

- 本件は、2010年10月8日（金）京都大学記者クラブにて発表した資料です。  
同日、長瀬産業(株)より貿易記者会、大阪化学工業記者クラブへも資料配信しております。

報道関係者 各位

2010年10月8日  
立命館大学  
長瀬産業株式会社  
ナガセケムテックス株式会社

**立命館大学薬学部 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(株)（本社：大阪市西区 取締役社長：毛利充邦）、長瀬産業(株)（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。

- ① 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。
- ② 上記①の技術の応用として、新しい導電性ポリマーの開発。
- ③ 上記①の技術の応用として、新しい有機ELなど素材の開発。

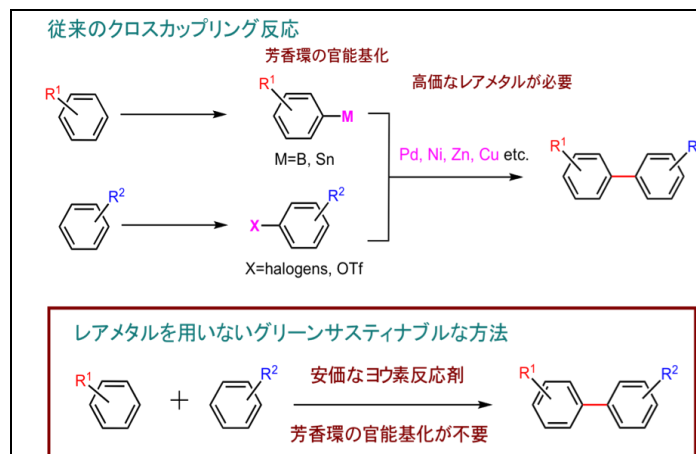


図1 レアメタルを用いないグリーンケミストリーなクロスカップリング

## 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。

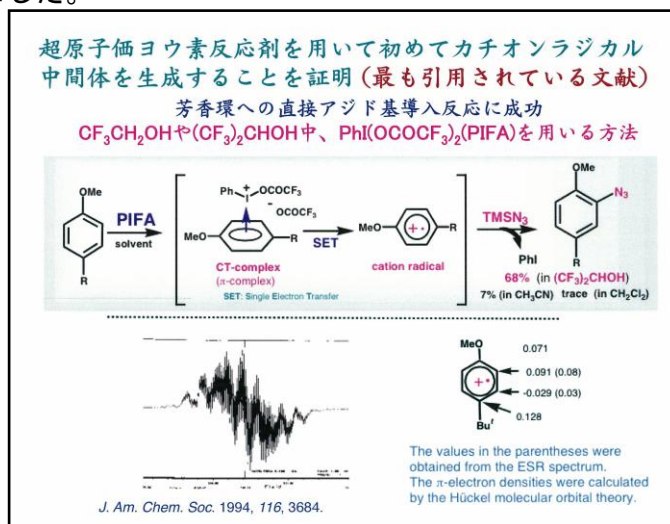


図2 ヨウ素反応剤によるカチオンラジカル中間体の証明

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）。

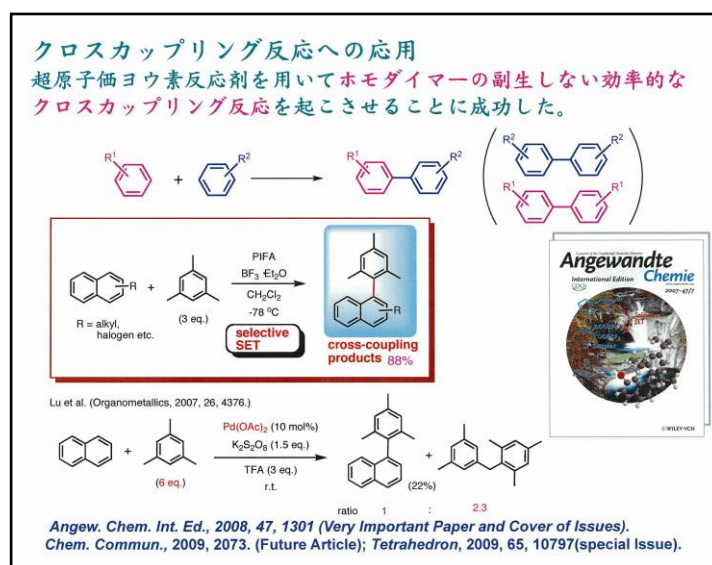


図3 効率的なクロスカップリング反応

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。これまでにも、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°C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。

- ① 高価なレアメタルを必要としない
- ② 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
- ③ 1工程で行うことが可能である
- ④ 反応産物が均一かつ高収率である
- ⑤ 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

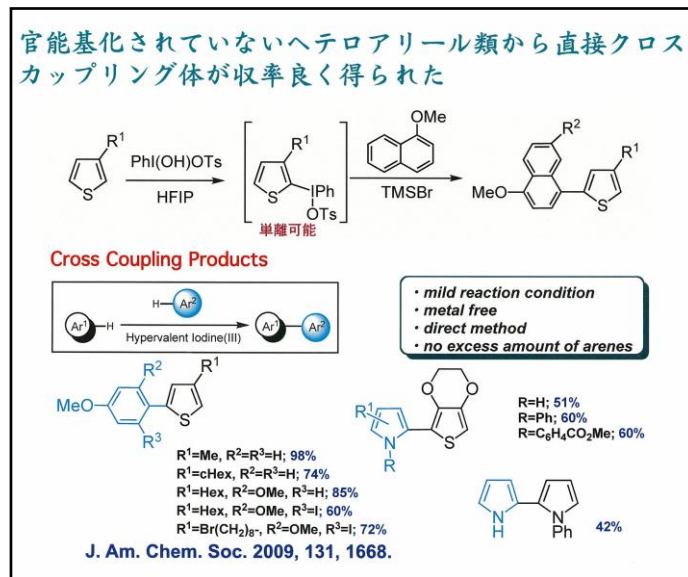


図4 複素環化合物のクロスカップリング

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）。

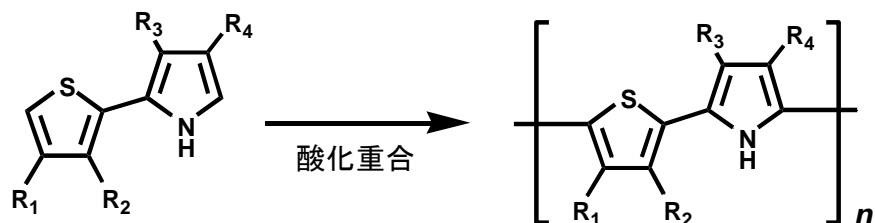


図5 複素環のクロスカップリング体のポリマー化反応

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。

これまでは、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： $1.0 \times 10^6 \Omega/\square$
  - ・ヘイズ：0.5%（基材：0.2%）ガラス基板、乾燥膜厚0.1 $\mu\text{m}$
- 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

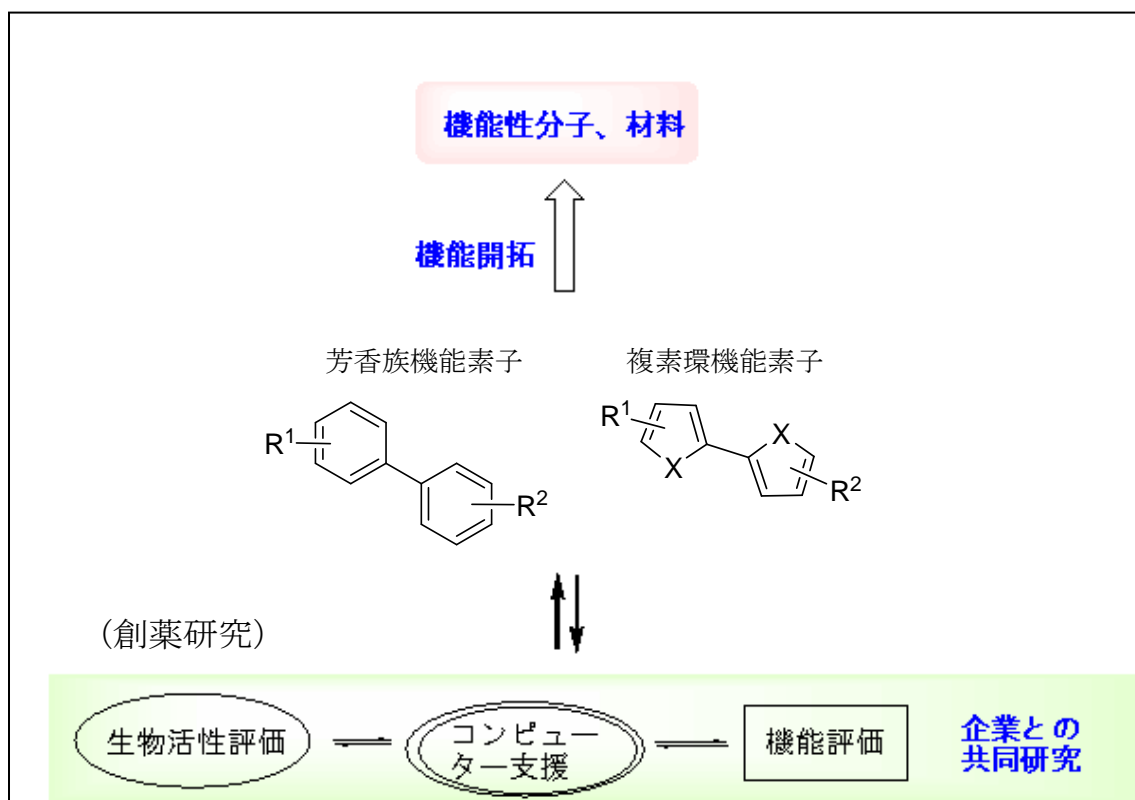
※今回の開発技術については、複数の特許出願（申請中）を行っております。

#### 4. 研究体制概要

##### ① 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>

## ② 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

## 5. 本件に関わるお問合せ先

立命館大学総合理工学院薬学部 北 泰行 研究室  
TEL : 077-561-5829

立命館大学総合理工学院薬学部 土肥寿文 研究室  
TEL : 077-561-4908

立命館大学理工リサーチオフィス (担当 : 松田、湯浅)  
TEL : 077-561-2802

ナガセケムテックス株式会社 研究開発本部 (担当 : 藤井)  
TEL : 0791-63-9092

長瀬産業株式会社機能性フィルム部 (担当 : 井藤)  
TEL : 03-3665-3213



## <用語解説>

### グリーンケミストリー

過去の化学技術、化学産業では効率と低コスト化が重視されてきた。これに対しグリーンケミストリーとは、有害物質は使わない、または出さない、省資源、省エネルギー型の生産方法といった、環境に与える影響を少なくするような化学技術や製品の開発により有用な化学製品をつくることである。

### クロスカップリング

クロスカップリングとは、2つの異なる化学物質を選択的に結合させることである。一般的には、マグネシウム等の典型金属が炭素に結合した有機金属反応剤を求核剤として用い、ハロゲン化アリールと呼ばれるベンゼン環に臭素などのハロゲン原子が結合した物質とを、遷移金属触媒を用いて反応させることで達成される。

### 導電性ポリマー

プラスチックは電気を通さないものとして代表的なものである。その一方で、ある種のプラスチックは電気を通すことを最初に発見されたのが、1970年ごろのことである。現在、電気を通すプラスチックは、ポリチオフェンやポリピロール等に代表されるものが100種類以上もあり、これらは総称して「導電性ポリマー」と呼ばれている。用途としては以下のようなものが挙げられる。

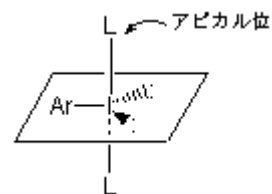
- ・ 静電気防止
- ・ 電磁波防止
- ・ 透明導電膜
- ・ 導電フィルム・シート
- ・ 光学フィルム
- ・ 有機EL
- ・ 有機トランジスタ
- ・ 太陽電池

### レアメタル

レアメタル（希少金属）は非鉄金属のうち、埋蔵量が少ないことや採取が難しいなどの理由で、産業界での流通量および使用量が少ない希少な金属のことである。生産量は少ないものの、今やレアメタルは自動車やエレクトロニクスなどの基幹産業に欠かせない金属である。日本では経済産業省がプラチナやニッケルなど31種類の金属をレアメタルに指定している。

### 超原子価ヨウ素反応剤

ヨウ素は原子番号 53 で、周期表では第 5 周期 17 族ハロゲン元素に属している。ハロゲン元素の中で、サイズが大きく、分極しやすく、電気陰性度の小さなヨウ素は、その原子価を容易に拡張し、オクテット則を超える超原子価ヨウ素化合物を形成する。例えば、3 配位超原子価ヨウ素化合物は、中心のヨウ素原子は 2 つの非共有電子対と 1 つの  $\sigma$  結合で平面を形成し、そして、電気陰性度の大きな配位子がその平面に直交するアピカル位で直線的な 3 中心 4 電子結合を形成している。



### 芳香族

芳香族化合物（アリール化合物）は、ベンゼンを代表とする環状不飽和有機化合物である。芳香族性を示す化合物は環上の  $\pi$  電子系に含まれる電子の数が  $4n + 2$  ( $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) 個であるといったヒュッケル則を満たすものをいう。

### カチオンラジカル中間体

一般には電子は二つずつペアで原子のまわりに存在している（共有電子対）が、何らかの条件でひとつしかない状態となった電子（不対電子）のことをラジカルと言う。中でも、芳香環から電子を一つ取り除いたものをカチオンラジカルと呼ぶ。このカチオンラジカルは不安定で、反応性に富む短寿命の中間体として利用される。

### ホモダイマー

2 つの化学物質を結合させるカップリング反応において、結合する 2 つのユニットの構造（化学物質）が等しい場合をホモカップリングという。ホモダイマーとは、そのホモカップリング反応の結果得られる生成物である。

### 求核種

求核種とは、電子密度が低い原子へと反応し、多くの場合新たな結合を作る化学種のことである。

### 複素環化合物

芳香族化合物（アリール化合物）は、ベンゼンを代表とする環状不飽和有機化合物である。芳香族性を示す化合物は環上の  $\pi$  電子系に含まれる電子の数が  $4n + 2$  ( $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) 個であるといったヒュッケル則を満たすものをいう。中でも炭素以外の元素が環の構成要素すなわち窒素や酸素、硫黄原子など含んでいる芳香族化合物をヘテロ芳香族（アリール）化合物という。なお、ヘテロ環は別名「複素環」とも呼ばれている。

### **ポリチオフェン系導電性ポリマー塗料**

ポリチオフェンは含硫黄複素環化合物の一種であるチオフェンの重合体（ポリマー）である。ドーピングにより共役 $\pi$ 軌道に対して電子を付与または除去すると、導電性を持つようになる。このようなポリチオフェンを溶剤に導電性ポリマーを分散もしくは溶解したものとしたポリチオフェン系導電性ポリマー塗料という。

### **チオフェン-ピロール混合ダイマー**

含硫黄複素環化合物の一種であるチオフェン類と、含窒素複素環化合物の一種であるピロール類とを、2つの異なる化学物質を選択的に結合させるクロスカップリング反応によって結合させて、得られる化合物のことをチオフェン-ピロール混合ダイマーという。