

機能性高分子合成を指向した遷移金属錯体触媒の開発

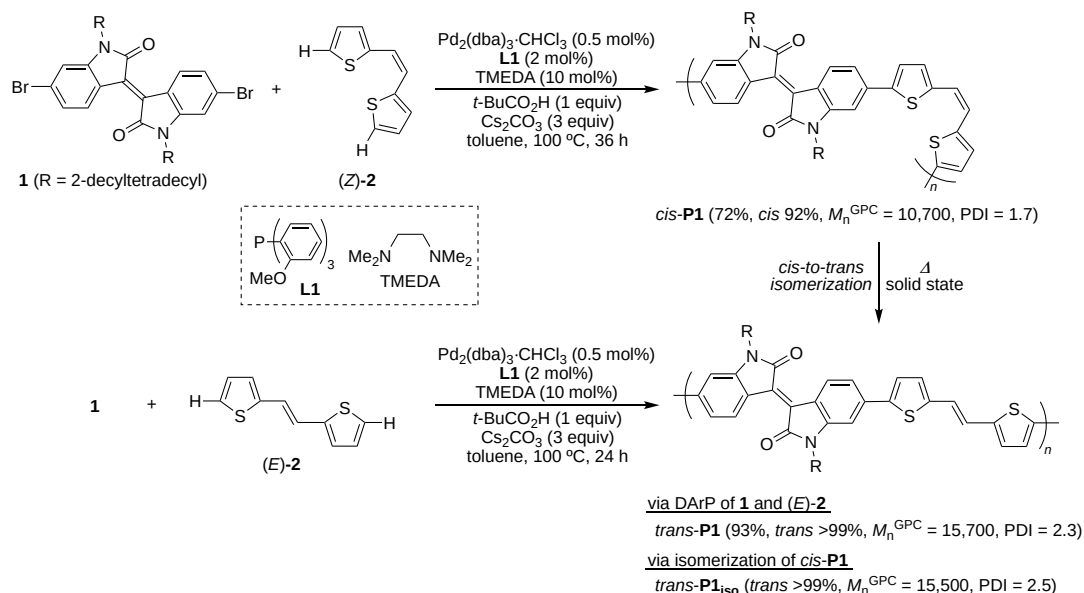
Development of Transition Metal Catalysts for Synthesis of Functional Polymers

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

有機電界効果トランジスタ (OFET) の優れた半導体材料である *trans*-ポリ(チエニレンビニレン) (PTV) は、溶解性が低く、均質な薄膜を作製するためには、通常、有毒なハロゲン系溶媒を用いる必要がある。本研究では、この問題の解消を目的として、溶解性の高いと期待される *cis*-PTV を前駆体とする薄膜調製法を開発した(下図)。具体的には、*cis*-**P1** が低環境負荷溶媒である 2-MeTHF に対して溶解するかどうか、また、*cis*-**P1** が薄膜中においてシス-トランス異性化を起こすかどうかを調べた。

まず、ジブロモイソインディゴ **1** と (Z)-1,2-ジチエニルエテン (**2**) の直接的アリール化重合により *cis*-**P1** (*cis* 92%, $M_n^{\text{NMR}} = 9,600$, $M_n^{\text{GPC}} = 10,700$) を合成した(下図)。*cis*-**P1** は溶解性が高く、2-MeTHF に対して高い溶解度を示した (83 g/L)。一方、**1** と (E)-**2** との反応により合成した *trans*-**P1** (*trans* >99%, $M_n^{\text{NMR}} = 9,900$, $M_n^{\text{GPC}} = 15,700$) は溶解性が低く、2-MeTHF に対してほとんど溶解性を示さなかった(溶解度 <0.1 g/L)。続いて、*cis*-**P1** の 2-MeTHF 溶液を使用して作成した薄膜について、異性化の条件を検討したところ、240 °C で加熱することにより、対応するトランス体 (*trans*-**P1**_{iso}; *trans* >99%, $M_n^{\text{GPC}} = 15,500$) へと定量的に転化することがわかった。さらに、熱異性化を経て調製された *trans*-**P1**_{iso} の薄膜は、OFET において、*trans*-**P1** の薄膜と同等の正孔移動度を示した。



発表論文(謝辞あり)

Wakioka, M.; Yamashita, N.; Mori, H.; Murdey, R.; Shimoaka, T.; Shioya, N.; Wakamiya, S.; Nishihara, Y.; Hasegawa, T.; Ozawa, F. *Chem. Mater.* **2021**, 33, 5631.