

戦略的創造研究推進事業
研究領域「低エネルギー、低環境負荷で持続可能な
ものづくりのための先導的な物質変換技術の創出」
(ACT-C)

研究課題「 π 共役系高分子の高効率合成のための
高性能直接的アリアル化触媒の開発」

研究終了報告書

研究期間 平成24年10月～平成30年3月

研究代表者：小澤文幸
(京都大学化学研究所、教授)

目次

§ 1. 研究実施の概要	(2)
(1) 実施概要	
(2) 顕著な成果	
§ 3. 研究実施体制	(3)
(1) 研究体制について	
(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について	
§ 4. 研究実施内容	(4)
§ 6. 成果発表等	(8)
(1) 原著論文発表	
(2) その他の著作物	
(3) 国際学会発表及び主要な国内学会発表	
(4) 知財出願	
(5) 受賞・報道等	
(6) 成果展開事例	
§ 7. 研究期間中の活動	(13)
(2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動	

§ 1. 研究実施の概要

(1) 実施概要

研究目的: C-H 結合活性化を素反応とする脱ハロゲン化水素型クロスカップリング反応(直接的アリール化反応)に高性能な触媒を開発し、短工程で共生成物の少ない、工業的にも魅力的な π 共役系高分子の新合成法(直接的アリール化重合: DArP)を開発する。

研究方法: 錯体化学に基づく触媒反応の精密解析をもとに、配位子制御による触媒の高性能化を追求し、研究目的を達成する。本研究は単独グループにより実施した。

研究成果: ① hemilabile なキレート特性を示す配位子 P(2-MeOC₆H₄)₃ (**L1**) を発見し、これまで直接的アリール化反応に不向きであったトルエンや THF などのポリマー良溶媒中で高活性を示す特異なパラジウム触媒を開発した。② この触媒を用いて、有機電子デバイスの構成材料として有用なドナー・アクセプター型交互共重合体(DA ポリマー)を高精度に合成できることを示した。③ **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 に内在する本質的な欠点であったポリマー不溶化の問題を劇的に改善した。④ P(2-Me₂NC₆H₄)₃ (**L2**) を配位子として 99%以上の頭尾規則性を有するポリ(3-ヘキシル)チオフェン(P3HT)を合成した。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 配位子制御に基づく高性能直接的アリール化重合触媒の開発

均一系触媒反応である DArP では、ポリマー成長種の溶解性を担保するため、トルエンや THF などのポリマー良溶媒中で重合を行う必要がある。この点で、DMA などの配位性溶媒中で高活性を発揮する既存の直接的アリール化触媒は、DArP に不向きであった。本研究では、P(2-MeOC₆H₄)₃ (**L1**) を配位子に用いて、ポリマー良溶媒中で高活性を発揮するパラジウム触媒を開発した。また、**L1** の配位子機能を錯体化学的に解明した。本触媒は、DArP による π 共役系高分子合成に、現在、最も多く利用されている。

2. 混合配位子触媒の開発

直接的アリール化重合 DArP では、モノマーの種類により、所望とする C-H 結合以外で C-C 結合形成が起こり、ポリマー鎖に分岐や架橋が生じて生成物が不溶化することがある。これは、C-H 結合活性化を素反応とする DArP に内在する本質的な欠点である。我々は、配位子 **L1** に TMEDA を組み合わせた混合配位子触媒を用いてポリマー不溶化の問題を劇的に改善し、同時にホモカップリング欠陥の発生を大幅に削減できることを示した。本研究は、ポリマー不溶化の問題に対して抜本的な解決策を示した唯一の研究であり、DArP の有用性を大きく向上するものである。

<科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果>

1. ドナー・アクセプター型交互共重合体(DA ポリマー)の精密合成

有機薄膜太陽電池や有機薄膜電界効果トランジスタの構成材料として期待されている DA ポリマーは、右田-Stille 型クロスカップリング重合により合成されてきたが、有機スズモノマーの合成と精製に労力を要し、毒性の強い Me₃SnBr を副生するなど、実用化に向け課題を抱えていた。本研究により、従来品と同等かそれ以上の分子量をもち、かつ構造欠陥の少ない DA ポリマーが、有機スズモノマーを用いることなく、短工程で合成できるようになった。製造コストと安全性の面で大幅な改善が図られ、DA ポリマー実用化への流れが加速するものと期待される。

2. 高頭尾規則性ポリ(3-ヘキシル)チオフェン(P3HT)の合成と商品化

頭尾規則性 P3HT は、有機電子デバイスの開発研究に最も多く利用されている π 共役系高分子である。本研究では、DArP により、99%以上の頭尾規則性(regioregularity, *rr*)を有する P3HT の合成に成功した。また、カナダのグループと共同研究を行い、この高度に構造規制された P3HT が、現行の市販品(*rr* ≤ 98%)を凌ぐ電荷移動度と熱安定性を示すことを明らかにした。この高度に構造規制された P3HT は、国内の試薬メーカーから市販されるので(近日中)、有機電子デバイスの研究促進と性能向上に少なからず貢献するものと期待される。

§ 3. 研究実施体制

(1) 研究体制について

① 「小澤」グループ

研究代表者: 小澤 文幸 (京都大学化学研究所、教授)

研究項目

・ π 共役系高分子の高効率合成のための高性能直接的アリアル化触媒の開発

参画した研究者の数 (研究員 1 名、研究補助員 1 名、学生 10 名)

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

① 国外研究者との連携: Université Laval (カナダ) の Mario Leclerc 教授および University of Waterloo (カナダ) の Yuning Li 教授と共同研究を実施した。当研究室において合成したポリ(3-ヘキシル)チオフェンを送り、先方において有機電界効果トランジスタによる物性評価を行った(共著論文1報)。

② 国内研究者との連携: 岡山大学・西原康師教授の ACT-C グループとピチエニルエテン含有 DA ポリマーの合成と物性評価について共同研究を実施している。当研究室においてポリマーを合成し、先方において有機電界効果トランジスタによる物性評価を行った。第 64 回有機金属化学討論会(2017 年 9 月, 仙台)で発表し、最新の成果についても日本化学会第 98 春季年会(2018 年 3 月, 船橋)で発表する。これらの成果をまとめた論文を投稿準備中である。また、広島大学・尾坂格教授とも共同研究を実施し、有機薄膜太陽電池による物性評価を行った。その成果の一部を日本化学会第 98 春季年会(2018 年 3 月, 船橋)で発表する。

③ 学内研究者との連携: 化学研究所・若宮淳志准教授の協力を得て、京都大学有機太陽電池研究コンソーシアムの実験設備を用いて π 共役系高分子の材料評価を行っている。また、昨年度から、新規有機半導体材料の開発について共同研究を実施している。それらの成果について、日本化学会第 98 春季年会(2018 年 3 月, 船橋)で発表する。

④ 民間企業との連携: 国内の化学企業(守秘義務有り)と有機薄膜太陽電池用ドナー・アクセプター型交互共重合体の合成法について共同研究を行い、本研究で開発した重合法の有効性を確認した。

⑤ 民間企業との連携: 高頭尾規則性ポリ(3-ヘキシル)チオフェンの市販に向け、東京化成工業と共同研究を行った。製品化に必要な検討を終了し、2017 年秋から販売が開始された。また、当社において、同製品の電子材料特性が評価され、従来品に比べて明確に高い性能が確認された。

§ 4. 研究実施内容

研究項目 1 (京都大学 小澤グループ)

①研究のねらい

均一系触媒反応を用いて高分子量の π 共役系高分子を高精度で合成するためには、ポリマー良溶媒中で重合を行い、ポリマー成長種の溶解性を担保する必要がある。この場合、クロスカップリング重合で使用されているトルエンや THF などが溶媒の候補となる。しかし、既存の直接的アリール化触媒は、触媒活性の発現と維持に DMA や DMF などの配位性溶媒を必要とするため、重合には適さない。我々は、以上の観点から、ポリマー良溶媒中で高活性を発揮する新触媒の開発に取り組んだ。数値目標：触媒量 1 mol% 以下、数平均分子量 10 万以上

②研究実施方法

錯体化学に基づく精密解析をもとに触媒中間体の配位子制御法を探り、目的の達成を図った。

③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

A. 高性能直接的アリール化重合触媒の開発

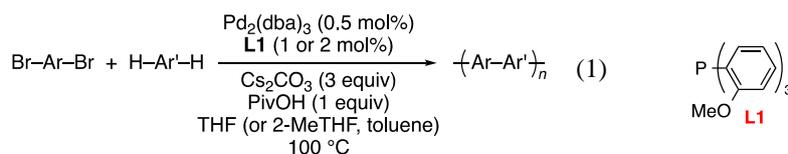
(1) P(2-MeOC₆H₄)₃ (L1) を配位子とする 1 式の反応条件により、種々の交互共重合体を高収率で合成できることを示した。

(2) パラジウムの使用量を 1 mol% まで削減した。すなわち、触媒量を、従来のクロスカップリング重合系の 1/5~1/10 にまで低減した。

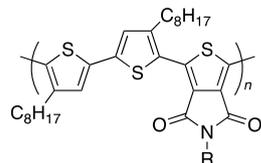
(3) 2,7-ジブromo-9,9-ジオクチルフルオレンと 1,2,4,5-テトラフルオロベンゼンから数平均分子量 347,700 の交互共重合体が高収率で得られた。この分子量は、Fagnou 条件により得られた分子量 (31,500) の、11 倍に相当する。

(4) チェノピロールジオンやチアゾロチアゾールをアクセプター単位とする DA ポリマーを高収率で合成した(図 1)。生成物に含まれるホモカップリング欠陥量は 2% 以下と見積もられた。すなわち 98% 以上のクロスカップリング選択性を達成した。

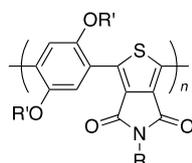
(5) ジブromoイソインディゴとジチエニルエテンから不溶化物の副生を伴うことなく、高分子量のシス体とトランス体の交互共重合体得られた。トランス体ポリマーについて、有機電界効果トランジスタを作製して評価したところ、Stille カップリング生成物と同等の正孔移動度を示した。また、シス体は薄膜状態において、照射下、もしくは、加熱条件下においてトランス体へと片道異性化するという現象を見出した。さらに、シス体より異性化を経て生じるトランス体の薄膜は、その高い結晶性と均質性に起因して高い正孔移動度を示すことを明らかにした。



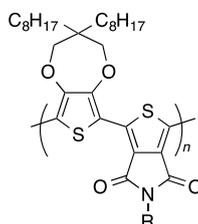
(R = 2-hexyldecyl, R' = 2-ethylhexyl)



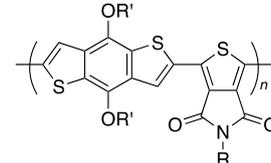
M_n 36,800, PDI 2.2, 99% yield



M_n 65,500, PDI 2.2, 99% yield

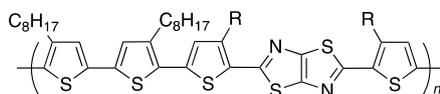


M_n 68,200, PDI 3.0, 99% yield

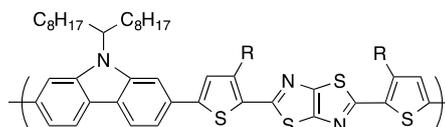


M_n 30,100, PDI 2.6, 99% yield

(R = 2-octyldecyl)



M_n 52,000, PDI 1.9, 89% yield



M_n 79,000, PDI 2.6, 99% yield

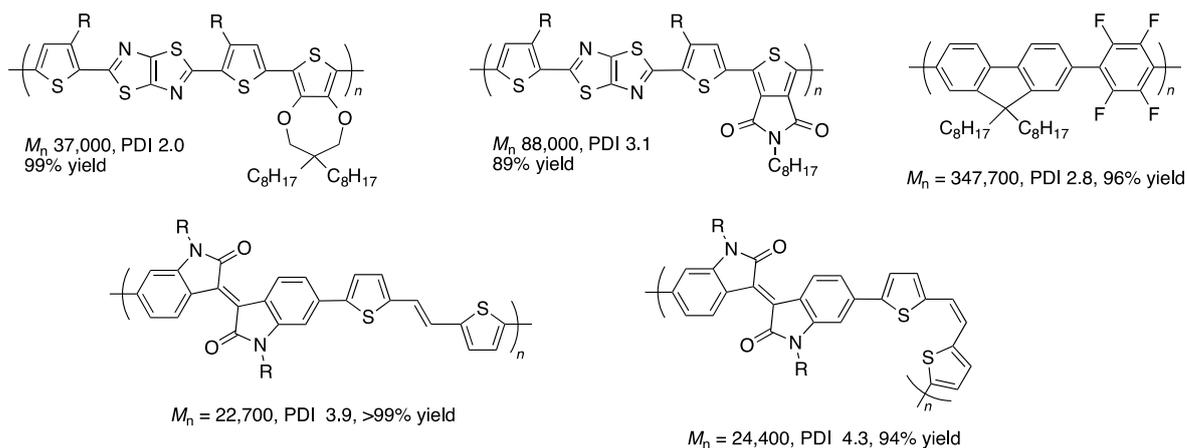


図 1. L1 配位子を用いて合成されたドナー・アクセプター型交互共重合体の例

B. P(2-MeOC₆H₄)₃ (L1) の特異な配位子効果の解明

(1) ヘテロアレン類と定量的に直接的アリール化反応を起こす一連の [PdAr(O₂CR)(L)]_n 錯体を合成単離し、構造解析に成功した。

(2) 直接的アリール化反応に及ぼす種々の因子について系統的な解析に成功し、L1 の特異な配位子効果の発現理由を明らかにした。図 2 に示すように、(a) 単核錯体が真の反応性種であるが、(b) PPh₃ 錯体 (A) は会合しやすく、失活しやすい。これに対して、(c) L1 錯体 (B) は、L1 の hemilabile なキレート特性により単核錯体を形成しやすい。そのため、(d) 2-メチルチオフェンとの反応において、L1 錯体 (B) は、PPh₃ 錯体 (A) に対して、10 倍の反応速度を示した。

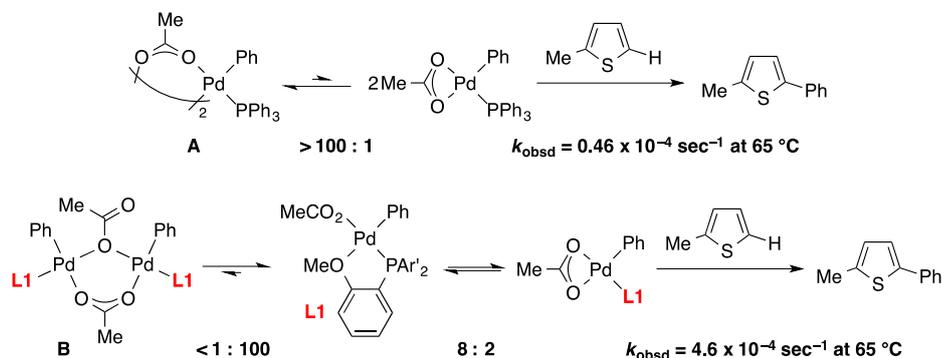


図 2. PPh₃ 錯体 A と L1 錯体 B との比較. 式中の比は、CD₂Cl₂ 中、室温における IR 伸縮振動 ($\nu_{\text{CO}_2^{\text{asym}}}$) の吸光度比. 擬一次速度定数は THF 中、65 °C の実測値 ([thiophene] = 0.80 M).

④ 当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果
本研究項目については、数値目標を含め、当初の目的を達成した。本研究で開発した重合触媒について民間企業 1 社（守秘義務有り）と共同研究を行い、その有用性を確認した。今後、工業的な利用研究が進展するものと期待される。

<優れた基礎研究としての成果 1 > <科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果 1 >

研究項目 2 (京都大学 小澤グループ)

①研究のねらい

2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェンから頭尾規則性ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)が生成する反応について、連鎖縮合重合の可能性を追求し、ブロック共重合体の合成へと展開する。

②研究実施方法

重合の開始、生長、停止などの各過程を解析し、連鎖縮合重合の可能性を追求した。

③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

(1)2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェン(C)から、P(2-Me₂NC₆H₄)₃(L2)を配位子とする DArP により合成された P3HT が、前例のない、99%以上の極めて高い頭尾規則性を有することを示した。

(2)この P3HT が Rieke 法と GRIM 法を用いて合成された市販品(頭尾規則性: 95%, 98%)を超える電荷移動度と熱安定性を示すことを明らかにした。

(3)この P3HT の市販化に向け、パラジウムなどの触媒残渣を除去する方法について検討した。その結果、酸性シリカゲルを通すだけで、目標とする 99.99%以上のポリマー純度を実現できることを見出した。

(4)モノマー C から P3HT のポリマー鎖が成長する過程について検討し、重合初期に生成するオリゴマー (P_n = 3.3)を重合開始剤とし、C の転化量に対して P3HT の分子量が直線的に増加することを見出した。さらに、重合初期のオリゴマーに相当する 2-ブロモクアテルチオフェンを重合開始剤とし、誘導期をもたない連鎖縮合型の重合が進行することを明らかにした。

④当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果

以上のように、直接的アリール化重合としては前例のない連鎖縮合型の重合挙動を観測することができた。しかし、本重合系では連鎖移動が起こりやすく、ブロック共重合体の合成には至らなかった。一方、本重合系で合成される極めて高い頭尾規則性を有する P3HT の材料物性についてカナダのグループとの共同研究が成立し、市販品を上回る性能が確認された。また、この結果をもとに東京化成工業と試薬化のための共同研究を行い、触媒残渣の除去法を含めて十分な成果が得られ、2017 年秋から市販された。

< 科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果 2 >

研究項目 3 (京都大学 小澤グループ)

①研究のねらい

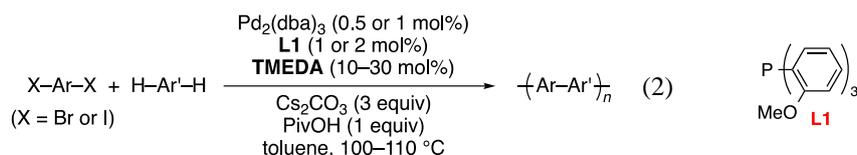
C-H 結合活性化を素反応とする直接的アリール化重合(DArP)には、標的とする C-H 結合以外で C-C 結合形成が起こり、ポリマー鎖に分岐や架橋が生じて生成物が不溶化するという重大な問題がある。本項目ではその解決策を探求し、基質適用範囲の拡大を図った。

②研究実施方法

混合配位子触媒を開発し、目的の達成を図った。

③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

(1)配位子 L1 に TMEDA を組み合わせた 2 式の反応条件により、図 3 に示す DA ポリマーが合成された。いずれの場合も、1 式の条件では不溶化が起こったが、混合配位子触媒により完全に防止された。



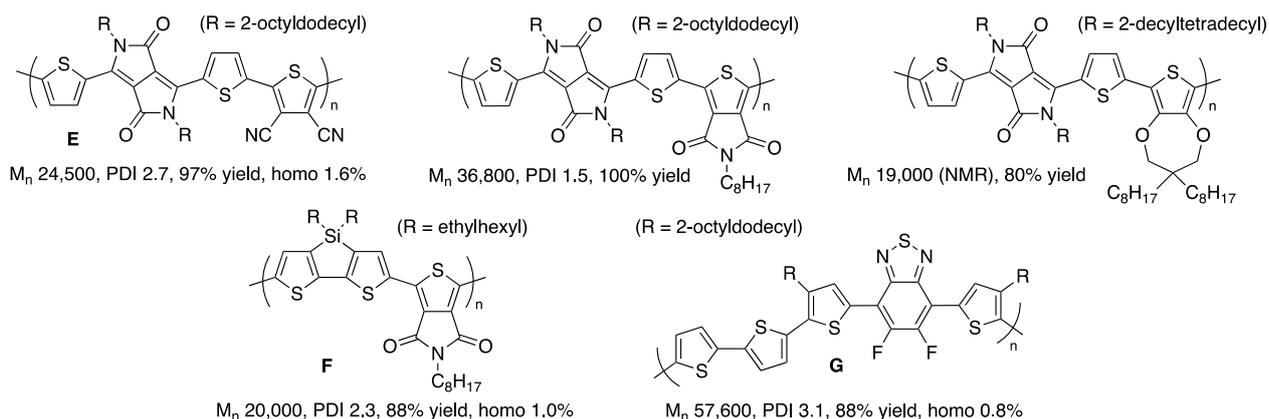


図 3. 混合配位子触媒により合成されたドナー・アクセプター型交互共重合体

(2) 混合配位子触媒により、不溶化の防止とともに、ホモカップリング欠陥の発生が効果的に抑制されることを見出した。すなわち、TMEDA の添加により、ホモカップリング欠陥量が、図 3 の **E** では 12.5% から 1.6% に、**F** では 4.9% から 1.0% に、それぞれが低下した。

(3) 混合配位子による副反応抑制機構について検討し、Ar-X 末端から Ar-H 末端への還元をトリガーとしてホモカップリング・分岐・架橋などの全ての副反応が起こり、TMEDA がこの還元過程を防止していることを見出した。

(4) 5,6-ジフルオロ-2,1,3-ベンゾチアジアゾールをアクセプター単位とする DA ポリマー **G** を用いてヘテロバルク接合型太陽電池を作成し、9.2% の光電変換効率を観測した。この値は、右田-Stille 型クロスカップリング重合生成物を用いて報告された値と、同等であった。

(5) 図 3 の DA ポリマーからパラジウムなどの触媒残渣を除去する方法について検討し、ジエチルジチオカルバミン酸ジエチルアンモニウム塩を添加したクロロベンゼンにより Soxhlet 抽出を行うだけという極めて簡単な操作で、99.99% 以上のポリマー純度を実現できることを示した。

④ 当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果以上の成果は、DArP の最大の欠点であったポリマー不溶化の問題に対して、初めて抜本的な解決策を提示したものであり、基質適用範囲を大きく拡大するものである。複数の配位子が相乗的に機能する混合配位子触媒は極めて珍しく、本研究の成果は錯体触媒化学としても特筆に値するものである。

<優れた基礎研究としての成果 2> <科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果 1>

§ 6. 成果発表等

(1)原著論文発表 【国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌 10件】

1. M. Wakioka, Y. Kitano, and F. Ozawa, "A Highly Efficient Catalytic System for Polycondensation of 2,7-Dibromo-9,9-dioctylfluorene and 1,2,4,5-Tetrafluorobenzene via Direct Arylation", *Macromolecules*, **46**(2), 370-374 (2013). (DOI: 10.1021/ma302558z)
2. M. Wakioka, Y. Nakamura, Y. Hihara, F. Ozawa, and S. Sakaki, "Factors Controlling the Reactivity of Heteroarenes in Direct Arylation with Arylpalladium Acetate Complexes", *Organometallics*, **32**(15), 4423-4430 (2013). (DOI: 10.1021/om400636r)
3. M. Wakioka, N. Ichihara, Y. Kitano, and F. Ozawa, "A Highly Efficient Catalyst for the Synthesis of Alternating Copolymers with Thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione Units via Direct Arylation Polymerization", *Macromolecules*, **47**(2), 626-631 (2014). (DOI: 10.1021/ma4023668)
4. M. Wakioka, Y. Nakamura, Y. Hihara, F. Ozawa, and S. Sakaki, "Effects of PAr_3 Ligands on Direct Arylation of Heteroarenes with Isolated $[\text{Pd}(\text{2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\mu\text{-O}_2\text{CMe})(\text{PAr}_3)]_4$ Complexes", *Organometallics*, **33**(21), 6247-6252 (2014). (DOI: 10.1021/om500922n)
5. M. Wakioka, Y. Nakamura, M. Montgomery, and F. Ozawa, "Remarkable Ligand Effect of $\text{P}(\text{2-MeOC}_6\text{H}_4)_3$ on Palladium-Catalyzed Direct Arylation", *Organometallics*, **34**(1), 198-205 (2015). (DOI: 10.1021/om501052g)
6. E. Iizuka, M. Wakioka, and F. Ozawa, "Mixed-Ligand Approach to Palladium-Catalyzed Direct Arylation Polymerization: Synthesis of Donor-Acceptor Polymers with Dithienosilole (DTS) and Thienopyrroledione (TPD) Units", **48**(9), 2989-2993 (2015). (DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00526)
7. M. Wakioka, S. Ishiki, and F. Ozawa, "Synthesis of Donor-Acceptor Polymers Containing Thiazolo[5,4-*d*]thiazole Units via Palladium-Catalyzed Direct Arylation Polymerization", *Macromolecules*, **48**(22), 8382-8388 (2015). (DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01822)
8. E. Iizuka, M. Wakioka, and F. Ozawa, "Mixed-Ligand Approach to Palladium-Catalyzed Direct Arylation Polymerization: Effective Prevention of Structural Defects Using Diamines", *Macromolecules*, **49**(9), 3310-3317 (2016). (DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00441)
9. J. Pouliot, M. Wakioka, F. Ozawa, Y. Li, M. Leclerc, "Structural Analysis of Poly(3-hexylthiophene) Prepared via Direct Heteroarylation Polymerization", *Macromol. Chem. Phys.*, **217**(13), 1493-1500 (2016). (DOI: 10.1002/macp.201600050)
10. M. Wakioka, R. Takahashi, N. Ichihara, and F. Ozawa, "Mixed-Ligand Approach to Palladium-Catalyzed Direct Arylation Polymerization: Highly Selective Synthesis of π -Conjugated Polymers with Diketopyrrolopyrrole Units", *Macromolecules*, **50**(3), 927-934 (2017). (DOI: 10.1021/acs.macromol.6b02679)

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 脇岡正幸, 小澤文幸, "パラジウム触媒直接的アリール化重合: π 共役系高分子の新合成法", *Organometallic News*, 66-71 (2013).
2. 脇岡正幸, 小澤文幸, "パラジウム触媒直接的アリール化重合: π 共役系高分子の新簡便合成法", *化学*, **70**(5), 64-65 (2015).
3. 小澤文幸, 西山久雄, 朝倉化学大系 16 有機遷移金属化学, 朝倉書店 (2016).
4. 脇岡正幸, 小澤文幸, "パラジウム触媒直接的アリール化重合(DArP)の開発", *有機合成化学協会誌*, **75**(8), 810-820 (2017).

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 6件、国際会議 9件) (所属は全て京都大学)

1. 小澤文幸, "パラジウム触媒直接的アリール化反応を用いた π 共役系高分子の新合成法", 近畿化学協会有機金属部会・第3回例会, 広島大学, 2012年10月26日.
2. F. Ozawa, "Highly Efficient Catalysts for Dehydrohalogenative Polycondensation of Aryl Bromides to Give π -Conjugated Polymers", International Symposium on Organometallic Chemistry 2012 (ISOC2012), Seoul National University, Seoul, Korea, 2012年11月3日.
3. 小澤文幸, "パラジウム触媒直接的アリール化重合: π 共役系高分子の新合成法", 第1回触媒化学融合研究センター講演会, 産業技術総合研究所(つくば), 2013年10月10日.
4. F. Ozawa, "Catalytic Direct Arylation Polymerization: Scope and Mechanism", 44th World Chemistry Congress (IUPAC2013), Istanbul, Turkey, 2013年8月15日.
5. F. Ozawa, "Catalytic Direct Arylation Polymerization: Scope and Mechanism", National Taiwan

University – Kyoto University Symposium 2013, Taipei, 2013 年 12 月 20 日.

6. F. Ozawa, “Palladium-Catalyzed Direct Arylation Polymerization (DARp): A Novel Synthetic Method of π -Conjugated Polymers”, 1st International Symposium of Institute for Catalysis - Global Collaboration in Catalysis Science toward Sustainable Society, Sapporo, 2015 年 10 月 15 日.

7. F. Ozawa and M. Wakioka, “Palladium-Catalyzed Direct Arylation Polymerization (DARp) To Give π -Conjugated Polymers: Scope and Mechanism”, The 70th Fujihara Seminar - International Symposium on New Development of Physical Organic Chemistry: Construction of Chemical Principles Determining Structures, Reactions, and Properties, Fukuoka, 2016 年 4 月 21 日.

8. 小澤文幸, “直接的アリール化重合: π 共役系高分子の新合成法”, 新学術領域研究 元素ブロック・感応性化学種 合同シンポジウム, 東広島芸術文化ホール, 2016 年 5 月 19 日.

9. 小澤文幸, “トピックス: 直接的アリール化重合: π 共役系高分子の新合成法”, 第 43 回有機金属化学セミナー, キャンパスプラザ京都, 2016 年 6 月 3 日.

10. 脇岡正幸, “パラジウム触媒直接的アリール化重合: π 共役系高分子の簡便合成法”, 第 86 回高分子若手研究会(関西), あうる京北, 2016 年 8 月 6 日.

11. F. Ozawa, “Palladium-catalysed Direct Arylation Polymerization: A Simple yet Highly Efficient Method of Synthesizing π -Conjugated Polymers”, The 27th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2018), Melbourne, Australia, 2016 年 7 月 19 日.

12. F. Ozawa, “Palladium-Catalyzed Direct Arylation Polymerization (DARp)”, The 17th Korea-Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, Busan, Korea, 2016 年 11 月 4 日.

13. M. Wakioka and F. Ozawa, “Mixed-Ligand Palladium Catalysts for Highly Selective Direct Arylation Polymerization (DARp)”, International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2017 (ISPAC), 2017 年 6 月 9 日.

14. 脇岡正幸, “直接的アリール化重合: π 共役系高分子の新簡便合成法”, 第 4 回次世代の有機化学・広島シンポジウム, 広島大学東広島キャンパス, 2017 年 10 月 6 日.

15. 脇岡正幸, “高性能直接的アリール化重合触媒の開発”, 日本化学回第 98 春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2018 年 3 月 22 日.

② 口頭発表 (国内会議 28 件、国際会議 3 件) (所属は全て京都大学)

1. 脇岡正幸, 北野裕太郎, 小澤文幸, “パラジウム触媒によるジプロモフルオレンとテトラフルオロベンゼンの交互共重合: 高活性直接的アリール化重合触媒の開発”, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学, 2013 年 3 月 22 日.

2. 脇岡正幸, 北野裕太郎, 小澤文幸, “高活性パラジウム触媒によるチオフェン類の直接的アリール化重合”, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学, 2013 年 3 月 22 日.

3. 竹谷知祥, 脇岡正幸, 小澤文幸, “2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェンの直接的アリール化重合に及ぼす特異な配位子効果”, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学, 2013 年 3 月 24 日.

4. 中村友紀, 日原由博, 脇岡正幸, 小澤文幸, 榊 茂好, “アリールパラジウムアセテート錯体による 2-メチルチオフェンの直接的アリール化反応における速度論的同位体効果”, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学, 2013 年 3 月 24 日.

5. 中村友紀, 日原由博, 脇岡正幸, 小澤文幸, 榊 茂好, “アリールパラジウムアセテート錯体によるベンゾチアゾールの直接的アリール化反応機構”, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学, 2013 年 3 月 24 日.

6. 脇岡正幸, 小澤文幸, “パラジウム触媒直接的アリール化重合: π 共役系高分子の新合成法”, 第 62 回高分子討論会, 金沢大学, 2013 年 9 月 13 日.

7. 脇岡正幸, 北野裕太郎, 市原暢子, 小澤文幸, “高活性パラジウム触媒を用いるチオフェン類の直接的アリール化重合”, 第 112 回触媒討論会, 秋田大学, 2013 年 9 月 20 日.

8. 中村友紀, 日原由博, 脇岡正幸, 小澤文幸, 榊 茂好, “アリールパラジウムアセテート錯体による 2-メチルチオフェンの直接的アリール化: 補助配位子の効果”, 第 63 回錯体化学討論会, 琉球大学, 2013 年 11 月 3 日.

9. 飯塚英祐, 脇岡正幸, 小澤文幸, “直接的アリール化重合によるジチエノシロール共重合体の合成”, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学, 2014 年 3 月 30 日.

10. 中村友紀, 竹谷知祥, 脇岡正幸, 小澤文幸, “パラジウム直接的アリール化反応における P(2-MeOC₆H₄)₃ の特異な配位子効果”, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学, 2014 年 3 月 30 日.

11. 脇岡正幸, 市原暢子, 北野裕太郎, 飯塚英祐, 小澤文幸, “高活性パラジウム触媒によるチエノピロールジオン類の直接的アリール化重合”, 第 63 回高分子学会年次大会, 名古屋国際会議場, 2014 年 5 月 30 日.
12. M. Wakioka, Y. Kitano, E. Iizuka, N. Ichihara, and F. Ozawa, “A Highly Efficient Catalyst for the Synthesis of Alternating Copolymers with Thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione Units via Direct Arylation Polymerization”, 2nd International Symposium on C–H Activation, Rennes, France, 2014 年 7 月 1 日.
13. 脇岡正幸, 竹谷知祥, 飯塚英祐, 中村友紀, 後藤 淳, 小澤文幸, “2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェンのパラジウム触媒直接的アリール化重合における特異な重合挙動”, 第 61 回有機金属化学討論会, 九州大学病院キャンパス, 2014 年 9 月 23 日.
14. 脇岡正幸, 市原暢子, 竹谷知祥, 小澤文幸, “ $P(C_6H_4-o-OMe)_3$ 配位子を用いるパラジウム触媒直接的アリール化反応”, 第 113 回触媒討論会, 広島大学東広島キャンパス, 2014 年 9 月 27 日.
15. 中村友紀, 脇岡正幸, 小澤文幸, “パラジウム触媒直接的アリール化反応 $-P(C_6H_4-o-OMe)_3$ の特異な配位子効果”, 第 113 回触媒討論会, 広島大学東広島キャンパス, 2014 年 9 月 27 日.
16. 飯塚英祐, 脇岡正幸, 小澤文幸, “混合配位子系による直接的アリール化重合: 高選択性発現機構”, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2015 年 3 月 27 日.
17. 高橋里奈, 脇岡正幸, 小澤文幸, “直接的アリール化重合によるジケトピロロピロール含有 DA 型 π 共役系高分子の合成”, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2015 年 3 月 27 日.
18. 飯塚英祐, 高橋里奈, 脇岡正幸, 小澤文幸, “混合配位子触媒系による直接的アリール化重合 - D-A 型 π 共役系高分子の選択的合成”, 第 116 回触媒討論会, 三重大学, 2015 年 9 月 18 日.
19. M. Wakioka, Y. Nakamura, M. Montgomery, and F. Ozawa, “Remarkable Ligand Effect of $P(2-MeOC_6H_4)_3$ on Palladium-Catalyzed Direct Arylation”, Pacifichem2015, Honolulu, Hawaii, USA, 2015 年 12 月 16 日.
20. 飯塚英祐, 脇岡正幸, 小澤文幸, “混合配位子触媒系による高選択的直接的アリール化重合: ホモカップリング機構の解明と制御”, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 25 日.
21. 脇岡正幸, 石木 聡, 小澤文幸, “直接的アリール化重合によるチアゾロチアゾール含有 DA ポリマーの合成”, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 26 日.
22. 高橋里奈, 脇岡正幸, 小澤文幸, “混合配位子触媒系による直接的アリール化重合: ジケトピロロピロール含有 DA ポリマーの合成”, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 26 日.
23. 脇岡正幸, 飯塚英祐, 高橋里奈, 小澤文幸, “混合配位子系触媒による高選択的直接的アリール化重合”, 第 65 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場, H28 年 5 月 25 日.
24. M. Wakioka, E. Iizuka, R. Takahashi, and F. Ozawa, “Mixed-Ligand Approach to Palladium-Catalyzed Direct Arylation Polymerization”, The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016), Fukuoka, 2016 年 12 月 15 日.
25. 山下菜摘, 脇岡正幸, 小澤文幸, “混合配位子触媒による高選択的直接的アリール化重合: 1,2-ジチエニルエテン含有 DA ポリマーの合成”, 日本化学会第 97 春季年会, 慶応義塾大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 17 日.
26. 鈴木直弥, 脇岡正幸, 小澤文幸, 山口茂弘, “ESIPT 蛍光団を主鎖骨格にもつ近赤外発光 π 共役高分子の合成”, 日本化学会第 97 春季年会, 慶応義塾大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 18 日.
27. 森田葉月, 脇岡正幸, 小澤文幸, “混合配位子触媒による高選択的直接的アリール化重合: 2,2'-ビチオフェン含有 DA ポリマーの合成”, 日本化学会第 97 春季年会, 慶応義塾大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 18 日.
28. 脇岡正幸, 森田葉月, 山下菜摘, 市原暢子, 小澤文幸, “パラジウム触媒によるビチオフェン類の高選択的直接的アリール化重合”, 第 120 回触媒討論会, 愛媛大学城北キャンパス, 2017 年 9 月 13 日.
29. 鳥居直弘, 脇岡正幸, 小澤文幸, “混合配位子触媒による高選択的直接的アリール化重合:

ベンゾジチオフエン含有 DA ポリマーの合成”, 日本化学会第 98 春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2018 年 3 月 20 日.

30. 山下菜摘, 脇岡正幸, 小澤文幸, “直接的アリール化重合による 1,2-ジチエニルエテン含有 DA ポリマーの構造制御合成とその光異性化挙動”, 日本化学会第 98 春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2018 年 3 月 20 日.

31. K. Xu, M. Wakioka, F. Ozawa, “Synthesis of Poly(3-hexylthiophene) via Highly Selective Direct Arylation Polymerization: Control of Molecular Weight and End Groups”, 日本化学会第 98 春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2018 年 3 月 20 日.

③ ポスター発表 (国内会議 6 件、国際会議 7 件) (所属は全て京都大学)

1. Y. Nakamura, Y. Hihara, M. Wakioka, F. Ozawa, and S. Sakaki, “Factors Controlling the Reactivity in Direct Arylation of Heteroarenes with Isolated Arylpalladium Complexes”, The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), Sapporo, 2013 年 8 月 6 日.

2. M. Wakioka, Y. Kitano, and F. Ozawa, “A Highly Efficient Catalytic System for Polycondensation of 2,7-Dibromo-9,9-dioctylfluorene and 1,2,4,5-Tetrafluorobenzene via Direct Arylation”, The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), Sapporo, 2013 年 8 月 6 日.

3. 脇岡正幸, 市原暢子, 北野裕太郎, 小澤文幸, “交互共重合体合成のための高活性直接的アリール化重合触媒の開発”, 第 60 回有機金属化学討論会, 学習院大学, 2013 年 9 月 14 日.

4. Y. Nakamura, Y. Hihara, M. Wakioka, F. Ozawa, and S. Sakaki, “Ligand Effects on Direct Arylation of Heteroarenes with Isolated Arylpalladium Complexes”, The 26th International Conference on Organometallic Chemistry, Sapporo, 2014 年 7 月 14 日.

5. M. Wakioka, Y. Kitano, N. Ichihara, and F. Ozawa, “A Highly Efficient Catalyst for the Synthesis of Alternating Copolymers with Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione Units via Direct Arylation Polymerization”, The 26th International Conference on Organometallic Chemistry, Sapporo, 2014 年 7 月 14 日.

6. 飯塚英祐, 脇岡正幸, 小澤文幸, “直接的アリール化重合によるジチエノシロール含有 DA 型 π 共役系高分子の合成”, 第 61 回有機金属化学討論会, 九州大学病院キャンパス, 2014 年 9 月 25 日.

7. 脇岡正幸, 石木 聡, 小澤文幸, “パラジウム触媒直接的アリール化重合によるチアゾロチアゾール含有 DA ポリマーの合成”, 第 62 回有機金属化学討論会, 関西大学千里山キャンパス, 2015 年 9 月 9 日.

8. R. Takahashi, E. Iizuka, M. Wakioka, and F. Ozawa, “Mixed Ligand Approach to Palladium-Catalyzed Direct Arylation polymerization (DARp): Synthesis of DA polymers with Diketopyrrolopyrrole Units”, Pacificchem2015, Honolulu, Hawaii, USA, 2015 年 12 月 17 日.

9. E. Iizuka, M. Wakioka, and F. Ozawa, “Mixed Ligand Approach to Palladium-Catalyzed Direct Arylation Polymerization (DARp): Synthesis of DA Polymers with Dithienosilole Units”, Pacificchem 2015, Honolulu, Hawaii, USA, 2015 年 12 月 17 日.

10. 高橋里奈, 飯塚英祐, 脇岡正幸, 小澤文幸, “混合配位子触媒系による高選択的直接的アリール化重合”, 第 5 回 JACI/GSC シンポジウム, ANA クラウンプラザホテル神戸, 2016 年 6 月 3 日.

11. M. Wakioka, E. Iizuka, R. Takahashi, and F. Ozawa, “Mixed-Ligand Approach to Palladium-Catalyzed Direct Arylation Polymerization: Effective Prevention of Structural Defects”, 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC20), Kyoto, Japan, 2016 年 7 月 14 日.

12. 高橋里奈, 脇岡正幸, 小澤文幸, “混合配位子系触媒による高選択的直接的アリール化重合: ジケトピロロピロール含有ポリマーの合成”, 第 63 回有機金属化学討論会, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 2016 年 9 月 16 日.

13. 山下菜摘, 脇岡正幸, 小澤文幸, “高選択的パラジウム触媒によるジチエニルエテンの直接的アリール化重合”, 第 64 回有機金属化学討論会, 東北大学川内キャンパス, 2017 年 9 月 9 日.

(4)知財出願

- ① 国内出願 (0 件)
- ② 海外出願 (0 件)
- ③ その他の知的財産権
該当なし

(5)受賞・報道等

- ① 受賞
ポスター賞: 飯塚英祐(M1), “直接的アリール化重合によるジチエノシロール含有 DA 型 π 共役系高分子の合成”, 第 61 回有機金属化学討論会, 九州大学病院キャンパス, 2014 年 9 月 25 日.
- ② マスコミ(新聞・TV等)報道
該当なし
- ③ その他
論文紹介: *Macromolecules*, **49**(9), 3310-3317 (2016) が “*Synfacts*, **12**, 0683 (2016). (DOI: 10.1055/s-0035-1562334)” にハイライトされた.

(6)成果展開事例

- ① 実用化に向けての展開
 - ・高純度 P3HT の工業的合成法について東京化成工業(株)と共同研究。近日中に市販の予定
 - ・DA ポリマーの合成技術について民間企業 1 社(守秘義務有り)と共同研究を行った。
- ② 社会還元的な展開活動
 - ・本研究成果を含む触媒技術について、「私たちの生活と触媒」と題し、JST 支援事業「洛北サイエンス」において出前講義を実施している。

§ 7. 研究期間中の活動

(2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
H25.10.20	京都大学化学研究所 公開講演会(市民講座)	京都大学宇 治 おうばく プラザ	150名	京都大学宇治キャンパス公開にお いて「触媒が拓く新物質科学」につ いて講演
H26.7.10-11	ICOMC2014 Pre-symposium in Kyoto	京都大学宇 治 おうばく プラザ	160名	第26回有機金属化学国際会議のプ レシンポジウムを主催。講演者:ドイ ツ、カナダ、イギリス、フランス、日本 からの招待講演者7名を含む計15名
H27.6.30	JST支援事業「洛北サイ エンス」	京都府立洛 北高等学校 附属中学校	81名	「私たちの生活と触媒」をテーマに、 中学3年生を対象する授業と実験を 実施
H28.6.28	JST支援事業「洛北サイ エンス」	京都府立洛 北高等学校 附属中学校	80名	「私たちの生活と触媒」をテーマに、 中学3年生を対象する授業と実験を 実施