

C-H 結合の直接官能基化反応を利用した有機半導体材の合成

筑波大学 数理物質系 エネルギー物質科学研究センター (TREMS)

桑原純平

kuwabara@ims.tsukuba.ac.jp, 029-853-5109

要旨

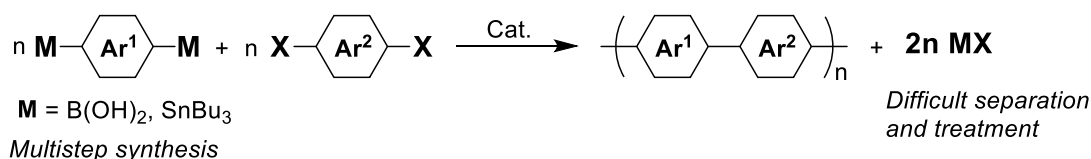
共役高分子は有機薄膜太陽電池などの有機電子デバイスに用いる有機半導体材料としての応用が期待されている。これまで筆者らは、共役高分子材料を低コストかつ低環境負荷に提供できる方法論の開発に取り組んできており、芳香族化合物の C-H 結合の直接アリール化反応を利用した重縮合反応を開発してきた。この方法は、従来法では必須であった有機金属モノマーの事前調製の必要がなく、さらに金属を含む脱離成分を生じることなく共役高分子を合成することができる。反応条件の最適化により脱離成分や触媒添加量の低減を可能にしたことで、得られる高分子が簡便に高純度化できることを明らかにした。ここで達成した材料の純度向上は、トランジスタや太陽電池に応用した際の特性向上につながり、合成法の改善がコストや環境負荷の低減に留まらず、材料特性の向上にも寄与できることを明らかにした。検討の過程で、反応点となる C-H 結合を有するモノマーの構造と最適な重合条件の相関を明らかにしてきた。さらにこの方法を応用することで、主鎖および末端構造を高度に制御した共役高分子材料の合成が達成されている。

1. 緒言

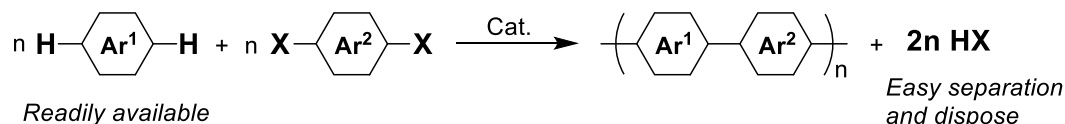
共役高分子は、有機電界発光 (EL) 素子、有機薄膜トランジスタ (OFET)、有機薄膜太陽電池 (OPV) の中核材料として研究が進められており、次世代のフレキシブル電子デバイスの中核を担う材料として期待されている。近年、共役高分子を材料とするデバイスは飛躍的な発展を遂げている。有機薄膜太陽電池を例に挙げれば、初期は 1% 台だった光電変換効率が^[1]、現在では 20% を超えている。^[2] これは、デバイス構造の改善に加えて、光電変換材料に求められる適切なエネルギーレベル、移動度、配向性などを備えた高分子材料が開発されたことが大きな要因である。日々新たな材料が開発される一方で、その合成法に関しては 30 年以上前に開発された方法論から基本的に変っていない。^[3] 従来法の代表例としては、二官能性の有機金属モノマー (有機ホウ素化合物や有機スズ化合物) とジハロゲン化芳香族化合物のクロスカップリング反応による重縮合反応が挙げられる (式 1a)。この手法が現在でも広く用いられるのは、多種多様な高分子の合成を可能にする価値ある方法論であることに他ならない。その一方で、この方法を大量合成に利用する際には 1. 有機金属モノマーの事前調製が多段階に及ぶことや、2. 化学量論量の金属を含む脱離成分が生じるといった課題がある。これらの課題は、製造プロセスの高コスト化や環境負荷の増大を引き起こす。今後、共役高分子

が実用化される際には、従来法の課題を解決した大量合成にも対応可能な実用的な合成手法が必要になると考えられる。その一つの方法として、芳香族化合物の C-H 結合を直接反応点として用いたクロスカップリング反応（直接アリール化反応）による重縮合反応を開発してきた（式 1b）。この直接アリール化重縮合は、有機金属モノマーの事前調製の必要がないことから合成工程を短縮することができ、低コスト化に寄与できる。さらに、金属を含む脱離成分を生じることがないことから、環境負荷低減も同時に達成することができる。本稿では、我々の開発してきた方法論を中心に紹介する。

(a) Conventional synthetic method using a cross coupling reaction



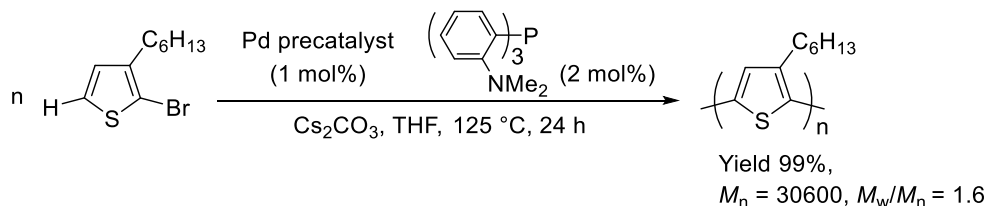
(b) Direct arylation polycondensation



式 1. 共役高分子の合成法 (a) 従来のクロスカップリング重縮合 (b) 直接アリール化重縮合.

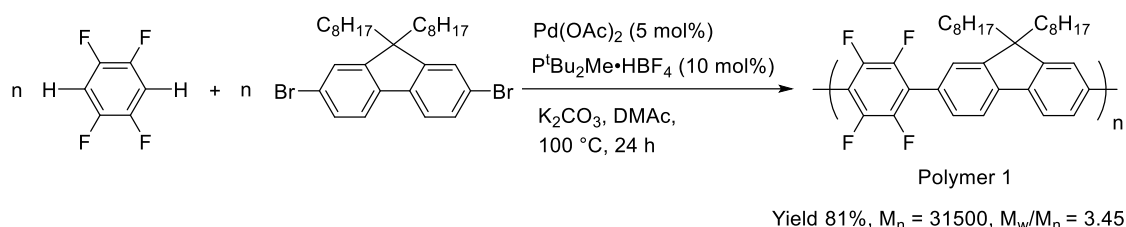
2. 結果と考察

ポリアルキルチオフェンは代表的な高分子半導体として OFET や OPV の材料として研究されてきた。直接アリール化重縮合によってポリアルキルチオフェンを合成した例が 1999 年に報告されているが、この時点では分子量および位置選択性共に低いものであった。^[4] その後 2010 年に京都大学の滝田、小澤らによって、直接アリール化反応を利用した 2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェンの重縮合反応が報告された。最適化された条件では、得られるポリ(3-ヘキシルチオフェン)の分子量 (M_n) は 30600 に達し、頭尾構造も 98% にまで制御されている（式 2）。^[5] このように、直接アリール化重縮合によって、共役高分子材料として利用するのに十分な分子量、位置選択性を有する高分子が合成可能となった。



式 2. 直接アリール化重縮合による P3HT の合成

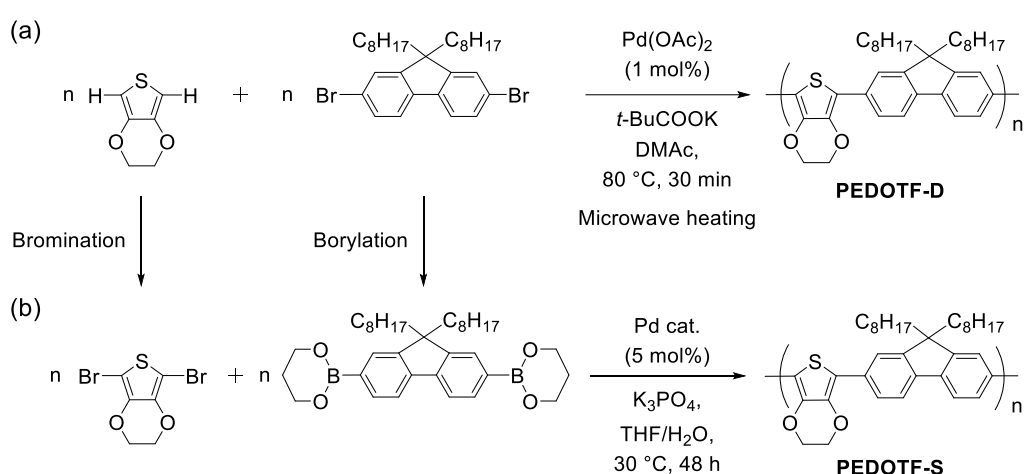
筆者らは、フッ素の強い電子求引性によってフルオロベンゼンの C-H 結合が高い反応性を有することに着目し、テトラフルオロベンゼンをモノマーとする重縮合反応を検討した (式 3)。^[6] 条件検討の結果、Pd(OAc)₂ と P^tBu₂Me を組み合わせた触媒系を用いることで、分子量 3 万以上の高分子を得た。この分子量は、過去に鈴木-宮浦クロスカップリング反応で合成された類似の高分子の分子量よりも大きい。^[7] モノマーとして用いたテトラフルオロベンゼンの F はモノマーの C-H 結合の反応性を高める上で必須であるが、それと同時に得られる高分子の HOMO/LUMO レベルを下げる効果もある。そこで、得られた高分子を有機 EL 素子のホールブロッキング層として評価した。Polymer 1 をホールブロッキング層として導入すると、導入していない素子に比べて全ての電流密度領域で輝度が向上することが明らかとなった。^[8] これは直接アリール化重縮合で合成した高分子が、有機電子デバイスの材料として機能することを示した最初の例である。



式 3. 1,2,4,5-テトラフルオロベンゼンの直接アリール化重縮合

直接アリール化重縮合と従来法で合成された材料の OPV における特性の比較を行った (式 4)。3,4-エチレンジオキシチオフェン (EDOT) とジブロモフルオレン誘導体の直接アリール化重縮合を最適化したところ、ジメチルアセトアミド (DMAc) を溶媒とした条件において、1 mol% の Pd(OAc)₂ にて分子量 147000 の高分子 (PEDOTF-D) が収率 89% で得られた (式 4a、表 1)。^[9] NMR やマスペクトルから、この反応で得られる PEDOTF-D の繰り返し構造に乱れがなく、想定した交互構造であることが確認されている。比較のために、従来法である鈴木-宮浦クロスカップリング反応を用いた重縮合反応で同じ構造の高分子が合成された。この重縮合反応を行うためには、直接アリール化重縮合で用いたモノマーから、臭素化とホウ素化の二つの工程が必要になる。最適化した重合条件においても 5 mol% の Pd 触媒が必要であり、分子量は 17100 に留まった (PEDOTF-S、式 4b、表 1)。この従来法において高分子量化が困難であるのは、EDOT のジブロモ体が不安定な化合物であることに加えて、フルオレン上のボロン酸エステル部位も重合の過程で徐々に分解するためである。一方で C-H 結合は安定な結合であり、分解することがないため、高分子量体が得られたと考えられる。直接アリール化重縮合で合成した PEDOTF-D は、元素分析値が繰り返し構造から計算される理論値と良く一致しており、高純度であった。一方で、鈴木-宮浦クロスカップリングで合成した PEDOTF-S には不純物が残存していた。これら 2 つの材料の OFET における正孔移動

度を評価したところ、PEDOTF-D が PEDOTF-S よりも高いホール移動度を示した (表 1)。^[10] これは、PEDOTF-D が高分子量かつ高純度であるため、ホールの移動を阻害する末端や不純物が少ないことが要因だと考えられる。さらに、PC₇₀BM と組み合わせて作製したバルクヘテロジャンクション型の有機薄膜太陽電池において、PEDOTF-D は 4% 以上の変換効率を示し、PEDOTF-S の変換効率 (0.48%) よりも有意に高い結果であった。このように、簡便な合成法への改善と、高品質な材料の提供が同時に達成されている。その後の詳細な検討により、高分子の末端の Br が除去されることが光電変換効率の向上に大きく寄与しており、Pd の残存量低減や分子量の向上が素子の長期安定性に寄与することが明らかになっている。^[11]

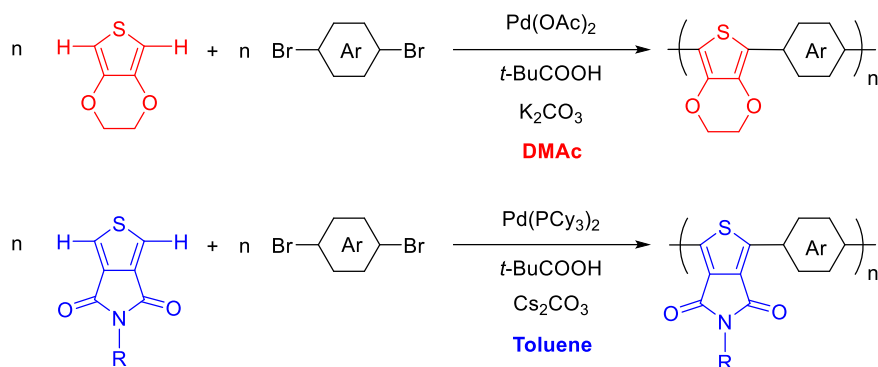


式 4. 直接アリール化重縮合と従来法の比較

表 1. 重縮合反応の結果と OFET および OPV における特性

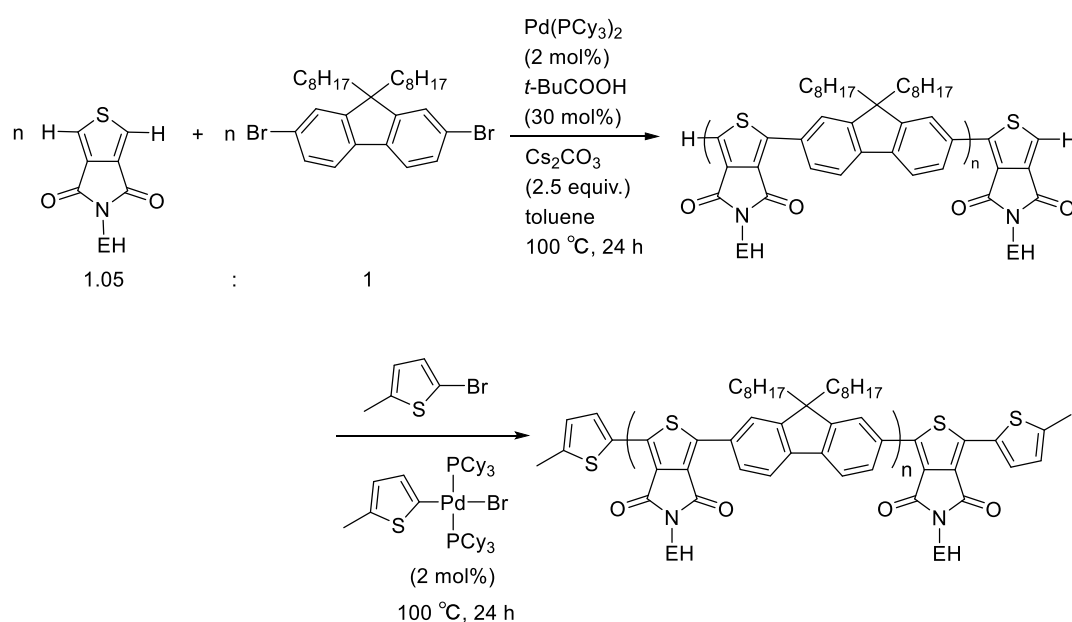
	収率 (%)	M_n	ホール移動度 μ_h (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	光電変換効率 PCE (%)
PEDOTF-D	89	147,000	$1.2 \pm 0.1 \times 10^{-3}$	4.08
PEDOTF-S	85	17,100	$3.2 \pm 0.2 \times 10^{-5}$	0.48

直接アリール化重縮合の適応範囲拡大を目指して様々なチオフェン類の C-H 結合の直接アリール化重縮合を検討したところ、チオフェンの電子状態によって適切な反応条件が異なることが明らかになった (式 5)。^[12] 前述の EDOT のような電子豊富なチオフェンモノマーにおいては、リン配位子を加えない触媒系にて極性溶媒であるジメチルアセトアミド (DMAc) を用いた重合系が適している。一方で、イミドを有する電子不足なチオフェンモノマーでは、PCy₃ 配位子を有する Pd 触媒を用いてトルエン中で反応を行うことで円滑に重合が進行する。これらの知見を基にすることで、目的とする高分子材料の構造に合わせて重合条件を選択することが可能となった。^[13]



式 5. 直接アリール化重縮合と従来法の比較

式 5 に示す二種類の重合条件のうち、トルエンを溶媒として用いる反応系は、高分子の主鎖の構造欠陥を抑制することができるため、高分子材料の精密合成に適している。さらにこの反応系を発展させることで、高分子の末端を任意の構造に制御することも可能になってきている (式 6)。^[14] 一段階目の反応では、C-H 結合を有するモノマーを小過剰加えることで、C-H 結合が末端に存在する高分子が選択的に得られる。次の段階で、末端の C-H 結合を官能基化することで任意の末端構造にすることができる。従来法では重合の過程で反応点である有機金属部位が脱離するため、このような末端制御は困難であり、比較的な安定な C-H 結合を反応点として用いることの利点であると言える。この選択的な末端官能基化を利用し、高分子末端が材料特性に及ぼす影響の調査や、末端に機能性色素を導入した共役高分子材料の合成へと展開している。



式 6. 直接アリール化重縮合を利用した末端構造制御

3. 結論

芳香族モノマーの C-H 結合を反応点とする重縮合反応を開発することによって、簡便に高純度な共役高分子材料の合成が可能となった。また、この高い純度が有機半導体としての性能を向上させることが明らかになっている。カップリング反応における C-H 結合の反応性は低いため、以前は重縮合反応に用いることは困難であった。しかし現在では、適切な反応条件が確立されたことによって、C-H 結合の低い反応性は重合中に分解することのない高い安定性というメリットになっている。このことは、共役高分子材料の主鎖および末端の精密制御を行う上で大きな優位性をもたらしている。さらに、高分子の末端に残る C-H 結合を後から修飾することも可能になり、様々な材料の合成へと展開する可能性を秘めている。

4. 参考文献

- [1] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, 270, 1789–1791.
- [2] L. Zhu, M. Zhang, G. Zhou, Z. Wang, W. Zhong, J. Zhuang, Z. Zhou, X. Gao, L. Kan, B. Hao, F. Han, R. Zeng, X. Xue, S. Xu, H. Jing, B. Xiao, H. Zhu, Y. Zhang, F. Liu, *Joule* **2024**, 8, 3153–3168.
- [3] Z. Bao, W. Chan, L. Yu, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 2–3.
- [4] M. Sévignon, J. Papillon, E. Schulz, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 5873–5876.
- [5] Q. Wang, R. Takita, Y. Kikuzaki, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11420–11421.
- [6] W. Lu, J. Kuwabara, T. Kanbara, *Macromolecules* **2011**, 44, 1252–1255.
- [7] H. Kameshima, N. Nemoto, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, 39, 3143–3150.
- [8] W. Lu, J. Kuwabara, T. Iijima, H. Higashimura, H. Hayashi, T. Kanbara, *Macromolecules* **2012**, 45, 4128–4133.
- [9] S. J. Choi, J. Kuwabara, T. Kanbara, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, 1, 878–882.
- [10] J. Kuwabara, T. Yasuda, S. J. Choi, W. Lu, K. Yamazaki, S. Kagaya, L. Han, T. Kanbara, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 3226–3233.
- [11] J. Kuwabara, T. Yasuda, N. Takase, T. Kanbara, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 1752–1758.
- [12] J. Kuwabara, K. Yamazaki, T. Yamagata, W. Tsuchida, T. Kanbara, *Polym. Chem.* **2015**, 6, 891–895.
- [13] J. Kuwabara, Y. Fujie, K. Maruyama, T. Yasuda, T. Kanbara, *Macromolecules* **2016**, 49, 9388–9395.
- [14] Z. Hu, T. Yasuda, T. Kanbara, J. Kuwabara, *Macromol. Chem. Phys.* **2025**, 2400506 (1–8).