

含フッ素多環芳香族分子をモノマーとする π 共役高分子の合成と性質

(茨大院理工) ○佐藤世良, 中崎駿, 吾郷友宏, 福元博基

【要旨】

Fluorine-containing benzodithiophenes (BDTs) were synthesized from OFCP and aryl lithium. The cyclization precursor **1**, prepared by the reaction of OFCP with 5-bromo-2-lithiophene, was used as a starting material for the Mallory reaction to obtain fluorine-containing BDT **2**. Similarly, The Scholl reaction of cyclization precursor **3**, prepared by the reaction of OFCP with 3-lithiophene, gave fluorine-containing BDT **4**. Furthermore, the bromination of **4** proceeded to afforded **5** was obtained. We synthesized a copolymer of **2** and dioctylfluorene diboronate by Suzuki-Miyaura coupling to obtain **polymer-A**. Only the chloroform soluble part was measured by GPC, and the number average molecular weight was 3500. On the other hand, **polymer-B** was synthesized in the similar way using **5**. The **polymer-B** was easily dissolved in chloroform, and the GPC measurement showed that it had a M_n of 41,200. The absorption spectrum of **polymer-B** in the CHCl_3 showed an absorption maximum at 424 nm. The absorption was shifted by 50 nm in the UV region and 20 nm in the IR region by the filmization. The PL spectrum showed a red shift of about 20 nm from solution to film. The quantum yield of the fluorescence in solution was 47% as determined by the relative method.

【緒言】

剛直な平面 π 電子系を有するベンゾジチオフェン(BDT)は、 α 位の官能基化が容易であり、固体状態では分子間のS-S相互作用による分子配列が制御されることから、有機薄膜太陽電池などの光・電子材料への応用が期待できる。しかし、BDT骨格を含むポリマーの多くは高いHOMOエネルギー準位を持ち、大気下で不安定であるなどの課題がある。当研究室では、多環芳香族炭化水素(PAH)にオクタフルオロシクロペンテン(OFCP)由来の環状フッ素骨格を導入することで、HOMOおよびLUMOエネルギー準位が低下し、抗酸化能力が向上することを見出している(Figure 1)¹⁾。本研究ではチオフェン骨格とOFCP由来の環状フッ素ユニットを組み合わせることで、優れた半導体特性が期待される含フッ素BDTの合成ならびに高分子化を行った。

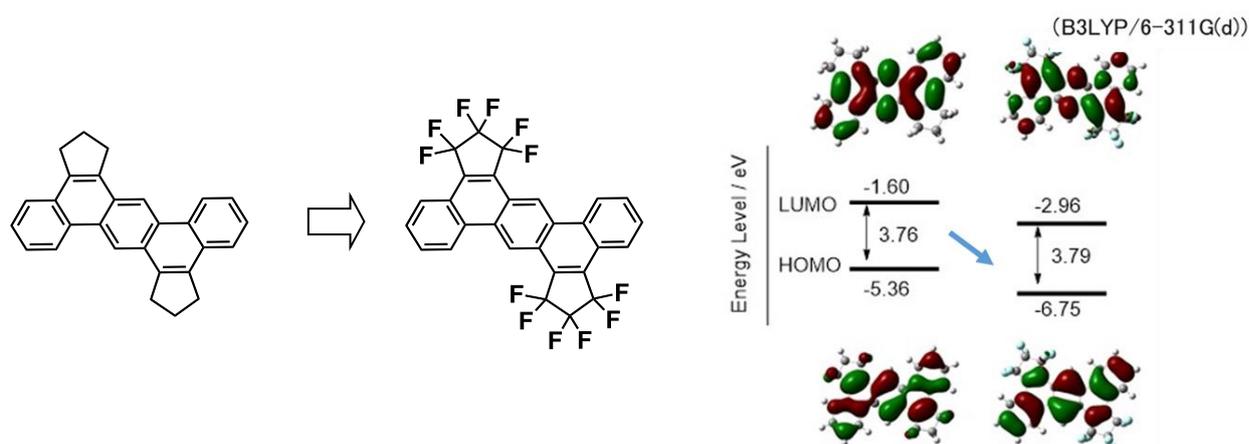
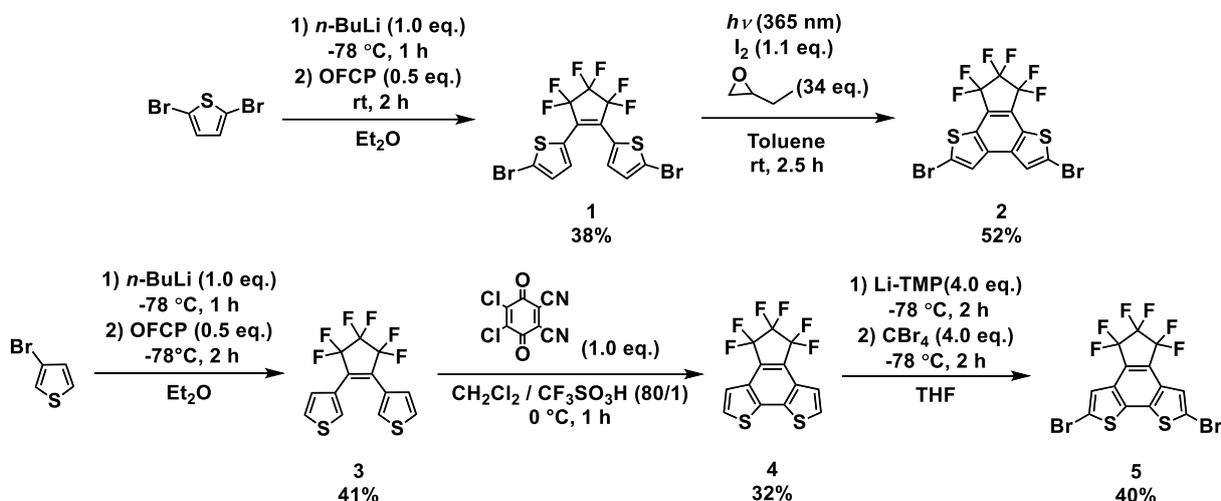


Figure 1

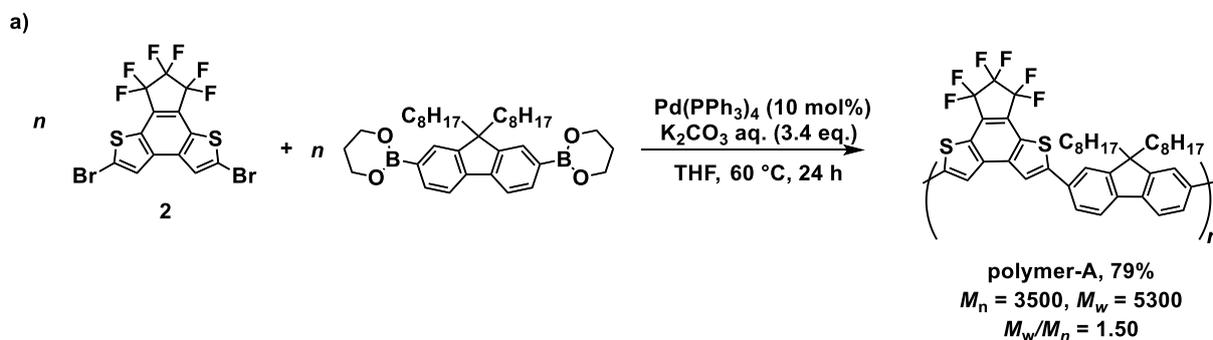
【結果と考察】

まず、OFCP と種々のチオフェン誘導体のアニオンから環化前駆体 **1** および **3** を合成し、引き続き分子内脱水素環化反応 (Mallory 反応または Scholl 反応) を行ったところ、目的とするベンズジチオフェン (BDT) 型の PAHs として **2** および **4** が得られた。さらに化合物 **4** を Li-TMP により α 位を脱プロトン化させた後に四臭化炭素を作用させたところ、対応するブromo体 **5** の合成に成功した(Scheme 1)。

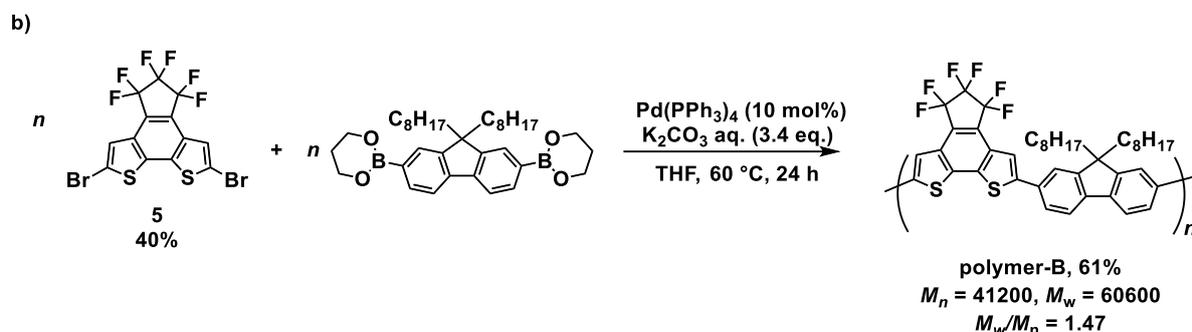


Scheme 1

得られた **2** および **4** とフルオレンのボロン酸ジエステルとの Suzuki-Miyaura カップリングによるコポリマーの合成を行った。**2** を原料とした **polymer-A** が黄色の固体として収率 79% で得られた (Scheme 2a)。クロロホルム可溶部のみ GPC 測定し、数平均分子量 (M_n) が 3500, 重量平均分子量 (M_w) が 5300, M_w/M_n が 1.50 であることが分かった。一方、**5** を原料とした **polymer-B** が黄色の固体として収率 61% で得られた (Scheme 2b)。**polymer-B** はクロロホルムに易溶で GPC 測定により、 $M_n = 41200$, $M_w = 60600$, $M_w/M_n = 1.47$ であることが分かった。この比較から、**polymer-1** は分子内で硫黄原子とフッ素原子の距離が近づいたことにより相互作用が強く生じ、分子の平面性が向上したことで溶解性が低下したと考えられる。



Scheme 2a



Scheme 2b

合成した **polymer-B** の溶液およびフィルムの光学特性を UV-vis および PL スペクトル測定によって調べた。UV-vis スペクトルでは、溶液での吸収極大が 424 nm に見られた (**Figure 2**)。フィルムの吸収極大も同様に見られ大きく変化しなかったが、吸収波長が紫外線領域へ 50 nm、赤外線領域に 20 nm ほど拡大していることを確認できた。また、含フッ素 BDT モノマーとの比較では吸収極大が大きくレッドシフトし、吸収領域が拡大することが分かった。

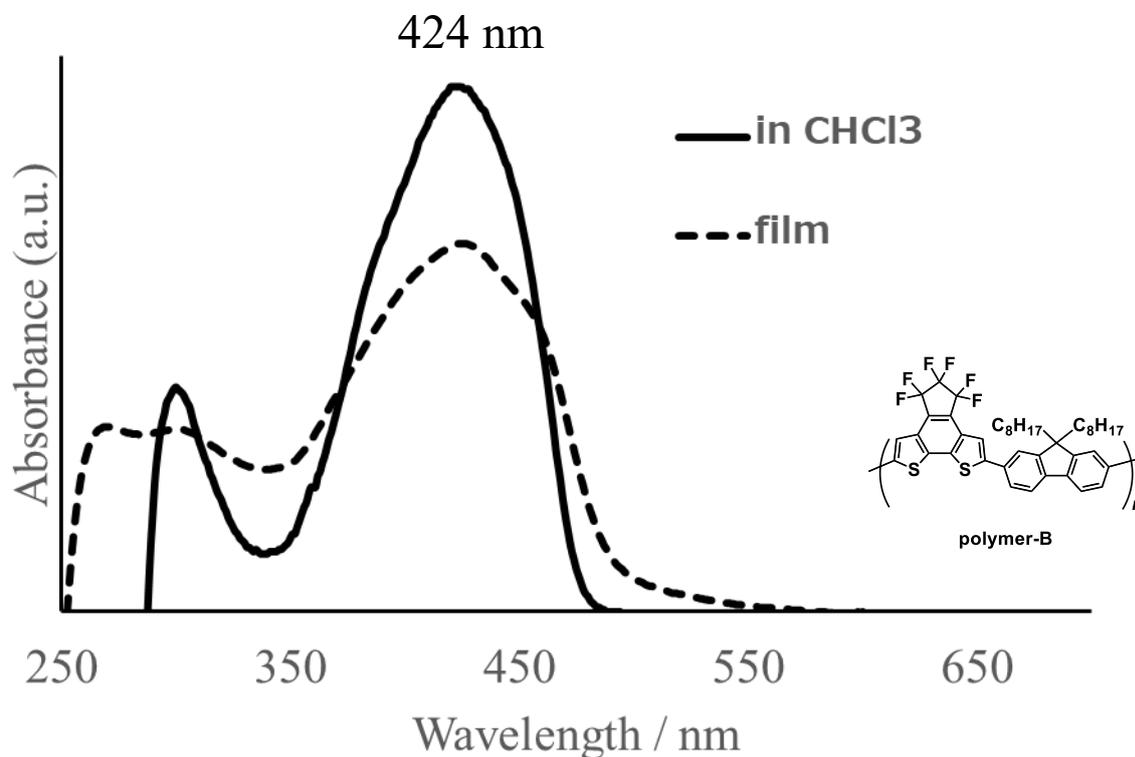
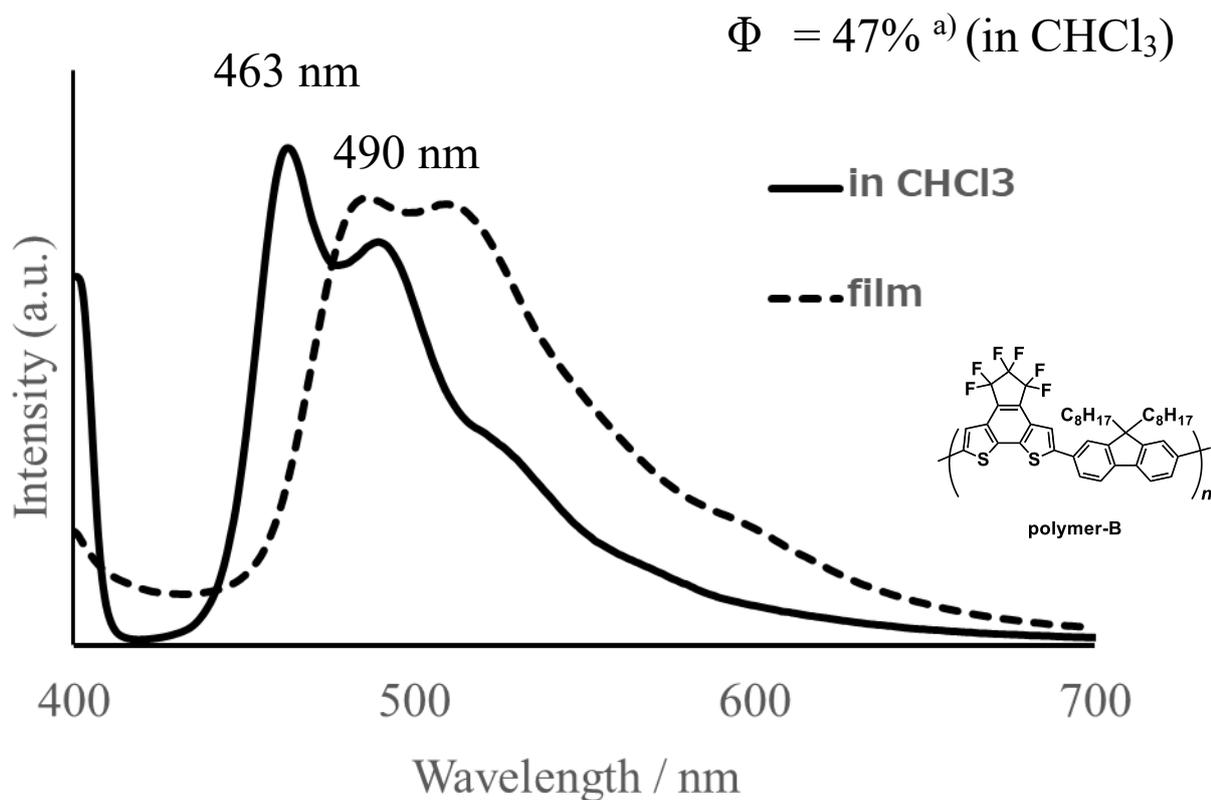


Figure 2

PL スペクトルでは溶液での極大蛍光波長は 463 および 490 nm であり、相対法を用いて溶液での蛍光量子収率を算出したところ、47%となった (**Figure 3**)。一方でフィルムでの蛍光スペクトルの形に大きな変化は見られなかったが、溶液状態と比べて 20 nm ほどレッドシフトしていることが分かった。これらの光学的測定から、フィルム状態で分子の凝集がより強いことが確認された。



a) PL quantum yield calculated by comparing with the standard of quinine sulfate.

Figure 3

【結論】

含フッ素 BDT2 および **5** を短工程で合成し、フルオレンと共重合させることで **polymer-A** および **polymer-B** を合成した。得られたポリマーはそれぞれ異性体であるが、クロロホルムに対する溶解性に違いが見られた。また、**polymer-B** は光学的測定から固体状態でより強い分子の凝集が確認された。

【参考文献】

[1] Gotsu, O.; Shiota, T.; Fukumoto, H.; Kawasaki-Takasuka, T.; Yamazaki, T.; Yajima, T.; Agou, T.; Kubota, T. *Molecules* **2018**, *23*, 3337.