1P212

PSt と P(NDI2OD-T2)からなる n 型ブロック共重合体の合成と評価

（農工大院・BASE）〇守屋 亮、兼橋真二、荻野賢司

【緒言】

有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率はシリコン系太陽電池比べて低く、改善が必要である。有機薄膜太陽電池の高効率化への戦略として太陽光における 380 ~750 nm の可視光領域を効率よく利用することがあげられる。近年では電子吸引基を導入することにより π 電子密度を減少した共役系を有する n 型高分子半導体が検討されている。poly([*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)-11-naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide) -2,6-diyl]-*alt*-5,5'-(2,2'-12-bithiophene) (P(NDI2OD-T2))は可視光領域に光吸収帯をもつことから、有機薄膜太陽電池に有用な材料であるといえる。本研究室における先行研究として、n 型半導体成分である P(NDI2OD-T2)と PSt からなるブロック共重合体が P(NDI2OD-T2)よりも高い電子移動度を示すことを報告している[1]。しかし、報告した重合法では P(NDI2OD-T2)の両末端に PSt が導入されたトリブロック共重合体となる。p 型の poly(3-hexylthiophene) (P3HT)の両末端が polyisoprene (PI)であるトリブロック共重合体はジブロック共重合にしたときより、結晶性が下がることが報告されている[2]。そのため P(NDI2OD-T2)でも同様にトリブロック共重合体になることで結晶性を低くなっていることが考えられる。そこで、本研究では P(NDI2OD-T2)の合成において *N,N'*-bis(2-octyldodecyl)-2,6-dibromonaphthalene-1,4,5,8-bis(di-carboximide) (NDI2OD-Br_2)とモノブロモ体の混合物をモノマーとして用いることで、片末端に PSt と連結するチオフェン環を有し、一方の末端が NDI2OD 単位からなる P(NDI2OD-T2)を合成し、ジブロック共重合体を得ることを目的とした。

【実験及び結果・考察】

NDI2OD-Br_2 を合成し、精製する際カラムクロマトグラフィーよりジブロモ体(tNDI2OD-Br_2)とモノブロモ体の混合物を得た。先行研究では単離した NDI2OD-Br_2 と 2,2'-bis(trimethylstannyl)-5,5'-bithiophene の Stille cross coupling により P(NDI2OD-T2)の合成を行ったが、片末端を NDI2OD 単位とするため、ジブロモ体とモノブロモ体混合物を用いて重合した。また合成した P(NDI2OD-T2) の thiophene 末端を臭素化し、反応前後で ^{1}H-NMR 測定から末端の構造を確認した。その後臭素化した thiophene 末端に鈴木・宮浦カップリング反応を用いて PSt ブロック部を導入した。

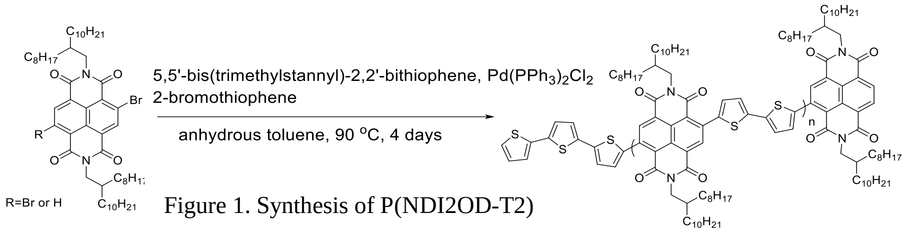

Figure 1. Synthesis of P(NDI2OD-T2)

Table 1. M_n and PDI of P(NDI2OD-T2)

sample	M_n (g mol^{-1})	PDI
P(NDI2OD-T2)	3695	1.52

P(NDI2OD-T2)の ^{1}H-NMR スペクトルより thiophene 末端の β 位水素由来である 7.05 ppm 付近のシグナルに臭素化することで 7.00 ppm 付近にシフトし α,と β 位水素が重なったピークを確認した。GPC より算出した重合度と、^{1}H-NMR の積分強度を比較することで、片末端がチオフェン環で、もう一方の末端が NDI2OD の構造をとることが合成確認でき、片末端に PSt ブロック部を導入したジブロック体の合成を可能にした。

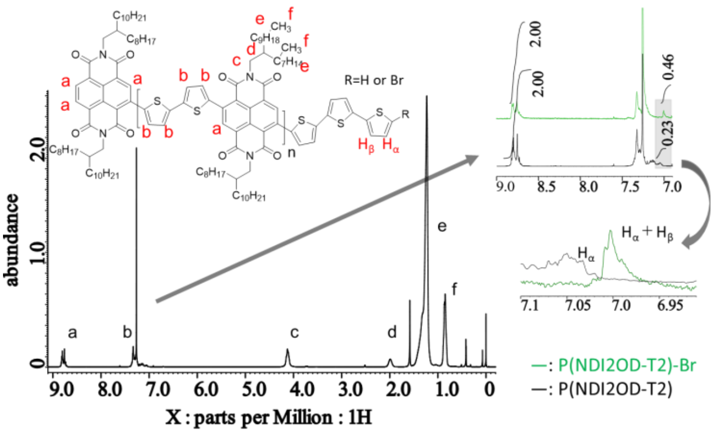

Figure 2. ^{1}H-NMR spectra of P(NDI2OD-T2)

【参考文献】

(1) E. Tomita, S. Kanehashi, K. Ogino *Materials* **2018**, *11*, 343.
(2) H. Lim, C-Y. Chao, W-F. Su *Macromolecules* **2015**, *48*, 10.

Synthesis and Physical Properties of n- Type Semiconducting Block Copolymer with PSt and P(NDI2OD-T2),
Tohru MORIYA, Shinji KANEHASHI, Kenji OGINO: Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Nakacho, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan. Tel: 042-388-7212. E-mail: s153000t@st.go.tuat.ac.jp