

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

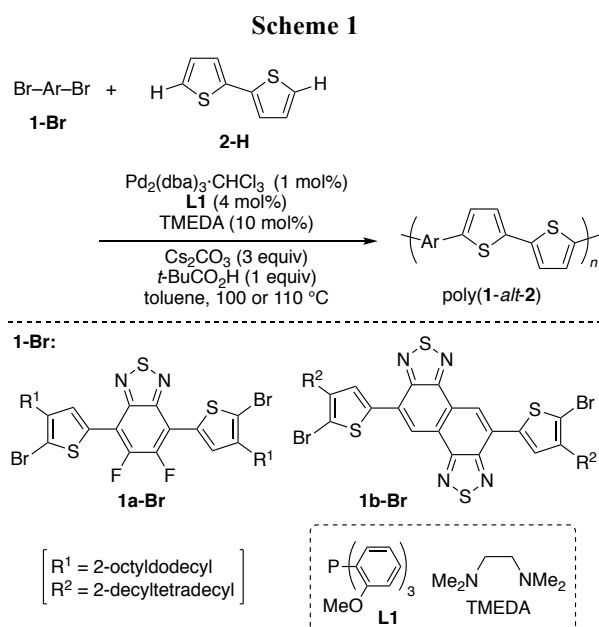
京都大学化学研究所 附属元素科学国際研究センター 脇岡 正幸

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、2,2'-ビチオフェン骨格を有する DA ポリマーの DArP 合成について検討した。

Scheme 1 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、目的とするポリマーが高収率で得られた (poly(**1a-alt-2**): 81%,  $M_n = 88,100$  (PDI = 3.7); poly(**1b-alt-2**): 70%,  $M_n = 43,800$  (PDI = 3.5))。poly(**1a-alt-2**)については、 $^1\text{H NMR}$  を用いた構造解析を行うことができ、ホモカップリング結合の割合は 1.1%に留まり、分岐や架橋が存在していないことが明らかとなった。

続いて、生成ポリマーと文献に従って合成した右田-Stille 型クロスカップリング重合生成物 (poly(**1a-alt-2**)<sup>Stille</sup>:  $M_n = 73,200$  (PDI = 1.7); poly(**1b-alt-2**)<sup>Stille</sup>:  $M_n = 43,600$  (PDI = 2.4)) について、光学的性質を調べたところ、合成法に関係なく、同じ骨格をもつポリマーは同等の値を示すことがわかった。さらに、poly(**1b-alt-2**)と poly(**1b-alt-2**)<sup>Stille</sup> について、n 型半導体 PC<sub>71</sub>BM を組み合わせて、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 (poly(**1b-alt-2**): 9.0(1)%, poly(**1b-alt-2**)<sup>Stille</sup>: 9.3(2)% )。



発表論文(謝辞なし)

Wakioka, M.; Morita, H.; Ichihara, N.; Satio, M.; Osaka, I.; Ozawa, F. *Macromolecules* **2020**, *53*, 158.