

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～

研究成果のポイント

1. 高分子半導体を効率よく合成するための新しい合成技術を開発し、2種類の芳香族モノマーのC(炭素)-H(水素)結合を反応点とすることで、合成工程を簡略化しました。
2. 酸素を最終酸化剤として利用することにより、酸化剤の使用量削減と副生成物の無害化が実現し、省資源・低環境負荷な合成技術を達成しました。
3. この重合法で得られる高分子が、有機EL素子の発光材料として機能することを確認しました。

国立大学法人筑波大学 数理物質系 神原貴樹教授、国立研究開発法人物質・材料研究機構 安田剛主幹研究員らの共同研究グループは、有機電子光デバイス用高分子半導体を合成するための新しい合成技術の開発に成功しました。従来よりも簡便なプロセスで高分子半導体を製造できるだけでなく、省資源・低環境負荷な生産も可能となるため、有機EL素子や有機薄膜太陽電池などの有機電子光デバイスの普及に広く貢献が期待される発見です。

有機電子光デバイスを構成する材料の一つである π 共役高分子^{注1)}は、これまで主にクロスカップリング反応^{注2)}を利用して合成されてきました。この反応は多様な高分子合成を可能にする一方で、スズやホウ素、ハロゲンなどを官能基として利用するために、必然的にそれらの官能基を持つ原料(モノマー)を事前に合成する必要がありました。さらに、これらの官能基に関連した副生成物を反応後に高分子から分離・除去しなくてはなりませんでした。

本研究グループは、2種類の芳香族化合物のC-H結合を直接反応点として利用する原子効率^{注3)}の高いクロスカップリング反応を用いることにより、高分子半導体が得られるまでの合成ステップを2工程以上削減することを可能としました。さらに、酸素を最終酸化剤として利用することで、酸化剤の使用量を大幅に低減するとともに、この反応で生成する主な副生成物は無害な水となりました。

この反応では、異なる機能を有する2種類のモノマーを原料に用いると、それぞれの機能を合わせ持つ高分子半導体が創出できます。今回は、電子輸送性モノマーと正孔輸送性のモノマーを重合することで、電子・正孔両電荷輸送性型の高分子半導体の開発に成功しました。これを薄膜化してデバイスを作製したところ、電子、正孔が再結合して発光する有機EL素子の材料として機能することが確認できました。このように本反応は、様々な機能を有する高分子半導体を、従来の合成技術よりも省資源・低環境負荷で製造するプロセスを提供します。

本研究の成果は、ACS Macro Lettersのオンライン版に2017年12月26日付で公開されました。

* 本研究は、文部科学省科研費基盤研究(B)(17H03063)の支援を受けて実施されました。

研究の背景

ポリチオフェンなどの π 共役高分子は、半導体として機能し、有機EL素子や有機薄膜太陽電池などの有機電子光デバイスの素材として有望なことから、実用化に向けた研究開発が広く進められています。これらの高分子材料は、これまで主にクロスカップリング反応を用いて合成されてきました(図1a)。この手法は適用範囲が広く、様々な高分子半導体の合成が可能であり、有機電子光デバイスの発展に欠かせない技術です。その一方で、この合成方法では、スズやホウ素、ハロゲンなどを官能基として利用するため、必然的にそれらの官能基を持つ原料(モノマー)を事前に調製する必要がありました。また、反応後には、これらの官能基に由来する副生成物の分離が不可欠でした。一般に、合成工程数が増えると、使用する試薬の量が増加する上、時間と労力の負担も大きくなります。さらに、生成物を単離精製する工程では、大量の溶媒を使用するとともに多量の廃棄物が生じます。そのため、コストだけでなくグリーンケミストリーの観点からも、簡便で効率の良い合成技術の開発が望まれています。

研究内容と成果

本研究グループは、 π 共役高分子の合成において、従来の合成技術の代替となる新しい重合法を開発することで、上記の課題を解決しました。

今回開発した合成方法では、原料となる2種類の芳香族化合物のC-H結合を反応点としてクロスカップリング反応を行います(図1c)。これにより、原料(モノマー)には、従来の反応(図1a,b)では必須であったスズやホウ素、ハロゲンなどの官能基を導入する必要がなく、 π 共役高分子を得るための合成ステップを少なくとも2工程削減することが可能になりました。また、反応条件を検討し、酸素を最終酸化剤とする合成法も確立しました。この方法では、酸化剤が効率よくリサイクルされるとともに、主な副生成物は無害な水となり、試薬の使用量と廃棄物が大幅に削減されます。

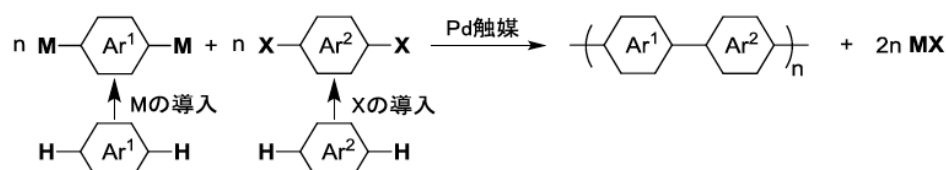
この重合法では、異なる機能を有する2種類のモノマーを原料に用いると、それぞれの機能を合わせ持つ高分子半導体が創出できます。今回は、電子輸送性モノマーと正孔輸送性のモノマーを重合することで、電子・正孔両電荷輸送性型の高分子半導体の開発に成功しました(図2)。これを薄膜化してデバイスを作製したところ、電子、正孔が再結合して発光する有機EL素子の材料として機能することが確認できました(図3)。

今後の展開

本研究では、高分子半導体の新しい合成方法を開発し、従来法より簡便で環境に優しい合成技術を達成しました。この合成法は製造プロセスの省資源化にも適した手法であることから、さらに反応を効率化し汎用性を高めることで、高機能な最先端材料の合成、ひいては有機電子光デバイスの普及に資する製造技術として期待できます。

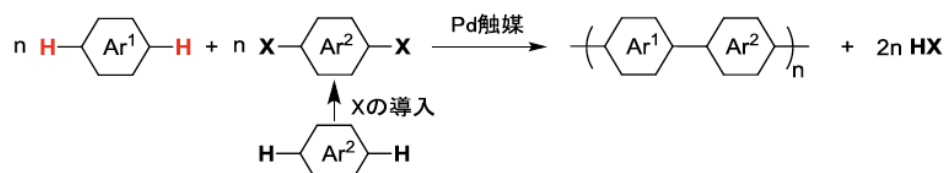
参考図

(a) 従来のクロスカップリング重合



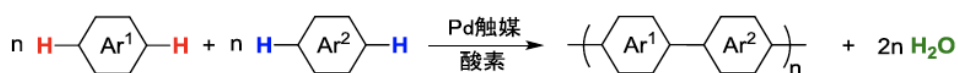
- ・原料(モノマー)の合成に2種類の官能基(有機金属 M、ハロゲン X)の導入が必要
- ・合成後の副生成物(MX)の分離、除去が煩雑

(b) 直接的アリール化重合(既報の先行研究)



- ・原料(モノマー)に有機金属 M の導入が不要、ハロゲン X の導入は必要
- ・合成後の副生成物は塩基で中和することで無害な無機物となる

(c) 今回開発した新規合成法



- ・原料(モノマー)に2種類の官能基(有機金属 M、ハロゲン X)の導入が不要
- ・酸素を酸化剤とすることで副生成物が無害な水となる

図 1 従来法と今回開発した新規合成法。

従来法(a)では、原料(モノマー)に2種類の官能基(有機金属 M、ハロゲン X)を導入する事前調製が必要であった。既報の先行研究(b)では、一方の芳香族(Ar)モノマーの C-H 結合を反応点とすることで、原料(モノマー)への金属部位の導入が不要となった。しかし、依然としてハロゲン基の導入は必要であった。

今回の新規合成法(c)では、2種類の芳香族モノマーの C-H 結合を反応点とすることで、2種類の原料(モノマー)にいずれの官能基(有機金属、ハロゲン)も導入する必要がなく、事前の合成ステップを削減できる。さらに、酸素を最終酸化剤とすることで、副生成物は無害な水となり、試薬の使用量や廃棄物の量を大幅に削減できることから、省資源・低環境負荷の観点からも優位性がある。

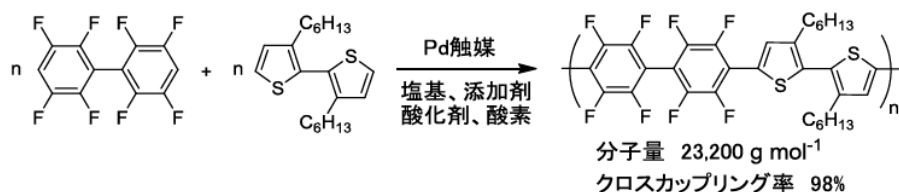


図 2 本研究で実施した合成の具体例。



図 3 本研究で合成した高分子を用いて実際に作製した有機 EL 素子の動作写真。中央部の淡緑色に光っている部分(2 mm×2 mm)が発光素子。

用語解説

注1) π 共役高分子

ベンゼンやチオフェンなどの共役分子が直接連結された構造を持つ高分子化合物。半導体としての性質を持つため、有機 EL 素子や有機薄膜太陽電池などの有機電子光デバイスへの応用が期待されている。ポリチオフェンなどが代表例である。

注2) クロスカップリング反応

異なる 2 つの芳香族化合物の結合形成を行う反応。一般的には、Pd 錯体触媒を用いてハロゲン(特に Br や I)を有する芳香族化合物と金属部位(主に Sn, B, Mg, Zn など)を有する芳香族化合物の間で、炭素-炭素結合形成反応を進行させる。クロスカップリング反応は学術領域のみならず、産業においても広く利用されており、2010 年にノーベル化学賞が根岸英一、鈴木章両氏らに贈られている。

注3) 原子効率

合成反応の際に、無駄にならずに使われる原子の割合がどれだけか、という点に着目して、化学変換プロセスの効率を表す指標。アトムエコノミー(atom economy)、原子経済とも呼ぶ。原子効率の高い反応はほとんど廃棄物が出ないため、環境調和性やグリーンケミストリーの観点から効率的な化学合成とみなすことができる。

掲載論文

【題名】 Synthesis of Conjugated Polymers Containing Octafluorobiphenylene Unit via Pd-Catalyzed Cross-Dehydrogenative-Coupling Reaction

(Pd 触媒を用いた脱水素型クロスカップリング反応によるオクタフルオロビフェニルユニットを含む共役高分子の合成)

【著者名】 Hideaki Aoki, Hitoshi Saito, Yuto Shimoyama, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, and Takaki Kanbara

【掲載誌】 ACS Macro Letters (DOI: 10.1021/acsmacrolett.7b00887)

【研究グループ】

神原貴樹(筑波大学数理物質系 教授)、桑原純平(同 講師)、青木英晃(筑波大学数理物質科学研究科 博士前期課程 2 年)、齋藤仁志(筑波大学数理物質科学研究科 博士後期課程 3 年)、下山雄人(筑波大学数理物質科学研究科 博士前期課程 1 年)、安田剛(物質・材料研究機構 主幹研究員)

問合わせ先

【重合法・合成に関すること】

神原 貴樹(かんばら たかき)

筑波大学 数理物質系 教授

〒305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1

E-mail: kanbara@ims.tsukuba.ac.jp

Tel: 029-853-5066

【デバイスに関すること】

安田 剛(やすだ たけし)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

機能性材料研究拠点 主幹研究員

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

E-mail: YASUDA.Takeshi@nims.go.jp

Tel: 029-859-2850