

高機能な導電性ポリマーの精密合成法を開発

～有機エレクトロニクスの発展に貢献する光機能材料の開発に期待～

ポイント

- π (パイ) 共役ポリマーの特性制御には、末端に特定の官能基を導入することが重要だが、従来の手法では2つの末端にそれぞれ異なる官能基を導入できなかった。
- π 共役ポリマーの各末端に目的の官能基を効率よく導入できる精密合成法を開発した。
- 光機能材料の設計や開発に有効な基盤技術として、有機EL素子や有機太陽電池など有機エレクトロニクスの発展に貢献する。

JST 戦略的創造研究推進事業において、首都大学東京 大学院理工学研究科の野村琴広教授らは、優れた光機能を発現する π 共役ポリマー^(注1)の精密な合成法を開発しました。

有機エレクトロニクスへの応用が期待される共役ポリマーは、その特性がポリマーの繰り返し単位(主鎖)の種類や長さ(共役長)のみならず末端の化学状態の影響を受けることが知られています。高い光機能の発現には、規則的かつ構造欠陥や不純物の混在の少ないポリマーの合成が必要で、ポリマー末端の均質化や特定の官能基^(注2)の導入ができることが重要となります。

本研究グループでは、これまでにルテニウム触媒を用いたオレフィンメタセシス重合法^(注3)を開発し、構造欠陥や不純物の混在といった従来法での問題を解決してきました。今回開発したモリブデン触媒を用いた手法では、ルテニウム触媒を用いた場合の上述の優位性はそのままに、ポリマーの2つの末端に異なる官能基をほぼ100%の確率で導入することに成功しました。また本手法により、反応性の高いポリマー末端を片方に残した状態で、もう一方に目的の官能基を効率よく導入することにも成功しました。

本手法を用いることで、ポリマーの特性と末端官能基との関係をより詳細に解明および制御できるだけでなく、他の材料と接合、固定化や集積化することによって、より緻密な材料設計が可能になります。有機EL素子や太陽電池など有機エレクトロニクスの発展に貢献する光機能材料の開発に向けた有用な基礎技術となることが期待されます。

本研究成果は、3月24日付でドイツ化学会誌「Angewandte Chemie International Edition」のオンライン版に掲載されました。

本成果は、以下の事業・研究領域・研究課題によって得られました。

戦略的創造研究推進事業 先導的物質変換領域 (ACT-C)

研究領域：「低エネルギー、低環境負荷で持続可能なものづくりのための先導的な物質変換技術の創出」

(研究総括：國武 豊喜 公益財団法人 北九州産業学術推進機構 理事長)

研究課題名：「定量的な炭素-炭素結合形成・集積化を基盤とする新規な星型巨大 π 共役有機分子の精密合成と光機能材料への展開」

研究代表者：野村琴広(首都大学東京 大学院理工学研究科 教授)

研究期間：平成24年10月～平成30年3月

上記研究課題では、 π 共役ポリマーやオリゴマー末端への定量的な炭素-炭素結合形成を基盤とした、 π 共役分子集積体の効率合成手法の確立と特性解析を通じ、構造の特異性(緻密な構造制御や集積化)に基づく新しい高機能材料の創製を目指しています。

＜研究の背景と経緯＞

優れた光や電子機能を持つ高分子半導体である π 共役ポリマーの特性は、繰り返し単位（主鎖）の種類や長さ（共役長）のみならず末端の化学状態の影響を受けることが知られています。特に、有機エレクトロニクスの中でも分子を組み上げることで回路を構築する分子エレクトロニクスでは、ポリマー末端が特性に与える影響が顕著となります。従って、高い光機能の発現や新しい高機能材料の設計や開発には、末端の均質化や特定の官能基の導入といった末端官能基の制御が重要です。

この種の高分子材料の合成には、従来脱ハロゲン化重縮合^{（注4）}やカップリング反応^{（注5）}が使用されてきましたが、電子機能に寄与する結合の切断（共役の切断）や不溶化の原因となる結合の生成（ポリマー鎖間の架橋）、オレフィン2重結合の立体規則性の低下などの構造欠陥が問題となっていました。さらに、副生物である分離困難な不純物の混在も解決が必要でした。構造欠陥のいくつかの問題はリン化合物とアルデヒドによる手法などで解決できますが、より構造欠陥が少なく、副生物を削減可能な環境負荷の低い手法の開発が求められていました。

本研究グループとブリュッセル自由大学のゲールツ教授らは、オレフィンメタセシス反応によるポリマーの合成手法に注目してきました。これまでに構造欠陥や立体規則性の低下などを解消できる新しい合成手法として、ルテニウム触媒を用いたオレフィンメタセシス重合法の開発に成功しています（図1）。この手法は不純物の混在も少ないため、環境負荷の低い合成手法としても有用です。また、合成した後に別の触媒反応を用いることで、ポリマーの両末端に目的の官能基を高効率で導入できることも明らかにしました。しかし、 π 共役ポリマーの2つの末端にそれぞれ異なる官能基を導入する手法はありませんでした。

＜研究の内容＞

本研究グループは、これまでの知見を基に、モリブデン触媒を用いたオレフィンメタセシス重合法を詳細に検討しました。オレフィンメタセシス重合法を用いて合成した π 共役ポリマーに対して、ポリエチレングリコール^{（注6）}を結合させる反応（グラフト化）や、異なる2種類の高分子を組み合わせたトリブロッコポリマー^{（注7）}の合成反応を用いることで、末端の状態を特定しました。

その結果、ルテニウム触媒を用いた場合の上述の優位性はそのままに、 π 共役ポリマーの2つの末端の片側のみにモリブデンと炭素の2重結合（触媒活性種）が導入されることが分かりました（図2）。この触媒活性種は、続く反応で容易に目的の官能基に置き換えることができるため、この手法により、 π 共役ポリマー末端の片方のみに目的の官能基をほぼ100%の確率で導入することが可能になりました。

残ったもう一方の末端は反応しやすい芳香族ビニル基であるため、既存の反応によって容易に官能基の変換および導入ができます。実際に、この方法によって π 共役ポリマーの2つの末端に異なる官能基をほぼ100%の確率で導入することに成功しました。また、合成したポリマーの発光特性を測定した結果、末端官能基の種類によって光の強度や色が異なることが分かりました。末端官能基と π 共役ポリマーとの相互作用により、 π 共役ポリマー単独では見られない、興味深い発光特性を示すことを明らかにしました。

＜今後の展開＞

本合成法の開発により、光機能などのポリマーの特性と末端官能基との関係をより詳細に解明および制御できるだけでなく、他の材料との接合、固定化、複合化や集積化も含めたより緻密な材料設計が広く可能になります（図3）。特に、有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子や有機太陽電池などの有機エレクトロニクスの発展に向けた研究開発や、高機能化や集積化などの特徴を活かした新しい高機能材料の設計に役立つ重要な基盤技術となることが期待されます。

<参考図>

オレフィンメタセシス: 環境への負荷の低い精密合成法

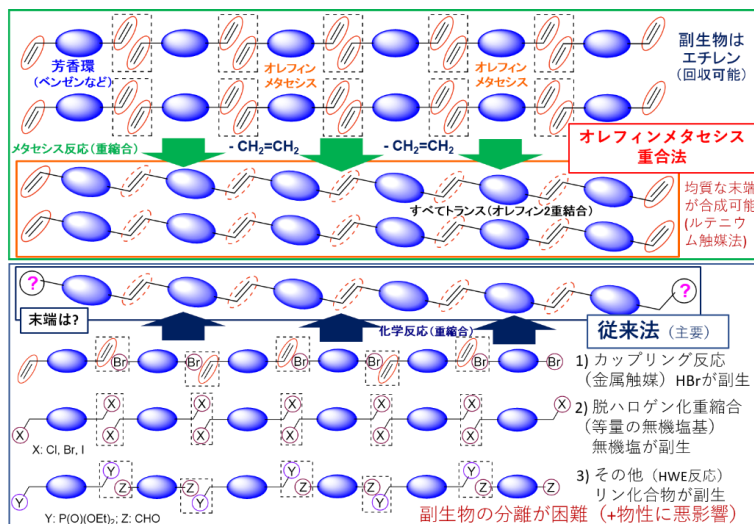


図1 ルテニウム触媒を用いたオレフィンメタセシス重合法と従来法の比較

本研究グループが以前に開発したルテニウム触媒を用いた手法（上）では、触媒活性種（金属-炭素2重結合を持つ）がオレフィンと反応する（メタセシス反応）ことで鎖長が伸長していく。ハロゲン化水素や無機物、リン化合物などの分離困難かつ物性低下の原因となる副生物が混在してしまう従来法とは異なり、副生物は分離が容易なエチレンのみで、不純物の混在の少ない、高い立体規則性を持つ高分子量ポリマーが合成可能である。ルテニウム触媒を用いることで、末端の揃ったポリマーが得られる。

オレフィンメタセシス重合: 長さ・立体規則性、末端を制御できる手法

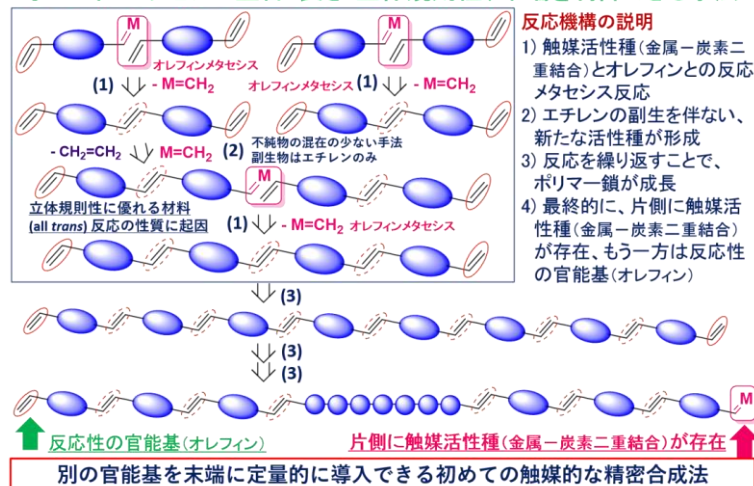


図2 モリブデン触媒を用いたオレフィンメタセシス重合法

モリブデン触媒を用いた手法では、最後にはポリマーの片末端が触媒活性種、もう一端は反応性の官能基（芳香族ビニル基）の状態になる。続く活性種との化学反応により、ほぼ100%の効率で目的官能基を導入できるため、2つの末端に異なる官能基を高効率で導入することが可能になった。

今回の手法: 末端に異なる官能基を定量的に導入可能

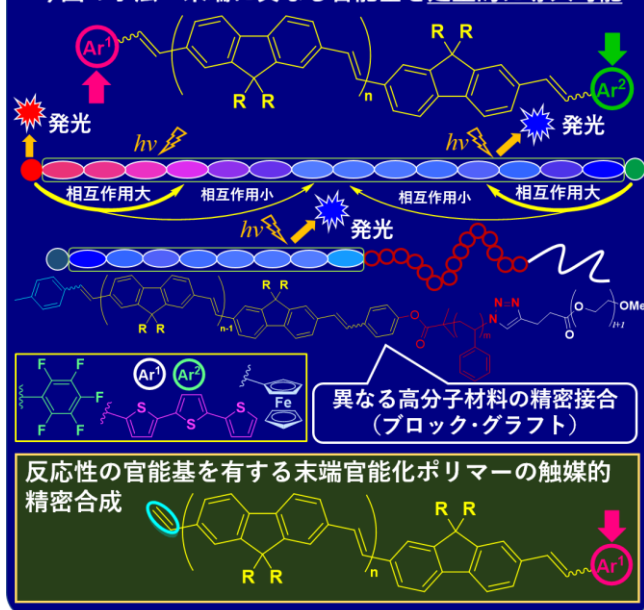


図3 今回開発した手法の特徴

ポリマー末端のそれぞれに異なる官能基を導入できる非常に有用な方法を開発した。反応性の末端（芳香族ビニル基）を片末端に持つ末端官能化ポリマーの触媒的合成を可能にした初めての方法でもある。また、末端官能基とπ共役ポリマーの相互作用の違いにより、異なる発光特性を示す。従って、目的の材料設計に応じて光機能などを付与できるので、より緻密な材料設計が可能になると考えられる。

【用語解説】

注1) π 共役ポリマー

ポリマーとは、ある化合物（モノマー）が複数結合して鎖状や網状になった高分子である。中でも、ポリマーを構成する繰り返し単位（主鎖）が炭素－炭素2重結合によって連なることで、2つの炭素原子同士で共有する電子（共役 π 電子）を持つものを π 共役ポリマーと呼ぶ。有機高分子の一種で、電子伝導性や発光特性などを示す導電性高分子（高分子半導体）。有機ELや太陽電池など幅広い応用が可能な機能材料である。

注2) 官能基

有機化合物の中にある特定の構造を持つ基で、その化合物の特徴的な反応性の原因となる原子団のことである。化合物によっては物性や特性にも大きく影響を及ぼす。ここではポリマーの繰り返し単位と異なる分子を指す。

注3) オレフィンメタセシス反応

「オレフィン」は炭素－炭素2重結合を1つ持つ炭化水素の総称であり、「メタセシス」とは「置換」を意味する。従って、オレフィンの2重結合上の置換基の組み換え反応のことをオレフィンメタセシス反応（法）と呼ぶ。例えば、ルテニウムやモリブデンなどの触媒金属を使った反応により、オレフィン中の炭素と炭素の2重結合が触媒金属と炭素の2重結合（触媒活性種）に置き換わる反応などがある。この反応を使ったポリマーの合成法をオレフィンメタセシス重合法と呼ぶ。

注4) 脱ハロゲン化重縮合

重縮合とは、ポリエステルやナイロンの合成などで広く知られる合成法で、2つの官能基を持つ分子同士の反応により、水などの分子を副次的に生産してポリマーを合成する手法。脱ハロゲン化重縮合とは、ハロゲン（塩素や臭素、ヨウ素）化水素やハロゲンを含む無機物などを副次的に生産して、ポリマーを合成する重縮合である。

注5) カップリング反応

2つの化学物質を選択的に結合させる反応の総称で、ニッケルやパラジウムなどの遷移金属触媒を用いるクロスカップリング反応は、芳香環やアルケン、アルキンなどの不飽和炭素へ直接置換基を導入する手法として広く用いられている。

注6) ポリエチレングリコール

エチレングリコールは、溶媒や合成原料などとして広く用いられるアルコールの一種である。ポリエチレングリコールは、エチレングリコールが重合して複数連なった高分子化合物であり、他の分子やたんぱく質に結合させることで化粧品や医薬品などに用いられている。

注7) トリブロッコポリマー

ブロッコポリマーは、ポリマーの繰り返し単位（化合物）であるモノマーが2種類以上存在するポリマーのことである。特に、3種類のモノマーにより形成されるポリマーをトリブロッコポリマーと呼ぶ。

<論文タイトル>

“Synthesis of Poly(arylene vinylene)s with Different End Groups by Combining Acyclic Diene Metathesis Polymerization with Wittig-type Coupling”（共役ポリマーの両末端に異なる官能基を定量的に導入する精密重合・合成手法）

本論文は、注目すべき研究成果が選ばれるハイライト論文として、本誌の裏表紙でも紹介されます。

著者:Tomonari Miyashita, Mikiko Kunisawa, Shunsuke Sueki and Kotohiro Nomura

Angewandte Chemie International Edition

doi:10.1002/anie.201700466 (International Edition)

<研究に関すること>

野村 琴広（ノムラ コトヒロ）

首都大学東京 理工学研究科 分子物質化学専攻 教授

〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1

Tel & Fax : 042-677-2547 E-mail : ktnomura@tmu.ac.jp

<JSTの事業に関すること>

古川 雅士（フルカワ マサシ）

科学技術振興機構 研究プロジェクト推進部

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町

Tel : 03-3512-3528 Fax : 03-3222-2068 E-mail : info-act-c@jst.go.jp

<報道担当>

科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3

Tel : 03-5214-8404 Fax : 03-5214-8432 E-mail : jstkoho@jst.go.jp

首都大学東京 総合研究推進機構 URA室

〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1

Tel : 042-677-2728 Fax : 042-677-5640 E-mail : ragroup@jmj.tmu.ac.jp