

直接的アリール化反応を利用した 高分子半導体の合成



TIMS

Tsukuba Research Center for
Interdisciplinary Materials Science

学際物質科学研究センター

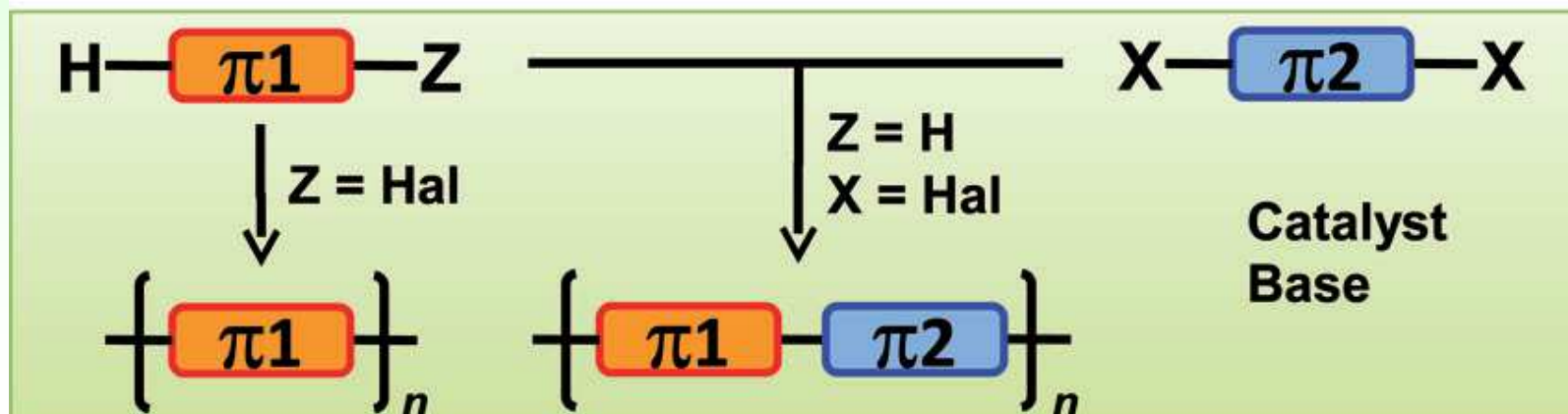


筑波大学
University of Tsukuba

筑波大学大学院
数理物質科学研究科
神原 貴樹

Objective: C-H結合を官能基として利用するπ共役高分子の合成法

Fewer Steps, High Yields, Little Waste, No Toxic By-products



A. Facchetti *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3520; M. Wang *et al.* *Current Org. Chem.* **2013**, *17*, 999; M. Leclerc *et al.* *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1597; U. Scherf *et al.*, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1805; K. Luscombe *et al.*, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 8059; B. C. Thompson *et al.*, *Polymer*, **2013**, *54*, 5267; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **2015**, *53*, 135; A. Pron *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8895; G. M. Farinola *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 6583; E. Negishi *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2014**, *15*, 044201.

簡便で環境にやさしいπ共役高分子の合成プロセス

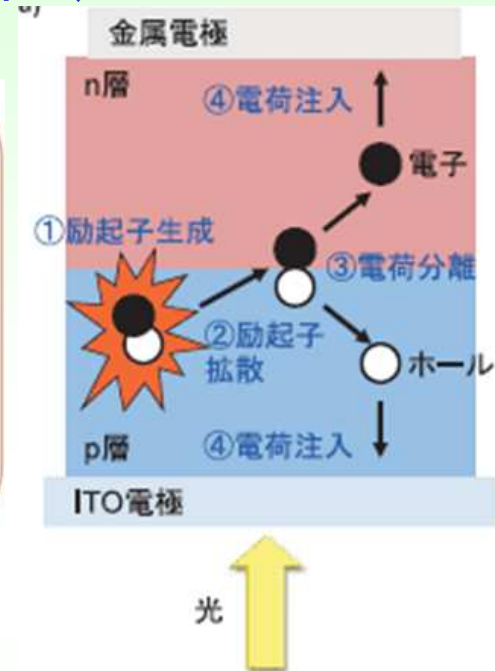
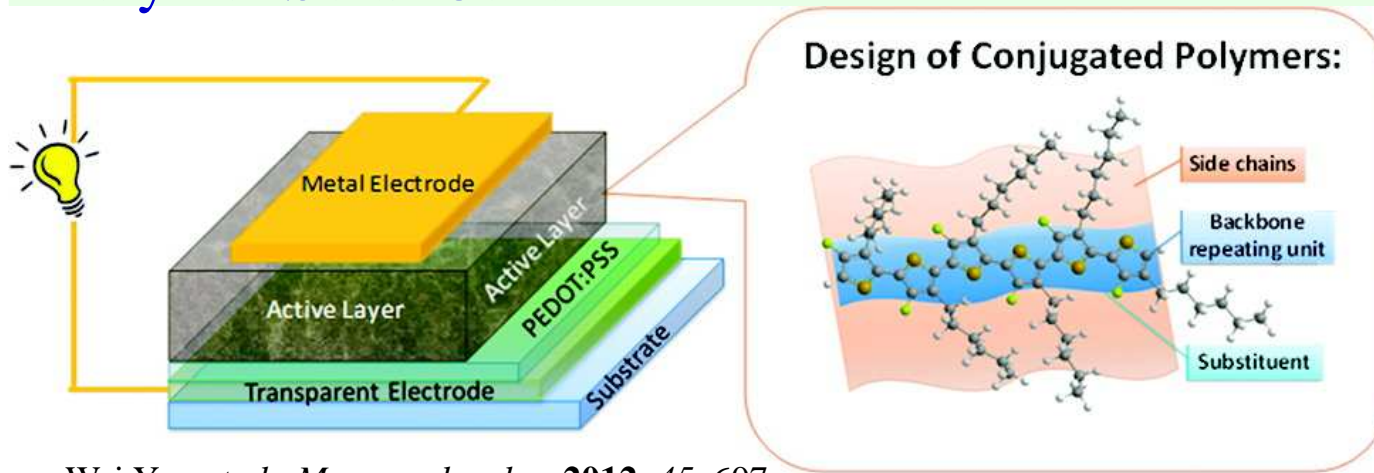
高分子半導体材料の機能 ➡ 製造プロセスへの展望

J. Kuwabara and T. Kanbara, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, (有機合成化学協会誌) **2014**, *72*, 1271.

Application of π -conjugated polymers

(環境・省エネルギー関連有機オプトエレクトロニクスデバイス)

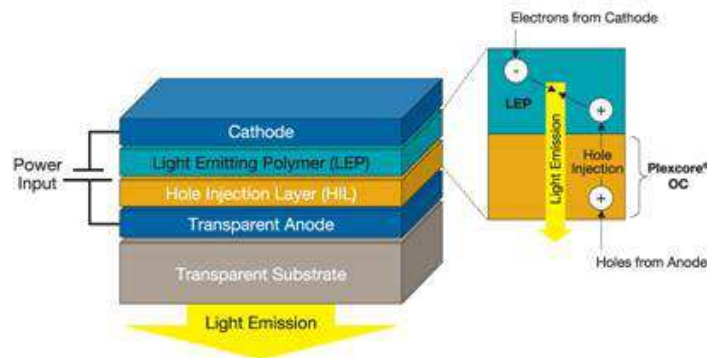
Polymer Solar Cells



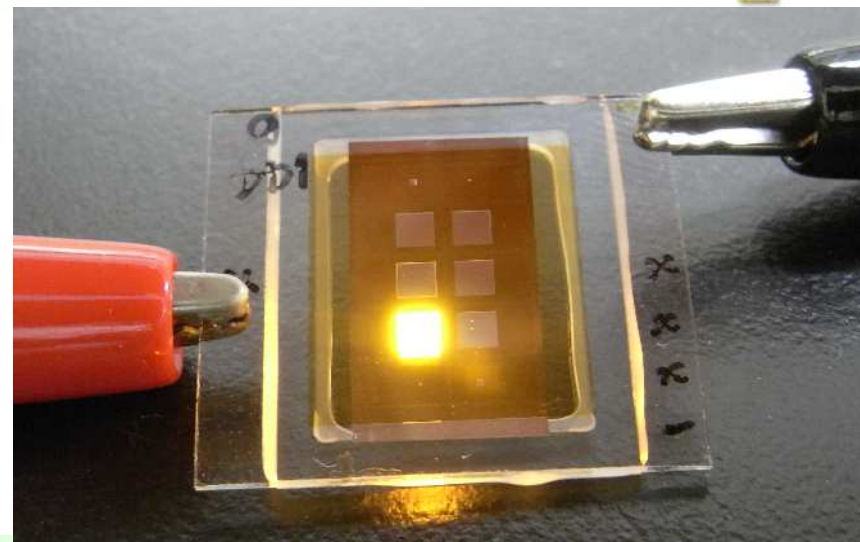
Wei You *et al.*, *Macromolecules*, 2012, 45, 607.

Polymer LEDs

FIGURE 1
Plexcore® OC for Printed Displays & Lighting
Organic Light Emitting Diode (OLED) Structure



<http://www.plextronics.com/>



The Nobel Prize in Chemistry 2010



Negishi

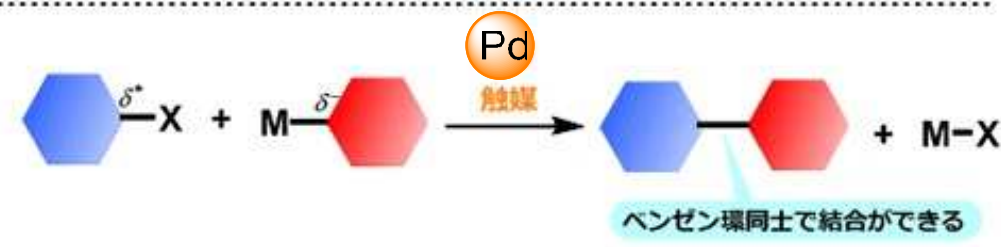
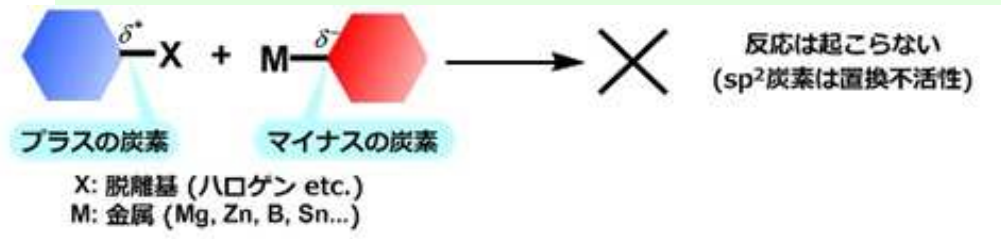
Heck

Suzuki

palladium-catalyzed

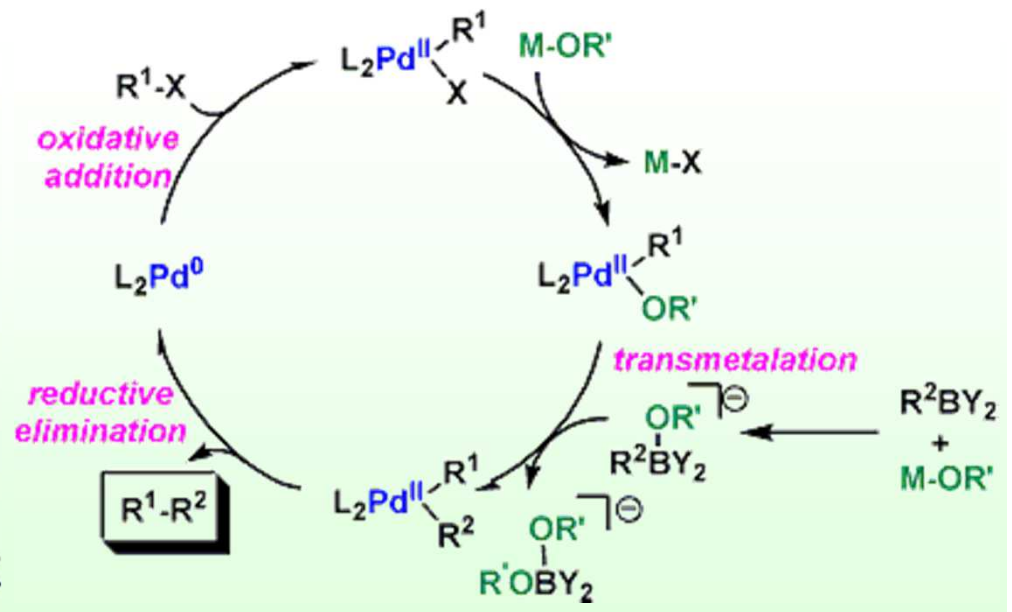
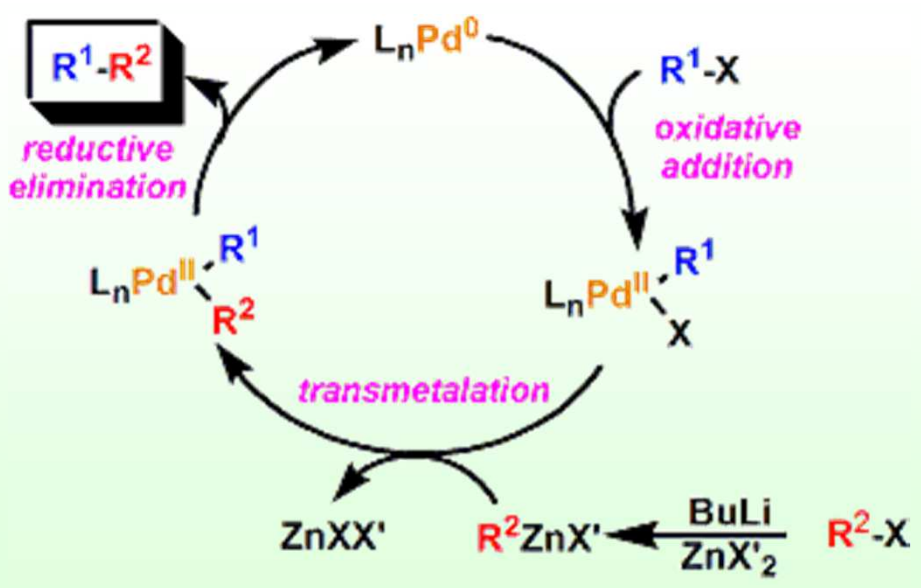
cross couplings in organic synthesis

クロスカップリング反応



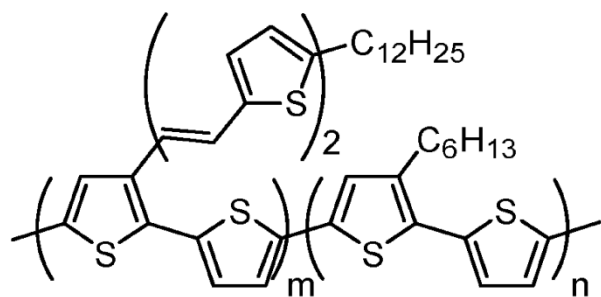
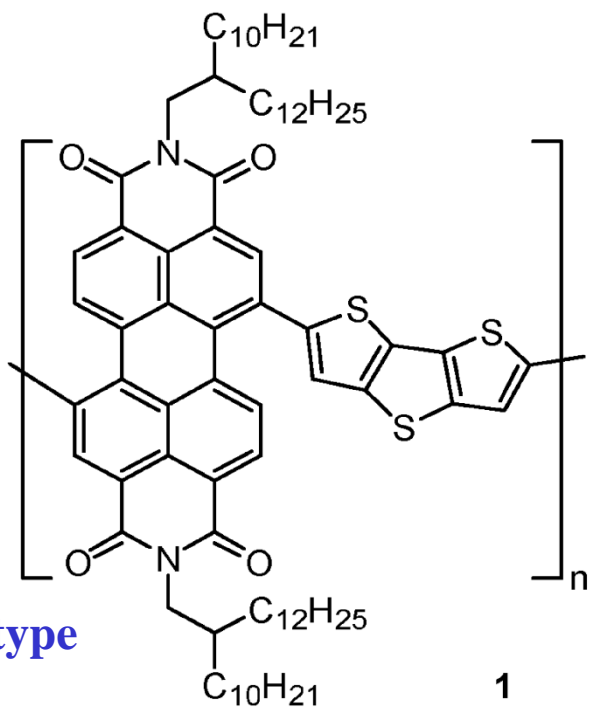
<http://news.livedoor.com/article/detail/5058626/>

http://www.gizmodo.jp/2010/10/post_7783.html

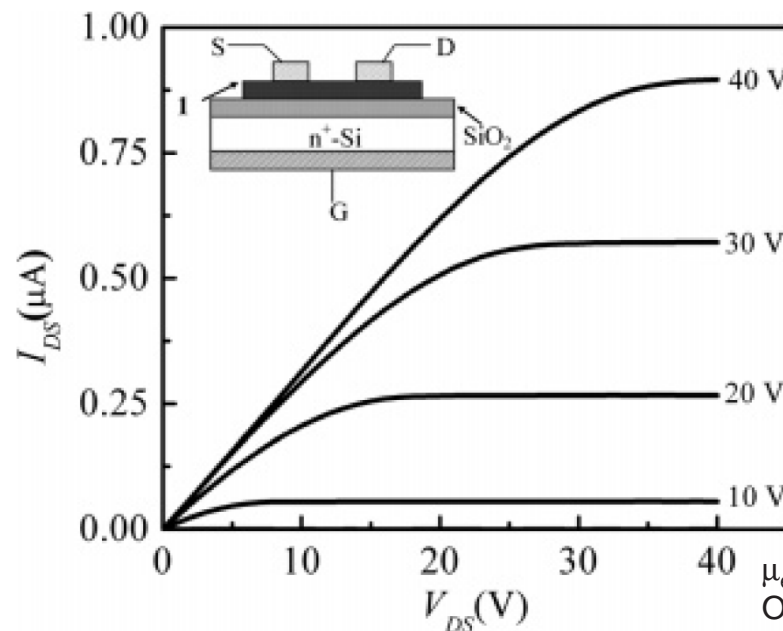


<http://www.chem-station.com/odoos/data/x-ene-3.htm>

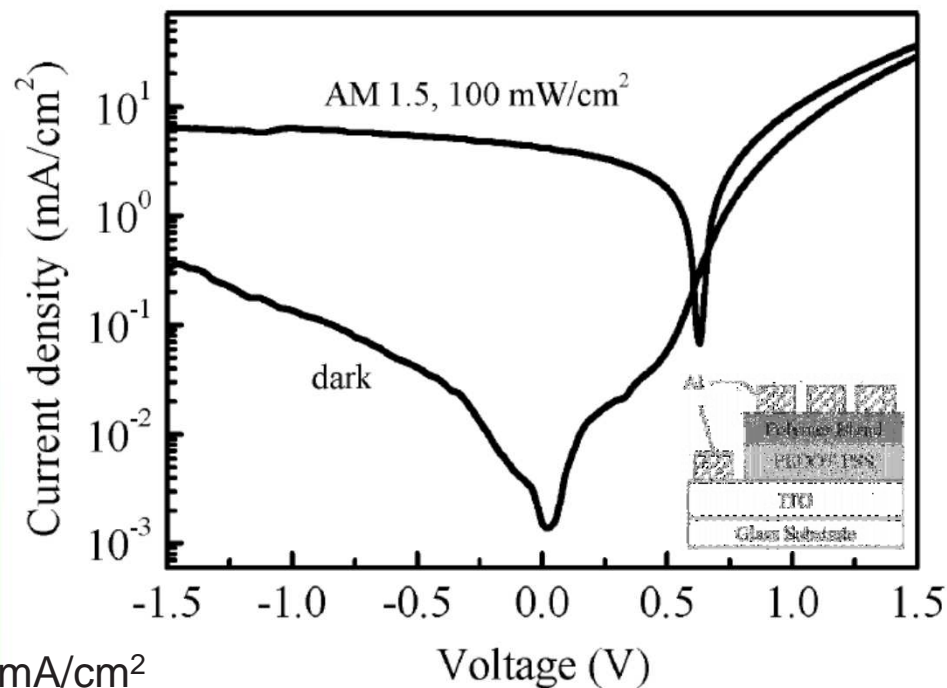
All-polymer solar cell

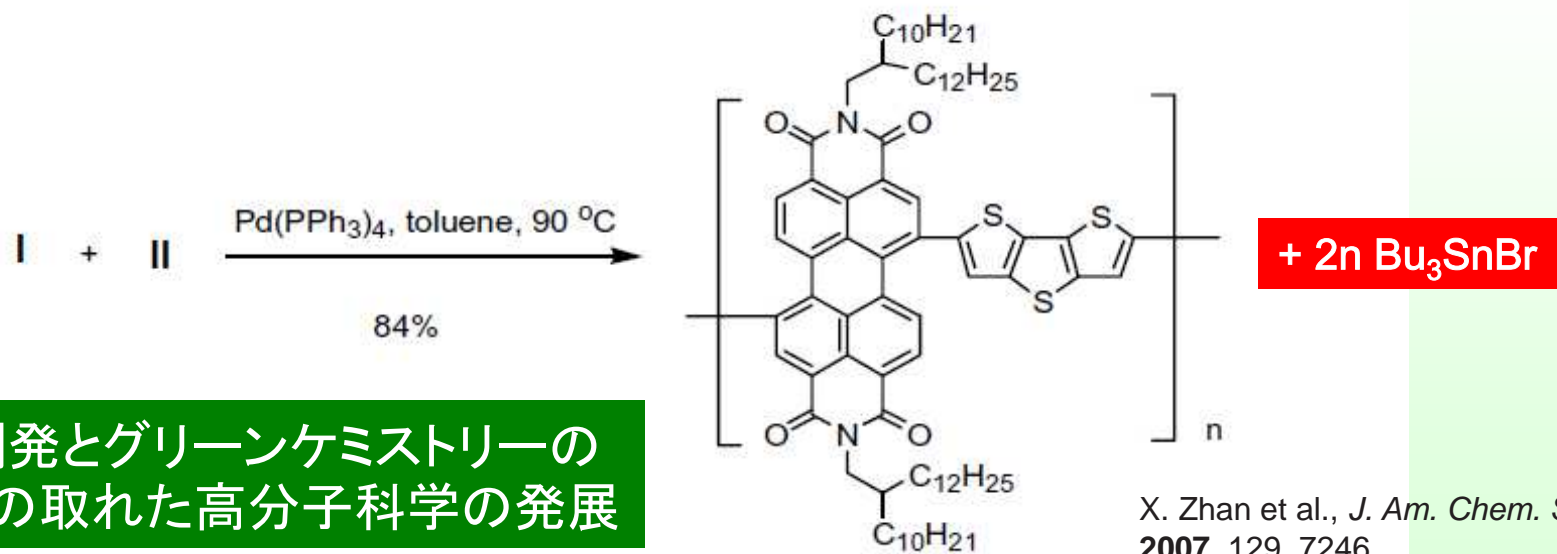
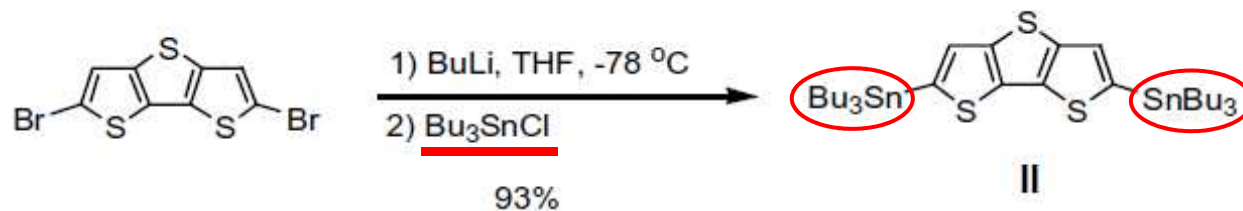
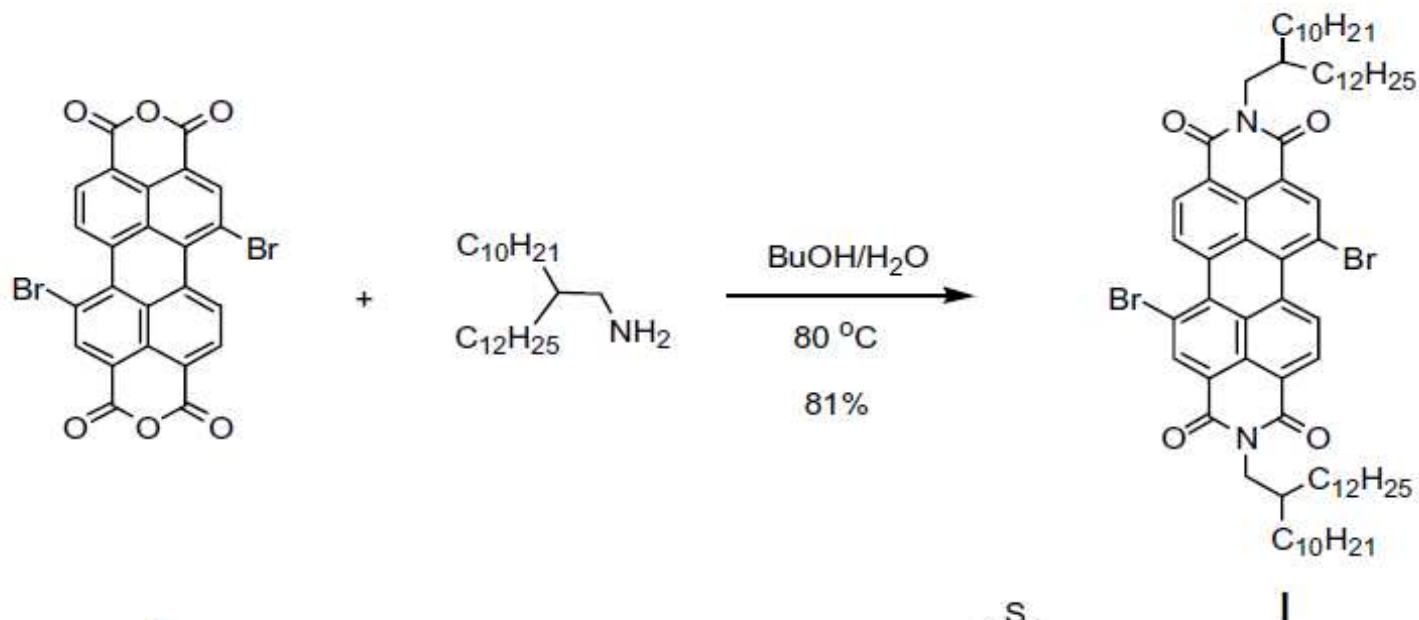


$V_{oc} = 0.63 \text{ V}$, $J_{sc} = 4.2 \text{ mA/cm}^2$
 $FF = 0.39$, $PCE = 1\%$



$\mu_e = 1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 On/off ratio: $> 10^4$

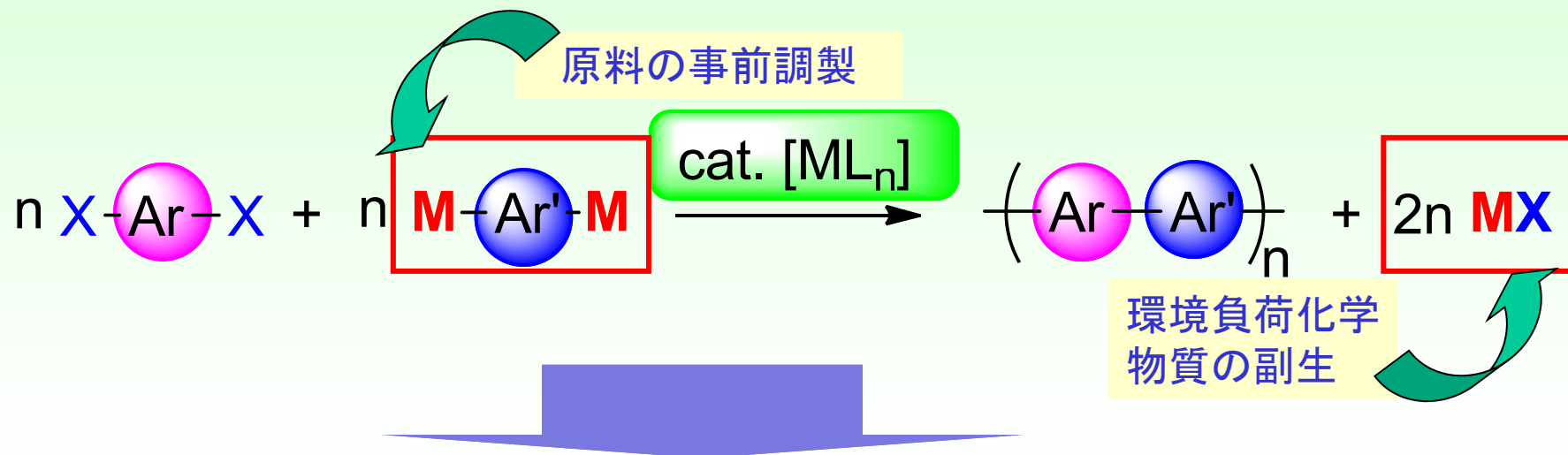




新材料開発とグリーンケミストリーの
バランスの取れた高分子科学の発展

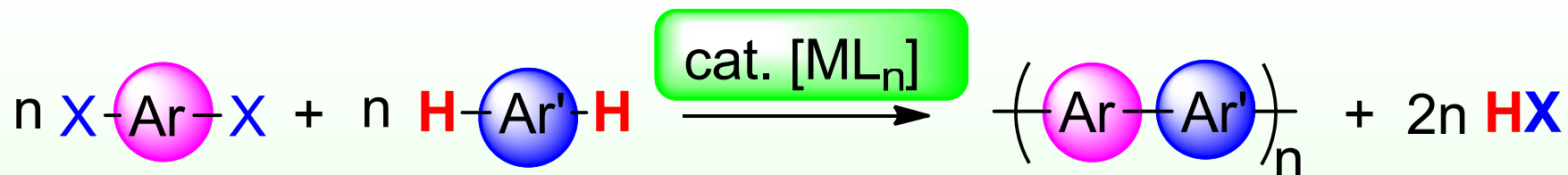
X. Zhan et al., *J. Am. Chem. Soc.*
2007, 129, 7246.

トランスメタル化反応を経由するクロスカップリング重合



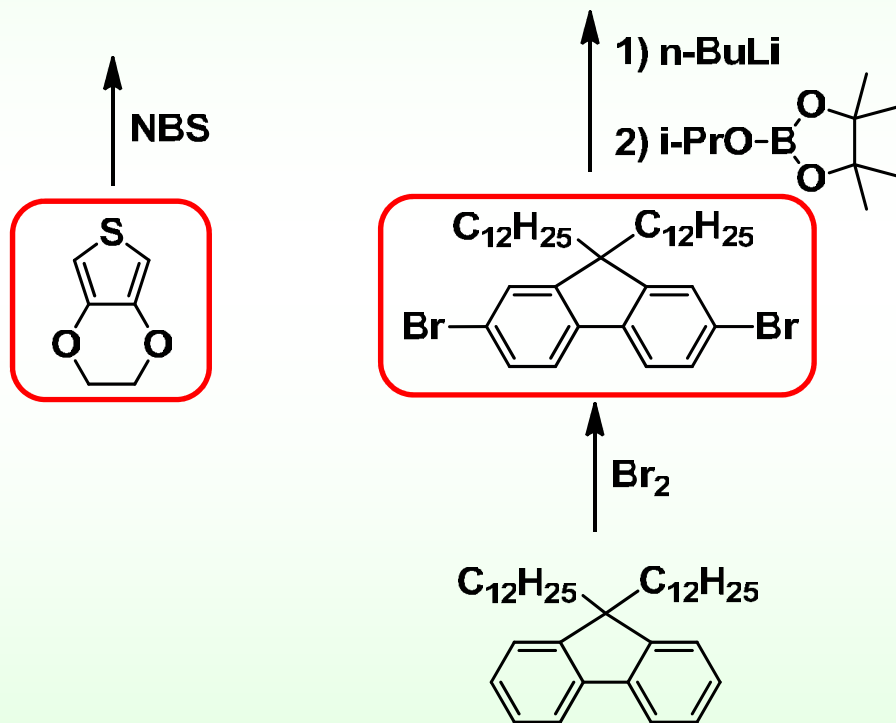
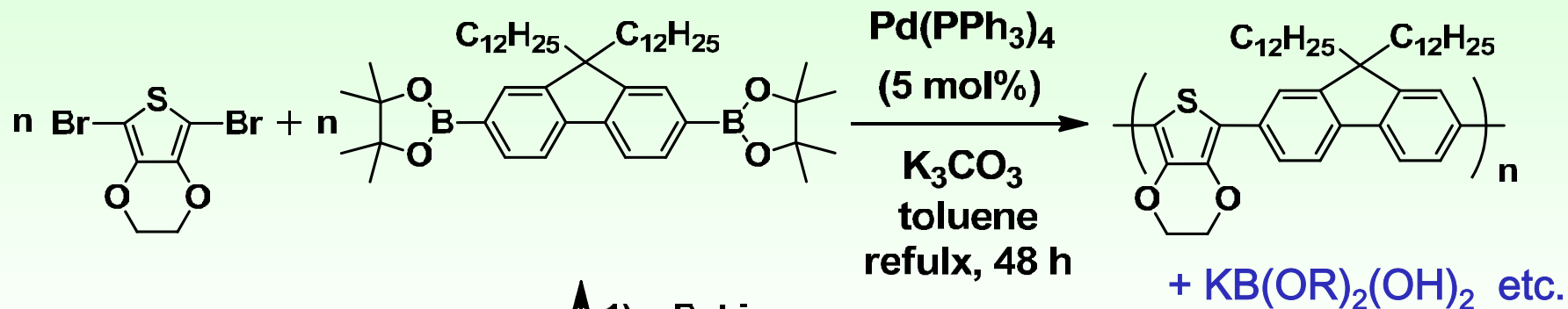
原子効率、工程数、環境調和を考慮したクロスカップリング重合

Direct arylation (dehydrohalogenative cross-coupling reaction)



- ✓ 新材料開発とグリーンケミストリーの両立した高分子合成法の開発
- ✓ 多彩な π 共役高分子半導体材料の合成に展開

クロスカップリング重合(従来法)

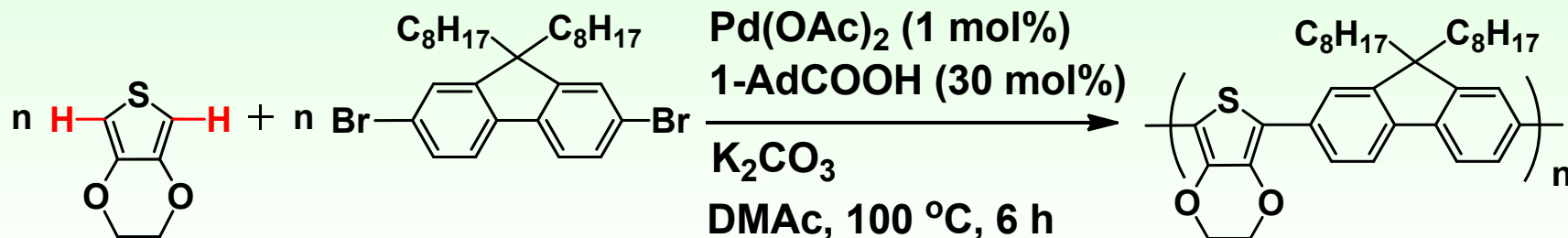


収率 61%, $M_n = 16\,600$

D. E. Morse, *et al.* *New J. Chem.*,
2011, 35, 1327.

直接的アリール化重縮合

リン配位子の添加を必要としない



K. Yamazaki *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, **2013**, *34*, 69.

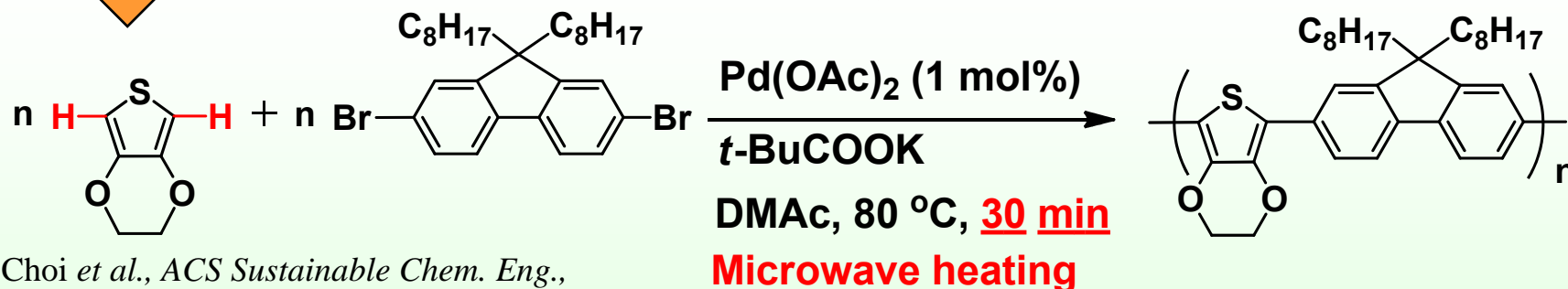
収率 88%, $M_n = 47\ 500$

byproduct: HBr

neutralization with $\text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{KBr, CO}_2, \text{H}_2\text{O}$



マイクロ波加熱を利用した効率化



S. J. Choi *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2013**, *1*, 878.

収率 89%, $M_n = 147\ 000$

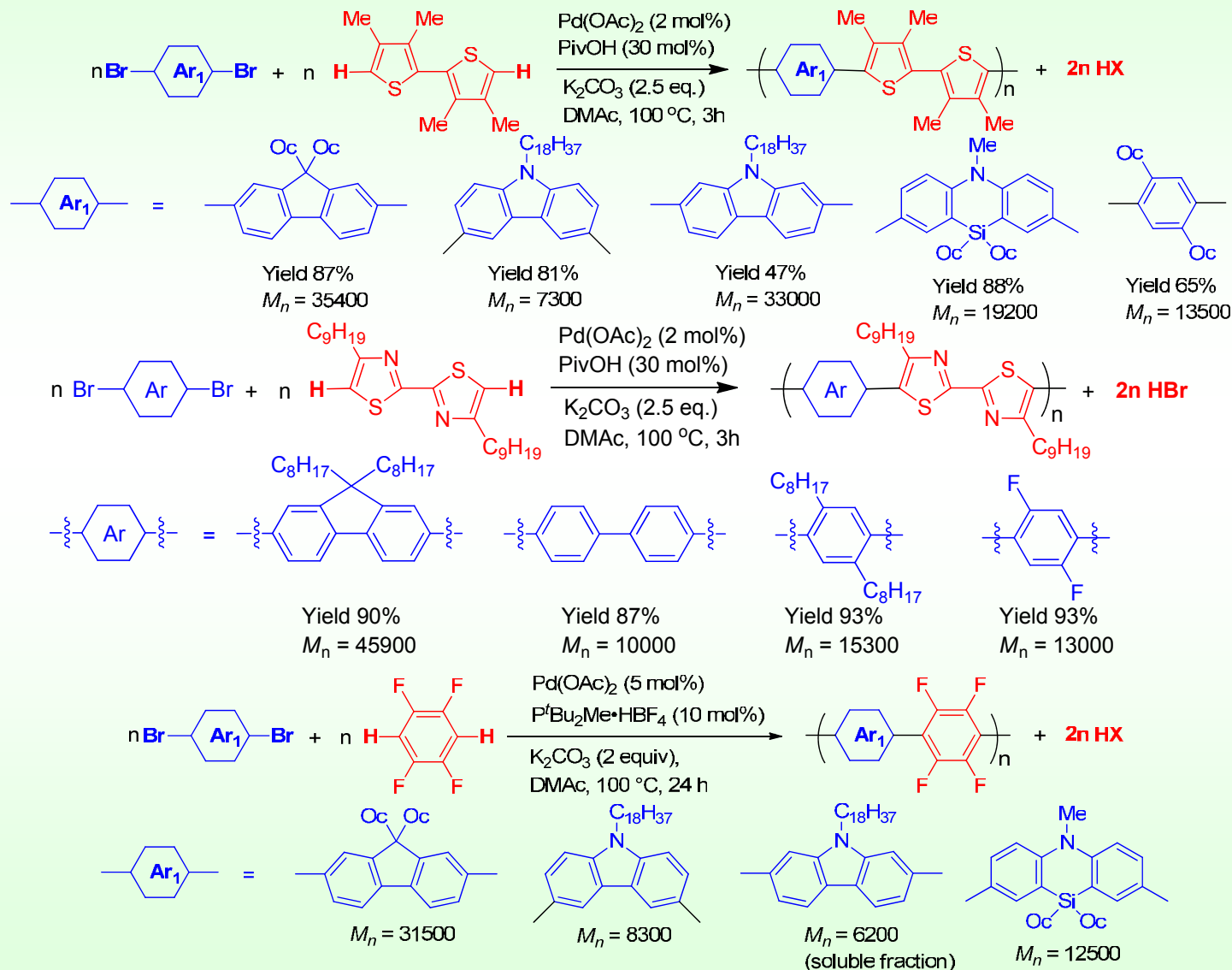
簡便で効率の良いπ共役高分子の合成プロセス

重合触媒反応の展開

・モノマーの適用範囲の拡張

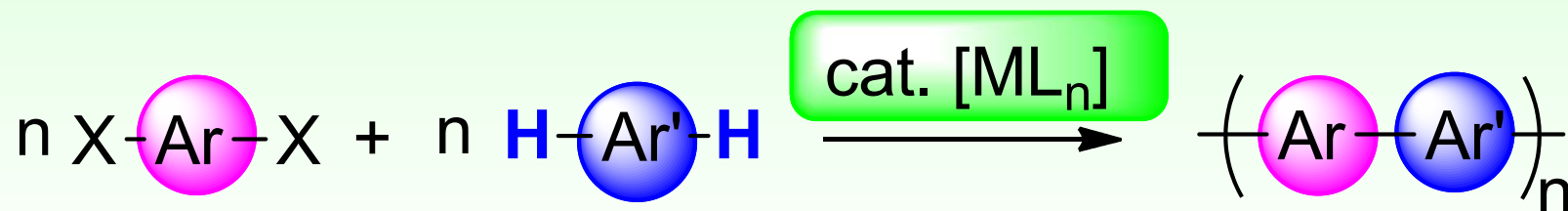
→ 多彩なπ共役高分子の合成へ

触媒系の検討・探索



Summary

Synthesis of π -conjugated polymers via **direct arylation**



モノマーの合成ステップを簡略化できる

環境負荷物質の生成を抑えることができる

省資源・環境調和を考慮した高分子半導体の合成法

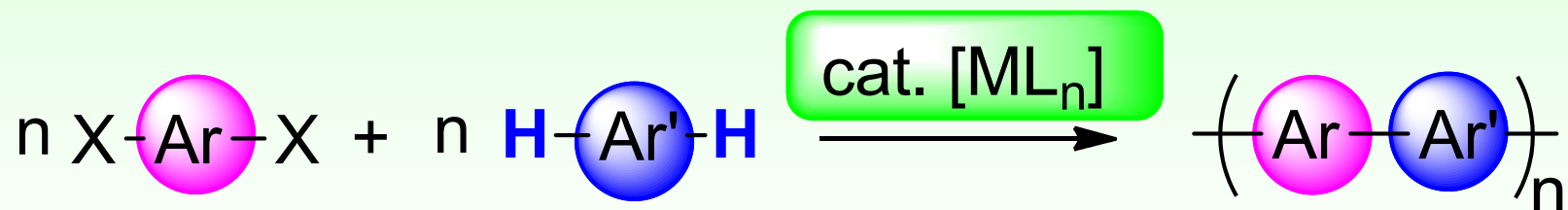
- ✓付加価値の高い素材開発
- ✓廃棄物処理・労働安全衛生面の改善
- ✓不純物の混入・性能低下因子の低減化

Atomoeconomic and environmentally friendly reaction

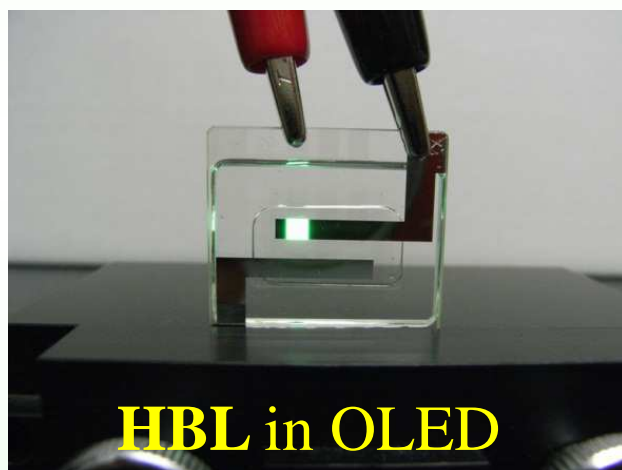
→ This synthetic methodology should be promising protocol for the production of organic semiconducting materials.

Summary

Synthesis of π -conjugated polymers via **direct arylation**



Atomoeconomic and environmentally friendly reaction



Semiconducting materials for making OLEDs and polymer solar cells

Wei Lu *et al.*, *Macromolecules*, **2012**, 45, 4128.

J. Kuwabara *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24, 3226.

- ✓ 有機デバイス素材として機能
- ✓ 素材の高純度化 (精製工程、性能向上)
- ✓ 素材の製造プロセスの抜本的改革 (原子効率、工程数)