

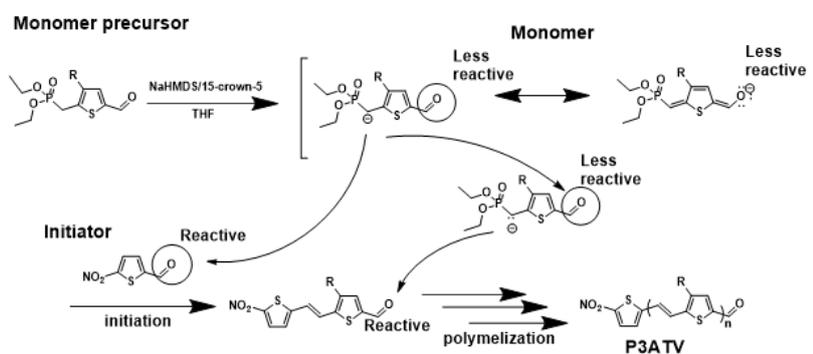
## Horner-Wadsworth-Emmons 縮合反応を用いた ポリチエニレンビニレン共重合体の合成

山形大院有機 菅野啓太郎・東原知哉

**Abstract:**  $\pi$ -Conjugated polymers have attracted attention as materials for organic electronic devices such as organic solar cells and organic thin-film transistors. However, most of them are synthesized by polycondensation using cross-coupling reactions. It has been reported that impurities such as residual transition metal catalysts in the polymer degrade device performance. To solve this problem, our group has succeeded in the precise synthesis of poly(3-(2-ethylhexyl)thienylene vinylene) (P3EHTV) by transition metal-free, halogen-free, and environmentally low-impact polymerization using the Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) condensation reaction. In this study, a mixture of 3-(2-ethylhexyl)thiophene-based monomer precursor (3EHTV) and 3,4-di(2-ethylhexyl)thiophene-containing monomer precursor (3,4EHTV) was used to synthesize new poly(thienylene vinylene)-based copolymer (*co*-PTV) by statistical copolymerization based on the HWE condensation reaction.

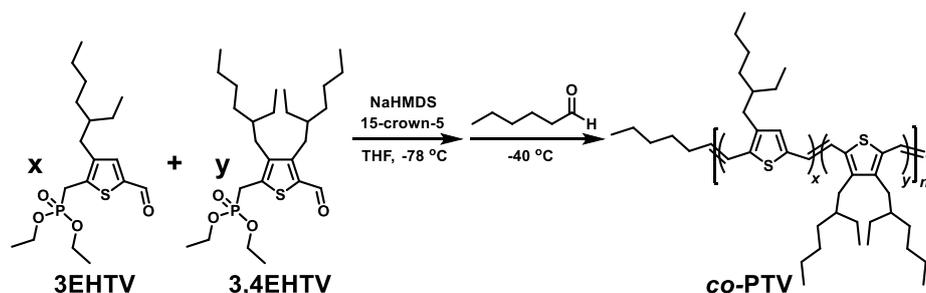
### 1. 緒言

$\pi$  共役高分子は、有機太陽電池や有機薄膜トランジスタなどの有機エレクトロニクスデバイスに用いる材料として注目されている。しかし、それらの多くはクロスカップリング反応を



Scheme 1. HWE 縮合反応に基づく縮合的連鎖重合法の推定重合機構

用いた重縮合より合成されており、ポリマーに残留した遷移金属触媒などの不純物がデバイス性能を低下させることが報告されている<sup>1)</sup>。この解決のため、後藤・東原らは Horner-



Scheme 2. HWE 縮合反応に基づく統計的共重合によるポリチエニレンビニレン共重合体の合成

Wadsworth-Emmons (HWE)縮合反応を用いた遷移金属・ハロゲンフリーの環境低負荷重合による poly(3-(2-ethylhexyl)thienylene vinylene) (P3EHTV)の精密合成に成功している (Scheme 1)<sup>2)</sup>。一方、P3EHTV は主鎖骨格の高い平面性により溶解性が乏しく、重合中に析出してしまいうため、数平均分子量 ( $M_n$ )=10,000 程度で頭打ちとなる。本研究では、3-(2-エチルヘキシル)チオフェン含有モノマー前駆体 (3EHTV)と 3,4-ジ(2-エチルヘキシル)チオフェン含有モノマー前駆体 (3,4EHTV)の混合物を起用し、HWE 縮合反応に基づく統計的共重合による新規ポリチエニレンビニレン共重合体 (*co*-PTV)の合成を初めて行った (Scheme 2)。

## 2. 実験

Scheme 2 に示す重合経路により目的の *co*-PTV を合成した。

2種のモノマーをそれぞれ0.2 mmol ずつ量り取り、それらをテトラヒドロフラン (THF) 4 mL に溶解し、-78 °Cに冷却した。また、別のフラスコで NaHMDS と 15-crown-5 を THF 18 mL に溶解し、室温で15分間攪拌した後、-78 °Cに冷却した。これに、調整したモノマー溶液を添加し、さらに0.5 mL の THF に溶解したヘキサナール 0.007 mmol を添加して重合反応を開始した。次いで、-40 °Cで2時間攪拌した後、室温で終夜反応させた。合成したポリマーはメタノールに沈殿させた後、メタノール、アセトン、及びヘキサンを用いたソックスレー抽出により精製した。ポリマーの諸特性評価は、SEC、<sup>1</sup>H NMR、TGA、DSC、及び UV-Vis 測定により行った。

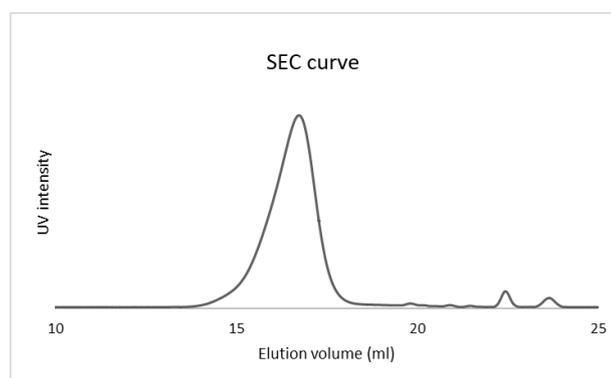


Figure 1. *co*-PTV の SEC UV 曲線

## 3. 結果と考察

本研究で合成した *co*-PTV の SEC による分子量測定の結果、標準ポリスチレン換算で  $M_n$

Table 1. *co*-PTV の合成結果

$M_n$ (SEC) <sup>a</sup>	$M_w$	$M_w/M_n$	Feed ratio x:y	Composition <sup>b</sup> x:y
12,000	16,300	1.4	50:50	59:41

<sup>a</sup>THF 中、40 °Cで測定し、標準 PS を用いたキャリブレーションを使用して算出した。<sup>b</sup><sup>1</sup>H NMR スペクトルの各ポリマーセグメントに由来するシグナル面積比より算出した。

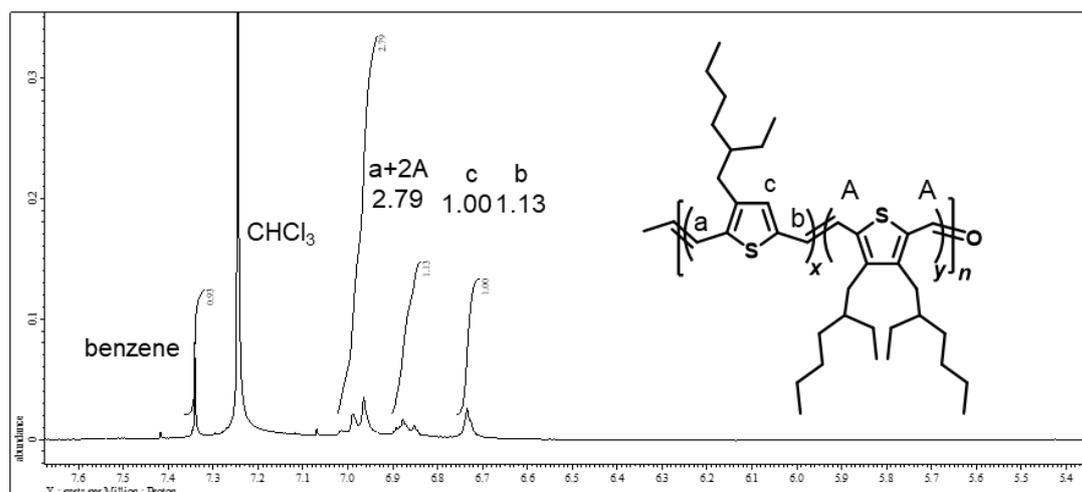


Figure 2. *co*-PTV の <sup>1</sup>H NMR スペクトル

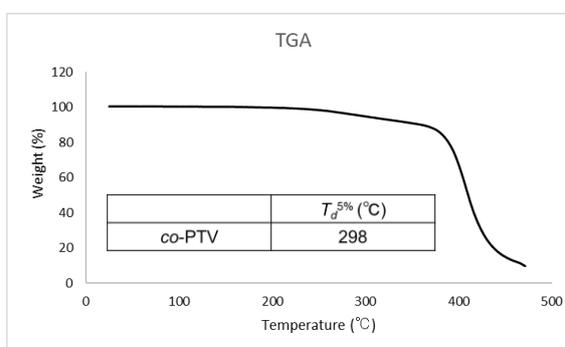


Figure 3. *co*-PTV の TGA 曲線

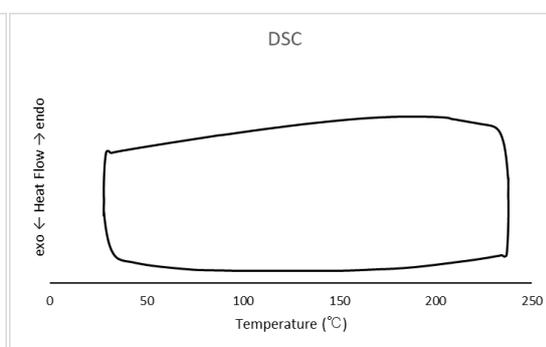


Figure 4. *co*-PTV の DSC 曲線

= 12,000、 $M_w = 16,300$ 、及び  $M_w/M_n = 1.4$  と算出された (Table 1)。得られた  $M_n$  値はこれまで報告された P3EHTV の最大値<sup>2)</sup>より大きく、3,4EHTV と 3EHTV の共重合によりポリマーの溶解性が向上したことで、重合中の凝集が抑制され、重合進行が妨げられなかった結果と考えられる。続いて、<sup>1</sup>H NMR 測定を行うことにより、*co*-PTV を構成する 3EHTV と 34EHTV の組成比の同定を行った。その結果、モノマーの混合比  $x : y = 50 : 50$  に対して *co*-PTV の実測の組成比は  $x : y = 59 : 41$  と算出された。これは 3EHTV の反応性が 34EHTV のそれより若干高いことにより優先的に重合したためと考えられる。続いて、*co*-PTV の熱特性を評価するため、TGA 及び DSC 測定を行った (Figure 3, 4)。*co*-PTV の  $T_d^{5\%} = 298$  °C と求まり、良好な耐熱性を示すことが分かった。一方、DSC 曲線から熱相転移に由来する明確な吸熱及び発熱ピークは観察されなかった。これは、*co*-PTV の平面性の高いポリチエニレンビニレン骨格に由来する強い  $\pi$ - $\pi$  相互作用により、結晶性が高いと推定され、融点は測定範囲の温度領域よりも高いか、先に分解温度に達すると推定される。次に、*co*-PTV の光学特性を UV-Vis 光吸収スペクトル測定により評価した。溶液及び薄膜の光吸収スペクトルを Figure 5 に、スペクトルから得られた溶液及び薄膜の吸収開始波長 ( $\lambda_{onset}$ )、最大吸収波長

( $\lambda_{\max}$ )、及び $\lambda_{\text{onset}}$ より算出した光学バンドギャップ ( $E_g$ )の値を **Table 2** にそれぞれまとめた。溶液状態では、 $\lambda_{\text{onset}}=679$  nm、 $\lambda_{\max}=588$  nm と求まり、薄膜状態では、 $\lambda_{\text{onset}}=724$  nm、 $\lambda_{\max}=569$  nm、及び  $E_g=1.71$  eV と求まった。また、**co-PTV** 溶液は凝集に起因する肩ピークを示し、平面性の高いポリチエニレンビニレン骨格に起因し、溶液状態においてもポリマー鎖の凝集体が形成されていると考えられる。最後に、

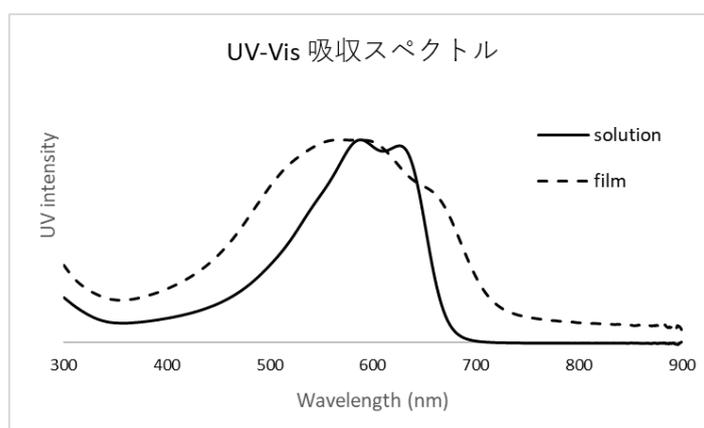


Figure 5. **co-PTV** の UV-Vis 光吸収スペクトル

Table 2. **co-PTV** の光特性

		$\lambda_{\text{onset}}$ (nm)	$\lambda_{\max}$ (nm)	$E_g$ (eV)
<b>co-PTV</b>	In chloroform	679	588	1.83
	Film	724	569	1.71

Table 3. 溶解性試験の結果<sup>a</sup>

ヘキサン	酢酸エチル	THF	クロロホルム	アセトン	メタノール
◎	◎	◎	◎	△	×

<sup>a</sup> 1mg/ml の条件において、室温で完全溶解：◎ 加熱時完全溶解：○ 加熱時一部溶解：△ 不溶：× と示す

**co-PTV** の有機溶媒に対する溶解性 (1 g/L)を評価した (**Table 3**)。その結果、**co-PTV** は同条件においてヘキサンや酢酸エチルに対して室温で完全溶解することが確認され、P3EHTV に比べて溶解性の向上を確認した。これは、ジアルキル側鎖を有する 3,4EHTV の導入と共重合による主鎖モノマー配列のランダム化に起因すると推定される。

#### 4. 結論

本研究では、Horner-Wadsworth-Emmons 縮合反応を用いたポリチエニレンビニレン共重合体 **co-PTV** の合成に初めて成功した。**co-PTV** は、P3EHTV と比較して  $M_n$  値が向上し、平面性の高いチエニレンビニレン骨格を有する  $\pi$  共役高分子にも関わらず、ヘキサンに常温で溶解するなど溶解性が大幅に向上した。

#### 【参考文献】

1) Kuwabara, J. et al *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 1752.; 2) Goto, E. et al. *Polym. Chem.* **2018**, 9, 1996.