

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K19103

研究課題名（和文）分子量制御とブロック共重合を可能にする直接的アリール化重合法の開発

研究課題名（英文）Development of Direct Arylation Polymerization for Controlled Chain-growth Polymerization and Block Copolymerization

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） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、高分子半導体のアトムエコノミカルな合成手法を精密重合へと進化させる技術開発を目的とした。C-H結合を直接反応点としてC-C結合を形成させる直接的アリール化反応は簡便で省資源なクロスカップリング反応として利用されている。この反応を触媒移動型連鎖縮合重合のような精密重合に適用するために、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、室温付近のマイルドな反応条件でポリマーを生成する直接的アリール化重合を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機光電子デバイスは、国内外で盛んに研究開発が進められているが、これら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である。本研究は、有機光電子デバイスのキーマテリアルとなる高分子半導体素材の簡便で低環境負荷な製造を可能とする合成技術である。産業界ではSDGs「Sustainable Development Goals（持続可能な開発目標）」を軸とした事業の取り組みや新規事業の創出が求められていることから、社会的にも大きな貢献が期待される。

研究成果の概要（英文）：Direct arylation polymerization has recently been recognized as a promising tool for the practical synthesis of π -conjugated polymers. While the reaction is an atom- and step-economical process, it requires the elevated temperature because of cleavage of sp^2 C-H bonds efficiently. The harsh conditions would prevent the controlled growth of the polymer chain. To implement the polymerization under mild conditions, we have conducted molecular design of the monomers and introduction of co-catalyst for effective C-H functionalization. After exploring the appropriate reaction conditions, the reactions produced the corresponding π -conjugated polymers at room temperature.

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 直接的アリール化反応

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

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に基づく重縮合が、高分子半導体として機能する π 共役高分子の合成手法として認知されるようになり、国内外で多くの材料開発に利用されている。直接的アリール化重合は、従来の反応で必須であったスズやホウ素などの有機金属官能基(M)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利用できることから、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(図1)。

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戦略に早くから取り組んできた。そして、この合成手法が反応工程数を削減できるとともに、簡便な精製操作で高純度の高分子半導体を提供できることを実証した。一方、神奈川大学の横澤教授らによって見出された触媒移動型連鎖縮合重合では、 π 共役高分子がリビング重合のような形で合成され、高分子半導体の分子量制御やブロック共重合化が実現している。しかし、従来の直接的アリール化重合をこの触媒移動型連鎖縮合重合に適用することは非常に難しい。これは、これまでの直接的アリール化重合が 100°C 以上の高温条件を必要とし、精密な触媒移動を伴う触媒反応系の制御が妨げられることが第一の要因である。

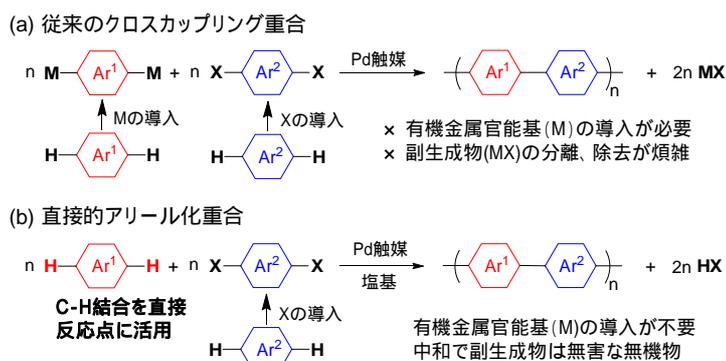


図1 従来のクロスカップリング重合と直接的アリール化重合

しかし、従来の直接的アリール化重合をこの触媒移動型連鎖縮合重合に適用することは非常に難しい。これは、これまでの直接的アリール化重合が 100°C 以上の高温条件を必要とし、精密な触媒移動を伴う触媒反応系の制御が妨げられることが第一の要因である。

2. 研究の目的

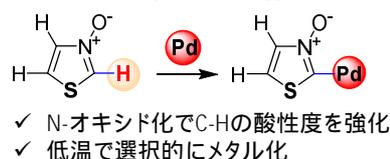
上記の課題を解決するためには、常温程度のマイルドな条件で C-H 結合を活性化する触媒反応系を構築することが必要であると考えた。これによって、初めて直接的アリール化重合を触媒移動型連鎖縮合重合に適用することが可能となり、アトムエコノミカルな高分子合成技術を精密重合技術に展開することができると着想するに至った。本研究では、常温での直接的アリール化重合を実現することを第一の目標とした。

3. 研究の方法

常温での直接的アリール化重合を実現するために、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、温和な条件での C-H 結合の活性化に取り組む(図2)。モノマーの選択・設計では、複素環モノマーの N-オキシド化を利用して隣接する C-H 部位を低温で脱プロトン化させ、メタル化させる。2 元系触媒の構築では、特定の C-H 部位を優先的にメタル化する助触媒を導入した 2 元系触媒を構築し、トランスメタル化反応を介して特定の芳香族モノマーを低温で活性化させる。さらには、重合で得られた高分子の電子・光機能評価を行い、高分子半導体として機能することを明らかにする。

常温以下での C-H 結合活性化

N-オキシド化反応の活用



2 元系触媒の活用

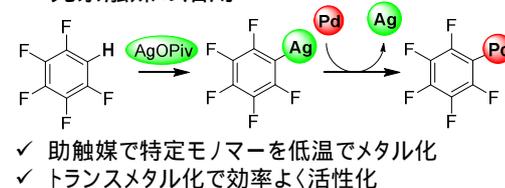
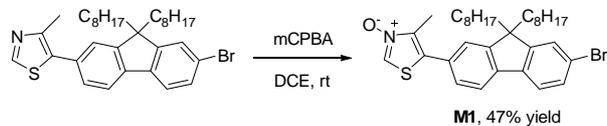


図2 C-H 結合の活性化

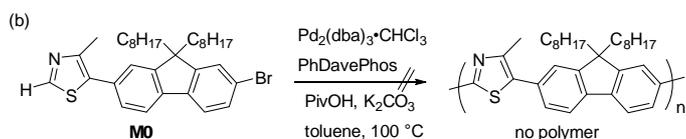
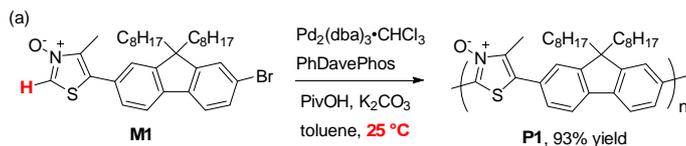
4. 研究成果

複素環モノマーの N-オキシド化による活性化に注目した。複素環モノマーの N-オキシド化は隣接する C-H 部位の酸性度を高めることができる。従って、チアゾールユニットを対象芳香族モノマーとした場合、N-オキシド化により、2-位の C-H 結合の活性化エネルギーを下げ、低温でも容易に脱プロトン化・メタル化反応を進行させることができる。まず、以下の手順でモノマーとなるチアゾール N-オキシド誘導体を合成した。

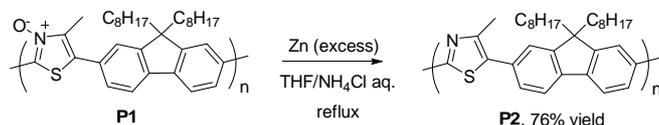




次いで、モデル反応による反応条件を確認した後、室温で M1 の直接的アリール化重合を行った結果、目的とするポリマーが収率良く得られた。対照実験として、N-オキシ化する前のモノマー M0 の重合も実施したが、室温、高温条件いずれの重合でもポリマーは得られなかった。これにより、N-オキシ化がチアゾールユニットの 2-位の C-H 結合の活性化に有効であることが実証され、室温での直接的アリール化重合を実現することができた。

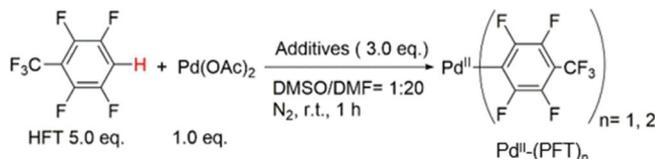


なお、得られたポリマーの N-オキシド部位は、亜鉛などの還元剤で容易に還元され、ほぼ定量的に脱離可能であることを確認した。

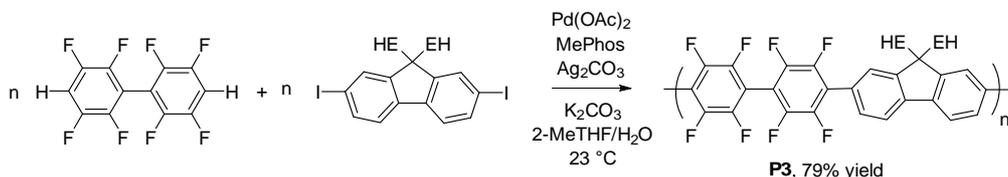


(2) 2 元系触媒の活用

銀塩によるポリフルオロベンゼンの C-H 結合の活性化に注目した。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 結合の酸性度が高い。モデル反応から、銀塩はポリフルオロベンゼンの C-H 結合を室温でも効率よくメタル化し、トランスメタル化反応を介して基質を主触媒となる Pd 錯体に受け渡すことができることを確認した。



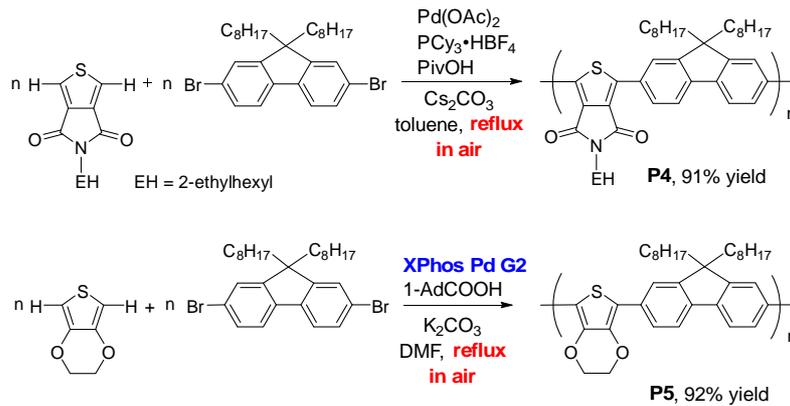
そこで、オクタフルオロビフェニルを対象モノマーとして選択し、重合反応条件の最適化を行った。その結果、室温でも目的の π 共役高分子が収率良く得られることが分かった。カップリングパートナーをジヨードカルバゾールに変更した場合でも、同じ反応条件で対応する π 共役高分子が合成できることが確認でき、本反応が室温での直接的アリール化重合に利用できることが実証された。



なお、ここで得られたポリマーはいずれも数平均分子量は 1 万以上であり、全てクロロホルム等の有機溶媒に可溶であった。カルバゾールをモノマーとする直接的アリール化重合では、通常、架橋反応が併発して溶媒に不溶性生成物が生成する。従って、室温での直接的アリール化重合は、特定の C-H 結合で位置選択的に重合を進行させるのにも有効であることが分かった。

(3) より簡便な合成技術

直接的アリール化重合は、通常、酸素による Pd 触媒や反応中間体の失活を防ぐために、不活性ガス中で精製・保存された溶媒を用いて、不活性ガス雰囲気下で実施される。これに対し、開放系で溶媒を加熱還流する場合、溶媒を事前に脱水・脱気することなく、空気下でも直接的アリール化重合は効率よく進行することが分かった。これは、未精製のトルエンに含まれる溶存酸素は、加熱還流によって反応系外に排出されるとともに、トルエンの蒸気密度は空気より大きく、気-液界面で滞留して酸素の溶媒への再溶解を防ぐ効果もあり、不活性ガス雰囲気下で行う重合と同様な反応環境を与えることができるためである。さらに、XPhos Pd G2 のような反応系中で Pd(0)触媒を与える前駆体を用いた場合、DMF などの高極性溶媒を用いる直接的アリール化重合も不活性ガス雰囲気を用いずに実施でき、対応する π 共役高分子が収率良く得られた。これにより、グローブボックスや窒素ラインなどの実験設備を使用することなく、学生実験で用いるような簡単な実験器具で π 共役高分子を合成できるようになった。



(4) デバイス特性評価

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 3)。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。

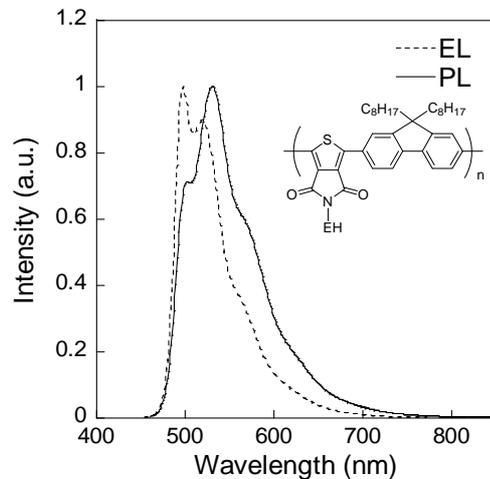


図 3 P4 の蛍光スペクトルと EL 素子の発光スペクトルの例

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5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 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 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 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 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 -

[学会発表] 計13件(うち招待講演 4件/うち国際学会 2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 神原 貴樹
2. 発表標題 直接的アリアル化重合：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 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 藤平右京、桑原純平、神原貴樹
2. 発表標題 N-オキシドを利用した2段階ワンポットホモカップリング重合
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 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 市毛明斗、桑原純平、神原貴樹
2. 発表標題 室温での直接的アリール化重縮合による共役系高分子の合成
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 市毛明斗、桑原純平、神原貴樹
2. 発表標題 室温での直接的アリール化重縮合による共役系高分子の合成
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 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 Xi Chen, Akito Ichige, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara
2. 発表標題 Facile Synthesis of Conjugated Polymers via Direct Arylation Polycondensation under Aerobic Conditions
3. 学会等名 1st Glowing Polymer Symposium in KANTO
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤亮太・桑原純平・神原貴樹
2. 発表標題 異種の単座リン配位子を有する空気に安定なPd(0)触媒前駆体の合成
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2019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 遷移金属含有化合物及びその製造方法	発明者 桑原純平，神原貴樹，佐藤亮太	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-202429	出願年 2018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
研究協力者	桑原 純平 (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