

機能性高分子合成を指向した遷移金属錯体触媒の開発

Development of Transition Metal Catalysts for Synthesis of Functional Polymers

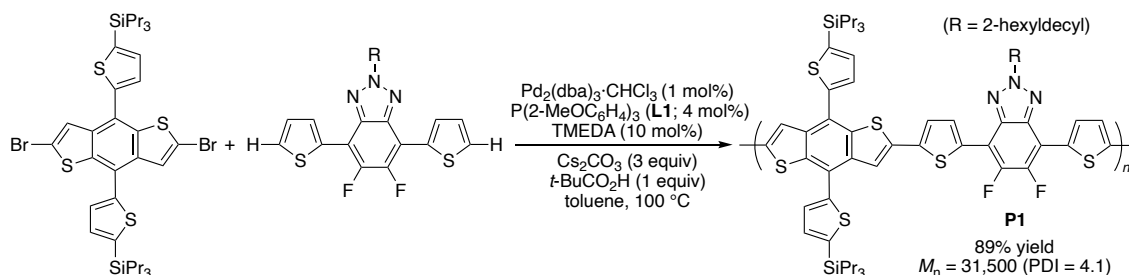
京都大学化学研究所 附属元素科学国際研究センター 脇岡 正幸

研究成果概要

ドナー・アクセプター型交互共重合体(DA ポリマー)は、有機薄膜太陽電池(OPV)の半導体材料として優れた特性を示す。我々は、 $P(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$  (**L1**) の hemilabile な配位子特性を利用して直接的アリール化重合(DArP)に高性能なパラジウム触媒が調製できることを見出し、様々な DA ポリマーを簡便かつ高精度に合成できることを示してきた。特に、配位子 **L1** に TMEDA を組み合わせた混合配位子触媒を開発し、C-H 結合活性化を素反応とする DArP が抱えていたポリマーの分岐・架橋・不溶化の問題を劇的に改善できることを明らかにした。本研究では、混合配位子触媒を用いることにより、ベンゾジチオフェンの4位と8位にチエニル基を有するベンゾジチオフェンをドナー単位とする DA ポリマーの DArP 合成について検討した(下式)。

下式にしたがって DArP 合成を行った結果、不溶化物の副生を伴うことなく、目的とする **P1** が高収率で得られた。また、比較のため、文献に従って右田-Stille 型クロスカップリング重合を行ったところ、DArP 生成物と同等の分子量を有するポリマーが得られた(**P1**<sup>Stille</sup>:  $M_n = 32,100$  (PDI = 2.2))。

次に、<sup>1</sup>H NMR により二種類のポリマーの構造を解析したところ、合成法によって構造が大きく異なることが分かった。すなわち、DArP 生成物は高度に構造制御されているのに対し(ホモカップリング欠陥 2.0%)、Stille 生成物には相当量のホモカップリング欠陥(14.8%)が含まれていることが分かった。続いて、二種類のポリマーの物性と材料特性を調べた。その結果、構造に大きな差があるにも関わらず、二種類のポリマーは同等の光学および電気化学的性質を示した。それらの性質に及ぼす構造欠陥の影響が極めて小さいことは、モデル分子を用いた DFT 計算によっても再現された。また、ITIC を組み合わせて、BHJ 型 OPV を作製して評価したところ、同程度の光電変換効率(PCE)を示すことがわかった(**P1**:  $9.5 \pm 0.3\%$ , **P1**<sup>Stille</sup>:  $9.5 \pm 0.1\%$ )。



発表論文(謝辞あり)

Wakioka, M.; Torii, N.; Satio, M.; Osaka, I.; Ozawa, F. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, ASAP (DOI: 10.1021/acsp.0c01163)