

チオフェン–フルオレン交互共重合体の電解ホスホニル化反応

(東工大 物質理工¹⁾) ○谷口 晃平¹・富田 育義¹・稲木 信介¹

Anodic phosphonylation of thiophene–fluorene alternating copolymers

(¹Tokyo Institute of Technology) ○Kohei Taniguchi,¹ Ikuyoshi Tomita,¹ Shinsuke Inagi¹

Electrochemical polymer reactions are a straightforward approach to change the optoelectronic properties of π -conjugated polymers.¹⁾ Recently, we successfully carried out anodic phosphonylation of poly(3-hexylthiophene), in which the degree of substitution could be controlled by tuning the amount of charge passed.²⁾ In this study, we investigated anodic phosphonylation of thiophene–fluorene alternating copolymers (P(Fl-Th)). The phosphonylation on the thiophene ring was successful, but the degree of substitution was low. The use of 2,6-lutidine as a base in the electrolysis dramatically improved the degree of substitution and yield of the products. The optical and electrochemical properties of the product polymers are also described.

Keywords : Thiophene–fluorene alternating copolymers; Electrochemical polymer reactions; Anodic phosphonylation; C–H functionalization; 2,6-Lutidine

π 共役高分子の電解ポスト機能化法は、通電量による置換率の制御が可能であるため、それに伴う電子物性のチューニングができる¹⁾。当研究室では最近、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の電解ホスホニル化反応に成功している²⁾。本研究では、チオフェン–フルオレン交互共重合体の電解ホスホニル化反応について検討した (**Table 1**)。チオフェン環へのホスホニル基導入に成功したものの、低い置換率となった。置換率の向上を目的とし、添加剤として 2,6-ルチジンを加えたところ、置換率と収率が向上した。これは、ルチジンが塩基として働き、ホスホニル化反応における脱アルキル化が促進されたことに起因すると考えられる。本発表では、上記に加えて、得られた高分子の光学的・電気化学的物性について報告する。

Table 1. Effects of 2,6-lutidine on the anodic phosphonylation of P(Fl-Th).

Run	[2,6-lutidine] [mM]	Degree of substitution ^a	Yield [%] ^b
1	0	0.26	31
2	15	0.63	41
3	30	0.83	47

^aDetermined by ¹H NMR. ^bYield was calculated from the remaining soluble polymer film on the Pt electrode after reaction.

1) T. Kurioka, S. Inagi, *Chem. Rec.*, **2021**, 21, 2107–2119.

2) K. Taniguchi, T. Kurioka, N. Shida, I. Tomita, S. Inagi, *Polym. J.*, **2022**, 54, 1171–1178.