm00584a	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 -

1. 著者名 Junpei Kuwabara and Takaki Kanbara	4. 巻 92
2. 論文標題 Facile Synthesis of -Conjugated Polymers via Direct Arylation Polycondensation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn	6. 最初と最後の頁 152-161
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180249	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hideaki Aoki, Hitoshi Saito, Yuto Shimoyama, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, and Takaki Kanbara	4. 巻 7
2. 論文標題 Synthesis of Conjugated Polymers Containing Octafluorobiphenylene Unit via Pd-Catalyzed Cross-Dehydrogenative-Coupling Reaction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Macro Letters	6. 最初と最後の頁 90-94
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmacrolett.7b00887	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37件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 神原 貴樹
2. 発表標題 脱水素型クロスカップリング反応に基づく共役高分子の合成とその制御
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩森 涼太、佐藤 亮太、桑原 純平、神原 貴樹
2. 発表標題 アルキンのヒドロアリール化反応を利用したアリーレンビニレン型共役高分子の合成
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤 亮太、桑原 純平、神原 貴樹
2. 発表標題 異種のリン配位子を有する安定かつ高活性なPd(0)錯体の詳細な特性評価
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神原 貴樹
2. 発表標題 直接的アリール化重合：高分子半導体の製造プロセスを志向した合成手法の開発
3. 学会等名 第28回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤 亮太、桑原 純平、神原 貴樹
2. 発表標題 Pd/Ag二元触媒によるナフタレンとポリフルオロアレーン類の脱水素型クロスカップリング反応
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 郭 舒揚、土田 渉、桑原 純平、安田 剛、神原 貴樹
2. 発表標題 Pd/Cu触媒を利用したジクロロアレーンの直接アリール化重縮合
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 陳 熹、市毛 明斗、桑原 純平、神原 貴樹
2. 発表標題 大気中での直接的アリール化重縮合による簡便な共役高分子の合成
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中 智恵、桑原 純平、安田 剛、神原 貴樹
2. 発表標題 脱水素型クロスカップリング反応に基づく三成分系共役高分子の合成と 物性評価
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤 亮太、桑原 純平、神原 貴樹
2. 発表標題 空気に安定なPd(0)触媒前駆体の開発と触媒機能評価
3. 学会等名 第8回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤亮太、桑原純平、神原貴樹
2. 発表標題 異種のリン配位子を有する空気に安定なPd(0)錯体の様々なクロスカップリング反応への適応
3. 学会等名 第9回CSJ科学フェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takaki Kanbara
2. 発表標題 Direct arylation polycondensation: Facile access to semiconducting polymers
3. 学会等名 Joint Symposium on Nanomaterials for Energy Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神原 貴樹
2. 発表標題 直接的アリール化重合：高分子半導体の製造プロセスを志向した合成手法の開発
3. 学会等名 第28回ポリマー材料フォーラム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神原 貴樹
2. 発表標題 直接的アリール化重縮合：簡便で環境に優しい高分子半導体合成法の開発
3. 学会等名 東京工業大学資源化学研究所創立 80年記念学術シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中智恵、桑原純平、安田剛、神原貴樹
2. 発表標題 脱水素型クロスカップリング反応に基づく三成分系共役高分子の合成
3. 学会等名 第34回高分子学会関東支部茨城地区若手の会交流会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 遠藤諒介、桑原純平、神原貴樹
2. 発表標題 ジフルオロベンゾチアジアゾールの脱水素型クロスカップリング重合
3. 学会等名 第34回高分子学会関東支部茨城地区若手の会交流会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青木 英晃、齋藤 仁志、桑原 純平、神原 貴樹
2. 発表標題 脱水素型クロスカップリング反応による非対称なAB型モノマーの重合
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中 智恵、青木 英晃、齋藤 仁志、桑原 純平、神原 貴樹
2. 発表標題 脱水素型クロスカップリング重合によるテトラフルオロベンゼン骨格を含む三成分系共役高分子の合成
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 江 キン、桑原 純平、神原 貴樹
2. 発表標題 ベンゾジチオフェン-4,8-ジオンの直接アリール化重縮合によるドナーアクセプターポリマーの合成
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takaki Kanbara, Hideaki Aoki, Hitoshi Saito, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda
2. 発表標題 Synthesis of conjugated polymers containing octafluorobiphenylene unit via Pd-catalyzed cross-dehydrogenative-coupling reacton
3. 学会等名 macro2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara
2. 発表標題 Direct Arylation Polycondensation: Facile Synthesis Of conjugated Polymers for OPV Application
3. 学会等名 icsm2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuto Shimoyama, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara
2. 発表標題 The Mechanistic study of Cross Dehydrogenative Coupling (CDC) Reaction: Role of Ag Salts in CDC
3. 学会等名 ICCC2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中 智恵、青木 英晃、齋藤 仁志、桑原 純平、神原 貴樹
2. 発表標題 脱水素型クロスカップリング反応に基づく三成分系共役高分子の合成
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 丸山 啓輔、桑原 純平、神原 貴樹
2. 発表標題 銅触媒を用いたベンゾピスタアゾール誘導体の酸素酸化重合
3. 学会等名 第33回 高分子学会関東支部茨城地区若手の会交流会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中 智恵、桑原 純平、神原 貴樹
2. 発表標題 脱水素型クロスカップリング反応に基づく三成分系共役高分子の合成
3. 学会等名 第33回 高分子学会関東支部茨城地区若手の会交流会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara
2. 発表標題 Direct Arylation Polycondensation: Facile Synthetic Approach for π -Conjugated Polymers
3. 学会等名 -System Figuration European-Japanese Workshop 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takaki Kanbara
2. 発表標題 Direct arylation polycondensation: simple access to semiconducting polymers
3. 学会等名 ICP2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下山雄人・桑原純平・神原貴樹
2. 発表標題 Pd/Ag系脱水素型クロスカップリング反応のメカニズム解明とAg塩の役割
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青木 英晃、齋藤 仁志、桑原 純平、神原 貴樹
2. 発表標題 脱水素型クロスカップリング反応による共役系高分子の合成
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 神原 貴樹
2. 発表標題 直接的アリアル化重縮合：簡便で環境に優しい高分子半導体製造プロセスの開発
3. 学会等名 関東高分子若手研究会 2017 春の講演会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 齋藤 仁志、桑原 純平、安田 剛、神原 貴樹
2. 発表標題 脱水素型直接的アルケニル化重縮合によるポリアリーレンピニレンの合成
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 青木英晃、齋藤仁志、桑原純平、神原貴樹
2. 発表標題 大気中の酸素を利用した脱水素型クロスカップリング反応による共役系高分子の合成
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 下山雄人、齋藤仁志、桑原純平、神原貴樹
2. 発表標題 脱水素型クロスカップリング反応における添加剤効果の解明
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 神原 貴樹
2. 発表標題 直接的アリアル化重縮合：簡便で環境に優しい高分子半導体製造プロセスの開発
3. 学会等名 第3回材料相模セミナー（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 下山雄人、齋藤仁志、桑原純平、神原貴樹
2. 発表標題 脱水素型クロスカップリング反応の反応メカニズムの解明
3. 学会等名 第32回高分子学会関東支部茨城地区「若手の会」交流会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 青木 英晃、齋藤 仁志、桑原 純平、神原 貴樹
2. 発表標題 酸素を利用した脱水素型クロスカップリング反応による共役系高分子の合成
3. 学会等名 第32回高分子学会関東支部茨城地区「若手の会」交流会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中 智恵、青木 英晃、齋藤 仁志、桑原 純平、神原 貴樹
2. 発表標題 脱水素型クロスカップリング重縮合の基質適用範囲の拡張
3. 学会等名 第32回高分子学会関東支部茨城地区「若手の会」交流会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 下山 雄人、桑原 純平、神原 貴樹
2. 発表標題 脱水素型クロスカップリング反応における銀塩の役割
3. 学会等名 日本化学会 第98春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 桑原 純平, 神原貴樹 外	4. 発行年 2019年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 13
3. 書名 直接的芳香族カップリング反応の設計と応用(分担、第18章)	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 高分子化合物の製造方法および製造装置	発明者 神原貴樹, 桑原純平, 市毛明斗	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-148883	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

簡便で環境に優しいクロスカップリング重合法を開発 ~有機電子光デバイス用の高分子開発に有用な新技術~
<http://www.tsukuba.ac.jp/attention-research/p201801051400.html>

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
研究協力者	桑原 順平 (Kuwabara Junpei)		
研究協力者	安田 剛 (Yasuda Takeshi)		

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
---------	---------