

ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の陽極ホスホニル化反応

(東工大物質理工¹・JST さきがけ²) ○谷口 晃平¹・栗岡 智行¹・信田 尚毅¹・富田 育義¹・稲木 信介^{1,2}

Anodic Phosphonylation of Poly(3-hexylthiophene) (¹*Sch. Mater. & Chem. Tech., Tokyo Tech.*, ²*JST PRESTO*) ○Kohei Taniguchi,¹ Tomoyuki Kurioka,¹ Naoki Shida,¹ Ikuyoshi Tomita,¹ Shinsuke Inagi^{1,2}

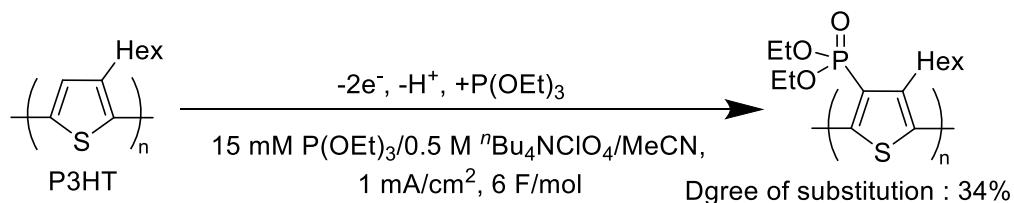
Post-functionalization is a practical technique to change optoelectronic properties of π -conjugated polymers. Among post-functionalization, electrochemical polymer reaction is a promising methodology to oxidatively modify C–H bonds of the main chains of π -conjugated polymers.¹⁾ However, there is a limitation of nucleophiles available for the reactions; namely most of the nucleophiles are derived from supporting electrolytes.

Here, we developed the anodic phosphonylation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) to expand the scope of applicable nucleophiles in the electrochemical polymer reaction. With using triethyl phosphite as a nucleophile, 34% of the degree of phosphonylation of P3HT was achieved (Scheme 1).

Keywords : polythiophene, electrochemical polymer reaction, anodic phosphonylation, post-functionalization, C–H functionalization

電気化学的なポスト機能化法である高分子電解反応は、 π 共役高分子の電子物性を変化させる手法として有用である¹⁾。一方で、既報の高分子電解反応により導入された機能団の多くは、支持電解質として使用する求核性アニオンに由来しており、導入可能な機能団の種類には依然として制限がある。

そこで本研究では、高分子電解反応により導入可能な機能団の拡張を目的とし、既報²⁾の低分子化合物に対する陽極ホスホニル化反応を素反応としたポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)の陽極ホスホニル化反応を検討した。電解反応は、P3HT膜を固定化した白金板を陽極として用い、垂リン酸トリエチル(P(OEt)₃)と支持電解質(ⁿBu₄NClO₄)を含むアセトニトリル(MeCN)溶液中において定電流電解条件で行い、通電量は6 F/molとした。得られたポリマーの¹Hおよび³¹P NMRスペクトルより、チオフェン環4位へのホスホニル基の導入を確認し、導入率は34%であった。



Scheme 1. Anodic phosphonylation of P3HT under the optimal conditions.

1) S. Inagi, T. Fuchigami, *Macromol. Rapid Commun.*, **2014**, 35, 854

2) Y. Yuan, J. Qiao, Y. Cao, J. Tang, M. Wang, G. Ke, Y. Lu, X. Liua, A. Lei, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 4230