

2010年10月8日

**薬学部 教授・北 泰行研究グループ**  
**レアメタルを用いないクロスカップリング反応による導電性ポリマーの開発**  
**- 産学連携体制を確立 2011年度実用化予定 -**

薬学部 教授・北 泰行研究グループでは、レアメタル（パラジウム、ニッケルなど）を用いないクロスカップリング反応による導電性ポリマーの開発をしました。

この研究には、ヨウ素反応剤を用いたグリーンケミストリーなクロスカップリング反応を利用しています。

研究体制として、ナガセケムテックス㈱(本社：大阪市西区 取締役社長：毛利充邦)、長瀬産業㈱(本社：東京都中央区 代表取締役社長：長瀬 洋)との産学連携体制を確立しており、2011年度中には実用化に向けて販売を開始する予定です。

研究概要については、下記の通りです。

#### 1. 本研究の目的

「クロスカップリング」は古くから日本が世界をリードしてきた研究分野であり、様々な産業に応用可能な基礎技術です。しかしながら、この反応には、特定産出国への依存度が高いレアメタルが必要となります。

レアメタルは自動車や家電の生産に必要な不可欠ではありますが、日本のような少資源国にとっては、供給リスクが経済成長の制約要因となってきています。

北研究グループでは、上記のような経済的制約要因を打破するため、また、有害物質を使用しないグリーンケミストリーの観点から新しい技術の開発に1985年頃より取り組んできました。

このたび、下記の通り、一定の研究成果が出ましたのでご報告いたします。

日本が世界的な産出量を誇るヨウ素を触媒として用いた、環境に優しいグリーンケミストリーなクロスカップリング反応を用いる技術開発。

上記の技術の応用として、新しい導電性ポリマーの開発。

上記の技術の応用として、新しい有機ELなど素材の開発。

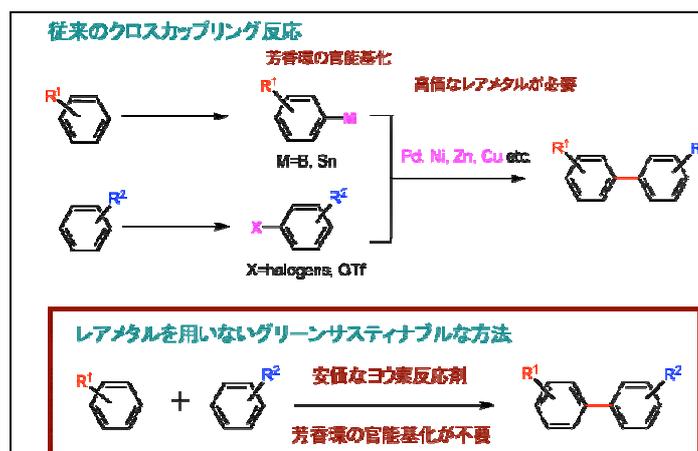


図1 レアメタルを用いないグリーンケミストリーなクロスカップリング

## 2. これまでの到達点

北研究グループでは、これまでの技術開発において主に3つの発見をしました。第一の発見として、大阪大学に在職中であった1994年に超原子価ヨウ素反応剤を用いることにより、世界で初めて芳香族カチオンラジカル中間体を生成することを証明し（北ら, J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 3684）この成果はその後世界中の論文で数多く引用されてきました。

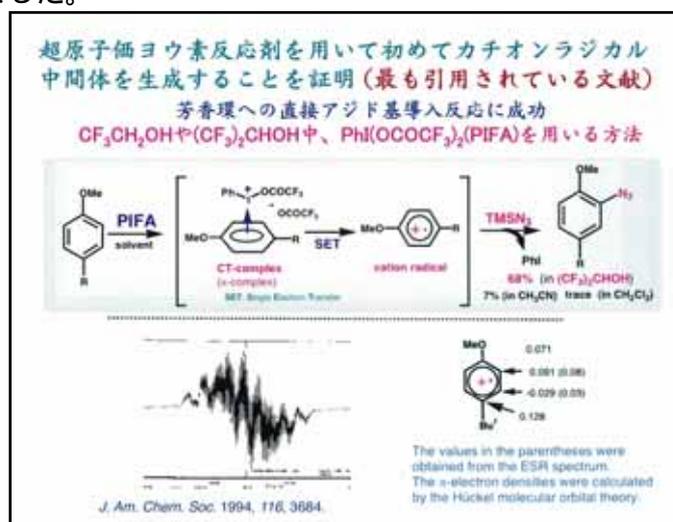


図2 ヨウ素反応剤によるカチオンラジカル中間体の証明

この発見は、以下の更なる発見の重要かつ基盤的な知見となりました。第二の発見として、このカチオンラジカル中間体は種々の求核種に対しても応用できることが確認され、その大きな成果の一つとして、ホモダイマーを副生せず、また非常に効率的なクロスカップリング反応を起こさせることに成功しました。

この成果は、2008年に Angew. Chem. Int. Ed. の表紙を飾りました（土肥・北ら, Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 1301）。

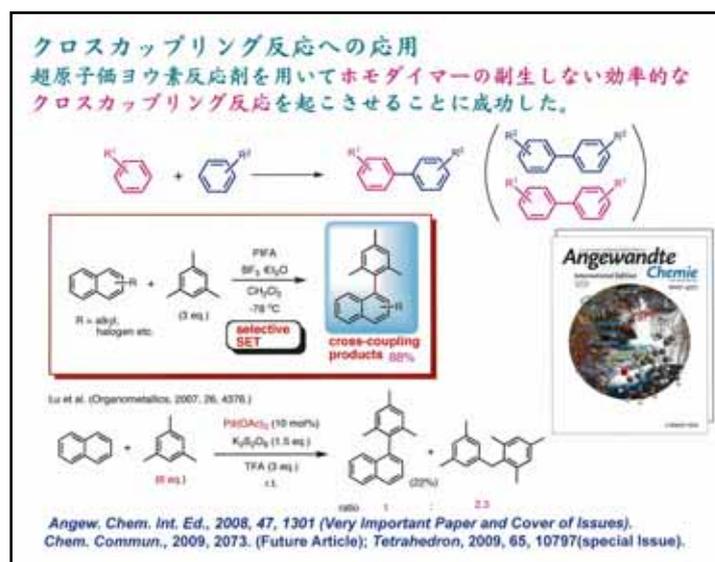


図3 効率的なクロスカップリング反応

これまでの技術では、たとえば各々AとBの側鎖を持つ芳香族化合物同士をカップリングさせる場合、目的産物のA-BのみではなくA-AあるいはB-Bといったホモダイマーが副生されてしまうという問題がありました。

さらに、この反応にはレアメタルを触媒として用いること、また、得られる目的産物（この場合A-B）の収率が悪いことが問題となっていました。

しかしながら、この2008年の当研究グループの発見により、これらのクロスカップリングにおける問題の解決が示されました。

第三の発見では、複素環化合物のクロスカップリングへの応用に発展しました。

これまでも、複素環化合物のクロスカップリングについては、レアメタルの一種であるパラジウムなどを用い、110-120 という高温で反応させる方法が *Science* 誌に掲載されるなど世界中で注目を浴びていました (Fagnou ら, *Science*, 2007, 316, 1172)。

当研究室グループでは、2009年に官能基化されていない複素環類からレアメタルを用いなくて、直接クロスカップリング体を収率良く得られる方法を発見しました (北ら, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 1668)。

以上、北研究グループの開発した技術のメリットは、以下の5点にまとめられます。

高価なレアメタルを必要としない

カップリングさせる複素環にあらかじめ官能基を導入する必要がない

1工程で行うことが可能である

反応産物が均一かつ高収率である

これまで合成不可能な新規複素環化合物のクロスカップリング体の合成が可能である

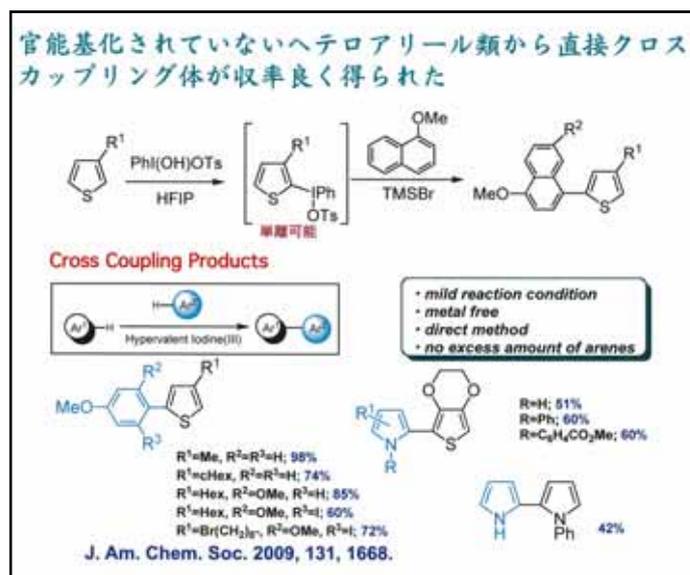


図4 複素環化合物のクロスカップリング

上述の研究成果の1つの事例として、得られたチオフエン-ピロールカップリング体が導電性ポリマーの素材として非常に有望であることから、本化合物を利用した新しい導電性ポリマー塗料の開発に着手しています(図5)。

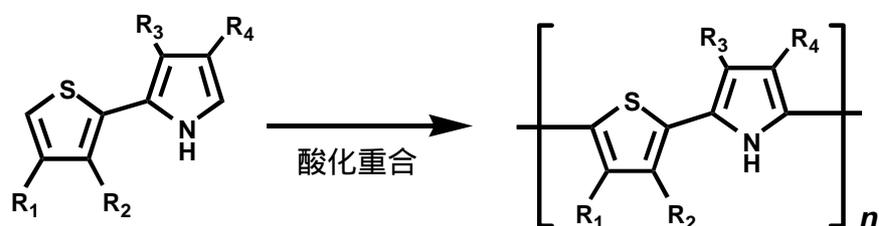


図5 複素環のクロスカップリング体のポリマー化反応

この成果は、10月25日にスウェーデン・ストックホルムで開催される「有機化学のトレンド」にて、レアメタルを用いないクロスカップリング反応について招待講演する予定です。

### 3. 実用化に向けた今後の取り組み

2010年度は、透明電極材料、有機EL（エレクトロルミネッセンス）の正孔輸送層、帯電防止コーティング材、コンデンサーの機能性膜などに用いられる新規な導電性ポリマー塗料の開発に着手しています。

これまで、特に透明性が要求される光学フィルム等の帯電防止コーティング材用途として、ポリチオフェン系導電性ポリマーが広く使用されています。しかしながら、ポリチオフェン系導電性ポリマーの大部分は水系分散体であり、それを用いたコーティング材も水系となることから用途が限定されていました。

そのため更なる用途展開を目的として、有機溶剤系コーティング材、ひいては溶剤可溶性導電性ポリマーが求められています。

これまで、各種の複素環化合物を酸化重合させることによる溶剤可溶性導電性ポリマーの合成研究は活発に行われていますが、導電性、溶剤溶解性、透明性などの物性をすべて満足させることのできるポリマーは得られていませんでした。

これまでの経験から、異種の複素環化合物を共重合させると、これまででない特性を有する導電性ポリマーが得られる可能性が高いと予想されましたが、構造の異なる複素環化合物は酸化重合における反応性が異なるため、導電性ポリマーの高分子鎖中に均一に異種の複素環化合物を導入することは困難でした。

今回、当研究グループが候補となるクロスカップリング体のスクリーニングを実施しました。長瀬産業グループであるナガセケムテックスは、スクリーニングで絞られたクロスカップリング体の詳細評価を担当しました。

この結果、特定の置換チオフェンと特定の置換ピロールのクロスカップリング体を酸化重合させて得られるポリマーが、高い導電性と透明性のみならず、優れた耐酸化性や溶剤分散性を有することがわかりました。

これらの技術開発は、長瀬産業グループと共同で、1年後の実用化を目指しています。

#### 【当該導電性ポリマーの特性と予定用途】

有機溶剤系ポリマーである

- ・幅広い用途に対応可能

透明性、導電性に優れている

- ・全光線透過率：86%（基材：90%）
- ・表面抵抗率： $1.0 \times 10^6$  /
- ・ヘイズ：0.5%（基材：0.2%）

ガラス基板、乾燥膜厚 0.1  $\mu$ m

耐酸性に優れている

実用化検討を行う予定の用途

- ・帯電防止ハードコート材、帯電防止粘着材
- ・導電パターン形成用のフォトレジストやスクリーン印刷用インキ
- ・透明電極用高導電コーティング材

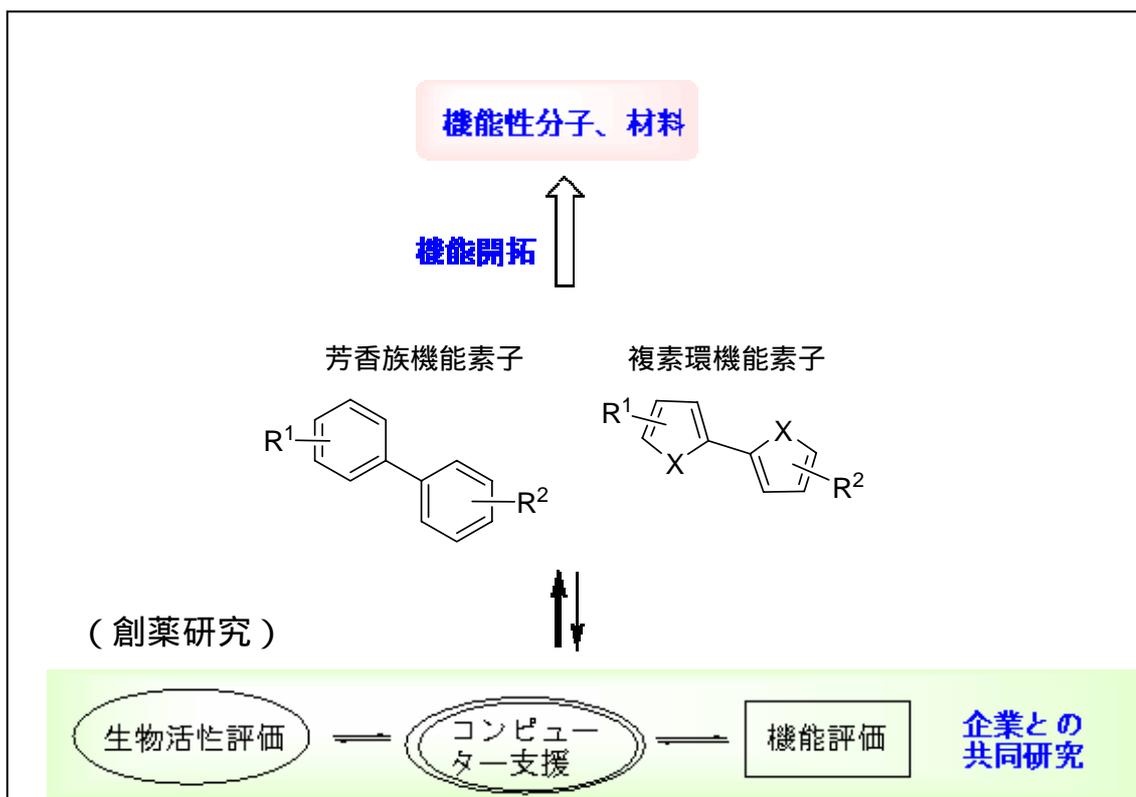
今回の開発技術については、複数の特許出願（申請中）を行っております。

## 4. 研究体制概要

### 北 泰行研究室について

#### 研究概要

北研究室では、これまでに培った芳香族化合物の高度分子変換に関わるノウハウを活かし、材料開発を見据えた新しい芳香族有機分子の設計と、新規機能開拓にも積極的に取り組んでいます。加えて、これらの研究を行う際には、常に環境や人体への影響を考慮し、環境調和を志向する低毒性反応剤として超原子価有機ヨウ素化合物の利用や、水中での反応やリサイクル・触媒反応などの反応および反応剤設計を同時に行っています。



研究テーマ：

- ・ 重金属に代わる反応剤として超原子価化合物を用いる環境調和型反応の開発
- ・ 有機機能性物質の合成と機能開拓および創薬研究

研究室 HP：

<http://www.ritsumei.ac.jp/pharmacy/kita/index.htm>

## 連携企業概要について

### 長瀬産業株式会社

商 号：長瀬産業株式会社

代表取締役社長：長瀬 洋

設 立：1917年12月9日

資 本 金：9,699百万円

本 社 所 在 地：大阪市西区新町1-1-17

会 社 H P：<http://www.nagase.co.jp>

研 究 役 割：

- ・既存導電性ポリマーの市場調査、用途開発
- ・新規導電性ポリマーの製品企画、
- ・新規導電性ポリマーのマーケティング、用途開発
- ・その他、関連情報収集、原料調査、調達

### ナガセケムテックス株式会社

商 号：ナガセケムテックス株式会社

代表取締役社長：毛利充邦

設 立：2001年4月1日

長瀬産業系列の化学メーカーである、ナガセケムテックス(旧長瀬チバ)、  
ナガセ化成工業、帝国化学産業、ナガセ生化学の4社統合により設立

資 本 金：2,470百万円

本 社 所 在 地：大阪市西区新町1-1-17

会 社 H P：<http://www.nagasechemtex.co.jp>

研 究 役 割：

- ・新規導電性ポリマーの設計、開発
- ・新規導電性ポリマーの詳細性能評価、配合検討
- ・新規モノマー、ポリマーの製造処方検討、
- ・新規導電性ポリマーのマーケティング、用途開発
- ・その他、関連情報収集