

Horner-Wadsworth-Emmons 縮合を用いる環境 低負荷型ポリ 3-アルキルチエニレンビニレンの 合成

SATテクノロジー・ショーケース2020

■ はじめに

有機エレクトロニクス材料への応用が期待される π 共役系高分子の合成において、これまでハロゲン原子及び遷移金属触媒が必要不可欠であった。^[1] それらが残存すると、有機薄膜太陽電池において移動度が 1/10 以上低下することが報告されており、^[2] 徹底的に除去する必要がある。一方、当研究室では分子内の共鳴効果を利用し反応性差を生み出すことで、Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) 縮合反応を用いる縮合的連鎖重合反応の開発に成功し、分子量分布値や立体規則性が制御されたポリチエニレンビニレン (PTV) を得ている (Fig. 1)。本重合法で得られたポリマーを用いた電界効果トランジスタにおける電荷移動度は $0.012 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と高く、重合法の最適化を行うことで更なる高性能化が期待できる。しかし、特殊な開始剤を用いた場合のみ反応制御が可能であることや、重合後期において望まない副反応に由来する肩ピークがサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 曲線上に確認されること、また、ブロックポリマー化への検討が行われていないなど、一般的手法として確立するためには課題が山積している。

■ 活動内容

1. 重合制御性の向上

精密重合系において迅速且つ均一な開始反応は、重合制御性を決める因子の一つであるため、本研究では、高活性かつシンプルな構造を持つ脂肪族アルデヒド (2b) を重合系に導入することを試みた。その結果、既報に比べて分子量分布が小さいポリマー (PTV-Hex) を合成することに成功した (Scheme 1 a, $M_n = 8,000$, $D_M = 1.16$)。分子量分布値が小さくなった理由は、開始剤の反応性が向上したことにより、一様に開始反応が進行したためと推察される。脂肪族アルデヒドは、芳香族アルデヒドよりも求電子性が高いため、迅速な重合開始に寄与したと考察している。さらに、SEC 曲線上に確認されていた高分子量領域の肩ピークについても減少が確認されており、重合後期に生じたと思われる副反応にも改善が見られる。

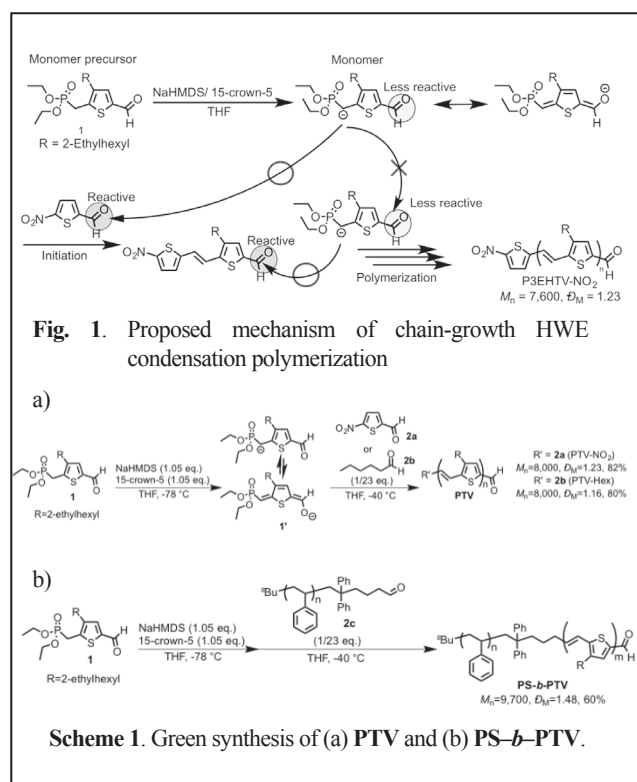
2. マクロ開始剤を用いるブロックポリマー化

重合法の一般性獲得を目指し、反応停止末端をホルミル化したポリスチレンを用いるブロックポリマー合成についても検討を行った。連鎖アニオン重合によ

て末端ホルミル化ポリスチレン (2c, $M_n = 5,300$, $D_M = 1.03$) を合成し、マクロ開始剤として反応系に導入した。重合を行なった結果、マクロ開始剤を用いた場合にも重合反応が進行し、目的の PS-*b*-PTV ($M_n = 9,700$, $D_M = 1.48$) が合成できていることを、NMR 及び、SEC 測定を用いて確認した (Scheme 1 b)。以上、環境低負荷な連鎖重合において、開始剤を最適化することで、構造の明確な PTV の精密合成に成功すると共に、ブロックポリマー化への応用による重合系の一般性獲得にも成功した。

■ 参考文献

- [1] A. Onwubiko et al. *Nat., Commun.* **9**, 416 (2018).
[2] J. Kuwabara, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 1752 (2016).



代表発表者 佐藤 圭一郎(さとう けいいちろう)
所 属 山形大学 大学院有機材料システム専攻
問合せ先 〒992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16
TEL & Fax: 0238-26-3845
txk53573@st.yamagata-u.ac.jp

■キーワード: (1) π 共役系高分子
(2) 連鎖型重縮合
(3) 環境低負荷型重合

■共同研究者: 東原知哉
山形大学 大学院有機材料システム専攻