

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05973

研究課題名(和文) 共役高分子材料の開発を加速する効率的合成手法の開拓

研究課題名(英文) Efficient synthetic methodology for accelerating development of conjugated polymer materials

研究代表者

桑原 純平 (Kuwabara, Junpei)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：70466655

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機薄膜太陽電池や有機EL等の有機電子デバイスの中核材料となる共役高分子を、簡便に合成できる方法論を確立することを目的とした。具体的な方策としては、芳香族化合物のC-H結合を反応点として直接利用するクロスカップリング反応を利用することで、化学修飾の工程を削減した。これを高分子合成の段階だけでなく、モノマー合成にも適応することで、二段階以上の工程削減を可能にした。反応条件を最適化することで、材料として利用する際には、必須条件となる高分子量かつ高純度な材料の提供を可能にした。また、得られた高分子が実際にデバイスの材料として機能することを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

共役高分子材料は、高分子半導体として様々な有機電子デバイスへの応用が期待されている。求められる性能を満たすために構造が複雑化しており、長い合成工程を必要としていた。これに対し本研究では、簡便に高い品質の共役高分子材料を提供できる方法論の一つを確立した。これによって、研究段階においては構造のスクリーニングを迅速に行うことを可能にし、実用化の段階においては低コスト製造が実現できる。

研究成果の概要(英文)：This research aimed development of an efficient synthetic strategy for conjugated polymer materials, which serve as key materials of organic devices. C-H direct arylation reaction is a key reaction for shortcut of synthetic steps. Two steps can be omitted by using direct arylation in both monomer and polymer synthesis. Optimization of reaction conditions enables to afford high-quality materials in terms of molecular weight, structural accuracy, and purity, which are essential points for application in organic devices. The obtained polymers serve as active materials in organic light emitting diode and organic photovoltaics.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子半導体 有機EL 有機薄膜太陽電池 直接アリール化反応

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

共役高分子は、有機半導体材料として機能し、有機 EL、有機薄膜太陽電池などへの応用が期待されている。現在、実用化に向けて高特性材料の設計・開発が行われている。デバイス応用の際に求められる高い発光量子収率、高キャリア移動度、適切な HOMO/LUMO レベルなどの様々な要請を満たすために高分子の構造は複雑化し、それに伴って合成工程が増加している。合成工程の増加は、コストや副生成物の増大に直結するため、解決すべき課題となる。そのため、共役高分子が広く実用化されるためには、高特性材料の開発と共にコストや環境負荷に配慮した合成方法が必要となる。これに対し、芳香族モノマーの C-H 結合を反応点として利用する直接アリール化重合が開発されてきている。¹ 直接アリール化重合では、モノマーに有機金属官能基を導入する必要が無いため、合成工程の削減に加えて、金属を含む不純物が生じないという利点がある。² これによって、簡便に高純度な共役高分子材料が得られるようになってきている。さらにこの方法論を活かすためには、重合反応の段階だけでなく、モノマー合成にも直接アリール化反応などの短工程化を可能にする方法論を取り入れる必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、共役高分子材料の合成工程全体を俯瞰し、モノマーおよびポリマー合成の双方において短工程化を図ることを目的とした。具体的な方策としては、モノマー合成において用いられていた従来のクロスカップリング反応を、直接アリール化反応にて代替することで、有機金属官能基を導入する過程を省略する。さらに、ポリマー合成においても、直接アリール化重合の発展版として、二元系触媒を用いた C-Cl 結合を反応点とする直接アリール化重合を開発する。これによって新たな合成経路を確立する。さらに、C-H/C-H のホモカップリング反応や、C-H/C-H のクロスカップリング反応を利用した方法論へと展開し、ハロゲンの導入も必要のない重合方法の開発を目指した。これらの方法論を確立することで、短工程で目的の構造の高分子に到達できるため、材料開発を効率化することができる。さらに実用化の観点でも、有効な製造方法となりうる合成技術を提供することができる。

3. 研究の方法

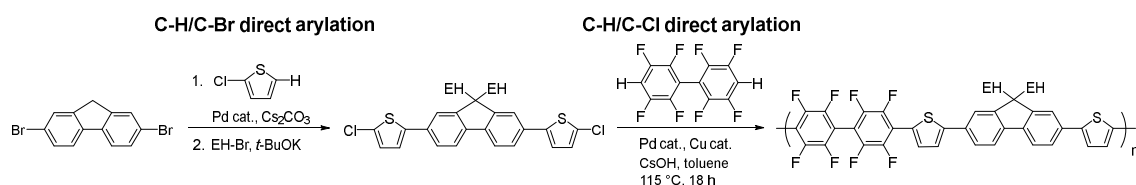
以下の3点を中心に検討を行った。まずモノマー合成の条件を確立し、得られたモノマーの重合反応の検討を行った。

- I. 二種類の直接アリール化を組み合わせた合成経路の確立
- II. Pd 触媒による直接アリール化反応と Cu 触媒による C-H/C-H のホモカップリング反応を組み合わせた合成手法の開発
- III. C-H/C-H クロスカップリング反応を組み合わせた合成手法の開発

4. 研究成果

- I. 二種類の直接アリール化を組み合わせた合成経路の確立

反応性の高い C-Br 結合をモノマー合成に利用し、続いて C-Cl 結合を反応点とする直接アリール化反応によって共役高分子を合成する手法を開発した。ハロゲンの反応性の差を利用することで、保護・脱保護などを必要としない合成経路が確立できた (Scheme 1)。³

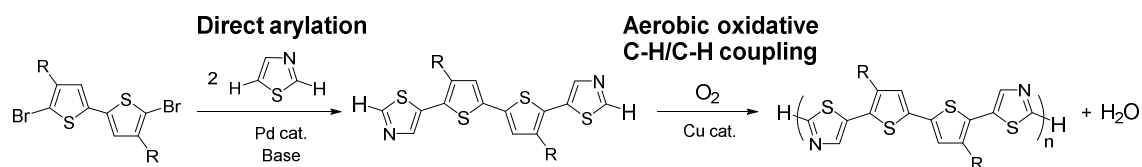


Scheme 1. 二種類の直接アリール化反応を組み合わせた合成経路

この合成経路の開拓においては、触媒の選択が重要であった。一段階目のモノマー合成では、反応性の高い C-Br 結合のみと反応する触媒を選択することで、C-Cl 結合は未反応のままモノマーに残すことができる。次の重合反応においては、反応性の低い C-Cl 結合を利用するために、高活性な Pd 触媒と Cu 触媒を組み合わせた触媒系を用いた。高活性な Pd 触媒は C-Cl 結合を切断し、Cu 触媒は C-H 結合を切断する。この共同的な二元系触媒の効果によって高い反応効率を実現でき、高収率で高分子量体が得られた。得られた化合物は、高い純度を有することを確認し、有機 EL における発光材料として機能することを明らかにした。

II. 直接アリール化反応と C-H/C-H ホモカップリング反応を組み合わせた合成手法の開発

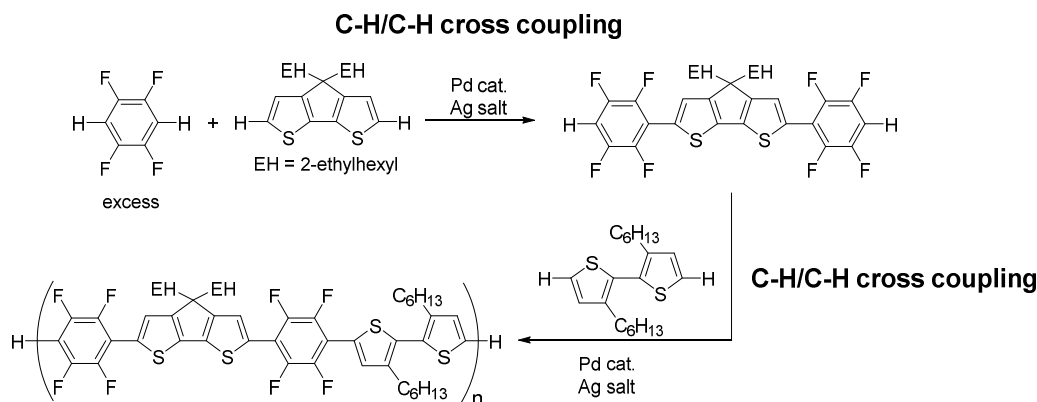
モノマー合成には、Pd 触媒との親和性の高いチアゾールの 5 位の C-H 結合での直接アリール化を用い、重合反応では Cu 触媒によって切断可能な 2 位の C-H 結合におけるホモカップリングを用いることで有機金属部位を導入することなく、チオフェンとチアゾールを含む高分子が合成可能となった (Scheme 2)。⁴チアゾールの非対称な構造を活かし、選択的な C-H 結合の官能基化を行うことでモノマーを合成した。さらに、Cu 触媒による酸化的なカップリング反応を、酸素を酸化剤として行うことで副生成物が水のみになる反応が可能になった。異なる C-H 結合の官能基化反応を組み合わせることで、短工程かつ低環境負荷な合成方法を確立することができた。



Scheme 2. 直接アリール化反応と C-H/C-H ホモカップリング反応を組み合わせた合成手法

III. C-H/C-H クロスカップリング反応を組み合わせた合成手法の開発

C-H 結合間のクロスカップリング反応をモノマー合成とポリマー合成の双方に組み入れた方法論を開発することで、三種類のユニットを含む高分子が二段階で合成可能となった (Scheme 3)。⁵二種類の C-H 結合を反応点とするクロスカップリング反応は、併発するホモカップリング反応の抑制が鍵となる。これに対し、Ag 塩の添加と適切な基質の組み合わせによって高いクロスカップリング選択性を達成している。これによって、様々な組み合わせの高分子を簡便に合成する方法論が確立されている。



Scheme 3. 二段階の C-H/C-H クロスカップリング反応を用いた合成手法

References

- (1) Kuwabara, J.; Kanbara, T. Facile Synthesis of π -Conjugated Polymers via Direct Arylation Polycondensation. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 152–161. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20180249>.
- (2) Kuwabara, J. Direct Arylation Polycondensation for Synthesis of Optoelectronic Materials. *Polym. J.* **2018**, *50*, 1099–1106. <https://doi.org/10.1038/s41428-018-0101-3>.
- (3) Kuwabara, J.; Tsuchida, W.; Guo, S.; Hu, Z.; Yasuda, T.; Kanbara, T. Synthesis of Conjugated Polymers via Direct C–H/C–Cl Coupling Reactions Using a Pd/Cu Binary Catalytic System. *Polym. Chem.* **2019**, 2298–2304. <https://doi.org/10.1039/c9py00232d>.
- (4) Faradhiyani, A.; Zhang, Q.; Maruyama, K.; Kuwabara, J.; Yasuda, T.; Kanbara, T. Synthesis of Bithiazole-Based Semiconducting Polymers via Cu-Catalysed Aerobic Oxidative Coupling. *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 1306–1309. <https://doi.org/10.1039/C7QM00584A>.
- (5) Tanaka, C.; Kuwabara, J.; Yasuda, T.; Kanbara, T. Synthesis of Conjugated Polymer Consisting of Three-Component Aromatic Units via Two-Step Cross-Dehydrogenative-Coupling Reactions. *Synth. Met.* **2019**, *254* (May), 180–183. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.06.014>.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12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 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 ² H/C ² 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) doi.org/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 Tanaka Chie, Kuwabara Junpei, Yasuda Takeshi, Kanbara Takaki	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 Synthetic Metals	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) doi.org/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 Kodama Shunsuke, Kuwabara Junpei, Jiang Xin, Fukushima Iori, Kanbara Takaki	4. 巻 1
2. 論文標題 Effect of Purification Solvent on Polymer Impurities and Device Performance	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 2083 ~ 2088
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1021/acsapm.9b00385	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 Sato Ryota, Kanbara Takaki, Kuwabara Junpei	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 2019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) doi.org/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 Shimoyama Yuto, Kuwabara Junpei, Kanbara Takaki	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 Catalysis	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) doi.org/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 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 π -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 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 1800414(1-5)
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 Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara	4. 巻 92
2. 論文標題 Facile Synthesis of π -Conjugated Polymers via Direct Arylation Polycondensation	5. 発行年 2018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	4. 巻 50
2. 論文標題 Direct arylation polycondensation for synthesis of optoelectronic materials	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polym. J.	6. 最初と最後の頁 1099-1106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-018-0101-3	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 Alanna Faradhiyani, 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	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 Aoki Hideaki, Saito Hitoshi, Shimoyama Yuto, Kuwabara Junpei, Yasuda Takeshi, Kanbara Takaki	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 2017年
3. 雑誌名 ACS Macro Lett.	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 -

1. 著者名 Hitoshi Saito, Jieran Chen, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda and Takaki Kanbara	4. 巻 8
2. 論文標題 Facile one-pot access to -conjugated polymers via sequential bromination/direct arylation polycondensation	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Polym. Chem.	6. 最初と最後の頁 3006-3012
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7PY00332C	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22件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件）

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リーレ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 村上 寛樹、桑原 純平、神原 貴樹
2. 発表標題 フルオレン誘導体をユニットとするポリアジンの合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 桑原 純平
2. 発表標題 直接アリール化重縮合を用いた含ピチアゾール共役高分子の合成と特性評価
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 江 シン、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 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
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 桑原 純平、浅井 遥香、丸本 一弘、安田 剛、神原 貴樹
2. 発表標題 直接アリール化重縮合を利用した高純度な共役高分子の合成と光電変換特性
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ゾール誘導体の酸素酸化重合
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木佳太、桑原純平、神原貴樹
2. 発表標題 脱水縮合によるアジン結合形成を利用した 共役高分子の合成
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018
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
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 江 シン、桑原 純平、安田 剛、神原 貴樹
2. 発表標題 ベンゾジチオフエン-4,8-ジオンの直接アリアル化重縮合によるOPV 材料の合成と評価
3. 学会等名 第27回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木佳太・桑原純平・神原貴樹
2. 発表標題 アジン結合を有する 共役高分子の合成法の最適化と半導体材料への応用
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 桑原 純平、土田 渉、神原 貴樹
2. 発表標題 Pd/Cu二元系触媒を用いたクロロチオフエン類をモノマーとする 直接アリアル化重縮合
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 齋藤 仁志、陳 捷然、桑原 純平、安田 剛、神原 貴樹
2. 発表標題 連続的な臭素化 - 直接的アリール化重合により合成した高分子半導体のデバイス機能評価
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 桑原純平
2. 発表標題 直接アリール化重縮合による共役高分子材料の新規環境調和型合成
3. 学会等名 第66回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Alanna Faradhiyani, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara
2. 発表標題 Synthesis of dye-containing polymers using polycondensation via aerobic oxidative coupling reaction
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 Junpei Kuwabara
2. 発表標題 Direct Arylation Polycondensation: Facile Synthetic Approach to Organic Photovoltaic Materials
3. 学会等名 2017 GLOBAL RESEARCH EFFORTS ON ENERGY AND NANOMATERIALS（招待講演）（国際学会）
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 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 市毛 明斗、齋藤 仁志、桑原 純平、神原 貴樹
2. 発表標題 水分・酸素に対して安定な直接的アリール化重縮合の開発
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 桑原 純平, 神原 貴樹	4. 発行年 2019年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 212
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 直接アリール化重合による高分子半導体の合成 200-212頁)	

〔産業財産権〕

〔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