

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

筑波大学 数理物質系 TREMS 神原貴樹

要旨：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。直接的アリール化重合は、芳香族化合物に有機金属官能基を導入することなく、直接モノマーとして使用できることから、従来の合成法の課題を抜本的に解決し、簡便で低環境負荷な製造プロセスが期待できる。

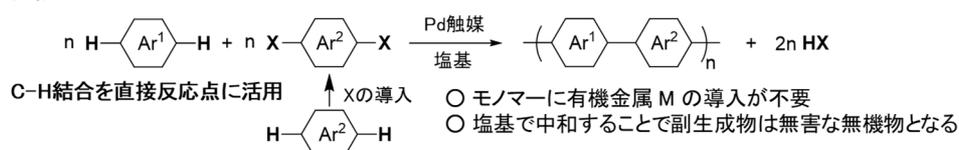
1. 緒言

π 共役高分子は高分子半導体として機能することから、有機薄膜太陽電池や有機 EL 素子などの有機電子・光デバイスのキーマテリアルとして国内外で精力的な研究が行われている。これまで、 π 共役高分子の多くは遷移金属錯体触媒を用いるクロスカップリング反応によって合成されてきた。この手法により様々な高分子半導体が合成されてきたが、一方で、この合成法ではスズやホウ素等の有機金属官能基を導入したモノマーを用いるため、必然的にそれらの官能基を持つモノマーを事前に調製する必要がある。また、反応後にはそれらの官能基に由来する副生成物の分離精製が不可欠となる。通常、電子・光デバイスの製造過程において、デバイス素材として利用される高分子半導体に要求される純度は極めて高く、入念な精製プロセスが必要とされる。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る。また、生成物を単離精製する工程では、大量の溶媒を利用するとともに多量の廃棄物が生じる。特に、毒性の高い有機スズ化合物の使用は、環境面や廃棄物管理の観点から細心の注意が必要となる。これらは、有機電子・光デバイスの産業化に伴い生産規模の拡大を視野に置いた場合、今後益々克服すべき課題となる。

・従来のクロスカップリング重合



・直接的アリール化重合



Scheme 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

直接アリール化反応を利用した重縮合では、芳香族化合物に有機金属官能基を導入することなく、直接モノマーとして使用できることから、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(Scheme 1)。従って、直接的アリール化重合は、高分子半導体をより安価で簡便に、且つ安全に製造する合成技術として非常に魅力的な反応であり、近年、多くの研究者がこの重合法を利用した高分子半導体の合成に取り組んでいる。本稿では、有機電子・光デバイスの開発を志向した直接的アリール化重合による高分子半導体の合成に関する筆者らの取り組みを中心に紹介する^{1,2)}。

2. 有機電子・光デバイスを志向した高分子半導体の開発事例

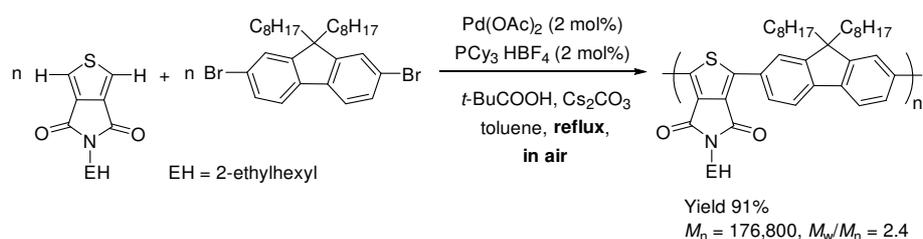
直接的アリール化重合による高分子半導体の合成は、2010年に京大の小澤らによる高効率な重合触媒を用いたポリ(3-ヘキシルチオフェン)の合成に関する報告が契機となり³⁾、急速な発展を遂げてきている。開発初期段階では、デバイス特性もあまり良好とはいえないものが多数報告されていたが、各々のモノマーに対する重合法の精査も進み、近年では、高性能なデバイス特性を示す高分子半導体の開発も多数報告されるようになってきている。

直接的アリール化重合によって合成された高分子半導体を実装して作製された有機電子・光デバイスの事例としては、BHJ型の有機薄膜太陽電池(OPV)が最も多く、次いで有機電界効果トランジスタ(OFET)、有機EL素子(OLED)、エレクトロクロミック素子(ECD)などが挙げられる。その他にも、 π 共役高分子の酸化還元特性を利用した有機電気化学トランジスタやLiイオン電池、スーパーキャパシタなども開発が進められている。

3. 高分子半導体のより簡便な合成法の開発

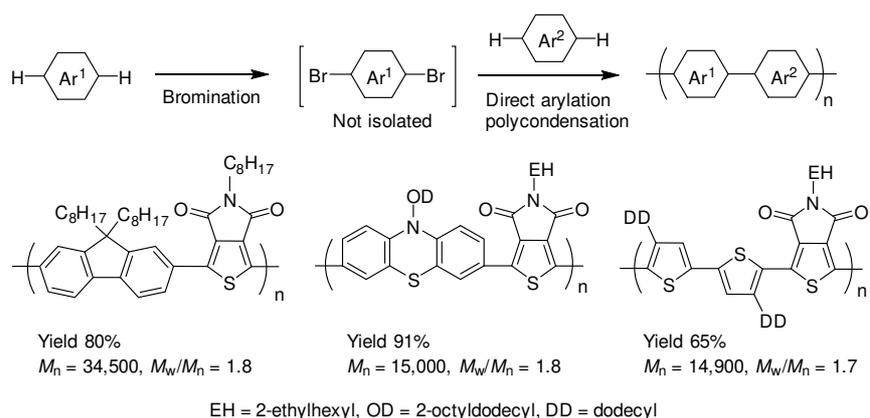
さらに簡便な手法の開発を目指し、①脱水溶媒や不活性雰囲気が必要としない直接的アリール化重合、②ハロゲン化芳香族モノマーも必要としない重合反応を開発してきた。以下、これらの簡便な重合手法について紹介する。

通常直接的アリール化重合は、酸素によるPd触媒の失活を防ぐために、精製された溶媒を用いて不活性ガス雰囲気下で行われる。一方で筆者らは、開放系で反応溶媒を加熱還流する重合系によって、脱水・脱気を行っていない溶媒で空気下であっても直接的アリール化重合が可能であることを見出している(Scheme 2)^{4,5)}。未精製のトルエンに含まれる水は直接的アリール化重合に悪影響を及ぼさず、溶存酸素は還流条件にすることで反応系外に排出されるため、不活性雰囲気下での重合と同程度の重合結果が得られる。この反応で得られる高分子は、有機ELの発光材料として機能する。



Scheme 2. 空気下での直接的アリール化重合

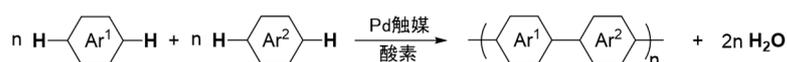
直接的アリール化重合では、ハロゲン化芳香族モノマーが必須である。これに対して、ハロゲン化の段階と重合反応を一つの反応容器内で連続して行うことで、ハロゲン化芳香族モノマーを単離精製することなく π 共役高分子を合成する手法を開発した(Scheme 3)^{6,7)}。この反応を可能にするためには、一段階目の反応が定量的に進行し、この反応の残査が次の直接的アリール化重合を阻害しない必要がある。ベンジルトリメチルアンモニウムトリブロミドがこれらの要請を満たす適切な臭素化剤となることを見出し、以下の例を含む7種類の高分子をこの方法で合成することが可能となった。



Scheme 3. ハロゲン化と連続した直接的アリール化重合

さらに簡便な理想的合成法としては、ハロゲンの導入も必要としない脱水素型クロスカップリングを利用した重合反応が挙げられる(Scheme 4)。

・脱水素型クロスカップリング重合(新たな直接的アリール化重合)

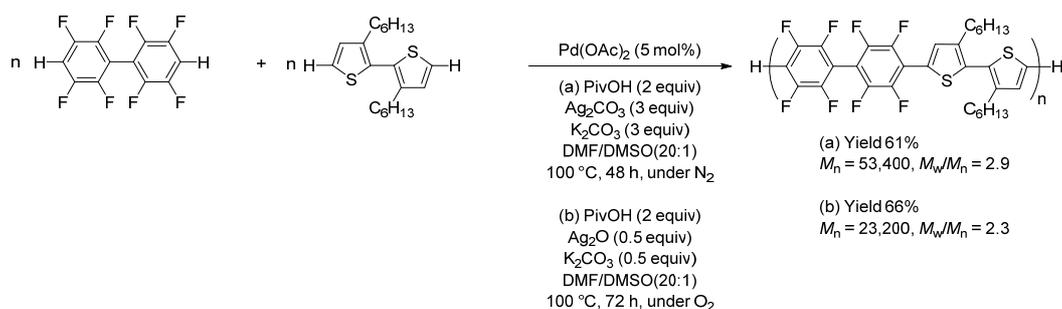


- 2種類のC-H結合を直接反応点に活用
- モノマーに有機金属 M、ハロゲン X の導入が必要
 - 酸素を酸化剤とすることで副生成物は無害な水となる

Scheme 4. 脱水素型クロスカップリング反応を利用した重合反応

一方で、この反応は双方の反応点がC-H結合となるため、目的とするクロスカップリング反応と、望まないホモカップリング反応が競合することが課題となる。モデル反応による条件

検討から、Pd触媒にAg塩と塩基を組み合わせることで、高いクロスカップリング選択性と結合形成の効率化を両立できることを見出した。この知見を基にすることで、オクタフルオロビフェニルとビチオフエン誘導体の脱水素型クロスカップリング重合が可能となった⁸⁻¹⁰。課題であったホモカップリングによる構造欠陥は2%程度に抑制され、5万以上の分子量の高分子を得ることができた(Scheme 5a)。さらに、酸素を最終酸化剤として用いることで、Ag塩を触媒的に利用した環境負荷のより小さい反応も確立している(Scheme 5b)。



Scheme 5. 脱水素型クロスカップリング重合

4. おわりに

直接的アリール化重合には、合成工程の短縮、脱離成分の環境負荷低減、高分子の高純度化などの優位性が期待できる。これらの特長をデバイス材料の開発に活かすためには、高分子量で構造欠陥のない高分子を合成する必要がある。この要請に応えうる反応系が、様々な検討の積み重ねによって見出されてきている。直接的アリール化重合の精度がさらに向上すれば、高品質な材料を低コストで合成できるため、有機電子・光デバイスの実用化を支える基盤技術となることが期待できる。

5. 参考論文

- 1) J. Kuwabara, T. Kanbara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 152–161.
- 2) J. Kuwabara, T. Kanbara, *Macromol. Rapid Commun.* **2020**, 2000493.
- 3) Q. Wang, R. Takita, Y. Kikuzaki, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11420–11421.
- 4) A. Ichige, H. Saito, J. Kuwabara, T. Yasuda, J.-C. Choi, T. Kanbara, *Macromolecules* **2018**, *51*, 6782–6788.
- 5) X. Chen, A. Ichige, J. Chen, I. Fukushima, J. Kuwabara, T. Kanbara, *Polymer* **2020**, *207*, 122927.
- 6) H. Saito, J. Kuwabara, T. Kanbara, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2015**, *53*, 2198–2201.
- 7) H. Saito, J. Chen, J. Kuwabara, T. Yasuda, T. Kanbara, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 3006–3012.
- 8) H. Aoki, H. Saito, Y. Shimoyama, J. Kuwabara, T. Yasuda, T. Kanbara, *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 90–94.
- 9) C. Tanaka, J. Kuwabara, T. Yasuda, T. Kanbara, *Synth. Met.* **2019**, *254*, 180–183.
- 10) Y. Shimoyama, J. Kuwabara, T. Kanbara, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3390–3397.