C-H 直接的アリール化重合： 有機半導体ポリマー合成の新たな選択肢

丹波 俊輔

C-H Coupling Polycondensation: The New Choice for the Synthesis of Organic Polymeric Semiconductors

Shunsuke Tamba

C-H direct arylation polycondensation is one of powerful methods for the synthesis of organic polymeric semiconductors. The present review describes recent reports for the synthesis of π -conjugated polymer materials by this method.

はじめに

芳香族の C-H 結合を直接官能基化する C-H 直接的アリール化反応は、従来のクロスカップリング反応とは異なり、対応する有機金属化合物を別途調製する必要がなく、それゆえ有機金属化合物に由来する有害な副生成物がない。また当然、原子効率にも優れているため天然物合成などにも広く応用が期待されている¹⁾。このような反応の特徴は、非常に純度の高い生成物を必要とする有機半導体合成の分野でも有用である。しかし、有機半導体のなかでも、特に共役系ポリマー合成には反応に高い信頼性が必要とされるため、いままでは鈴木-宮浦カップリング、Stille カップリングをはじめとするクロスカップリング重合が一般的な方法であった。近年の C-H アリール化反応の研究の進歩により、ポリマー合成にも徐々に適用可能な系が開発されている。本稿ではそのような C-H 直接的アリール化重合の例を紹介する。

C-H アリール化反応を用いる高分子合成を最初に試みたのは Lamaire らである。彼らは、2-ブロモ-3-オクチルチオフェンをモノマーとする重合反応を検討しており、酢酸パラジウムを触媒として用いることで $M_n = 2,000$ 程度のオリゴマーを得ている²⁾。さらなる高分子量化を達成したのは、2010 年の滝田, 小澤らによる報告である。彼らは、Herrmann 型の Pd 錯体と電子供与性のホスフィン配位子を組み合わせることで、頭尾構造の制御されたポリアルキルチオフェン (P3RT) をほぼ定量的な収率で合成できることを報告した(式 1)³⁾。この合成で得られたポリマーは最大分子量が 30,000 を超え、従来の合成法で得られたものと遜色ない。一方、桑原, 神原らは、Fagnou らのカップリング条件をもとにビチオフェン誘導体 **3** とジブロモフルオレン **4** の交互共重合体の合成を達成している(式 2)⁴⁾。これらの報告以降、種々のモノマーが C-H アリール化重合に適用できることが報告されている。

1. C-H アリール化重合による p 型材料合成

桑原, 神原らは、エチレンジオキシチオフェンとフルオレン誘導体において、鈴木-宮浦カップリング重合と C-H アリール化重合両方でのポリマー合成を報告している⁵⁾。ここで報告されている C-H アリール化重合は、ホスフィン配位子を使用せずとも重合反応が効率的に進行する。そのため、生成物にリン由来の不純物がない点も特筆すべき点である。C-H アリール化重合の利点として従来のクロスカップリングによる重合と比べ、原料となる有機金属化合物に由来する不純物がないということと併せ、純度の高い生成物が得られることがあげられる。

この反応系において、鈴木-宮浦カップリング重合で合成したポリマー **10** は $M_n = 17,100$ であるのに対し、C-H アリール化重合にマイクロ波を用いた加熱を行うことで $M_n = 147,000$ のポリマー **7** が得られる点も興味深い。得られたポリマー **7**, **10** を用いて有機電界効果トランジスタ (OFET) を作製し正孔移動度を比較したところ、ポリマー **7** は **10** より 2 桁高い移動度を示した。ま

た、フラーレン誘導体(PC₇₀BM)をn型半導体として用いた有機薄膜太陽電池でも高分子量体を用いることでより高いエネルギー変換効率(PCE)を示すことがわかっている。

2. C-H アリール化重合による n 型材料合成

ナフタレンビス(ジカルボイミド)を主骨格に持つポリマー材料は、高分子 n 型半導体材料として機能し、有機電界効果トランジスタだけでなく、有機薄膜太陽電池の n 型材料として有望であり、フラーレン誘導体の代替として研究が進められている。Sommer らは、ナフタレンジイミド(NDI)11 とピチオフェン 12 の C-H アリール化重合を報告している⁶⁾。この報告では、リン配位子を用いずにトルエン、クロロベンゼンなどの芳香族系の溶媒中で反応を行うことで、高分子末端の NDI が溶媒分子で置換されたポリマー 13 を得ている。その分子量は $M_n=41,000$ であり、Stille カップリング重合で得たポリマー ($M_n=32,000$) と比較しても十分な高分子化を達成している。この方法で合成したポリマーを用いた OFET は $3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ という高い電子移動度を示した。

3. β 位での反応の抑制

一方、このような C-H アリール化による高分子合成にも問題がないわけではない。問題の 1 つが、副反応による枝状高分子の生成である。特に、チオフェンの β 位では副反応が起こりやすく問題となってくる。林、小泉らは、2-プロモ-3-ヘキシルチオフェン 1 の重合反

応において、均一系触媒条件では枝状のポリマーが得られるのに対し、パラジウム-活性炭を用いることで β 位での反応が抑制されて直線状のポリチオフェンが合成できることを明らかにしている⁷⁾。

おわりに

以上のように、C-H アリール化反応は 1) 原料となる有機金属化合物を別途調製する必要がない、2) 有機金属化合物由来の不純物がない、3) 従来のカップリング反応を用いた反応に比べて高分子量化することがある、4) 配位子フリーの条件も多くリン由来の不純物を含まないことがある等の点で有効であることは間違いない。しかし、本稿の後半で紹介したチオフェン β 位での反応抑制など、改善していかなければならない点も多く、すぐに今まで使われてきたクロスカップリングを用いた重合に取って代わることはない。まだ改良の余地もあるが、従来法より高分子量のポリマーが簡便に合成されていることから、この分野においてこの方法がますます注目を集めていき、有機半導体高分子合成の“ファーストチョイス”になっていくと考えている。

文 献

- 1) 例えば: J. Yamaguchi, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 8960 (2012)
- 2) (a) M. Sévignon, J. Papillon, E. Schulz, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 5873 (1999); (b) J. Hassan, E. Schulz, C. Gozzi, M. Lemaire, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **195**, 125 (2003)
- 3) Q. Wang, R. Takita, Y. Kikuzaki, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11420 (2010)
- 4) Y. Fujinami, J. Kuwabara, W. Lu, H. Hayashi, T. Kanbara, *ACS Macro Lett.*, **1**, 67 (2011)
- 5) J. Kuwabara, T. Yasuda, S. J. Choi, W. Lu, K. Yamazaki, S. Kagaya, L. Han, T. Kanbara, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 3226 (2014)
- 6) R. Matsidik, H. Komber, A. Luzio, M. Caironi, M. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 6705 (2015)
- 7) S. Hayashi, Y. Kojima, T. Koizumi, *Polym. Chem.*, **6**, 881 (2015)

(2015 年 11 月 30 日受理)

丹波俊輔 大阪大学産業科学研究所 学術振興会特別研究員 (PD) 博士 (工学)
 [研究室主宰者] 安蘇芳雄教授
 [経歴] 2009 年神戸大学大学院工学部応用化学科卒業, 2013 年神戸大学大学院工学系研究科博士後期課程修了 (指導教官: 森敦紀教授), 2014 年より現職。2012 年日本学術振興会特別研究員 (DC)。[専門] 有機合成化学, 有機金属化学。[連絡先] e-mail: s.tamba@sanken.osaka-u.ac.jp