

## オリゴチオフェンを含むスチレン誘導体の合成と重合

渡邊, 裕明 / WATANABE, Hiroaki

---

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

55

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2014-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00010454>

# オリゴチオフェンを含むスチレン誘導体の合成と重合

## SYNTHESIS AND POLYMERIZATION NOVEL STYRENE DERIVATIVES BEARING WITH OLIGOTHIOPHENE

渡邊裕明

Hiroaki WATANABE

指導教員 杉山賢次

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程

Novel styrene derivatives bearing with oligothiophene units such as bithiophene (STBT) and terthiophene (STTT) were synthesized and radically polymerized in xyrene at 130 °C with TEMPO-end-functionaized polystyrene as a macro initiator. The resulting block copolymers possessed predictable molecular weight and narrow molecular weight distribution, indicating successful block copolymerization. Interestingly, Fluorescence spectrum of PS-*b*-PSTTT shifted toward the short-wavelength side.

**Key Words** : Radical polymerization, Oligothiophene, Block copolymer

### 1. 緒言

$\pi$  共役系高分子はもっとも研究されている高分子の一つであり、有機半導体として優れた電子光機能性を示す。その応用例として、有機電界発光(EL)素子や電界効果トランジスタ、太陽電池などがあげられる。

$\pi$  共役系高分子の中でもポリチオフェン(Fig.1)は、熱安定性などの面から注目を集めている。電解重合により合成されたポリチオフェンフィルムは均一で柔軟性に富んでいる。さらに、ドーブ状態、脱ドーブ状態ともに空气中で比較的安定なため、研究対象として盛んに取り上げられている。

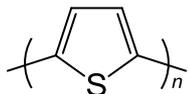


Fig.1 polythiophene

しかし、ポリチオフェンは特定の溶媒にしか溶解性を示さず、加工成形性に問題がある。その解決策として、多くの溶媒に可溶であるポリスチレンと直鎖のポリチオフェンのブロック共重合体を合成することで、ポリチオフェンに溶解性を付加するという研究が過去に行われた。ブロック共重合体とは、2種類(またはそれ以上)のポリマーが結合しており、ランダム重合体とは大きく異なり、2つのポリマーの性質をより発揮することができる。しかし、ポリマーの制御ができず、狙った形態に合成することができなかった。

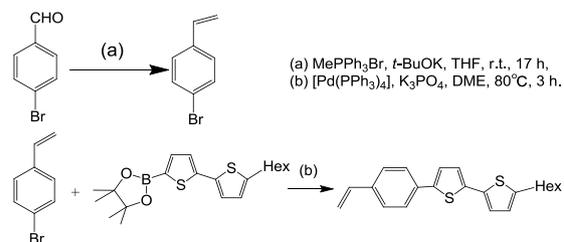
そこで本研究では、スチレンの側鎖にオリゴチオフェンを導入することでリビング重合を可能にし、溶解性の付加と共に形態の制御されたブロック共重合体の合成を目指した。

### 2. モノマー合成

#### 2.1 STBT の合成

Scheme 1 に従い、チオフェンユニットを2つ含むモノマーである 5-hexyl-5'-(4-vinylphenyl)-2,2'-bithiophene (STBT)の合成を行った。モノマーは精製せずこのまま重合に用いた。

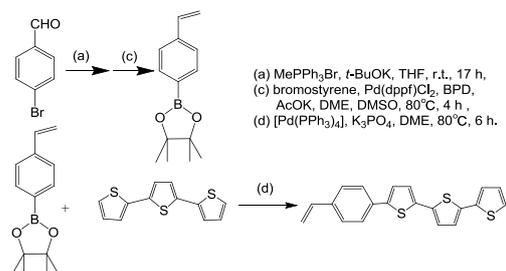
#### Scheme 1. Synthesis of STBT



#### 2.2 STTT の合成

Scheme 2 に従いチオフェンユニットを3つ含むモノマーである 5-(4-vinylphenyl)-2,2':5',2''-terthiophene (STTT)の合成を行った。モノマーは再結晶法を用いて精製し、重合に用いた。

#### Scheme 2. Synthesis of STTT



### 3. ブロック共重合

TEMPO でキャッピングされたポリスチレン ( $M_n=10,400$ ,  $M_w/M_n=1.21$ ) をマクロ開始剤として用いて、重合を行った。

#### 3.1 STBT のブロック共重合 (PS-*b*-PSTBT)

二リナス型フラスコにポリスチレン(PS)、STBT、xylene を量りとり反応物が完全に溶けたことを確認し、1 h 窒素バブリングを行った。その後、130 °C、28 h 重合を行い目的物である黄色固体を得た。

Table 1 Polymerization of PS-*b*-PSTBT

Reagents			Time	temp.
PS ( $M_n=10400$ )	STBT	xylene	28 h	130 °C
1.0 g	0.31 g	10 mL		
0.1 mmol	0.88 mmol			

GPC から得られた相対分子量で、 $M_n=12700$ 、 $M_w/M_n=1.20$  のポリマーが得られた。STBT の分子量 352.56 を考え、6~7 量体導入することに成功した。

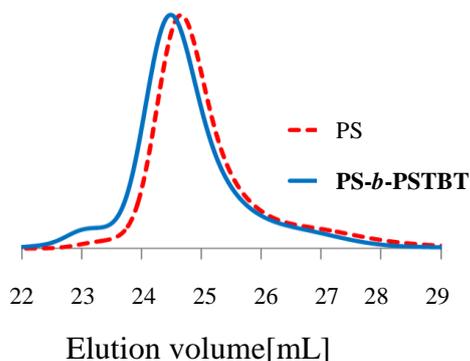


Fig.2. GPC curves of PS and PS-*b*-PSTBT

#### 3.2 STTT のブロック共重合 (PS-*b*-PSTTT)

Table 2 Polymerization of PS-*b*-PSTTT

Reagents			Time	temp.
PS ( $M_n=10400$ )	STTT	xylene	35 h	130 °C
0.80 g	0.24 g	32 mL		
0.080 mmol	0.67 mmol			

PS-*b*-PSTBT と同様にブロック共重合を行った。ただし、STTT が xylene に溶解しきらなかったため、そのまま窒素バブリングを行った。また、100 °C で STTT が xylene に溶解したことを確認し、130 °C で 35 h 重合を行い、目的物である黄色固体を得た。

GPC の分析の結果、相対分子量で  $M_n=12400$ 、 $M_w/M_n=1.10$  のポリマーが得られた。STTT の分子量 350.52 を考え、5~6 量体導入することができた。

### 4. 蛍光分析結果

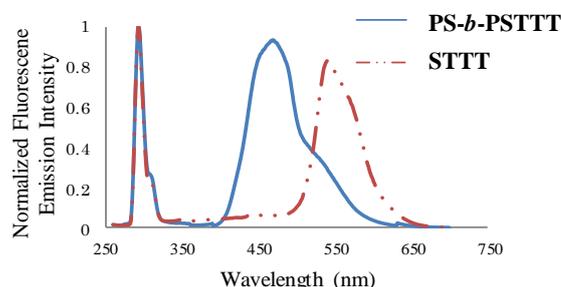


Fig.3. Fluorescence spectra of PS-*b*-PSTTT, STTT

PS-*b*-PSTTT と STTT の固体蛍光分析結果 (Ex=250 nm) を Fig.3 に示した。280~300 nm 付近にみられるピークはスチレン、400~650 nm 付近にみられるピークはチオフェンによるものと考えられる。STTT をブロック共重合することで短波長側にシフトが見られ、これは、STBT にも同様に見られた。主鎖型のポリマーでは長波長側にシフトするのに対し、今回の側鎖型では、短波長側にシフトするという興味深い結果が得られた。

### 5. 溶解性試験

今回合成したモノマーやポリマーの各溶媒における溶解性を確認し、Table 3 に示した。この結果より PS とブロック共重合することで、モノマーの状態よりも溶解性が向上した。また、STBT よりも STTT の方が溶解性は低い。これは、STBT にはヘキシル基が導入されているため溶解性が高いこと、STTT にはチオフェンが 1 つ多いため分子がより剛直になること、さらに、チオフェンが  $\pi$  共役分子であることによるスタッキングがおき、分子同士がさらに安定化し、チオフェン環がより多い STTT がより安定化したことが原因として考えられる。

### 6. 結言

オリゴチオフェンを含む新規スチレン誘導体である STBT、STTT を合成し、リビングラジカル重合を用いて PS とのブロック共重合体の重合に成功し、約 6 量体導入したことが示唆された。本研究で合成したモノマーやポリマーの溶解性を確認すると、モノマーに比べポリマーの溶解性が向上していた。蛍光分析においては、ポリマーにおいて短波長側にシフトしていた。

Table 3 Solubility of monomers and polymers

	CCl <sub>4</sub>	xylene	cyclohexane	hexane	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	THF	MeOH	EtOH
STBT	++	++	+++	++	+++	+++	-	-
PS- <i>b</i> -PSTBT	+++	+++	+++	-	+++	+++	-	-
STTT	+	+	+	+	++	++	-	-
PS- <i>b</i> -PSTTT	++	++	++	-	++	++	-	-
PS	+++	+++	+++	-	+++	+++	-	-