

# ポリ(3-ヘキシルチオフェン)のポスト機能化による狭バンドギャップポリマーの創製

Postfunctionalization of P3HT: Regioregular and Narrow Band Gap Polythiophenes

原宇平<sup>1</sup>、道信剛志<sup>2</sup>

1 東京工業大学 大学院 理工学研究科 有機・高分子物質専攻

2 東京工業大学 大学院 グローバルエッジ研究院

## <要旨>

頭尾結合が規制されたポリ(3-ヘキシルチオフェン)を出発物質として、三段階の高分子反応を実施することによりドナーアクセプター構造に基づく狭バンドギャップポリマーを得ることに成功した。吸収スペクトルおよび電気化学測定よりエネルギー準位を明らかにした。また、アクセプター性が向上しているため、*n* 型ドーピングすることでポリアニオンラジカルが生成した。磁化測定の結果より、多重項状態にあることが示された。

## 1. 緒言

ポリ(3-アルキルチオフェン)およびその誘導体は、薄膜状態で高い移動度を示すため、多くのデバイス応用が試みられている。最近では、ポリチオフェン誘導体を *p* 型半導体、フラーレン誘導体を *n* 型半導体として用いたバルクヘテロ接合型太陽電池の研究が活発である。長波長域の太陽光を効率良く吸収するために、狭いバンドギャップを有する *p* 型半導体が望まれている。そのため、ドナーアクセプター構造に基づく電荷移動吸収を利用する試みが一般的である。

我々は、以前、鈴木カップリングによる重縮合で得たポリチオフェン誘導体の側鎖に活性アルキンを配置し、ここにアクセプター性のテトラシアノエチレン (TCNE) および 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ) を付加させることでドナーアクセプター構造を構築することに成功した<sup>1)</sup>。活性アルキンと TCNE や TCNQ の付加反応は温和な条件下で副生成物が無く進行するため、「クリックケミストリー」型反応として高分子のポスト機能化に適用する利点大きいことを証明している。しかしながら、これらのポリチオフェン誘導体は側鎖置換基の規則性が制御されていなかったため、立体障害が大きく、三つのチオフェン環に対して一つの置換基導入率に留まっていた (Chart 1)。

本研究では、より多くの側鎖置換基を導入するため、頭尾結合が規制されたポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) を出発物質として採用し、高収率のポスト機能化反応を繰り返すことで高密度にドナーアクセプター部位を導入した。得られたポリチオフェン誘導体のエネルギー準位を以前のポリチオフェン誘導体 (PT-TCNE) と比較することで、置換基密度の影響について整理した。さらに、*n* 型ドーピングして発生させたポリアニオンラジカルについて磁化測定を実施し、多重項状態の可能性について調査した。

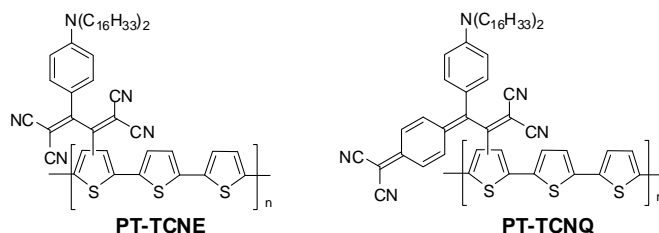
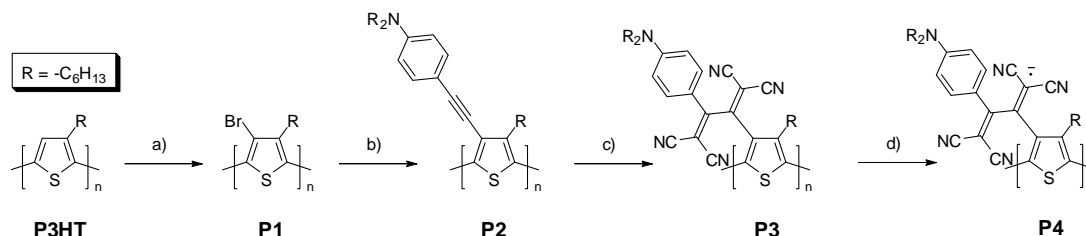


Chart 1 Chemical structures of previously reported polythiophene derivatives.

## 2. 実験

### 2.1. ポリマー合成

ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (**P3HT**) に *N*-ブロモスクシンイミドを作用させて、チオフェン環 4 位を選択的に臭素化し、**P1** を得た (Scheme 1)。次に、Stille カップリングを用いて活性アルキンを置換し、**P2** とした。さらに、活性アルキンに TCNE を付加させることで高密度にドナーアクセプター部位を有する **P3** を得た。いずれの反応もほぼ定量的に進行し、構造は NMR、IR、元素分析より確認した。



**Scheme 1** Synthesis of narrow band gap polythiophenes: a) NBS; b) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub>N-Ph-C≡C-Sn(nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>; c) TCNE; d) cobaltocene or decamethylcobaltocene.

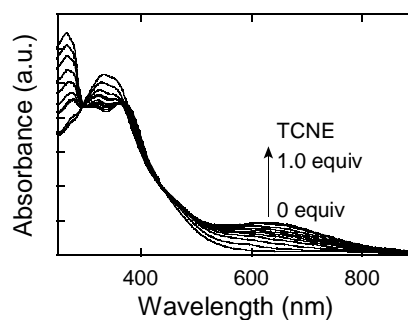
### 2.2. ポリアニオンラジカルの生成

**P3** の還元は電気化学的手法と化学的手法により実施した。ジクロロメタン中 (+0.1M (nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>) に **P3** を溶解し、グラッシーカーボン を正極、Ag/AgCl/CH<sub>3</sub>CN/(nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> を参照極、Pt を対極として実施した。また、化学的な還元剤としてコバルトセンおよびデカメチルコバルトセンを選択し、THF 中、不活性雰囲気下で反応を実施した。

## 3. 結果と考察

### 3.1. ポリマー合成

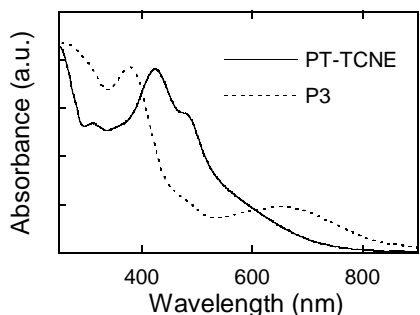
**P3HT** に NBS を作用させると <sup>1</sup>H NMR におけるチオフェン環 4 位のプロトンピークが完全に消失したことより、定量的な反応を確認した。続く Stille カップリングも効率良く進行し、<sup>1</sup>H NMR および元素分析より収率 96% と算出された。以前、**PT-TCNE** を合成した際は、室温で TCNE の付加反応が定量的に進行したが、**P2** と TCNE の反応は穏やかな加熱が必要であった。1,2-ジクロロエタン中で反応溶液を 60°C に温めるとドナーアクセプター構造の構築に由来する電荷移動吸収バンドが長波長域に現れた (Figure 1)。この吸収強度は TCNE の添加量と共に増加し、等量添加で飽和した。<sup>1</sup>H NMR および元素分析より、副反応無く付加反応が進行し、**P3** が得られたと判断した。



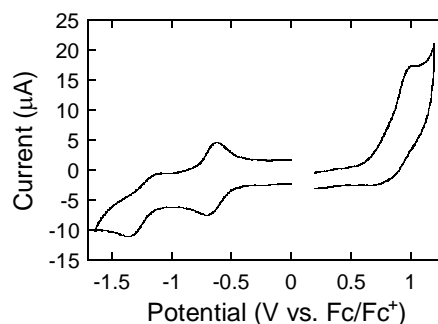
**Figure 1** UV-vis-near IR spectral change of **P2** upon the stepwise addition of TCNE in 1,2-dichloroethane at 60 °C.

### 3.2. 吸収スペクトル、電気化学測定

高密度にドナーアクセプター部位を導入した **P3** と以前合成した **PT-TCNE** の吸収スペクトルおよびエネルギー準位を比較した。**PT-TCNE** の吸収極大は長波長域になだらかな肩が確認できるが 484nm に留まっている (Figure 2)。一方、**P3** は明確な電荷移動吸収バンドの極大が 659nm に観測されており、より効率的な分子内ドナーアクセプター相互作用の存在が示唆された。この違いはバンドギャップにも反映されていた。**PT-TCNE** の吸収端は



**Figure 2** UV-vis-near IR spectra of **PT-TCNE** and **P3** in 1,2-dichloroethane.

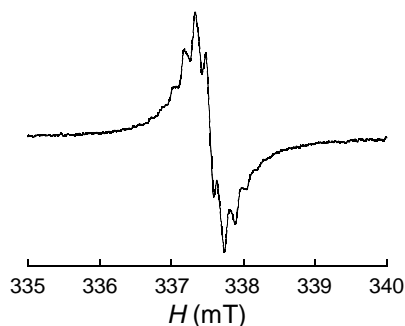


**Figure 3** CV curve of **P3** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (+0.1 M  $(n\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ ).

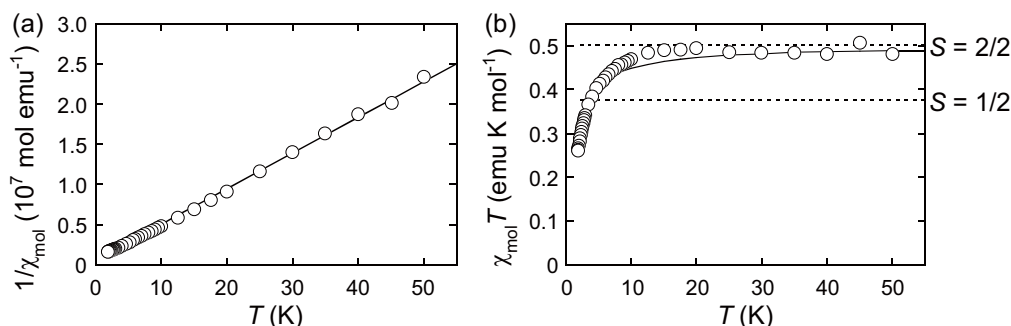
810nm (1.53eV) であるのに対し、**P3** の吸収端は 940nm (1.32eV) まで伸長しており、より多くのアクセプターを付加させることで狭バンドギャップ化が達成されたことを示している。電気化学測定と組合せてエネルギー準位を算出した。例として **P3** の溶液中でのサイクリックボルタモグラムの Figure 3 に示す。**P3** は二段の可逆な還元波を示し、第一還元電位 ( $E_{\text{red},1}$ ) は -0.66V (vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ )、第二還元電位 ( $E_{\text{red},2}$ ) は -1.21V であった。酸化波は半可逆であり、ピークトップ ( $E_{\text{ox},1}$ ) が 0.92V に観測された。 $E_{\text{ox},1}$  値および  $E_{\text{red},1}$  値を形式的な HOMO 準位および LUMO 準位としたところ、HOMO が -5.72eV、LUMO が -4.14eV と見積られた。**PT-TCNE** の HOMO は -5.66eV、LUMO は -3.97eV であることより、より多くのアクセプター基を導入することでエネルギー準位が深くなることを示している。特に、LUMO 準位の低下が著しいため、結果としてバンドギャップは狭幅化した。

### 3.3. ポリアニオンラジカルの生成

**P3** は深い LUMO 準位を有しているため、簡単に還元できる。そこで、電気化学的に還元する様子を ESR より検出した。 $E_{\text{red},1}$  より負電位を印加していくと超微細結合定数 0.156mT の 9 重線が観測され、テトラシアノブタジエン部位でのアニオンラジカル生成を示唆した (Figure 4)。 $g$  値は 2.0029 であり、有機ラジカル由来であることを確認した。さらに電位を負に掃引していくと ESR 強度は徐々に増大し、線形は単峰に近くなった。 $E_{\text{red},2}$  より負電位を印加すると、逆に強度は減少し始め、閉殻構造のバイアニオンとなった。



**Figure 4** ESR signal of **P4**.



**Figure 5** (a)  $1/\chi_{\text{mol}}$  vs.  $T$  plots of **P4** and (b)  $\chi_{\text{mol}}T$  vs.  $T$  plots of **P4**.

均一溶液中で化学ドーピングを実施できる還元剤としてコバルトセン ( $E_{\text{red}} = -1.33 \text{ V}$ ) およびデカメチルコバルトセン ( $E_{\text{red}} = -1.94 \text{ V}$ ) を選択した。THF 中、不活性雰囲気下、いずれの還元剤を加えた場合でも溶液色が変化し、**P4** が生成した。不活性雰囲気に保った状態で ESR 強度よりポリアニオンラジカルの寿命を算出したところ、室温で約 26 時間であった。**P4** の THF 溶液を石英管に封入し、SQUID 磁化測定を行った。磁化率の逆数 ( $1/\chi_{\text{mol}}$ ) を温度 ( $T$ ) に対してプロットすると直線となり、キュリーワイス則に従い常磁性体であることが分かった (Figure 5a)。 $\chi_{\text{mol}}T$  vs.  $T$  のプロットに変換すると極低温では分子間の反強磁性的相互作用が支配的であるのに対し、10~50K では平均スピン量子数 ( $S$ ) が 2/2 の理論値とほぼ一致し、分子内の結合を介した強磁性的相互作用が存在していることを示唆した (Figure 5b)。このことは、頭尾結合が制御されたポリチオフェン主鎖が非ケクレ構造として機能していることを表している。

#### 4. 結論

本研究では、p 型半導体である **P3HT** に対して三段階のポスト機能化反応を実施することにより、n 型でドーピングできるポリチオフェン誘導体を創製する道筋を確立した。従来法に比べて三倍多いアクセプター基を導入できたため、より深いエネルギー準位と狭いバンドギャップを実現できた。実際、n 型ドーピングして発生させたポリアニオンラジカルは頭尾結合規制されたポリチオフェン主鎖を介して強磁性的に相互作用していることを確認した。

#### 5. 参考文献

- 1) Y. Yuan, Michinobu T. Energy Level Tuning of Polythiophene Derivative by Click Chemistry-Type Post-Functionalization of Side Chain Alkynes. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **49**, 225–233 (2011)

---

Yuping YUAN, Tsuyoshi MICHINOBU, Department of Organic and Polymeric Materials and Global Edge Institute, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan.

Tel: +81-3-5734-3774, FAX: +81-3-5734-3774, E-mail: michinobu.t.aa@m.titech.ac.jp