

異なる二種の C-H 結合を反応点とする共役高分子合成技術の開発

齋藤 仁志

2018年 2月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

異なる二種の C-H 結合を反応点とする共役高分子合成技術の開発

齋藤 仁志  
物性・分子工学専攻

## 目次

第1章 序論	3
1.1 共役高分子とその合成手法	
1.2 遷移金属触媒を用いた C-H 結合を反応点とする共役高分子合成手法	
1.3 本研究の目的と論文の構成	
第2章 連続的な臭素化-直接的アリール化重縮合に基づく共役高分子のワンポット合成	15
2.1 緒言	
2.2 9,9-ジアルキルフルオレンを出発原料とした共役高分子の合成	
2.3 ヘテロ芳香環化合物を出発原料としたドナーアクセプター型共役高分子の合成	
2.4 3-ヘキシルチオフェンを出発原料としたポリ 3-ヘキシルチオフェンの合成	
2.5 合成したポリマーの物性およびデバイス特性評価	
2.6 結言	
2.7 Experimental Section	
2.8 References	
第3章 Rh 触媒を用いた脱水素型直接的アルケニル化反応を利用した共役高分子の合成	53
3.1 緒言	
3.2 モデル反応および対照実験	
3.3 重縮合反応への応用	
3.4 基質適用範囲の拡張	
3.5 合成したポリマーの物性およびデバイス特性評価	
3.6 結言	
3.7 Experimental Section	
3.8 References	
第4章 Pd 触媒を用いた脱水素型直接的アルケニル化反応を利用した共役高分子の合成	83
4.1 緒言	
4.2 モデル反応による反応条件の検討	
4.3 重縮合反応への応用	
4.4 合成したポリマーの物性(およびデバイス特性)評価	
4.5 結言	
4.6 Experimental Section	
4.7 References	
第5章 総論	107



## 第 1 章

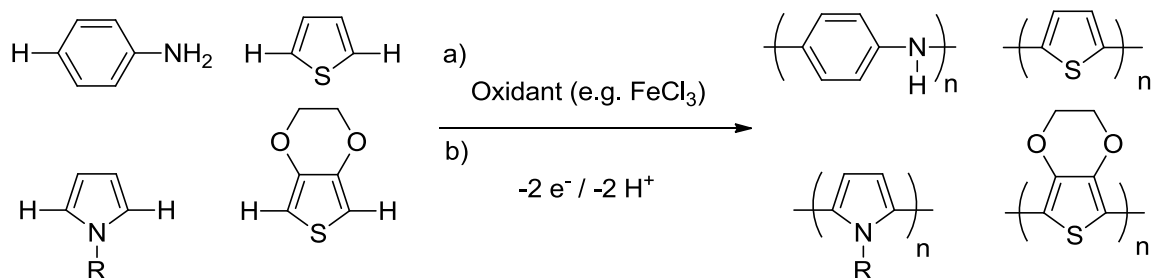
### 序論

## 1.1 共役高分子とその合成手法

本研究では共役高分子の新規合成法の開発を行った。その背景として本章では共役高分子について概説すると共に、従来の共役高分子合成法について論じる。

共役高分子は主鎖全体に拡張した共役構造を持つことから、高分子でありながら半導体としての性質を示す。また、ドーピングを施すことで導電性を得ることができる<sup>[1]</sup>。このような有機電子デバイス材料の長所は、①高い加工性、②自由な分子設計に基づく機能発現、③軽量性、④柔軟性、などが挙げられる。特に共役高分子のような高分子系材料はインク化や成膜性の面で優れており、Roll-to-Roll プロセスや、インクジェットプロセスなどの印刷技術を応用した、連続式、大面積化が可能な電子デバイス作成技術の開発が進められている。これらの技術が普及することで電子デバイス製造過程のコスト・エネルギー・環境負荷が大幅に削減されることが予想されている<sup>[2]</sup>。

実際に共役高分子を用いたデバイスが実用化されるためには、材料の合成法も重要な要素である。共役高分子を合成するための重合反応においては、一般にモノマー間に炭素-炭素結合形成を始めとする新たな結合形成反応が必要となる。芳香族化合物を主鎖骨格とする共役高分子の合成法には、酸化重合や電解重合といった手法が古くから知られている(Scheme 1-1)。この手法は電子豊富な芳香族化合物モノマーおよびオリゴマーが電気的あるいは化学的に酸化されることで反応点が形成され重合が進行する<sup>[3]</sup>。モノマーにはアニリン誘導体、チオフェン誘導体、ピロール誘導体、などを用いることができる。酸化重合は、入手容易なモノマーを簡便な手法で共役高分子へ変換できることから、この手法によって合成されたポリマーは実際に工業的に応用展開がなされている。例えばポリピロール、ポリアニリンはコンデンサの電解質としての用途が有名であり<sup>[4]</sup>、また、ポリエチレンジオキシチオフェンのポリスチレンスルホン酸分散体(PEDOT:PSS)は、透明電極、ホール注入材料、帯電防止として幅広く用いられている<sup>[5]</sup>。



Scheme 1-1 Conventional polymerization methods for conjugated polymers:

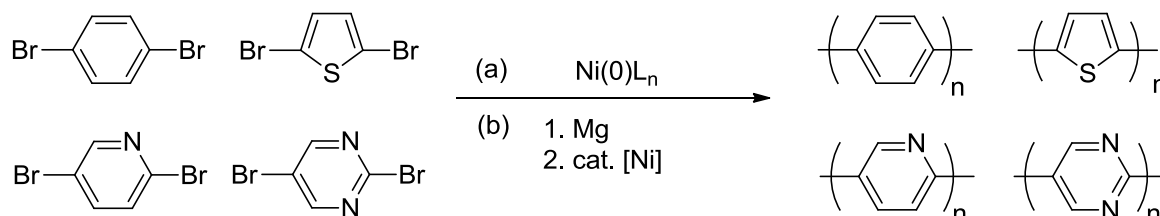
(a) oxidative polymerization (b) electropolymerization

一方で、酸化重合は合成できるポリマーに制限がある。酸化を受けにくいアクセプター系の芳香族化合物の重合は困難であり、また、強い酸化反応条件における官能基の耐性についても考慮する必要がある。

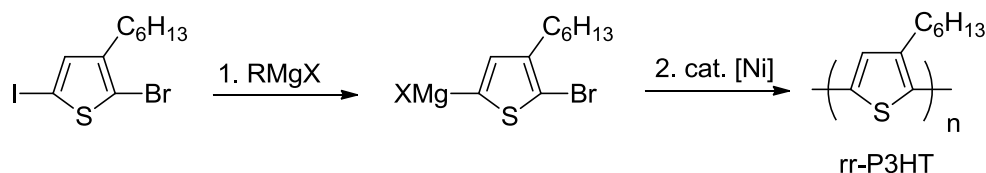
より多様な共役高分子の合成は、カップリング反応を利用した重縮合反応によって研究されてきた。山本重合法ではジハロゲン化アリールモノマーに対し、系中で発生させたニッケル0価化合物を作用させることで、Ullmann カップリング型の結合形成を行い、ホモポリマーの合成を行う。この手法では酸化重合では合成の難しいアクセプター系の材料をモノマーとすることもでき、官能基の耐性も広がっている(Scheme 1-2)。また、山本重合法は、マグネシウムあるいは Grignard 試薬を用い、モノマーのハロゲンの一部を Grignard 試薬化してから重合を行うことで、Ni の使用量が触媒量で進行する。この反応は

素反応に熊田-玉尾-Corriu カップリングを用いた重合と見做すこともできる。この反応では、Grignard 試薬化する部位を制御あるいは選択することで、AB 型モノマーの重縮合において頭-尾構造を制御したポリマーの合成や、AA-BB 型の二種モノマーの共重合も可能となる<sup>[6]</sup>。

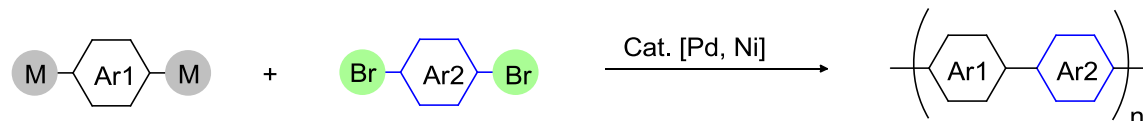
同様のクロスカップリング反応である、有機亜鉛化合物を用いる根岸カップリングや、有機スズ化合物を用いる右田-小杉-Stille カップリング、有機ホウ素化合物を用いる鈴木-宮浦カップリング反応も共役高分子の合成に多用されている(Scheme1-4)<sup>[6,7]</sup>。



Scheme 1-2 Yamamoto polymerization



Scheme 1-3 Synthesis of regioregular P3HT via Yamamoto polymerization



M = MgX: Kumada-Tamao-Corriu coupling

ZnX: Negishi coupling

SnR<sub>3</sub>: Migita-Kosugi-Stille coupling

B(OR)<sub>2</sub>: Suzuki-Miyaura coupling

Scheme 1-4 Cross coupling polycondensation

これらクロスカップリング重縮合の開発と共に、共役高分子の構造-物性間の関係性の研究が進展し、高分子半導体デバイスにはより複雑な繰り返し構造を持った共役高分子が必要であることが明らかになっていった。有名な例としては ①ポリ 3-アルキルチオフェンのように頭-尾構造により側鎖の位置規則性を揃えることで、導電性の向上、FET のホール移動度の向上といったデバイスの性能の向上がみられる、②ドナーユニットとアクセプターユニットの交互構造を持つポリマーが平面性の向上、バンドギャップの低下、アンバイポーラ特性を示すなどの有用な性質を持つこと、などが挙げられる<sup>[8]</sup>。これらの繰り返し構造はその精度が重要であり、2つの反応点を正確に結合させることのできるクロスカップリング重縮合が長らく重宝されている。

その一方で、これらの重合法の難点も指摘されるようになってきた。従来型のクロスカップリング重

縮合反応では、各モノマーの反応点とする位置にそれぞれ異なった反応性官能基を必要とする。これにより ① 反応ステップ数とそれに伴うコストの増加、②原子効率の低下と脱離成分の除去の問題、③ 高反応性の原料が人体、環境に与える影響、あるいは安定性が低く取り扱いが難しい点、などが指摘されている<sup>[9]</sup>。Timothy P. Osedach らは、実際にバルクヘテロジャンクション型有機薄膜太陽電池の p 型活性層に有用な種々の共役高分子を 1 トンオーダーで合成する場合のコストの試算を行い、反応ステップ数、変換効率との相関を検証している<sup>[9b]</sup>。この結果、材料の合成ステップ数が増えるに従って比例的にコストが上昇すること、特に化合物の精製過程がコストの大部分を占めることなどを明らかにしている (Figure 1-1)。

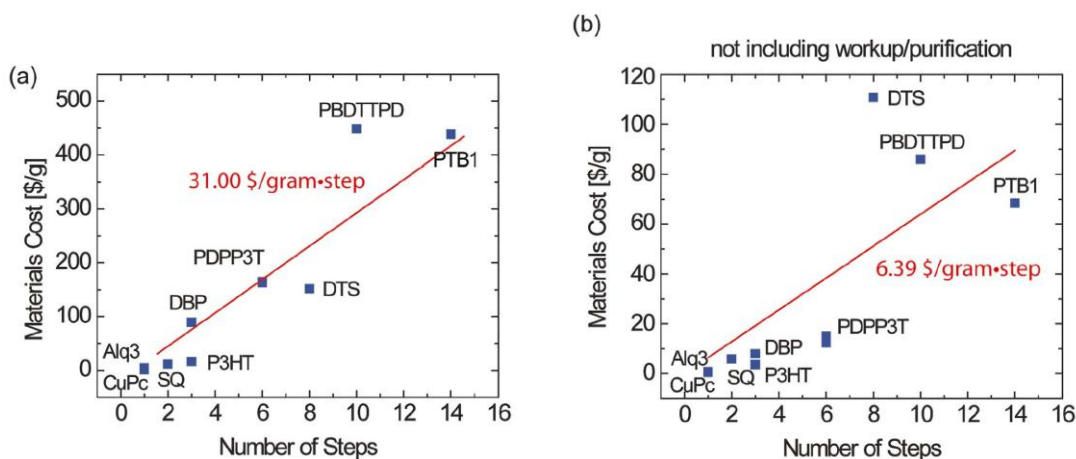


Figure 1-1 Scatter plot of the calculated material cost (\$ per g) versus the number of required synthetic steps<sup>[9b]</sup>

このような観点から現在、共役高分子の合成技術の改良の一つの指針として、より単純な化合物から短いステップ数で目的の共役高分子を得ることが求められている。次の 1.2 節ではこのような観点から、近年、共役高分子合成における代替法として注目を集めている C-H 結合を直接官能基として利用する重合反応について紹介する。

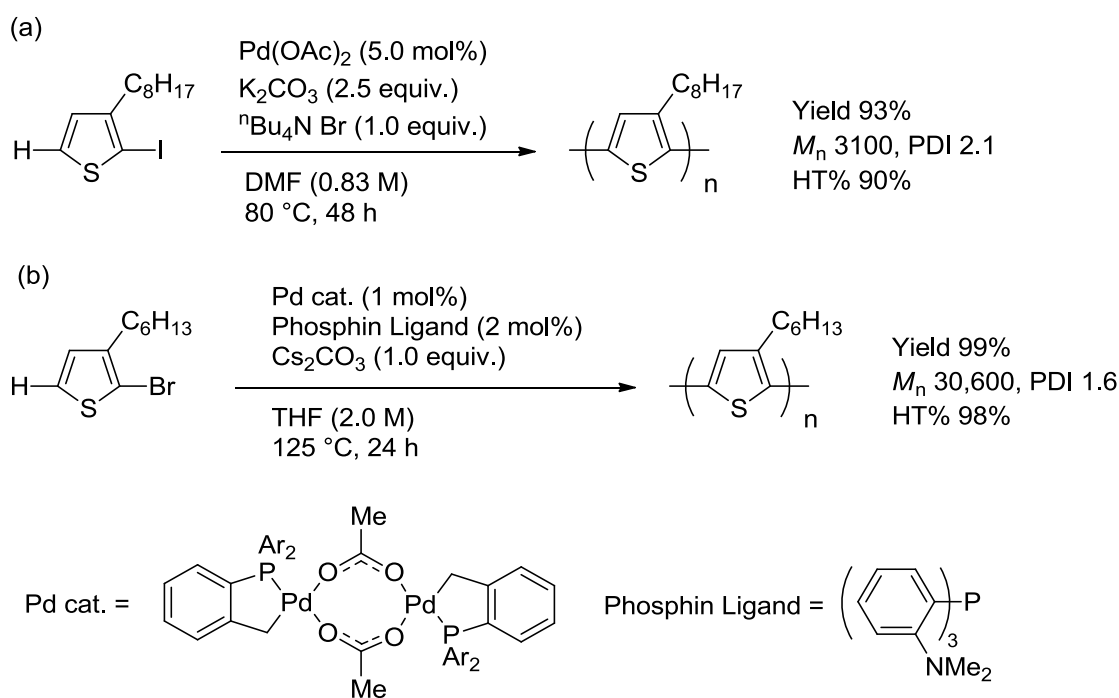


## 1.2 遷移金属触媒を用いた C-H 結合を反応点とする共役高分子合成手法

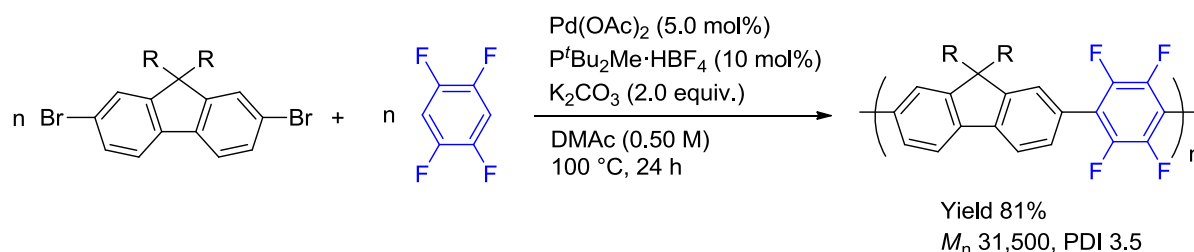
### 1.2.1 直接的アリール化重縮合

直接的アリール化反応を利用した共役高分子合成手法は有機金属官能基を導入せずに、モノマーの C-H 結合を直接反応点とし、ハロゲン化アリールをカップリングパートナーとして脱ハロゲン化水素型のクロスカップリング重縮合を行うことができる<sup>[10, 11]</sup>。

直接的アリール化反応を重合反応に応用した最初の報告例は Marc Lemaire らのグループが 1999 年に発表した Pd 触媒を用いた 2-Iodo-3-alkylthiophene の重縮合による Poly(3-alkylthiophene) (P3AT) の合成である (Scheme 1-5a)<sup>[11a]</sup>。この時点では分子量、構造制御共に不十分であったが、後の 2010 年に Fumiyuki Ozawa らのグループが 2-bromo-3-hexylthiophene をモノマーに用い、直接的アリール化重縮合の Pd 触媒およびホスフィン配位子などの反応条件の最適化によって得られるポリマーの分子量、レジオレギュラリティーの高度化に成功している (Scheme 1-5b)<sup>[11b]</sup>。同年、本研究室においても独立してテトラフルオロベンゼンとジハロゲン化アリールの二種のモノマーを組み合わせた AA-BB タイプの重縮合反応の直接的アリール化重縮合反応を報告している (Scheme 1-6)<sup>[11c]</sup>。



Scheme 1-5 Synthesis of P3AT via direct arylation polycondensation



Scheme 1-6 Direct arylation polycondensation of dibromofluorene with tetrafluorobenzene

これらの報告以降、複数のグループで直接的アリール化重縮合が勢力的に研究されている<sup>[11d-11j]</sup>。研究の初期には意図しない C-H 結合の副反応による架橋構造の生成や、C-H 間、C-Br 間のそれぞれのホモカップリング反応が問題となったが、触媒、添加剤、反応時間、反応温度などの反応条件の最適化により近年では適用範囲が広がり副反応なく目的のポリマーが得られるようになってきた。その一部を Figure 1-2 に示す<sup>[11k-11p]</sup>。

実際に合成したポリマーのデバイスへの応用も盛んに研究されている。幾つかの報告例では直接的アリール化重縮合で合成したポリマーが従来法で合成したものよりも高いデバイス性能を示している。これは従来法と比べ、反応点に有機金属を含まない直接的アリール化重縮合は脱離成分の除去や末端処理が容易であるため高純度なポリマーを得やすいためである<sup>[12]</sup>。このように C-H 結合を反応点とした重合法は反応ステップ数の削減だけでなく、デバイス応用に対してもメリットが大きい。

一方で、直接的アリール化重縮合では未だ有機ハロゲン化合物の事前調製が必要である点に改善の余地がある。次の 1.2.2 節では有機ハロゲン化合物も用いない脱水素型のカップリング重縮合について紹介する。

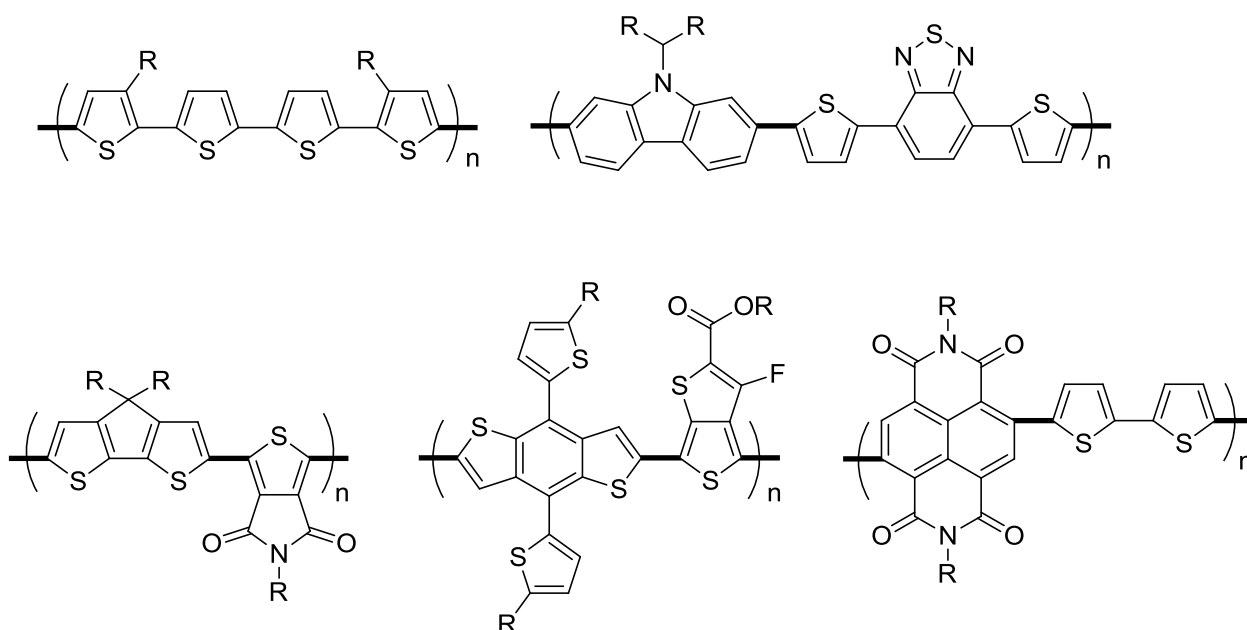
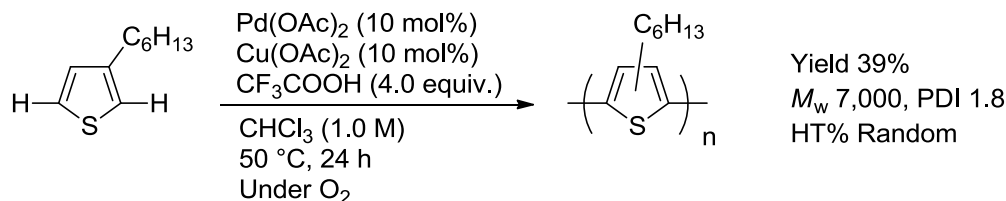


Figure 1-2  $\pi$ -Conjugated polymers synthesized by direct arylation polycondensation

## 1.2.2 脱水素型カップリング重縮合反応

反応点を全て C-H 結合とする脱水素型カップリング重縮合による共役高分子の合成は数例が報告されている<sup>[13-15]</sup>。この反応は酸化重合と異なり、結合形成は遷移金属触媒による有機金属化学的反応を経由して行われる。脱水素型カップリング反応ではモノマーおよびオリゴマーが直接酸化されず、遷移金属触媒を再酸化剤によって再生させながら反応を進行させる。

脱水素型ホモカップリング反応を利用したものは、ホモポリマーが合成される。Pd 触媒を用いた脱水素型ホモカップリング重合の最初の例は Kenji Hagino らによって報告されている。この例ではチオフェン誘導体のホモポリマーの重合が行われている<sup>[13a]</sup>(Scheme 1-7)。



Scheme 1-7 Dehydrogenative coupling polycondensation<sup>[13a]</sup>

その後の 2014 年から 2016 年にかけて電子不足な芳香環化合物の C-H 結合を反応点とするホモポリマーの合成が報告されている(Figure 1-3)。2014 年に、Yongsheng Chen らは、C-H 活性可能のある電子アクセプターなモノマーとして 5-alkyl[3,4-c]thienopyrrole-4,6-dione (TPD) および TPD ユニットを含む芳香族モノマーを用いてのホモポリマーの合成を行っている<sup>[13b]</sup>。また、Jigsong You らは benzodiimidazole のホモポリマーの合成<sup>[13c]</sup>および後年の 2016 年にチアゾール誘導体のホモポリマーの合成を報告している<sup>[13d, 13e]</sup>。

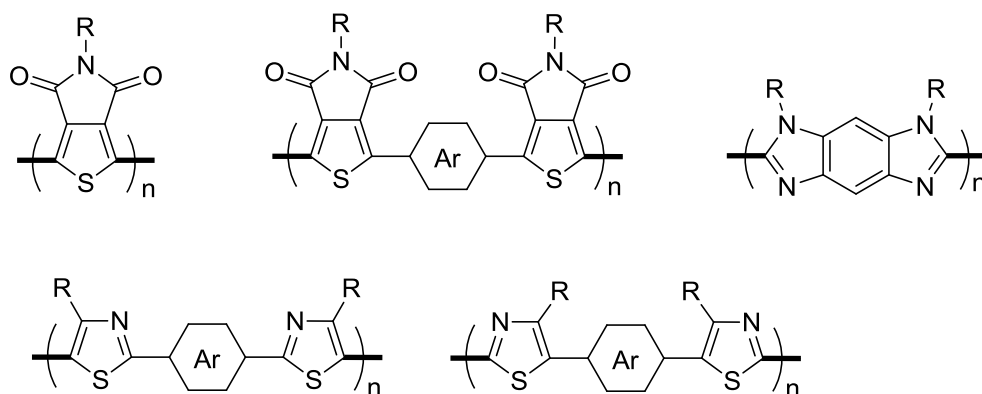
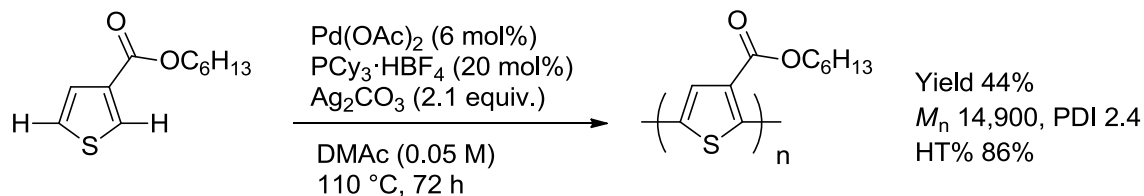


Figure 1-3  $\pi$ -Conjugated polymers synthesized by dehydrogenative coupling polycondensation<sup>[13b-13e]</sup>

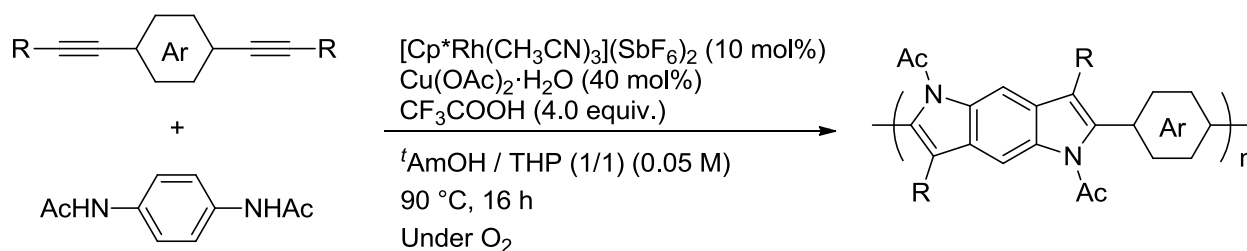
一方、脱水素型のクロスカップリング重縮合反応では、2 種類の C-H 結合を反応点として重合を進行させる。従って、脱水素型のホモカップリング反応が副反応となるため、より難しい課題となる。先行事例として、完全なクロスカップリング重縮合反応では無いものの、Barry C. Thompson らは 2016 年に 3-hexylesterlthiophene の酸化型直接的アリール化重縮合を報告している。この反応では反応条件によっては頭-尾構造が最大 86% まで制御されることが報告されている(Scheme 1-8)。これはチオフェンの 3 位に置換したエステル基が 2 位と 5 位の反応性を変えることや、エステル基が配向基として働くことが要因であるとされている<sup>[14]</sup>。

この他には酸化的な環化カップリング反応を重縮合反応に応用した例がある。Shin-ichi Fukuzawa らは

芳香族ジアセトアニリドと芳香族ジアルキンモノマーとして Rh 触媒による付加反応および酸化的環化反応によって共役高分子の合成に成功している(Scheme 1-9)<sup>[15]</sup>。



Scheme 1-8 Oxidative direct arylation polycondensation of 3-hexylesterlthiophene<sup>[14]</sup>



Scheme 1-9 Synthesis of benzodipyrrole based polymer via oxidative annulation<sup>[15]</sup>

以上、脱水素型カップリング重縮合反応についてまとめた。上で述べたように、この形式の重合反応は未だ報告例が少ない。特に、ポリマーの頭-尾構造の制御や二種のモノマーの共重合を行うにはホモカップリング反応が併発するために、極めて難易度の高い反応である。

次の 1.3 章では本研究の目的と論文の構成についてまとめた。

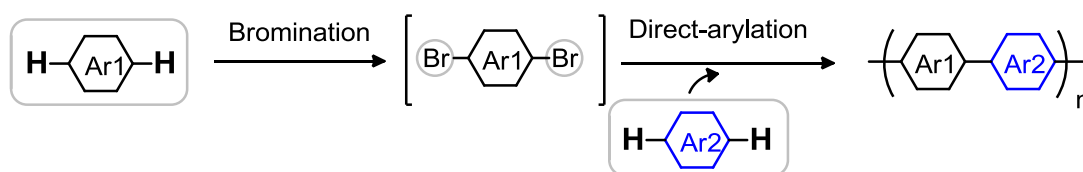
### 1.3 本研究の目的と論文の構成

近年では共役高分子の合成法には、複数のユニットを組み合わせることや頭-尾構造の制御と共に、少ない反応ステップ数で低コスト・低環境負荷に目的物が得られることの両立が求められている。このような観点から C-H 結合を直接反応点に用いてカップリング反応を行うことのできる C-H 直接官能基化反応を利用した共役高分子合成法が盛んに研究され、高い評価を受けている。

理想的な共役高分子合成法を目指した場合、① すべての反応点を C-H 結合とすること、② 異なる二種の C-H 結合を反応点とすること、この2つを両立できる重合法が二種のモノマーの共重合あるいはモノマーの頭-尾構造の制御を行うための一つの到達点と考えられる。本研究では上記条件を満たす共役高分子合成戦略として、大きく分けて次の2つの方策を立案し、新しい共役高分子合成法の開発を行った。

第1の方策では直接的アリール化重縮合反応とカップリングパートナーである C-Br 結合の事前調製段階をワンポット化した新しい共役高分子合成技術の開発を行う (Scheme 1-10)。この手法では反応点が C-H 結合となるモノマーを順次系中へ導入するプロセスとなるため、形式上2つの異なる C-H 結合を反応点とした重合法となる。直接的アリール化重縮合と比較すると、ハロゲン化合物の単離精製にかかる試薬やエネルギーを節約することができる。この合成手法の詳細は本論文の2章にて述べる。

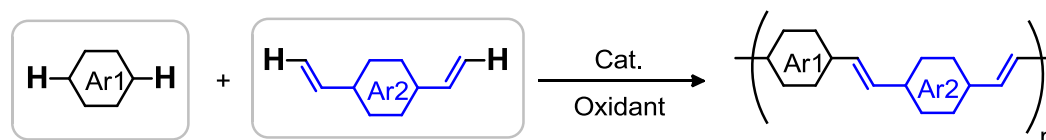
第1方策：連続的な臭素化-直接的アリール化反応に基づく共役高分子のワンポット合成



Scheme 1-10 Synthesis of conjugated polymers via sequential bromination and direct arylation polycondensation

第2の方策は、脱水素型直接的アルケニル化反応を重縮合反応に応用した共役高分子の合成手法の開発である (Scheme 1-11)。脱水素型直接的アルケニル化反応は芳香族化合物とオレフィンの脱水素型クロスカップリング反応であり、これまでに重縮合反応への応用例は無かった。一方で、芳香族化合物の C-H 結合とビニル基の C-H 結合は環境が異なるため、反応の選択性を出しやすいと考えた。脱水素型直接的アルケニル化重縮合反応が開発できれば単純な芳香環化合物とジビニル芳香族化合物からポリアリーレンビニレン型の共役高分子を合成できる。反応触媒として Rh 錯体を用いた反応開発を第3章に、Pd 触媒を用いたものを第4章にそれぞれまとめた。

第2方策：脱水素型直接的アルケニル化反応によるポリアリーレンビニレンの合成



Scheme 1-11 Synthesis of conjugated polymer via direct alkenylation polycondensation

以上の本研究で開発する手法はいずれも新しい方法論による共役高分子合成法となる。より簡便に共役高分子を合成する手法の開拓は高分子化学、材料科学、工業の観点から意義深いものである。また、直接的アリアル化重縮合のさらなる簡便化や、重縮合反応において分子間の脱水素型クロスカップリング反応を利用し精度の高い繰り返し構造の共役高分子を合成するといった本研究の新たな試みが成功すれば、共役高分子合成の研究における新たな潮流を生み出すことができる。本研究では、上述の新規の高分子合成手法を実現するために重要な要素を明らかにすること、得られた共役高分子が実際に目的とした構造に対してどこまで精度良く合成できたか検証する。最後に第5章では、本論文の総括および今後の展望について述べる。

## References

- [1] (a) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581 (b) A. Facchetti, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 733; (c) X. Guo, M. Baumgarten K. Müellen, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1832; (d) P. P. Khlyabich, B. Burkhart, A. E. Rudenko B. C. Thompson, *Polymer* **2013**, *54*, 5267; (e) H. Benten, D. Mori, H. Ohkita S. Ito, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 5340; (f) A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz A. B. Holmes, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897.
- [2] (a) R. R. Søndergaard, M. Hösel, F. C. Krebs, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2013**, *51*, 16; (b) P. Calvert, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3299.
- [3] (a) N. Gospodinova, L. Terlemezyan, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 1443; (b) K. Kaneto, K. Yoshino, Y. Inuishi, *Solid State Commun.* **1983**, *46*, 389; (c) K. Yoshino, S. Hayashi, R. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1984**, *23*, L899.
- [4] G. A. Snook, P. Kao, A. S. Best, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 1.
- [5] (a) L. Groenendaal, J. Dhaen, J. Manca, J. Van Luppen, E. Verdonck, F. Louwet, L. Leenders, *Synth. Met.* **2003**, *135-136*, 115; (b) M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Ersson, R. H. Friend, *Nature* **1998**, *395*, 257; (c) Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **2003**, *87*, 171.
- [6] (a) T. Yamamoto, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 583; (b) T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 431.
- [7] B. Carsten, F. He, H. J. Son, T. Xu and L. Yu, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1493.
- [8] (a) Timothy M. Swager, *Macromolecules* **2017**, *50*, 4867; (b) R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 93; (c) C. Duan, F. Huang Y. Cao, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10416; (d) R. S. Kularatne, H. D. Magurudeniya, P. Sista, M. C. Biewer M. C. Stefan, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 743; (e) C. Liu, K. Wang, X. Gong A. J. Heeger, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 4825; (f) K.-J. Baeg, M. Caironi Y.-Y. Noh, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4210.
- [9] (a) D. J. Burke D. J. Lipomi, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2053; (b) T. P. Osedach, T. L. rew V. Bulović, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 711; (c) R. Po, A. Bernardi, A. Calabrese, C. Carbonera, G. Corso A. Pellegrino, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 925; (d) R. Po, G. Bianchi, C. Carbonera A. Pellegrino, *Macromolecules* **2015**, *48*, 453.
- [10] (m) S. Kowalski, S. Allard, K. Zilberberg, T. Riedl U. Scherf, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1805; (n) K. Okamoto, J. X. Zhang, J. B. Housekeeper, S. R. Marder C. K. Luscombe, *Macromolecules* **2013**, *46*, 8059; (o) A. E. Rudenko B. C. Thompson, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 135; (p) S.-L. Suraru, J. A. Lee C. K. Luscombe, *ACS Macro Lett.* **2016**, *5*, 724; (q) T. Bura, J. T. Blaskovits M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10056; (r) J.-R. Pouliot, F. Grenier, J. T. Blaskovits, S. Beaupré M. Leclerc, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14225; (s) P.-O. Morin, T. Bura M. Leclerc, *Mater. Horiz.* **2016**, *3*, 11.
- [11] (a) M. Sévignon, J. Papillon, E. Schulz M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5873; (b) Q. Wang, R. Takita, Y. Kikuzaki F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11420; (c) W. Lu, J. Kuwabara T. Kanbara, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1252; (d) P. Berrouard, A. Najari, A. Pron, D. Gendron, P.-O. Morin, J.-R. Pouliot, J. Veilleux M. Leclerc, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 2068; (e) S. Kowalski, S. Allard U. Scherf, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 465; (f) H. Zhao, C.-Y. Liu, S.-C. Luo, B. Zhu, T.-H. Wang, H.-F. Hsu H.-h. Yu, *Macromolecules* **2012**, *45*, 7783; (g) S.-W. Chang, H. Waters, J. Kettle, Z.-R. Kuo, C.-H. Li, C.-Y. Yu, M. Horie, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1927; (h) K. Nakabayashi, H. Mori, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 717; (i) R. Matsidik, H. Komber M. Sommer, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 1346; (j) S. Hayashi, Y. Kojima, T. Koizumi, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 881; (k) P.-O. Morin, T. Bura, B. Sun, S. I. Gorelsky, Y. Li, M. Leclerc, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 21; (l) T. Bura, P.-O. Morin, M. Leclerc, *Macromolecules* **2015**, *48*, 5614; (m) S. Broll, F. Nübling, A. Luzio, D. Lentzas, H. Komber, M. Caironi, M. Sommer, *Macromolecules*, **2015**, *48*, 7481; (n) J. Kuwabara, Y. Fujie, K. Maruyama, T. Yasuda, T. Kanbara, *Macromolecules* **2016**, *49*, 9388; (o) A. S. Dudnik, T. J. Aldrich, N. D.

- Eastham, R. P. H. Chang, A. Facchetti T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15699; (p) R. Matsidik, A. Luzio, S. Hameury, H. Komber, C. R. McNeill, M. Caironi, M. Sommer, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 10371.
- [12] (a) J. Kuwabara, T. Yasuda, S. J. Choi, W. Lu, K. Yamazaki, S. Kagaya, L. Han, T. Kanbara, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3226; (b) J. Kuwabara, T. Yasuda, N. Takase, T. Kanbara, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 1752.
- [13] (a) K. Tsuchiya, K. Ogino, *Polym. J.* **2013**, *45*, 281; (b) Q. Zhang, X. Wan, Y. Lu, Y. Li, Y. Li, C. Li, H. Wu, Y. Chen, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12497; (c) Q. Huang, X. Qin, B. Li, J. Lan, Q. Guo, J. You, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13739; (d) Q. Guo, D. Wu, J. You, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 2765; (e) Q. Guo, R. Jiang, D. Wu, J. You, *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 794.
- [14] N. S. Gobalasingham, S. Noh, B. C. Thompson, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1623.
- [15] Y. Tokoro, H. Sato, S. Fukuzawa, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 689.



## 第 2 章

連続的な臭素化—直接的アリール化重縮合に  
基づく共役高分子のワンポット合成

## 2.1 緒言

第2章では連続的な臭素化—直接的アリール化重縮合の開発を行った。これは臭素化されたモノマーの事前調製と直接的アリール化重縮合をワンポット中で行う、共役高分子の新たな合成手法である。

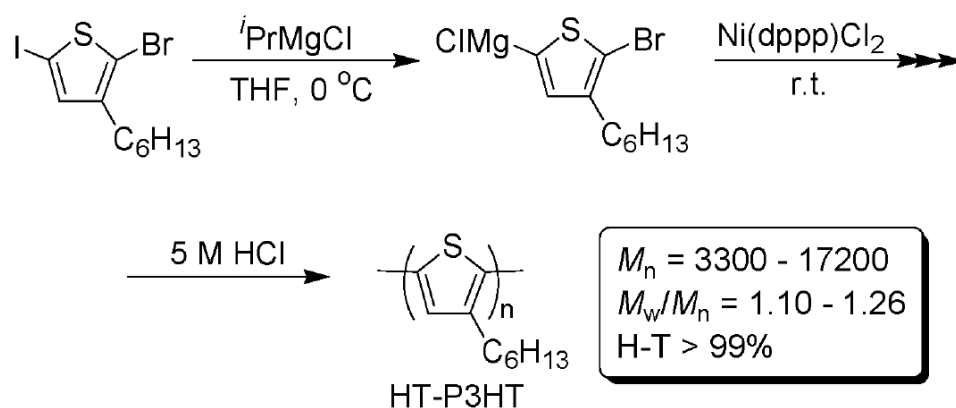
1.2節で述べたように、近年、直接的アリール化重縮合の研究が盛んに行われている<sup>[1]</sup>。この直接的アリール化重縮合は従来法のように有機金属官能基をモノマーに導入する必要がなく、モノマーのC-H結合とC-Br結合を反応点としてカップリング重縮合反応を行うことができる。このことから、直接的アリール化重縮合は反応ステップ数や脱離成分が少ないより実用的な共役高分子合成法として高く評価されている。この一方で、直接的アリール化重縮合においてさらに改善が可能な点には有機ハロゲン化合物の事前調製の段階が挙げられる。本研究ではこの点に着目した。

反応プロセスの改善法の一つに、反応のワンポット化がある<sup>[2]</sup>。ワンポット反応は多段階の反応を一つの容器内で連続して行う手法である。複雑な操作を伴う多段階合成を反応容器に順次試薬を投入していくだけの単純なプロセスに構築し直すことで、中間化合物の単離・精製にかかる薬品や工程エネルギーを削減できる。

この一方で、反応をワンポット化する際は、主に次の点に留意しなければならない。

- ① 前段階の反応において使用した試薬や、副生成物が次の反応をなるべく阻害しないものにする必要がある。また反応溶媒は、なるべく揃えるか、揮発しやすく、転換しやすいものとするのが望ましい。
- ② 最終生成物の反応率は、反応ステップごとの反応率を掛けあわせたものになるため、各々の反応における効率それぞれが高いものでなくてはならない。特に本研究では最終段階における反応が重縮合反応である。重縮合反応によって高分子を合成する際は、モノマーの等量性、反応率が生成ポリマーの分子量に大きく関わるため、より高い反応率の反応が要求される。

構造の制御された共役高分子の合成におけるワンポット反応の例として、山本重合法における有機金属官能基の導入と、クロスカップリング反応をワンポットで行う、Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT)の合成が挙げられる<sup>[3]</sup> (Scheme 1-2)。

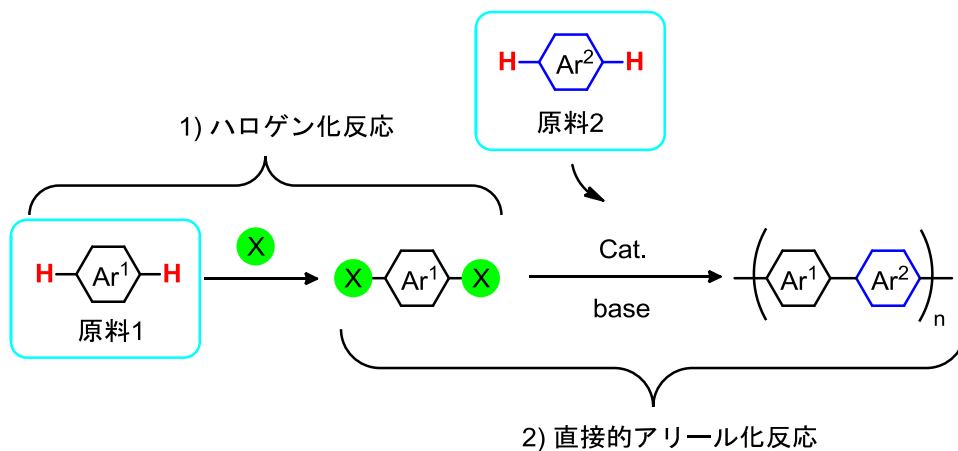


Scheme 2-1 有機金属官能基の導入とカップリング反応の One-pot 反応による P3HT の合成例<sup>[3]</sup>

この反応では、ハロゲン化されたチオフェンを出発原料に、選択的な有機金属官能基の導入とクロスカップリング反応が連続して一つの系内で進行する。

このような例に習い、直接的アリール化反応においてもモノマーの官能基化と重縮合反応をワンポット化することを着想した。具体的には、① 基質のハロゲン化反応、② カップリングパートナーとの直

接的アリール化反応、この2つの反応をワンポット反応とする (Scheme 2-2)。これにより、全ての出発原料基質の反応点は C-H 結合同士となり、より簡便な共役高分子の合成手法となることが期待できる。



Scheme 2-2 基質のハロゲン化反応と直接的アリール化反応の One-pot 反応

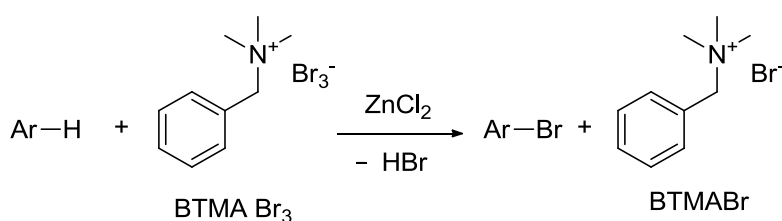
近年、直接的アリール化重縮合は高性能の共役高分子の合成に適用でき、実際に従来法で合成した共役高分子と同等以上のデバイス特性を発現することが実証されはじめている<sup>[4]</sup>。この連続的な手法によりデバイスへ実装可能なポリマーを合成できれば、更に実用的な共役高分子合成手法を実現できると考えた。

本章では始めにフルオレンを出発原料とした連続的な臭素化—直接的アリール化重縮合の開発を行う。これを元に、続いてヘテロ芳香環化合物や非対称モノマーに出発原料の適用範囲を拡張する。最後に合成したポリマーの物性およびデバイス特性の評価を行った。

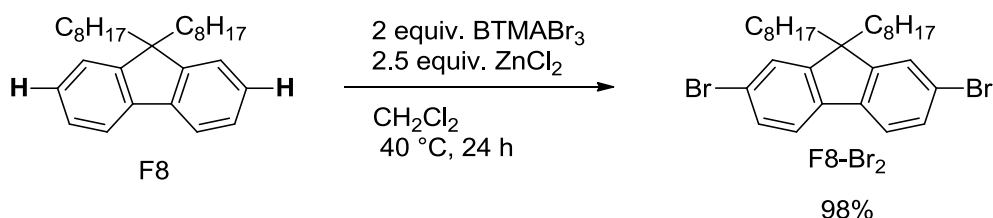
## 2.2 9,9-ジオクチルフルオレンを出発原料とした共役高分子の合成

はじめにフルオレンをモノマーに選択し、連続的な臭素化—直接的アリール化重縮合による共役高分子合成法の開発を行った。フルオレンは入手性や、安定性、溶解性、蛍光特性などに優れ、共役高分子の合成において多用されるユニットである。また、直接的アリール化重縮合においても副反応がほとんど無く反応性の良いモノマーである<sup>[5]</sup>。

重縮合反応において、高分子量のポリマーを高収率で得るためには、高純度なモノマーと極めて高い転換効率の結合形成反応が必要となる。ワンポット反応では中間化合物を単離精製しないため、一段階目のハロゲン化反応には、反応効率・選択性の高さはもとより、副生成物が二段階目の直接的アリール化重縮合反応をなるべく阻害しないことも条件となる。そこで1段階の臭素化反応試薬としてBenzyltrimethylammonium tribromide (BTMA Br<sub>3</sub>)を用いることを検討した。BTMA Br<sub>3</sub>は反応の位置選択性および反応効率が高く、また、反応の副生成物は、4級アンモニウム塩となる(Scheme 2-2)<sup>[6]</sup>。4級アンモニウム塩は化学的に安定で、相関移動触媒等にも用いられていることから、直接的アリール化反応を阻害しにくいと考えた<sup>[7]</sup>。このBTMA Br<sub>3</sub>を用いて9,9-Dioctylfluorene(F8)の臭素化を行った。この結果、F8の2位と7位において臭素化反応が選択的かつほぼ定量的に進行することを確かめた(Scheme 2-3)。



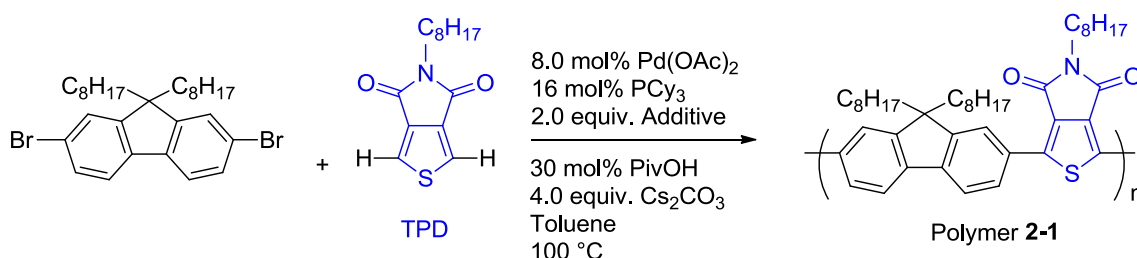
Scheme 2-2 Bromination reaction using BTMA Br<sub>3</sub>



Scheme 2-3 Bromination of F8 using BTMA Br<sub>3</sub>

続いて臭素化反応の副生成物が直接的アリール化重縮合に与える影響について調査した(Table 2-1)。モデル重合として2,7-Dibromo-9,9-dioctylfluorene (F8-Br<sub>2</sub>)とこの相手基質に直接的アリール化反応において高い反応性を示すアクセプター系の芳香族化合物として知られている5-Octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (TPD)を採用した(Table 2-1)。既報の直接的アリール化重縮合反応の条件にて重合を行ったところ、分子量120,000のPolymer 2-1を収率96%で得た(Entry 1)<sup>[5f]</sup>。ここに一般的に広く用いられている臭素化剤であるN-Bromosuccinimide<sup>[8]</sup>の反応副生成物であるSuccinimideを加えて重合を行ったところ、反応が阻害されポリマーを得ることができなかった(Entry 2)。一方、本研究で採用した臭素化剤であるBTMA Br<sub>3</sub>の副生成物であるBTMA Brを添加した条件では若干分子量の低下がみられるものの、高い収率でポリマーを合成することができた(Entry 3)。臭素化反応の際にルイス酸として添加した塩化亜鉛をさらに添加した際は若干反応が阻害されるものの、反応時間を延長することでポリマーを得ることができた(Entry 4)。以上の実験から、BTMA Br<sub>3</sub>を臭素化剤として用いたあとの反応系中で連続して直接的アリール化重縮合反応を行うことができる見込みが得られた。

Table 2-1. Results of direct arylation polycondensation of 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene with TPD in the presence of additive<sup>a</sup>



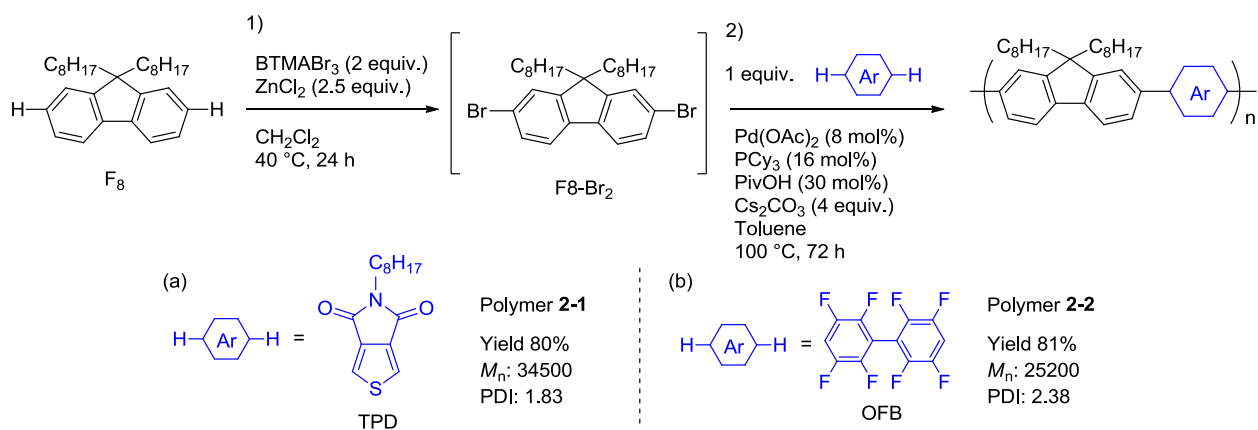
Entry	Additive (equiv.)	Reaction time / h	Yield <sup>b</sup> / %	$M_n$ <sup>c</sup>	PDI <sup>c</sup>
1	-	24	96	129200	2.60
2	Succinimide (2.0)	24 (240)	0 (0)	-	-
3	BTMA Br (2.0)	24	95	89500	2.32
4	BTMA Br (2.0) / ZnCl <sub>2</sub> (2.5)	48	95	50500	2.33

<sup>a</sup> Reactions were carried out at 100 °C in toluene (2.5 mL) for 0.50 mmol scale using Pd(OAc)<sub>2</sub> (8 mol%), PCy<sub>3</sub> (16 mol%), PivOH (30 mol%) and Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4 equiv.). <sup>b</sup> The products were obtained by reprecipitation from CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH. <sup>c</sup> Estimated by GPC calibrated on polystyrene standards.

そこで実際に、F8 の臭素化反応と連続して、TPD を相手基質として直接的アール化反応を行った。この結果、分子量 34,500 の Polymer 2-1 を、収率 80% で得た (Scheme 2-4a)。

連続反応で得られたポリマーは NMR および MALDI-TOF-MS によって構造解析を行った。Figure 2-1a に連続反応で得られた Polymer 2-1 の <sup>1</sup>H NMR スペクトルおよび比較として Figure 2-1b に単離した F8-Br2 を用いて合成した Polymer 2-1 の <sup>1</sup>H NMR スペクトルを示す。Figure 2-1a と 2-1b は良い一致を示し、連続反応において目的のポリマーが得られたことが分かった。また、<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (Figure 2-2) から過不足無くシグナルが観測されることが確認された。また、Polymer 2-1 の MALDI-TOF-MS から繰り返し単位構造に一致する間隔でマスピークがみられ、末端はフルオレンおよび臭素化されたフルオレンが導入された構造と一致する m/z 値が得られた (Figure 2-3)。

この合成手法は相手基質に 2,2',3,3',5,5',6,6'-Octafluorobiphenyl (OFB) を用いた場合にも適用でき、分子量 25,200 の Polymer 2-2 を収率 81% で得た (Scheme 2-4b)。Polymer 2-2 においても <sup>1</sup>H NMR (Figure 2-4)、<sup>19</sup>F NMR (Figure 2-5)、<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (Figure 2-6) および MALDI-TOF-MS (Figure 2-7) から目的としたポリマーが精度良く得られていることが確認できた。



Scheme 2-4 Synthesis of conjugated polymers via sequential bromination of F8 and direct arylation polycondensation with (a) TPD and (b) OFB

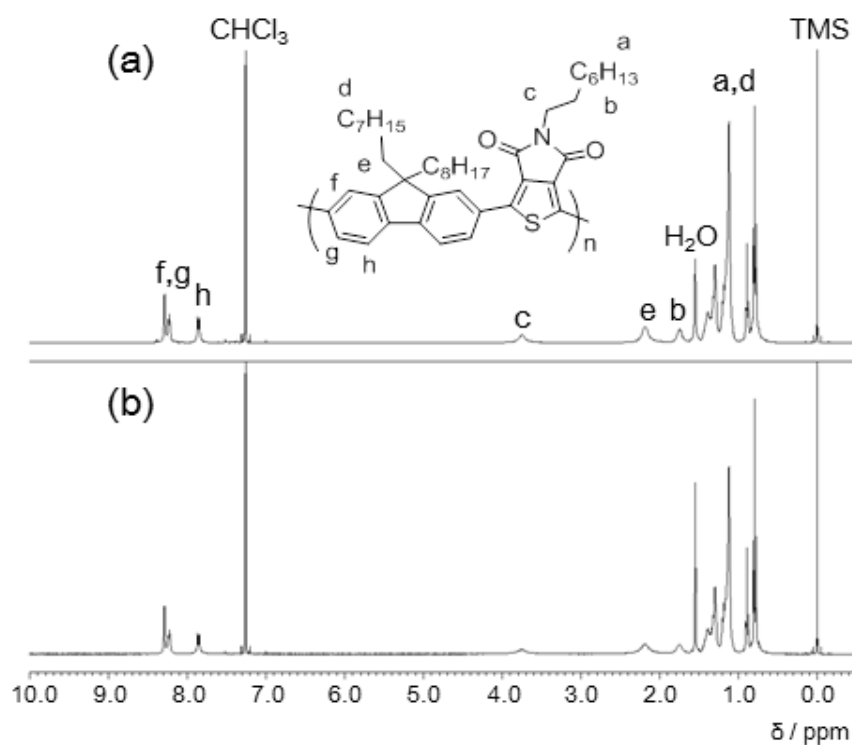


Figure 2-1  $^1\text{H}$  NMR spectra of Polymers **2-1** (a): Synthesized via sequential protocol and (b) synthesized from the isolated F8-Br<sub>2</sub>.

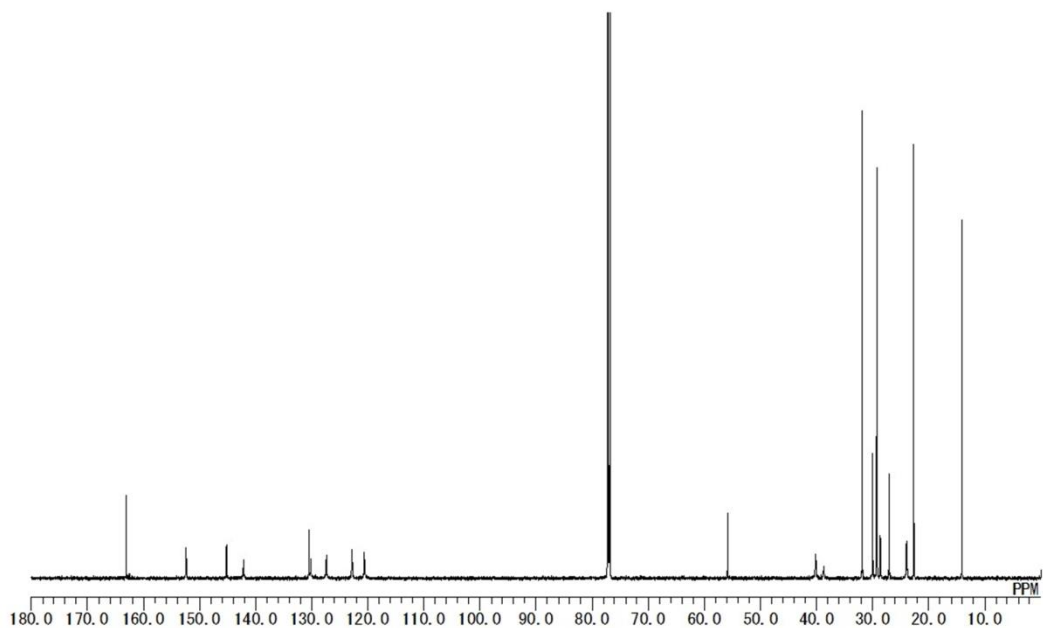


Figure 2-2  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of Polymers **2-1**

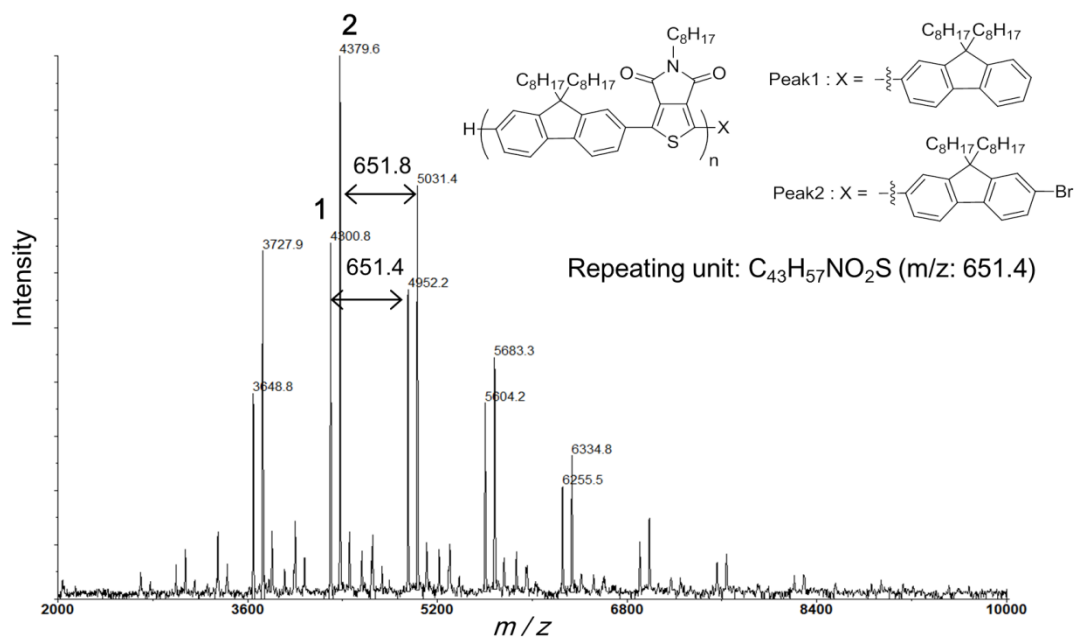


Figure 2-3 MALDI-TOF-MS of Polymer **2-1**.

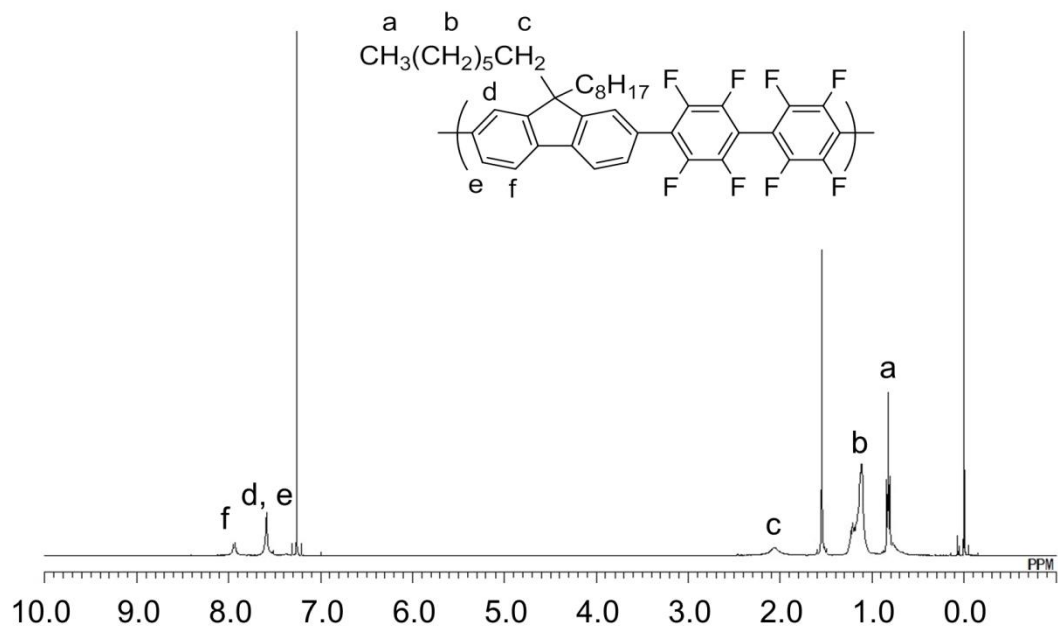


Figure 2-4  $^1\text{H}$  NMR spectrum of Polymers 2-2.

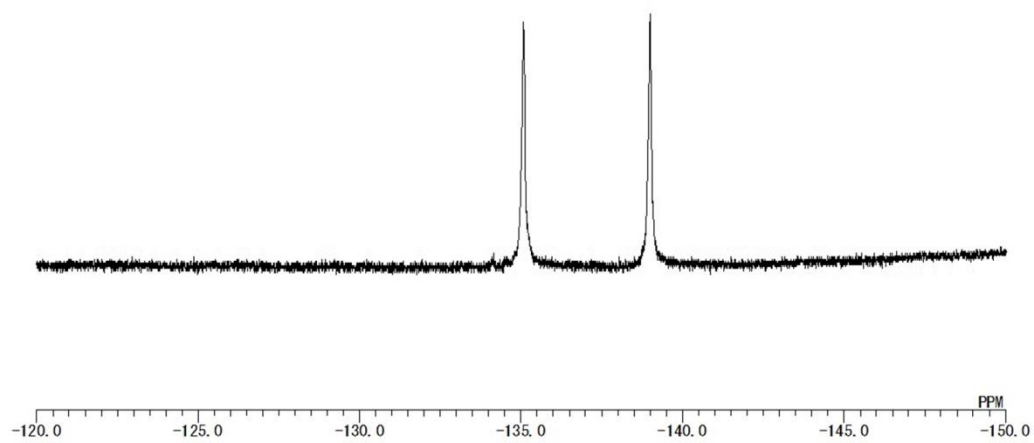


Figure 2-5  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of Polymers 2-2.



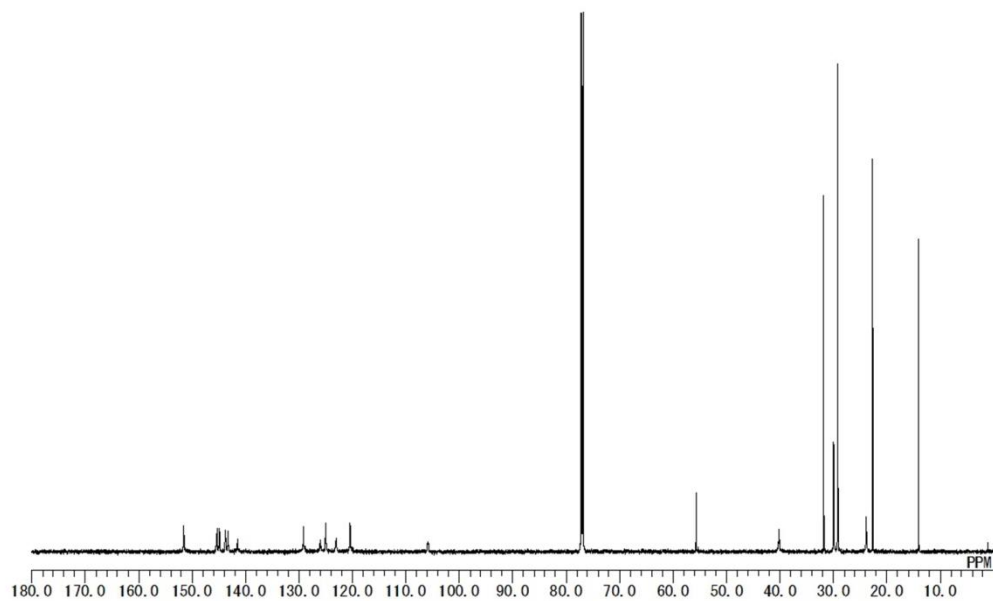


Figure 2-6  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of Polymers **2-2**.

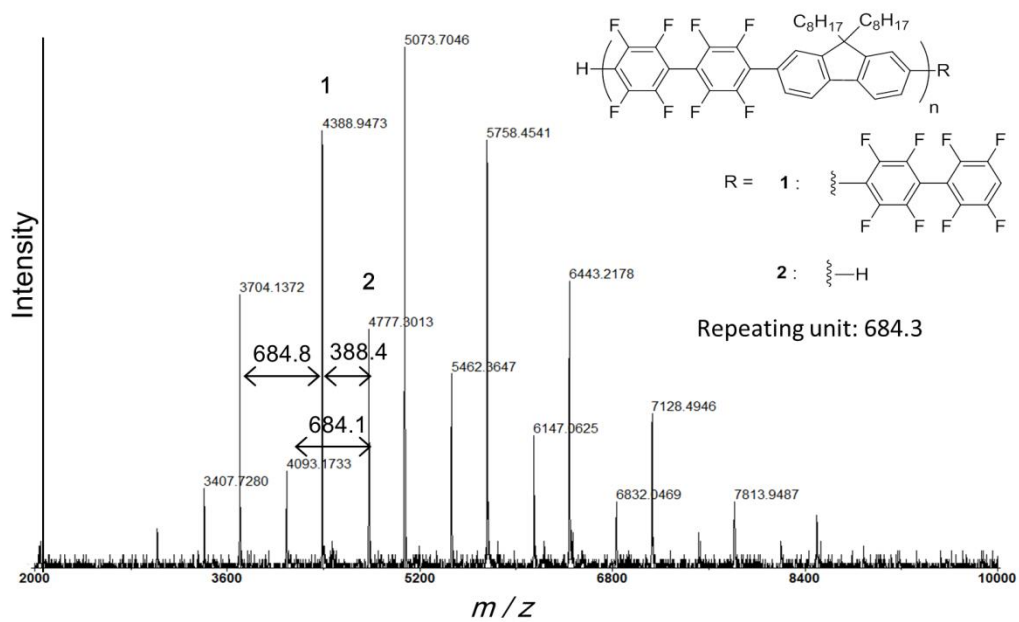
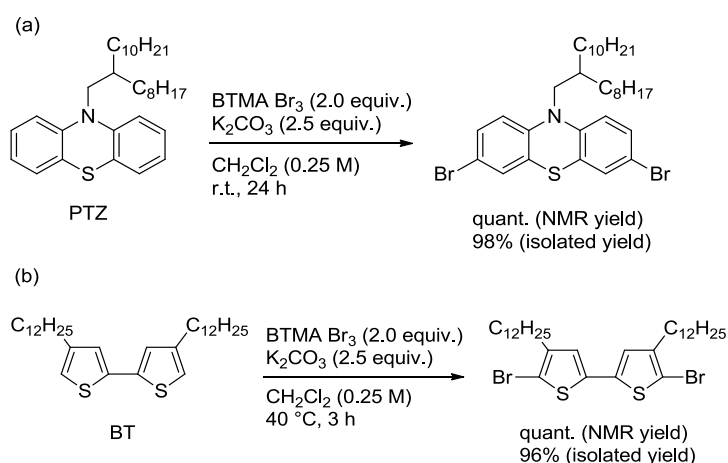


Figure 2-7 MALDI-TOF-MS of Polymer **2-2**.

### 2.3 ヘテロ芳香環化合物を出発原料としたドナー-アクセプター型共役高分子の合成

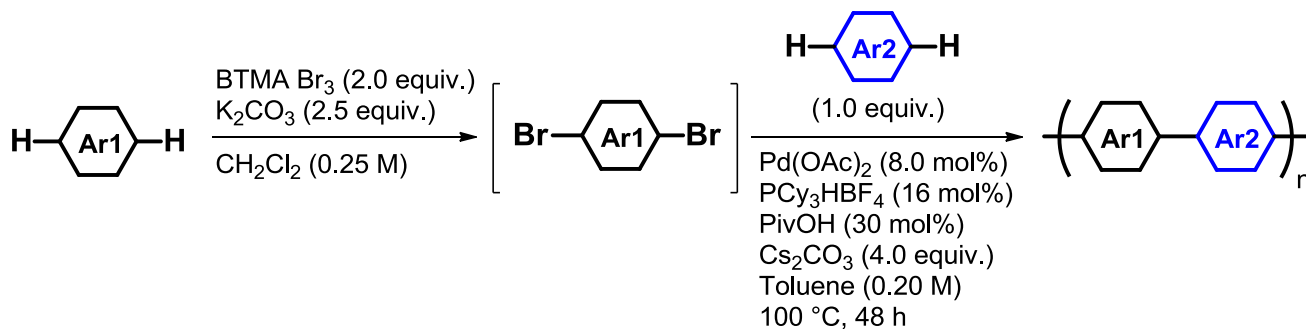
2.2 節ではフルオレンを出発原料とした連続的な臭素化反応-直接的アリール化重縮合反応の開発を行った。この手法をより広範な芳香環化合物へ適用するために、出発原料としてヘテロ元素を含む芳香環化合物を用いることを考え、出発原料としてフェノチアジンとビチオフェンを主骨格に用いることを検討した。これらは共役高分子のユニットとしてよく用いられる電子豊富な芳香族化合物であり<sup>[9]</sup>、2.2 節で確立したようにアクセプター系のモノマーと重合させることでドナー-アクセプター(D-A)型の共役高分子が合成できる。始めに 10-(2-Octyldodecyl)phenothiazine (PTZ) と 4,4'-Didodecyl-2,2'-bithiophene (BT) の BTMA Br<sub>3</sub> による臭素化反応を確認した(Scheme 2-5)。PTZ と BT は電子豊富な芳香環であるため、臭素化反応も進行しやすくなる。よって、これらの反応の際には臭素化反応の活性を高める塩化亜鉛は導入せずに反応を行った。反応の結果、PTZ では 3 位と 6 位、BT では 5 位と 5'位で、それぞれ選択的かつほぼ定量的に臭素化反応が進行することが確認された(Scheme 2-5)。



Scheme 2-5 Bromination of PTZ (a) and BT (b) with BTMA Br<sub>3</sub>.

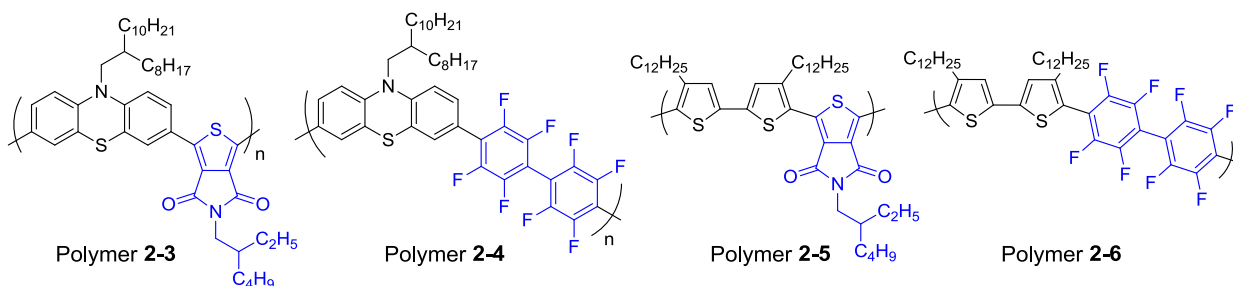
続いて連続的な臭素化-直接的アリール化重縮合を行った。連続反応においては一定時間臭素化反応を行った後、微量に残存した臭素化剤を完全に消費させるために、あとから基質を小過剰量添加して反応を継続した。PTZ は後の反応を阻害しないため、そのまま PTZ を小過剰量加えた。一方、BT はチオフェンの  $\alpha$  位が反応し、ポリマー鎖内部の構造欠陥となるおそれがあったため、副反応を起こしても末端となるように反応点が 1 つしか無い 2-methylthiophene を小過剰量加える基質に選定した。連続反応の結果は Table 2-2 にまとめた。Entry 1~4 のモノマーの組み合わせで Polymer 2-3 ~ 2-6 のポリマーを得ることができた。いずれも良い収率、分子量で目的物が得られている。得られたポリマーは NMR および MALDI-TOF-MS による構造解析を行い、相当する構造が得られていることを確認した(Figure 2-8 ~ 2-21)。以上の実験から、本連続反応がヘテロ芳香環化合物を出発原料としたドナー-アクセプター型の共役高分子の合成に適用できること示すことができた。

**Table 2-2. Sequential bromination and direct arylation polycondensation starting with electron rich heteroaromatic compounds**



Entry	Ar1	Ar2	Product	Yield (%) <sup>a</sup>	M <sub>n</sub> (kDa) <sup>b</sup>	PDI <sup>b</sup>
1	PTZ	TPD	Polymer 2-3	91	15.0	1.8
2	PTZ	OFB	Polymer 2-4	72	15.3	1.7
3	BT	TPD	Polymer 2-5	65 <sup>c</sup>	14.9 <sup>d</sup>	1.7 <sup>d</sup>
4	BT	OFB	Polymer 2-6	66	21.6	1.5

<sup>a</sup> The products were obtained by reprecipitation from chloroform / methanol. <sup>b</sup> Estimated by GPC calibrated with polystyrene standards using CHCl<sub>3</sub> as an eluent at 40 °C. <sup>c</sup> The product was obtained by reprecipitation from *o*-dichlorobenzene (100 °C) / methanol. <sup>d</sup> Estimated by GPC calibrated with polystyrene standards using *o*-dichlorobenzene as an eluent at 140 °C.



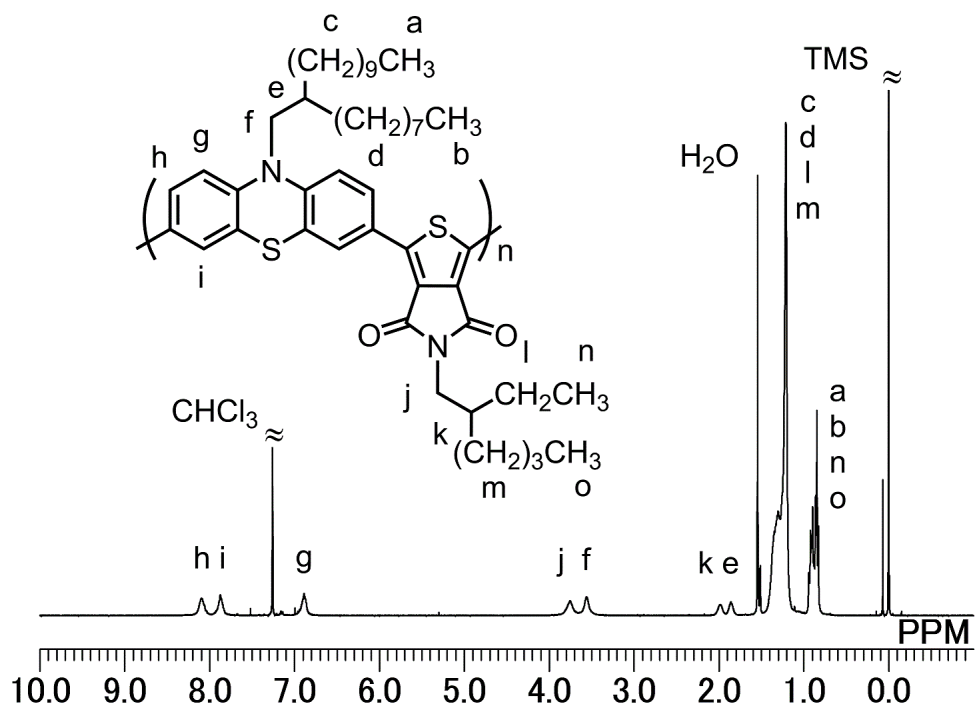


Figure 2-8  $^1\text{H}$  NMR spectrum of Polymer 2-3 ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)

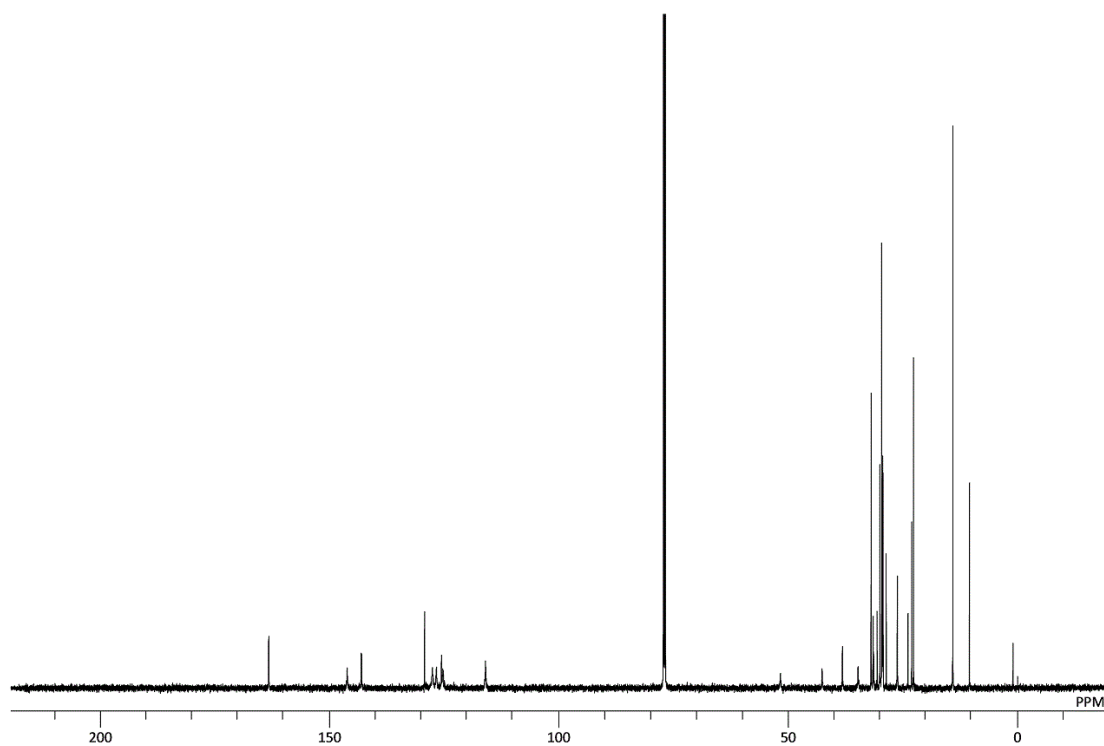
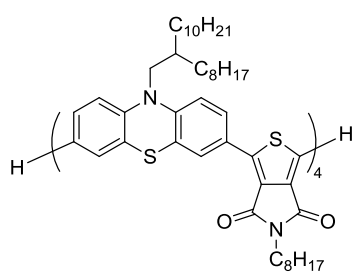
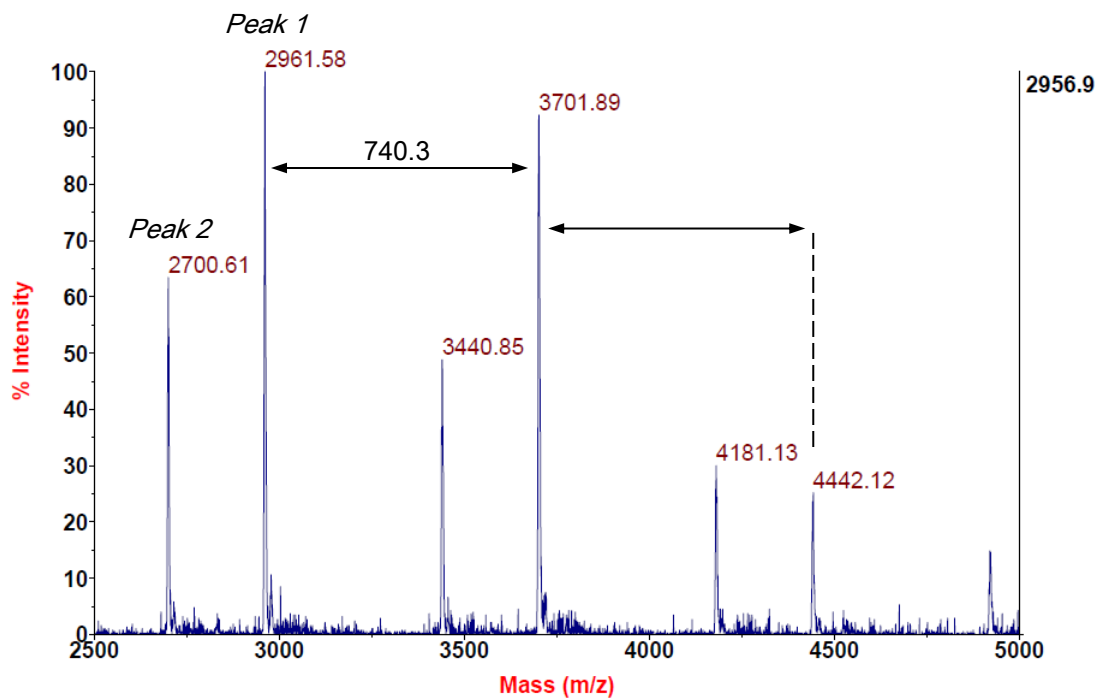
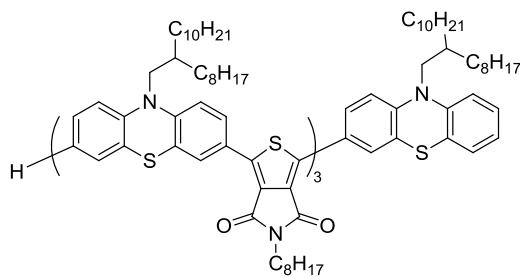


Figure 2-9  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of Polymer 2-3 ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz).



Peak 1  
Chemical Formula:  $C_{184}H_{258}N_8O_8S_8$   
Exact Mass: 2963.78



Peak 2  
Chemical Formula:  $C_{170}H_{241}N_7O_6S_7$   
Exact Mass: 2700.68

Figure 2-10. MALDI-TOF-MS of Polymer 2-3.

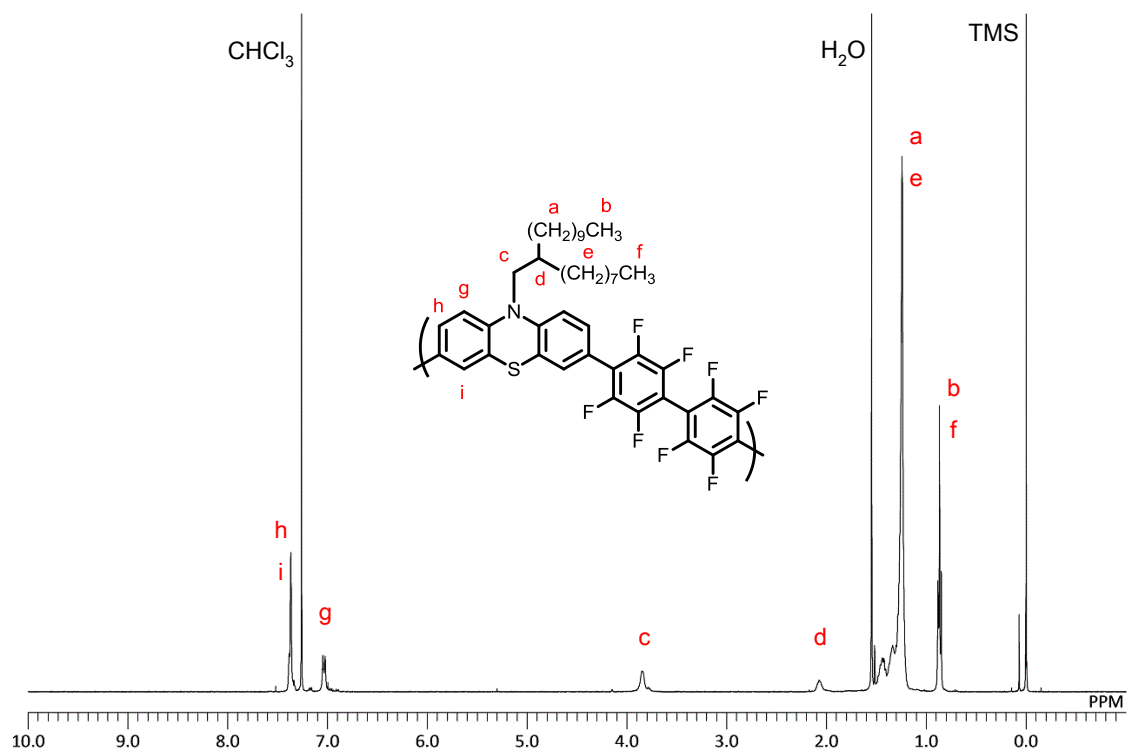


Figure 2-11  $^1\text{H}$  NMR spectrum of Polymer **2-4** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

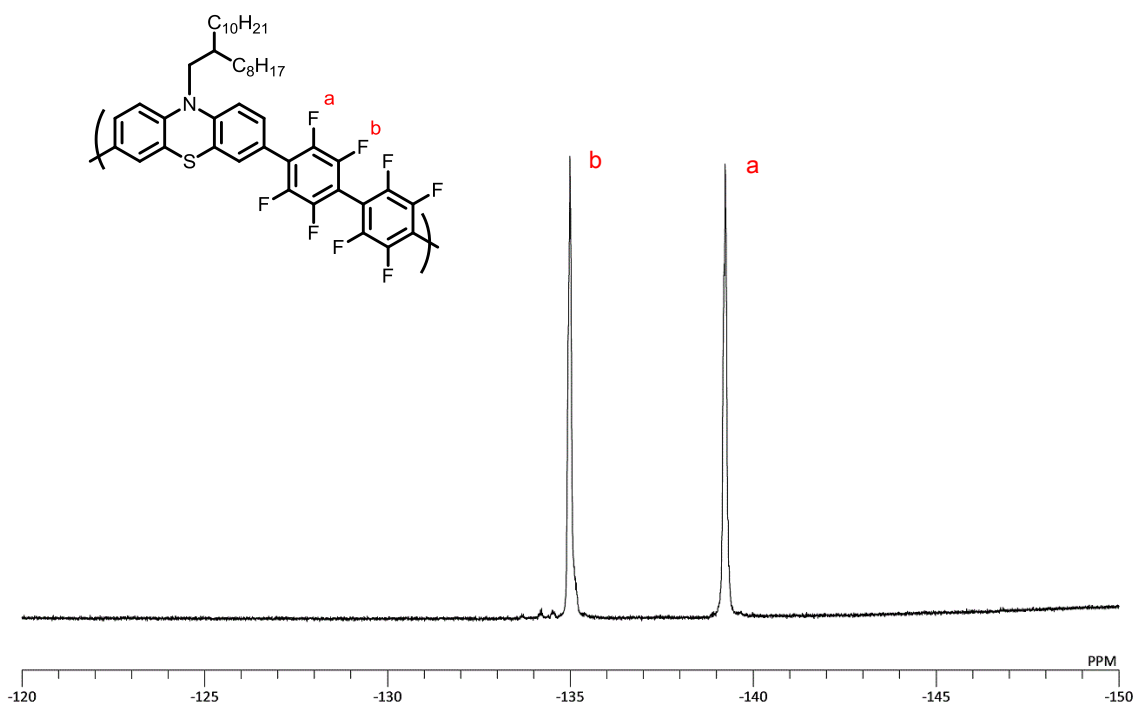


Figure 2-12  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of Polymer **2-4** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

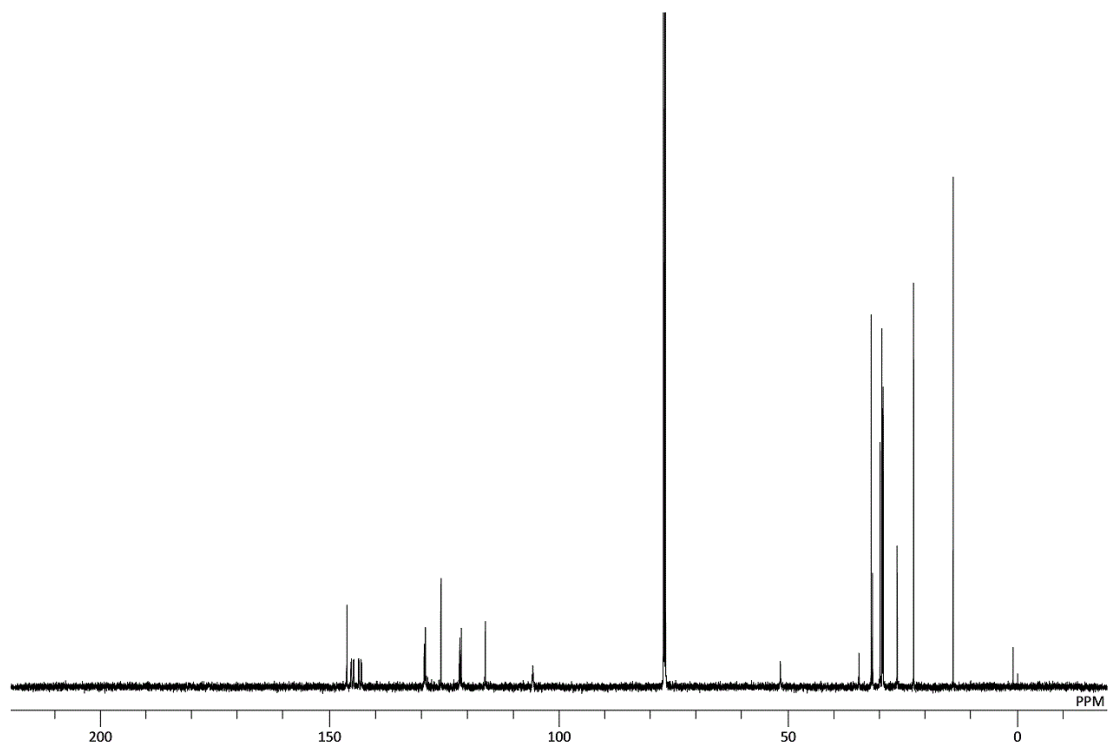


Figure 2-13  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of Polymer 2-4 (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

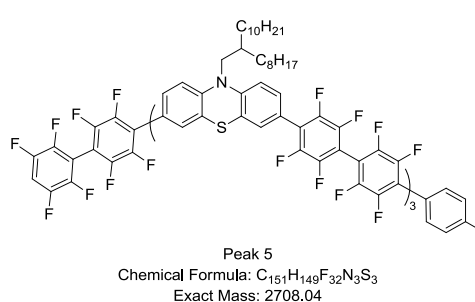
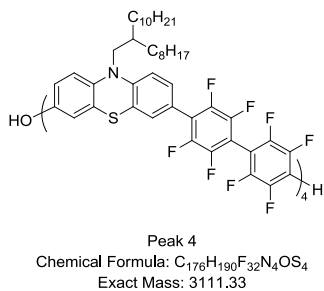
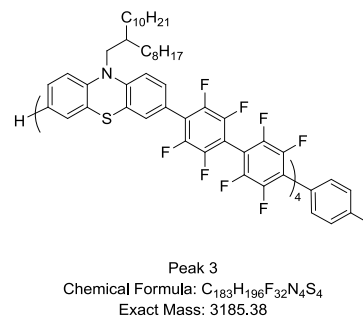
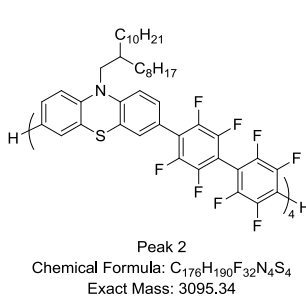
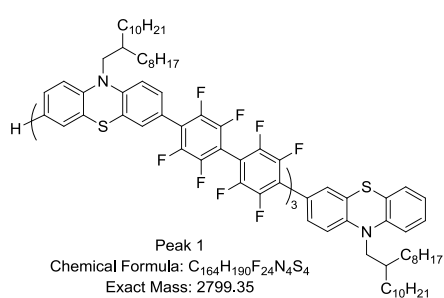
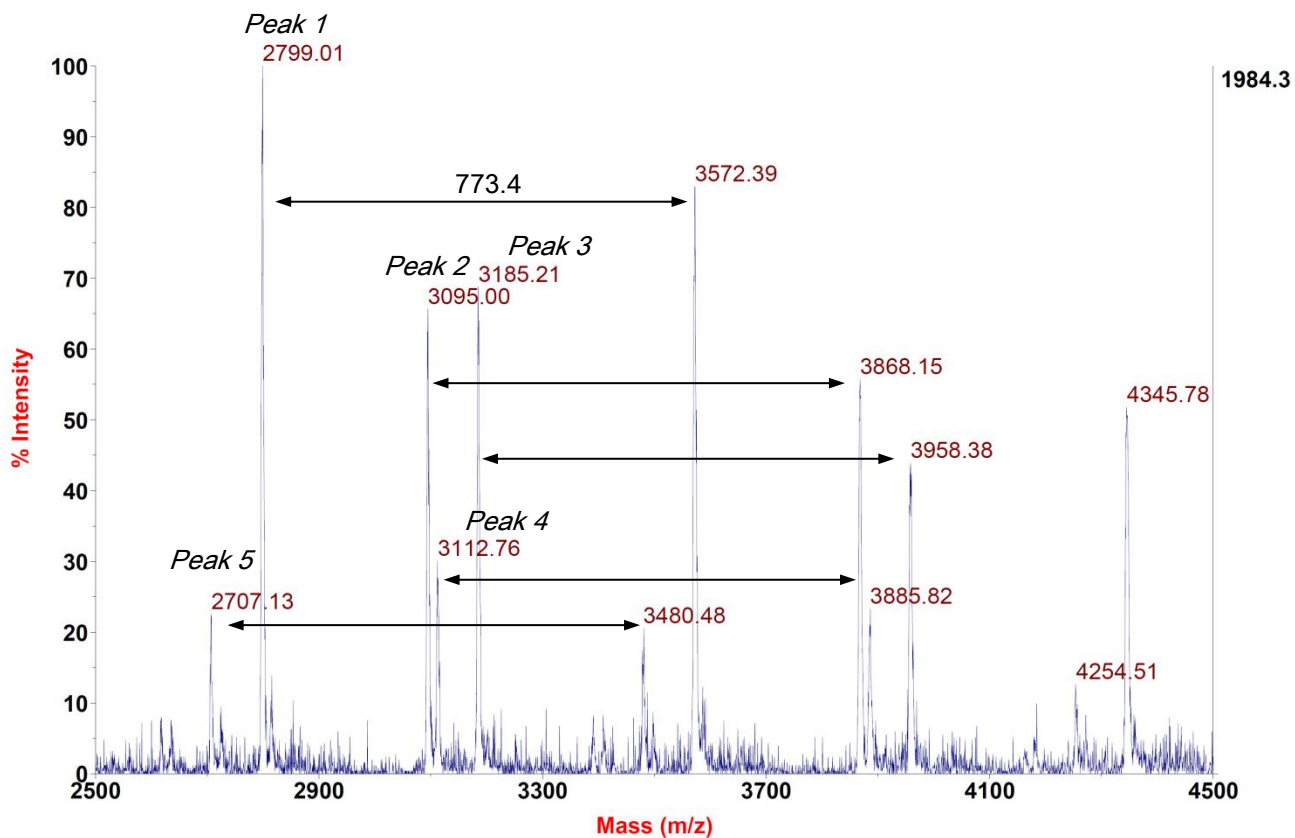


Figure 2-14 MALDI-TOF-MS of Polymer 2-4.



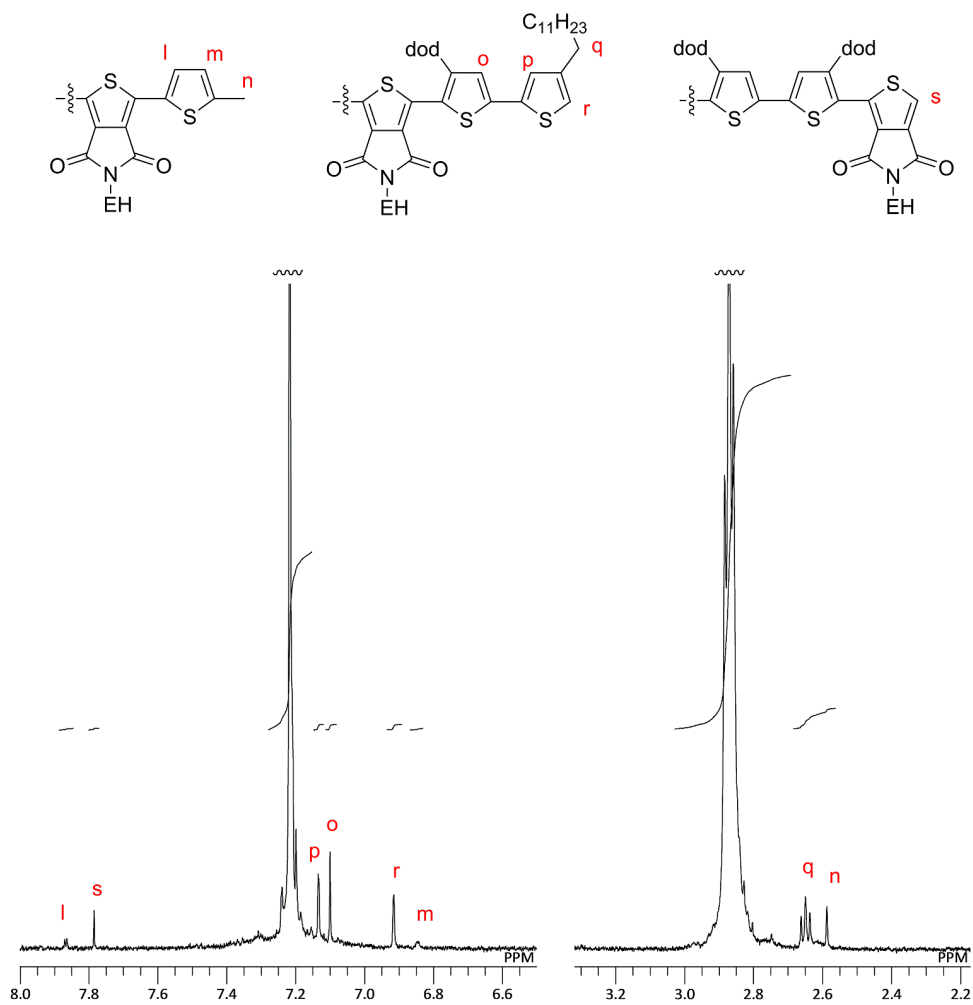
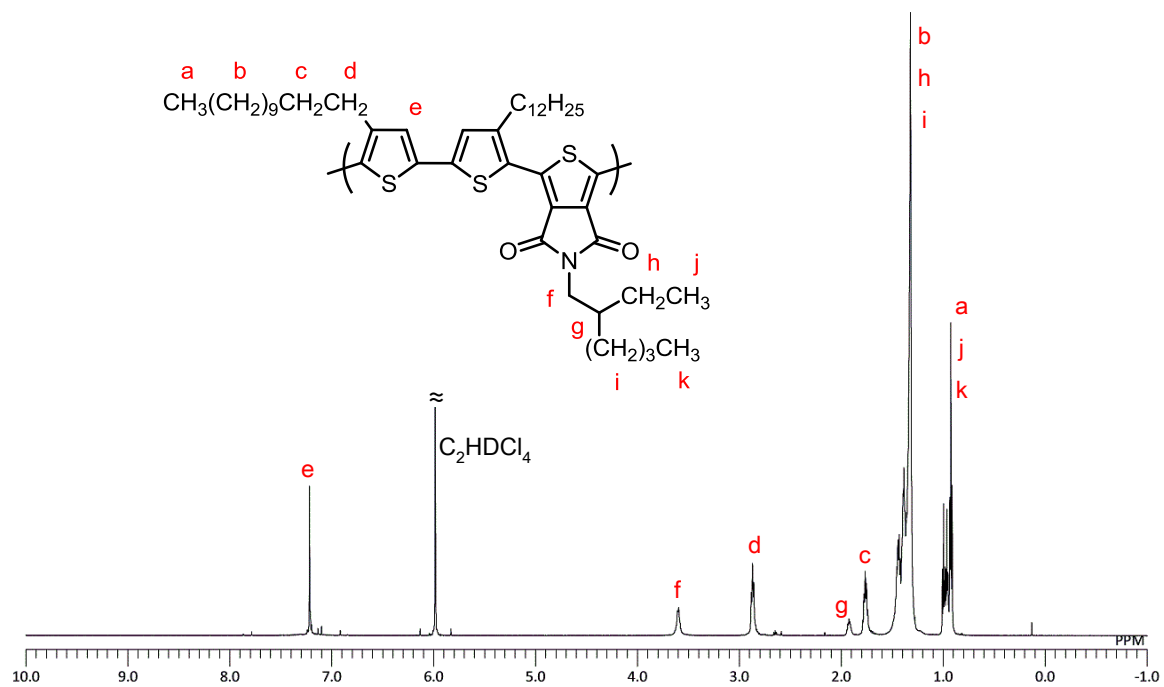


Figure 2-15 <sup>1</sup>H NMR spectrum of Polymer 2-5 (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 373 K).

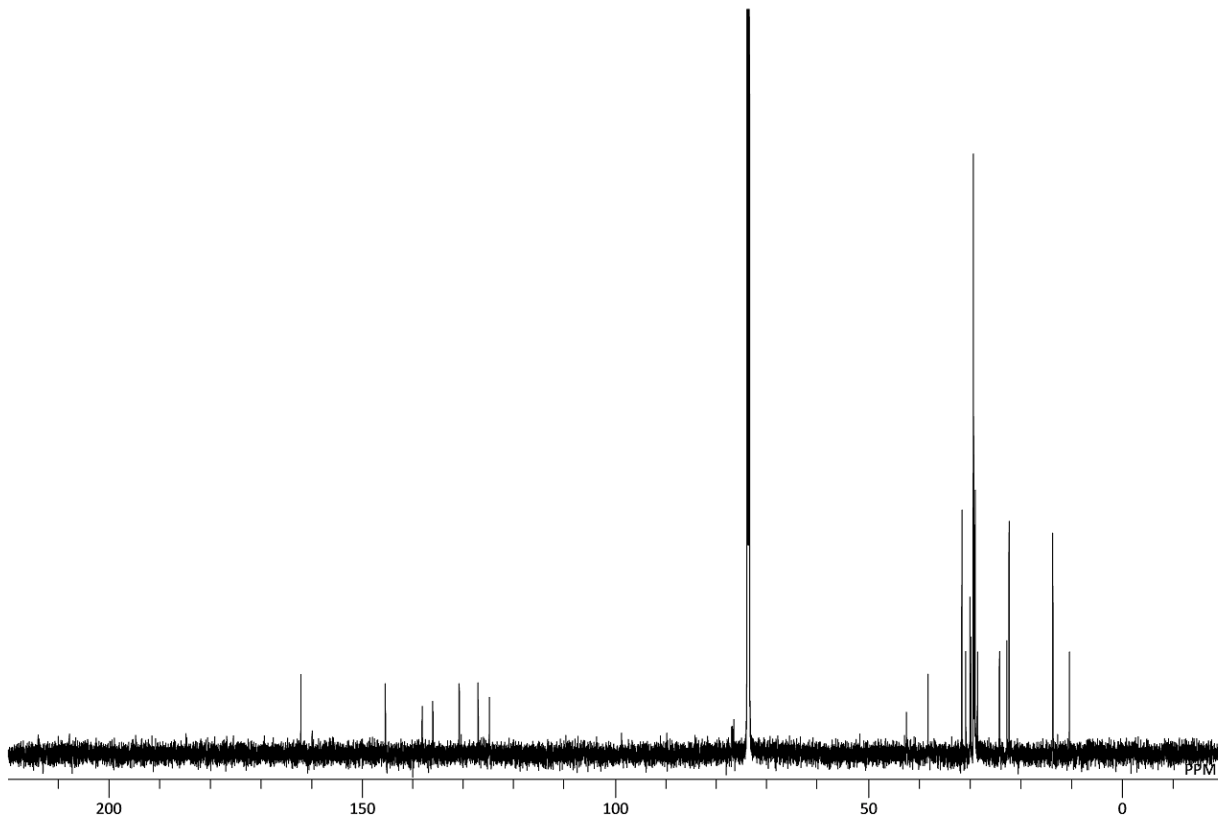
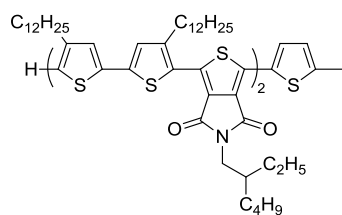
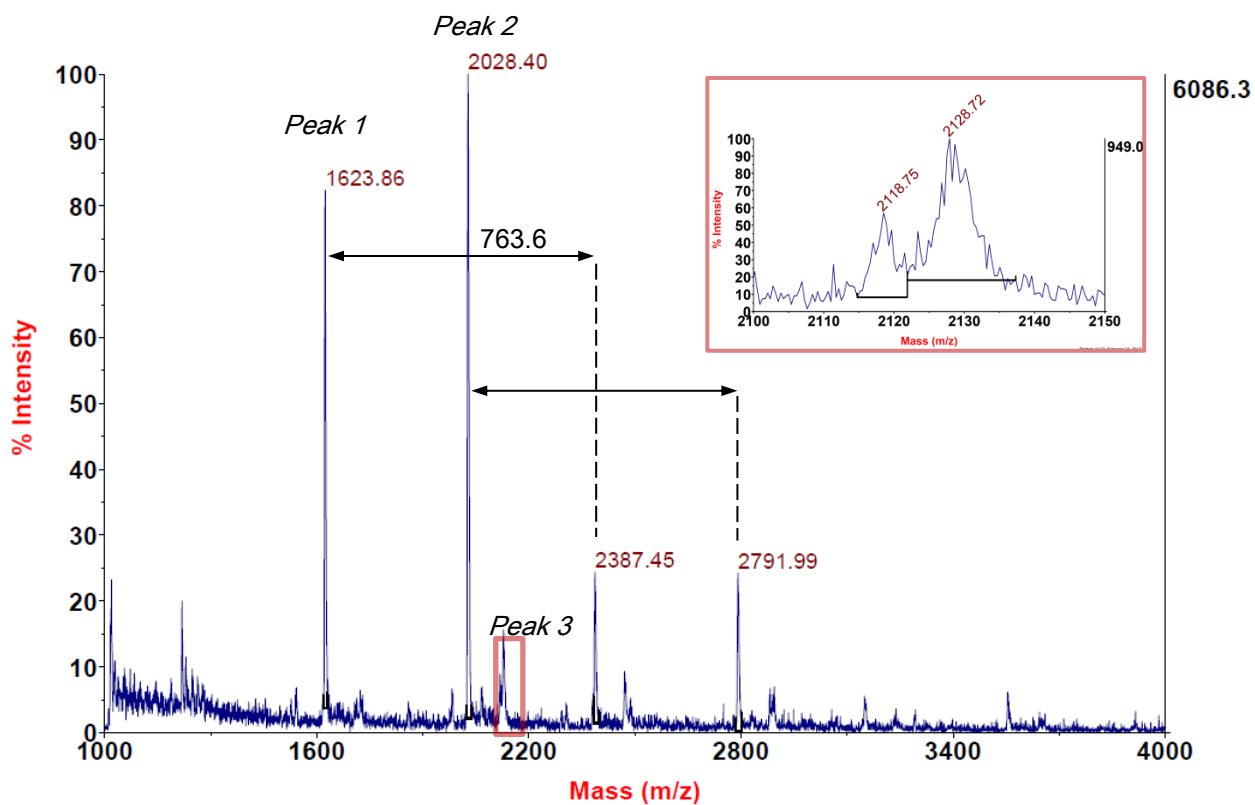
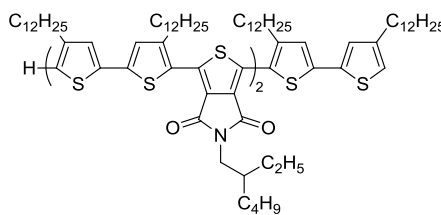


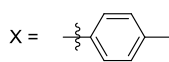
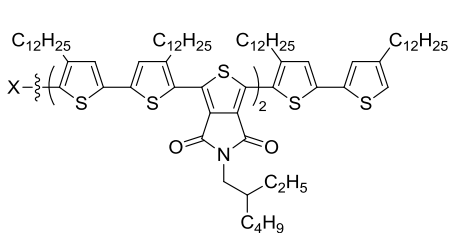
Figure 2-16.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of Polymer **2-5** (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 373 K).



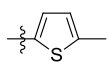
Peak 1  
Chemical Formula:  $C_{97}H_{144}N_2O_4S_7$   
Exact Mass: 1624.92



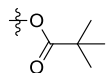
Peak 2  
Chemical Formula:  $C_{124}H_{192}N_2O_4S_8$   
Exact Mass: 2029.26



Peak 3-1  
Chemical Formula:  $C_{131}H_{198}N_2O_4S_8$   
Exact Mass: 2119.31



Peak 3-2  
Chemical Formula:  $C_{129}H_{196}N_2O_4S_9$   
Exact Mass: 2125.27



Peak 3-3  
Chemical Formula:  $C_{129}H_{200}N_2O_6S_8$   
Exact Mass: 2129.32

Figure 2-17 MALDI-TOF-MS of Polymer 2-5.

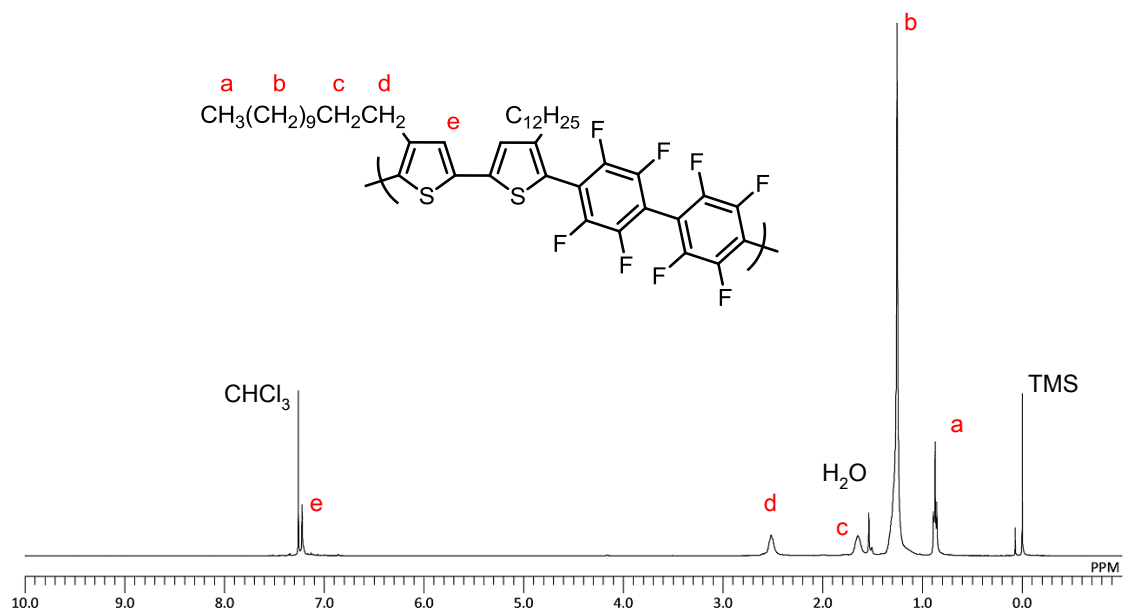


Figure 2-18  $^1\text{H}$  NMR spectrum of Polymer **2-6** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

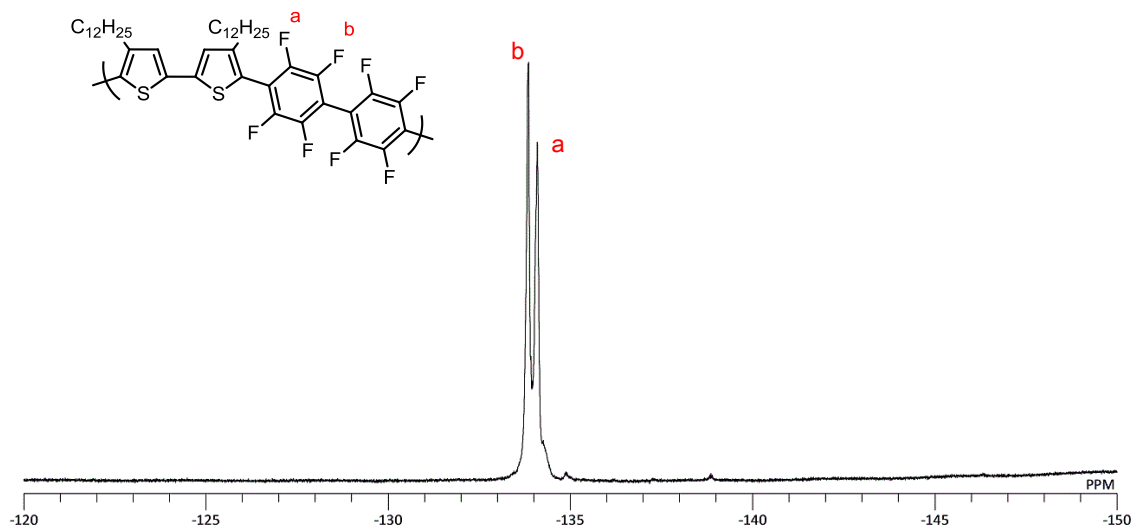


Figure 2-19  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of Polymer **2-6** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

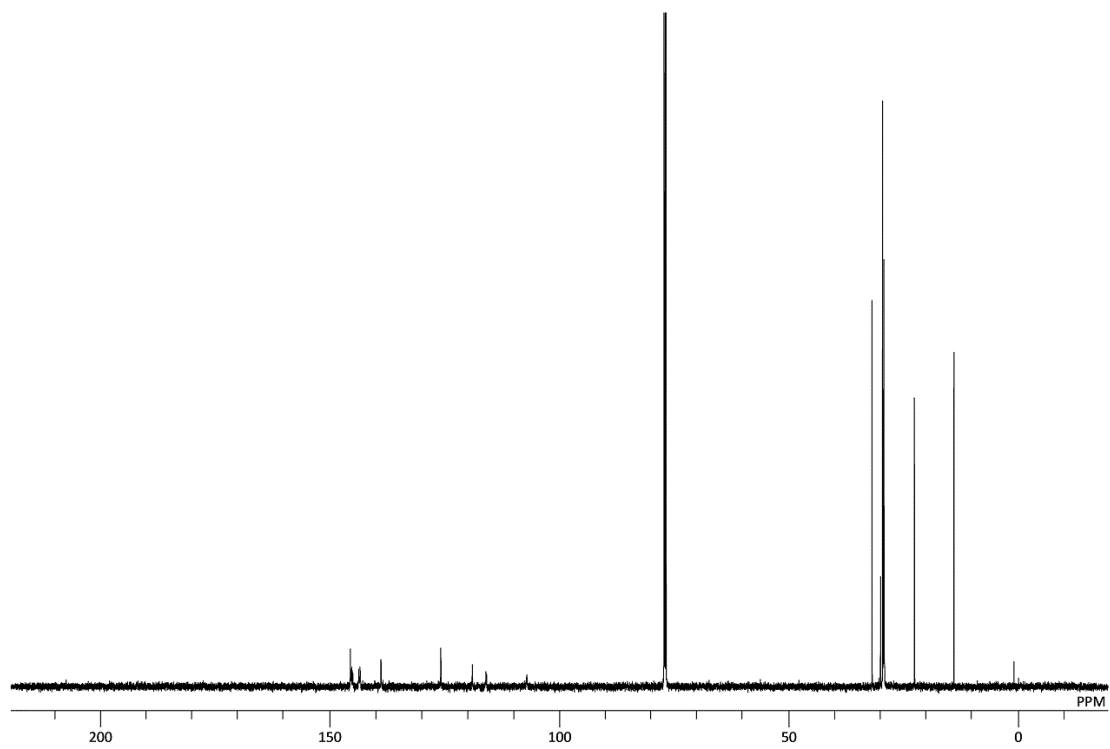


Figure 2-20  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of Polymer **2-6** (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

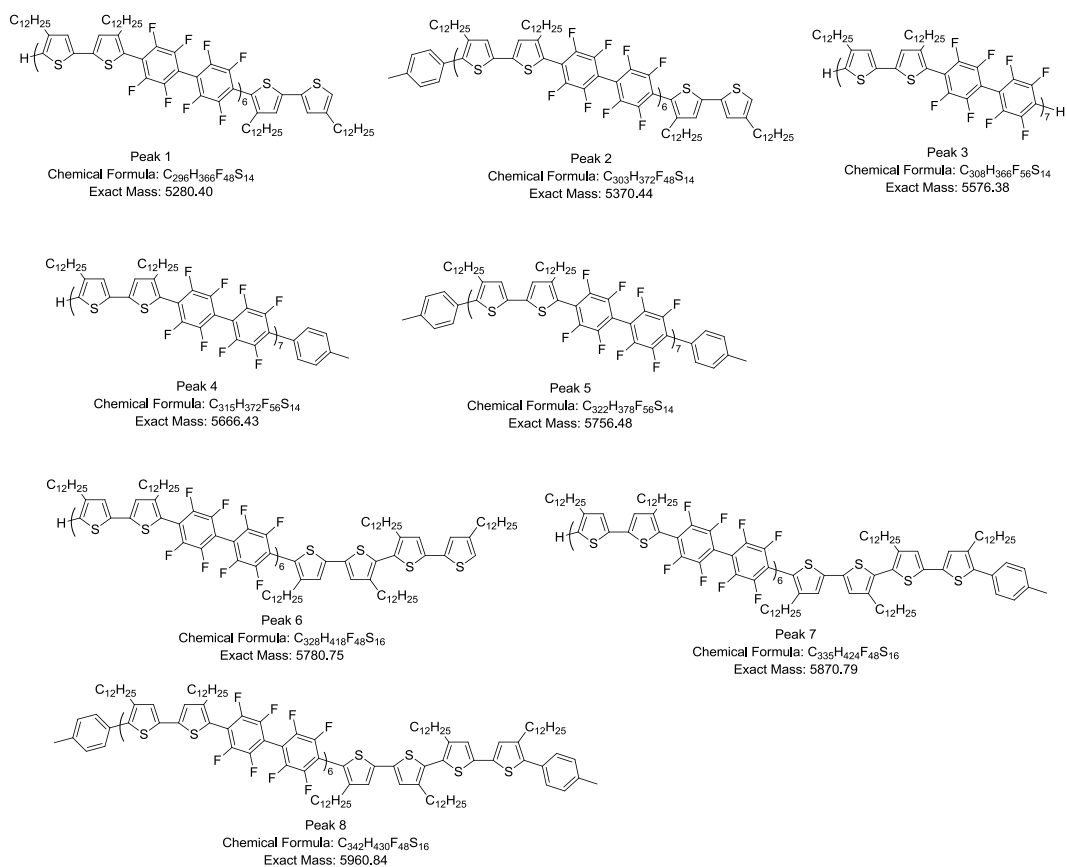
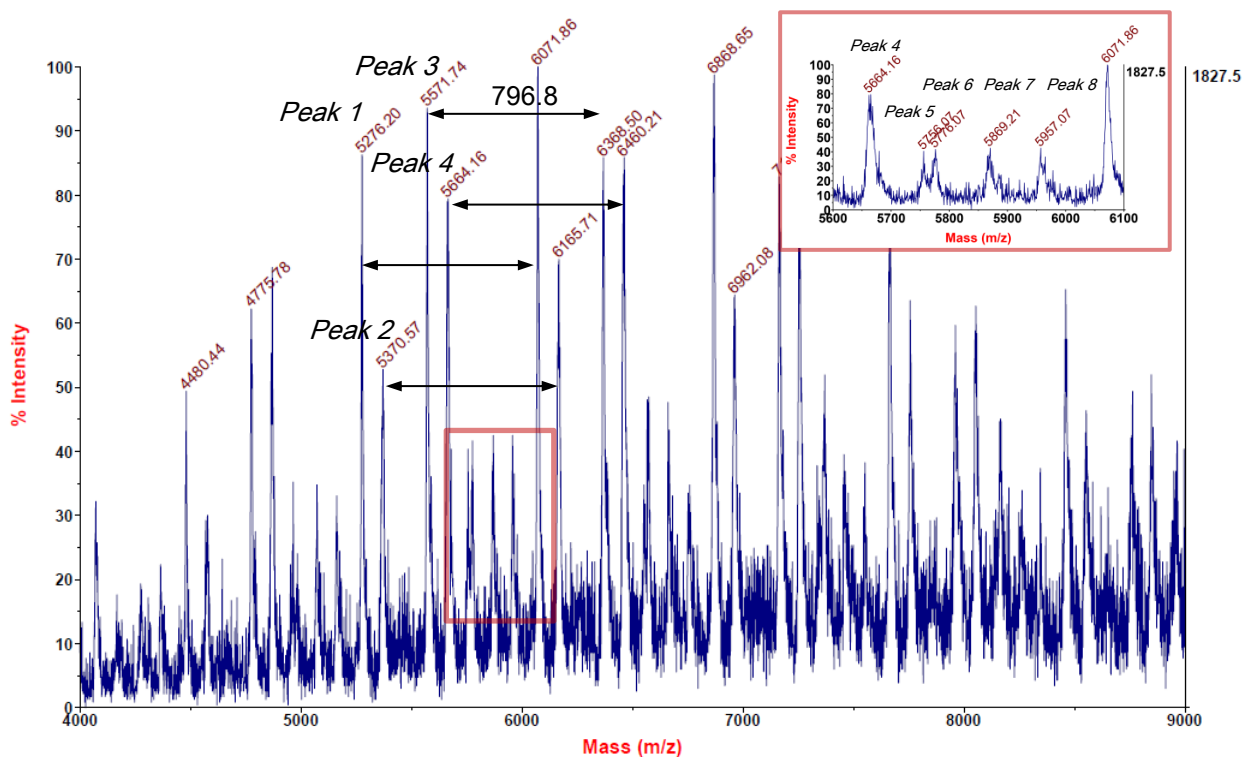
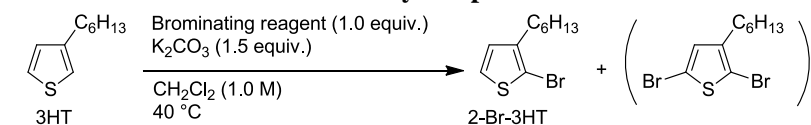


Figure 2-21 MALDI-TOF-MS spectrum of Polymer 2-6.

## 2.4 3-ヘキシルチオフェンを出発原料としたポリ 3-ヘキシルチオフェンの合成

連続的な臭素化反応—直接的アリール化重縮合による共役高分子の合成手法を非対称な A-B 型のモノマーの重縮合反応へ応用するために、3-Hexylthiophene (3-HT)を出発原料とした Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)<sup>[10]</sup>の合成を試みた。始めに 3-HT の臭素化反応を検討した(Table 2-3)。連続反応の実績のある BTMA Br<sub>3</sub> を臭素化剤に用いて反応を行ったところ、目的とする 2-Bromo-3-hexylthiophene (2-Br-3HT)の他に 2,5-Dibromo-3-hexylthiophene が 5.0%生成した。またこれに伴って原料である 3HT も少量残存した(Entry 1)。これら副生成物と原料が残存したまま次の直接的アリール化重縮合にて反応した場合、生成物である P3HT の構造欠陥の原因となり、P3HT の Head-to-Tail(H-T)率が低下する。同様のテトラアルキルアンモニウム塩トリブロミド系の臭素化剤であり、反応性がより低いことが知られている Tetrabutylammonium tribromide (TBA Br<sub>3</sub>)<sup>[11]</sup>を臭素化剤に用いたところ、18 時間反応させることにより目的の 2Br-3HT の収率は 96%まで向上し、副反応の割合が 2.1%まで低下した。そこでこの TBA Br<sub>3</sub> を臭素化剤として採用することとした。

**Table 2-3. Bromination of 3-hexylthiophene**



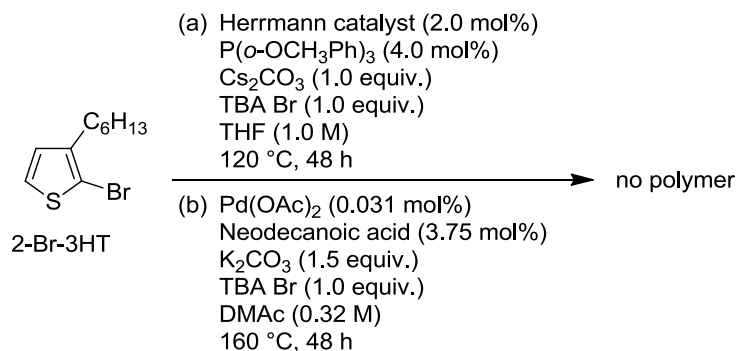
Entry	Brominating reagent	Time (h)	Yield (%) <sup>a</sup>
1	BTMA Br <sub>3</sub>	4	90 (5.0) <sup>b</sup>
2	TBA Br <sub>3</sub>	18	96 (2.1) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. <sup>b</sup> The numbers in parentheses are yields of 2,5-dibromothiophene.

続いて、アンモニウム塩の重合反応への影響を調査した。2-Br-3HT の直接的アリール化重縮合ではモノマーが電子豊富な芳香環化合物であるために、これまでの電子密度の低い芳香環モノマーの直接的アリール化重縮合とは異なる反応条件での反応が必要となる<sup>[5a]</sup>。そこで既報の 2-Br-3HT から P3HT を直接的アリール化重縮合により合成する反応条件の中でも効率の高い二種類の既報の反応条件を候補として選定した。まず、臭素化反応の副生成物である TBA Br の共存下で P3HT の合成を試みた(Scheme 2-6)<sup>[12]</sup>。しかしながらいずれの条件においても TBA Br が反応を阻害し、ポリマーを得ることができなかった。そこで反応溶媒への TBA Br の溶解量が少なくなるように、温度を下げた反応条件を設定することとした。反応溶媒には THF を選択し、ホスフィン配位子を導入しない反応条件にて反応を行ったところ、オリゴマーの生成が確認された(Table 2-3, Entry1)。触媒濃度や反応濃度を検討した結果、Entry3 の条件で H-T 率の高い P3HT が比較的良好な収率および分子量で得られることが分かった。

続いて実際に 3-HT の臭素化反応と連続して直接的アリール化重縮合を行った(Scheme 2-7)。この結果、収率 88%で分子量 19,800、H-T 率 93%の P3HT を得た。H-T 率を含む構造は既報の構造解析を参考に NMR により確認を行った<sup>[13]</sup>(Figure 2-22)。

モデル重合と比較して H-T 率が若干低下した。これは臭素化反応が完全には制御されていないことが原因であると考えられる。しかし、これまでに報告されている、3HT から直接 P3HT を合成する手法と比較して最も高い H-T 率が得られた結果となった<sup>[14, 15]</sup>。よって本手法は非対称な A-B 型のモノマーの重合に適用しても十分な結果が得られることを示すことができた。

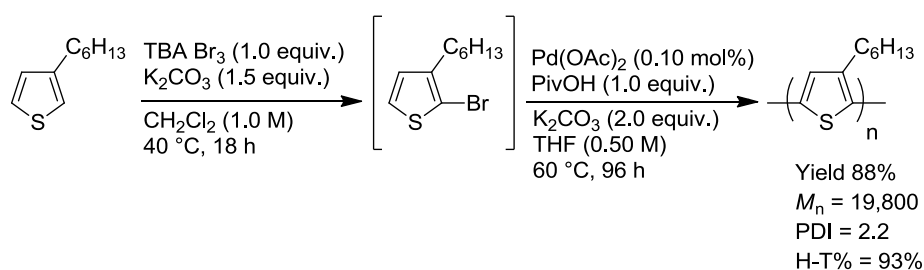


Scheme 2-6 Direct arylation polycondensation of 2-bromo-3-hexylthiophene in the presence of TBA Br under representative (a) Ozawa's and (b) Thompson's conditions.

**Table 2-3. Direct arylation polycondensation of 2-bromo-3-hexylthiophene in the presence of TBA Br**

Entry	Pd(OAc) <sub>2</sub> (mol%)	Conc. (M)	Time (h)	Yield (%) <sup>a</sup>	M <sub>n</sub> (kDa) <sup>b</sup>	PDI <sup>b</sup>	H-T% <sup>c</sup>
1	0.10	0.10	144	46	5.7	1.7	93
2	0.50	0.10	48	71	12.9	1.9	93
3	0.10	0.50	96	80	10.9	1.6	95

<sup>a</sup> The products were obtained by reprecipitation from chloroform / methanol. <sup>b</sup> Estimated by GPC calibrated with polystyrene standards using CHCl<sub>3</sub> as an eluent at 40 °C. <sup>c</sup> Estimated by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.



Scheme 2-7. Sequential bromination of 3-hexylthiophene and direct arylation polycondensation.



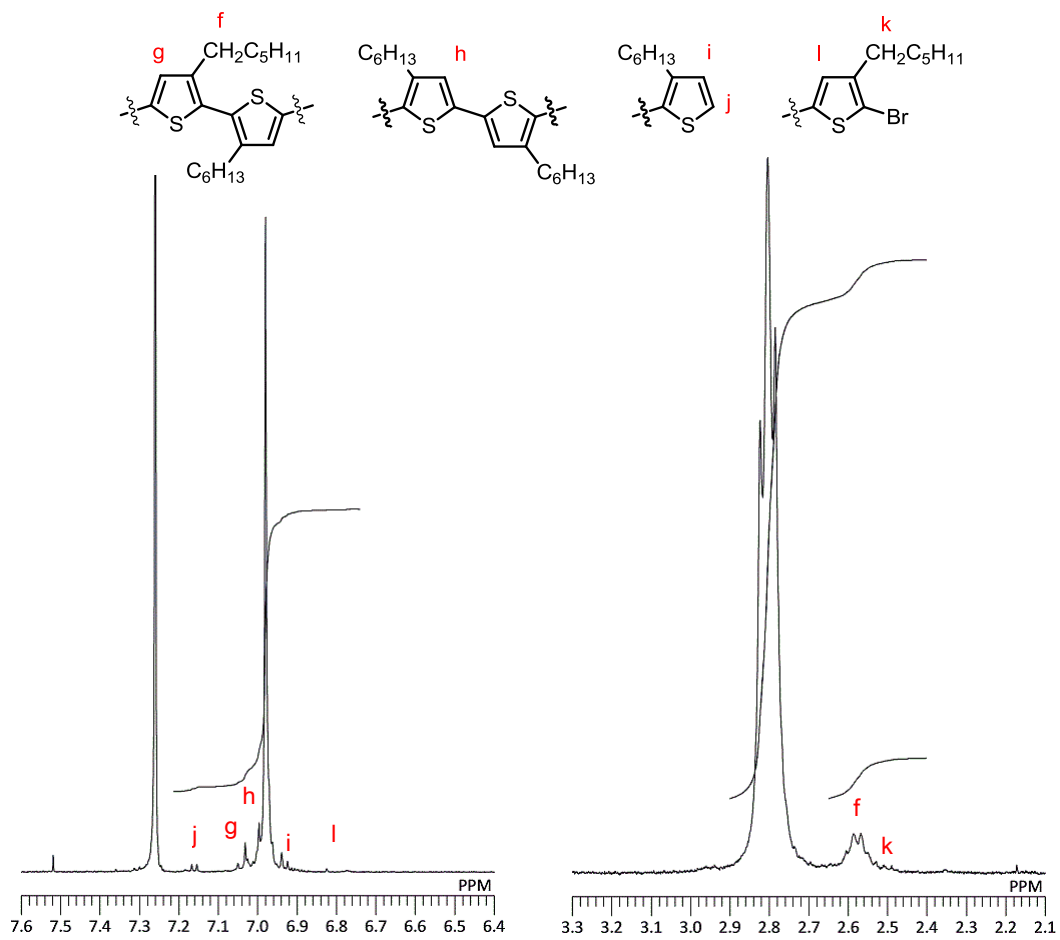
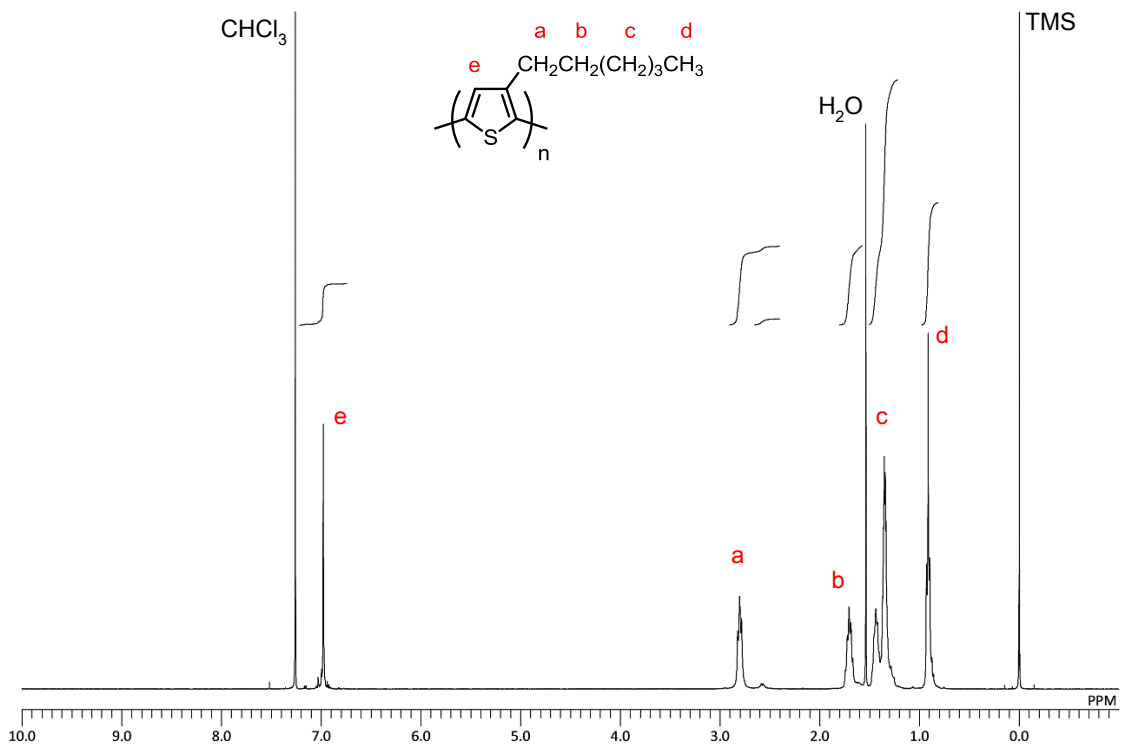


Figure 2-22 <sup>1</sup>H NMR spectrum of P3HT prepared by a sequential protocol (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

## 2.5 合成したポリマーの物性およびデバイス特性評価

始めに得られたポリマーの光学特性を評価した。Polymer 2-1 ~ 2-6, P3HT の薄膜の UV-vis 吸収スペクトルを Figure 2-23 に示す。連続的な臭素化—直接的アリール化重縮合にて 300 nm から 600 nm まで幅広い領域でそれぞれ吸収を持つ多様なポリマーの合成に成功したと言える。OFB を導入した Polymer 2-2, 2-4, 2-6 は TPD を導入したものよりも短波長側に吸収ピークがみられた。これは OFB ユニットの中心がフッ素の立体反発により大きく捻れ有効共役長が短いためであると考えられる。

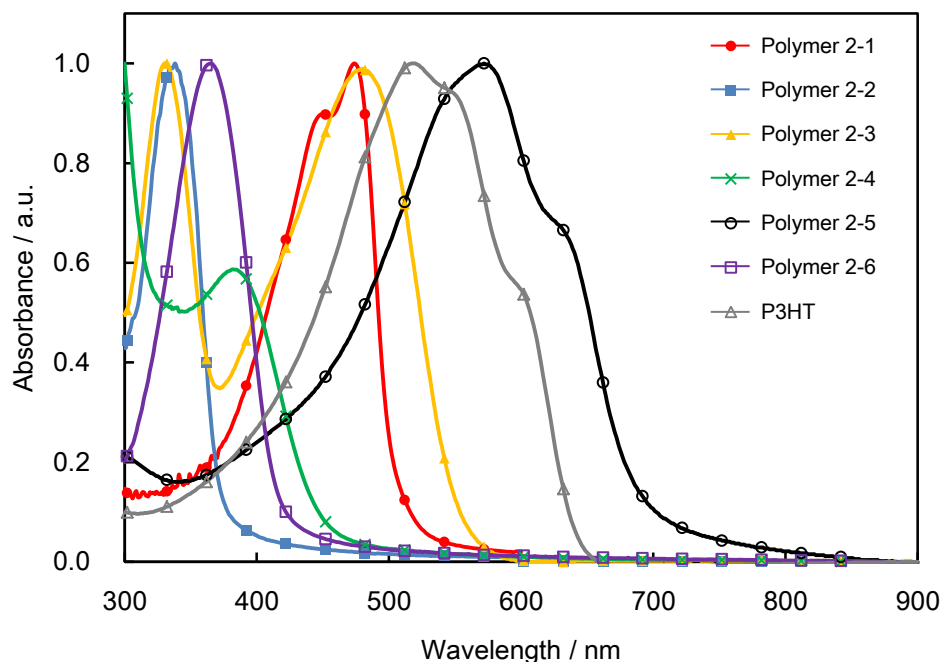


Figure 2-23 Absorption spectra of Polymers 2-1 ~ 2-6, and P3HT in the thin-film state.

国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS)安田先生との共同研究により合成したポリマーの内いくつかをデバイスへ実装し、評価を行った。始めに、Polymer 2-3 が薄膜にて比較的高い蛍光量子収率を示したため( $\lambda_{\max} = 608$  nm, quantum yield ( $\phi$ ) = 18%, excited at 450 nm)、有機発光ダイオード素子(OLED)の作成を行った。素子構成は(ITO/PEDOT:PSS/light emitting Polymer 1 layer/electron transporting (hole blocking) TPBi layer/LiF/Al)とした。薄膜の蛍光スペクトルとエレクトロルミネッセンススペクトルを Figure 2-24 に示す。それぞれのスペクトルは非常に良い一致を示した。発光色の CIE 色度座標は  $x = 0.61$ ,  $y = 0.39$  となり、色純度の高いオレンジ色となった。電流密度 対 輝度のグラフを Figure 2-25 に示す。電流密度  $250$  mA/cm<sup>2</sup> の時点で  $2510$  cd/m<sup>2</sup> の輝度を示し  $1000$  cd/m<sup>2</sup> を越える強い輝度を得ることができた。また外部量子収率は  $23$  mA/cm<sup>2</sup> の時点で最大となり、 $0.84\%$  を記録した。この OLED の素子性能は文献で報告されている同様のフェノチアジン誘導体を用いたものと比較しても高い性能であることが確認された<sup>[9e-9h]</sup>。

続いて比較的バンドギャップの狭い Polymer 2-3, 2-5 および P3HT を p 型活性層としたバルクヘテロジังก์ション(BHJ)型の有機薄膜太陽電池(OPV)の作製を試みた。Polymer 2-5 は文献で光電変換効率(PCE) $4.7\sim 7.3\%$ <sup>[9c, 9d]</sup>、P3HT は平均して約  $3\%$ <sup>[16]</sup>の値が報告されている。しかし実際に素子の作製を行った際、Polymer 2-5 は凝集性が強く、デバイス化の可能な薄膜が得られなかった。これは文献では数平均分子量  $9,700$  程度の分子量のポリマーであるのに対し、今回得られたポリマーがより大きな数平均分子量  $14,900$  のポリマーであったことが原因として考えられる。Polymer 2-3 および P3HT は良好な製膜性を

有し、OPV デバイスの作製を行うことができた。素子構成は ITO/ PEDOT:PSS/ BHJ layer/ LiF(1nm)/ Al(80nm)とした。

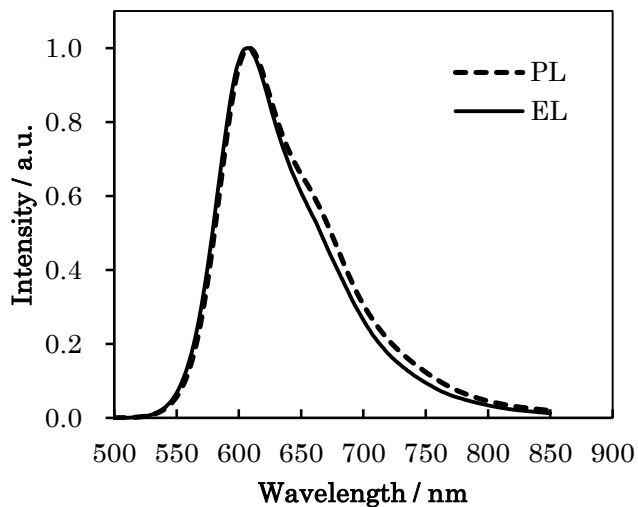


Figure 2-24 Photoluminescence spectrum of thin film of Polymer 1 and electroluminescence spectrum of OLED using Polymer 2-3 at 3.9 V

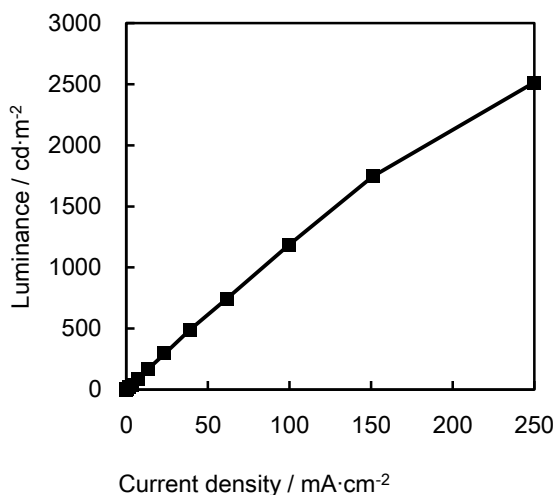


Figure 2-25 Luminance vs current density plots for OLED using Polymer 2-3.

OPV デバイスの特性評価の結果を Table 2-4 にまとめた。また、OPV の  $J$ - $V$  カーブを Figure 2-26(a)、光電変換効率(IPCE)スペクトルを Figure 2-26(b)に示す。また、BHJ 膜の AFM 画像を Figure 2-27 に示した。Polymer 2-3 および P3HT を用いたデバイスはいずれも太陽電池として駆動することを確認できた。しかし、Polymer 2-3 を用いた OPV の PCE は 0.91% と低い値であった。これは Fig2-27a の AFM 図に見られるように、Polymer 2-3 と PC<sub>70</sub>BM の相溶性が悪く、大きな相分離構造を形成していることが原因で短絡電流密度が低くなったためであると考えられる。P3HT を用いたデバイスは PCE 3.5% を記録し、一般的な P3HT を用いたデバイスと同程度の値を示した<sup>[16]</sup>。よって、連続的な手法において OPV に十分に実装可能な材料が合成できたと考えられる。

**Table 2-4** Photovoltaic properties of Polymer **1** and P3HT<sup>a</sup>

BHJ layer	Solvent	Thickness (nm)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$FF$	PCE (%)
Polymer <b>2-3</b> : PC <sub>70</sub> BM (1:4)	CHCl <sub>3</sub>	81	2.6±0.11	0.86±0.02	0.40±0.01	0.91±0.05
P3HT : PCBM (1:0.8)	<i>o</i> -DCB <sup>b</sup>	223	10.4±0.67	0.64±0.0008	0.52±0.02	3.5±0.3

<sup>a</sup> OPV configuration: ITO/ PEDOT:PSS/ BHJ layer/ LiF(1nm)/ Al(80nm). The average values with standard deviations were calculated from the results of six OPV. <sup>b</sup> 1,2-Dichlorobenzene.

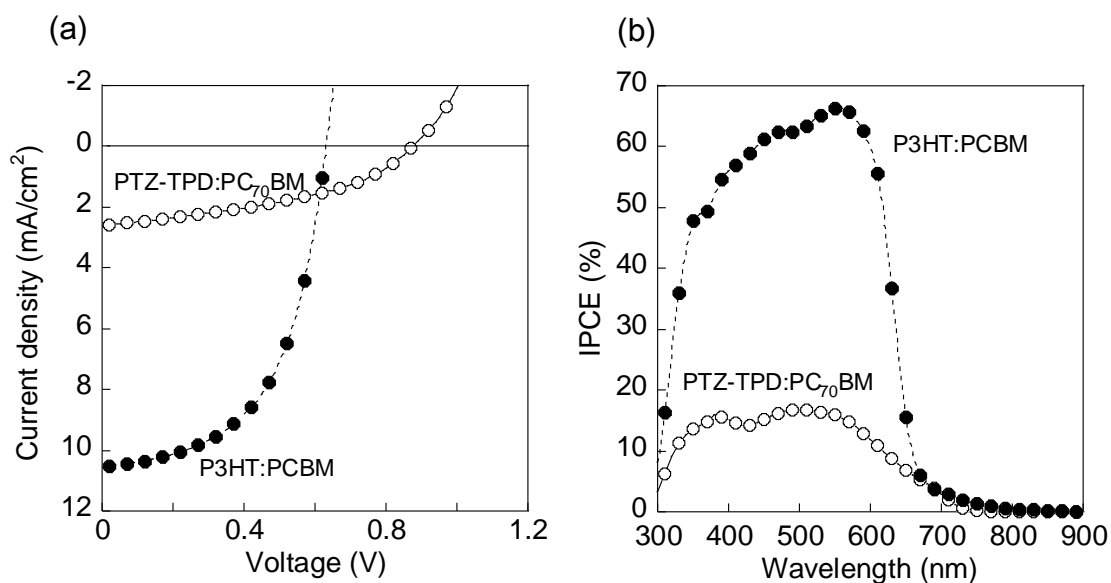


Figure 2-26 (a)  $J$ - $V$  curves under AM 1.5 G illumination and (b) IPCE spectra of the OPV devices of Polymer **2-3** : PC<sub>70</sub>BM (1:4) and P3HT : PCBM (1:0.8) blend films.

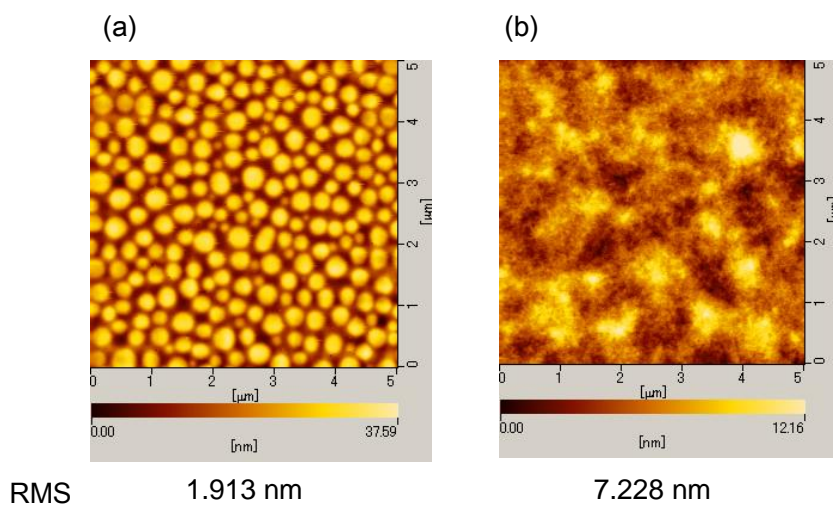


Figure 2-27 AFM images (5 × 5 μm<sup>2</sup>) of (a) Polymer **2-3** : PC<sub>70</sub>BM (1:4) and (b) P3HT : PCBM (1:0.8) blend films.

## 2.6 結言

以上、本章では連続的な臭素化—直接的アリール化重縮合による共役高分子合成技術の開発を行った。本手法では連続反応を行うために一段回目の臭素化反応に副生成物が二段階目の直接的アリール化重縮合を阻害しにくい、4級アンモニウム塩トリブロミド試薬を用いることが有効であった。

本手法を用い、実際に6種類の組み合わせのAA-BB型のモノマーの重縮合反応を行い、共役高分子を合成した。得られたポリマーの構造解析からは単一の繰り返し構造に由来する結果が得られており、収率、分子量も良好であった。Fluorene誘導体や、窒素原子を含む複素環のPhenothiazine誘導体、チオフェン環を含むBithiophene誘導体を出発原料として用いることができたことから広い基質適用性が期待できる。さらに、この連続的な手法は非対称A-B型のモノマーの重縮合反応にも適用でき、H-T率93%のP3HTを合成することができた。

得られたポリマーのうちPolymer 2-3はOLEDの発光層として良好な性質を示した。また、連続的な手法で合成されたP3HTはBHJ-OPVのp型高分子半導体材料として十分な性能を発揮することが確認できた。これらの結果は本手法が実際にデバイス材料へ用いる共役高分子の合成に対して十分なポテンシャルを有していることを示すものである。

## 2.7 Experimental section

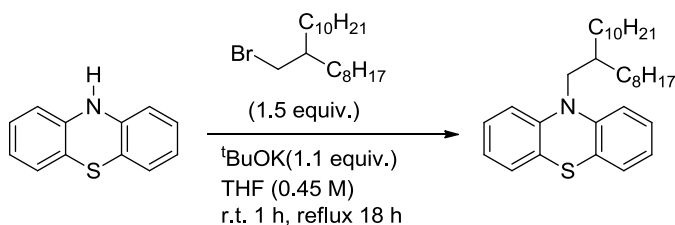
### Materials

Palladium acetate ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ), tricyclohexylphosphine tetrafluoroborate ( $\text{PCy}_3\cdot\text{HBF}_4$ ),  $\text{PivOH}$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 9,9-dioctylfluorene, 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene, 10*H*-phenothiazine, 4,4'-dibromo-2,2'-bithiophene, BTMA Br, TBA Br, and other chemicals were received from commercial suppliers and used without further purification. Anhydrous dichloromethane, toluene, *N,N*-dimethylacetamide (DMAc), and THF were purchased from Kanto Chemical and used as a dry solvent. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS, CLEVIOS P VP AI 4083) was purchased from Heraeus.  $\text{PC}_{70}\text{BM}$  (purity 99%) was purchased from Solenne. 2,2',2''-(1,3,5-Benzenetriyl)tris(1-phenylbenzimidazole) (TPBi) was purchased from Luminescence Technology Corp.  $\text{ZnCl}_2$  was dried for 6 h at 150 °C under vacuum before use. BTMA Br<sub>3</sub> and TBA Br<sub>3</sub> were purchased from TCI and purified by recrystallization from dichloromethane/diethylether. 2-Bromo-3-hexylthiophene and 3-hexylthiophene were purchased from TCI and purified by column chromatography. TPD was synthesized according to the literatures<sup>[13]</sup> and purified by recrystallization from hexane.

### General methods

<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} and <sup>19</sup>F NMR spectra were recorded on Bruker AVANCE-400 and AVANCE-600 NMR spectrometers. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectra were measured with tetramethylsilane (TMS) as an internal standard. <sup>19</sup>F NMR spectra were measured with hexafluorobenzene as an external standard (-162.9 ppm). Regioregularity of P3HT was quantified by <sup>1</sup>H NMR according to the literature.<sup>[18]</sup> GPC measurements were carried out on a SHIMADZU prominence GPC system equipped with polystyrene gel columns, using  $\text{CHCl}_3$  as an eluent after calibration with polystyrene standards. The high-temperature GPC measurement was conducted using a HLC-8321 GPC/HT (TOSOH, Tokyo, Japan) with *o*-dichlorobenzene as the eluent after calibration with polystyrene standards. MALDI-TOF-MS spectra were recorded on an AB SCIEX MALDI TOF/TOF 5800 in linear mode using *trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile (DCTB) as the matrix. Elemental analyses were carried out with a Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer. Ultraviolet–visible (UV–vis) absorption spectra were recorded on a JASCO V-630 spectrometer or a Hitachi U-3010 spectrometer. Photoluminescence spectrum was recorded on a JASCO FP-6500 spectrometer. The HOMO energy levels were estimated by photoelectron yield spectroscopy (PYS) using an AC-3 spectrometer (Riken Keiki). The surface morphologies of the BHJ films were observed using AFM (5100N, Hitachi High Tech Science). All of the manipulations for the reactions performed under a nitrogen atmosphere using Schlenk techniques.

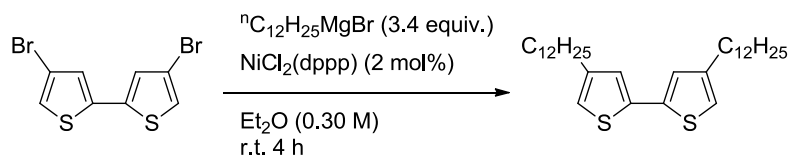
### Synthesis of PTZ<sup>[18]</sup>



A mixture of phenothiazine (1.20 g, 6.0 mmol), <sup>t</sup>BuOK (763 mg, 6.8 mmol), and THF (13 mL) was stirred for 1 h at room temperature under a nitrogen atmosphere. Then, 1-bromo-2-octyldodecane (3.25 g, 9.0 mmol) was added, and the mixture was heated to reflux for 18 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was passed through a short silica gel-column with THF. The solution was concentrated under reduced pressure and purified by column chromatography on silica gel using hexane as an eluent, giving PTZ as colorless oil in

88% yield.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.16-7.11 (m, 4H), 6.92-6.84 (m, 4H), 3.71 (d,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 1.99-1.93 (m, 1H), 1.43-1.21 (m, 32H), 0.90-0.86 (m, 6H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  145.7, 127.4, 127.0, 125.8, 122.2, 115.8, 51.4, 34.4, 31.9, 31.8, 31.6, 29.9, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 26.2, 22.7, 22.6, 14.1. Anal. calcd. for  $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{NS}$ : C 80.10, H 10.29, N 2.92; found C 79.71, H 9.94, N 3.06.

### Synthesis of BT<sup>[19]</sup>



1-Bromododecane (1.63 mL, 6.8 mmol) was added dropwise to a mixture of iodine (15.2 mg, 0.060 mmol), magnesium turning (175 mg 7.2 mmol), and diethylether (4.0 mL). The reaction mixture was heated to reflux for 2 h. The supernatant solution was added dropwise at room temperature to a solution of 4,4'-dibromo-2,2'-bithiophene (778 mg, 2.4 mmol) and dichloro[1,3-bis(diphenylphosphino)propane]nickel (26.0 mg, 0.048 mmol) in diethylether (4.0 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 4 h. Then, distilled water (4.0 mL) was added to the reaction mixture, and the organic phase was extracted with diethylether. The combined organic phase was washed with 1 M HCl solution and brine. The organic layer was dried over sodium sulfate. The product was purified by column chromatography on silica gel using hexane as an eluent and recrystallized from  $\text{CHCl}_3$ /methanol, giving BT as a white solid in 59% yield.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 6.98 (d,  $J = 1.4$  Hz, 2H), 6.76 (d,  $J = 1.4$  Hz, 2H), 2.56 (t,  $J = 7.7$  Hz, 4H), 1.61 (quin,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 1.31-1.26 (br m, 36H), 0.88 (t,  $J = 6.9$  Hz, 6H).

### Bromination of 9,9-dioctylfluorene with benzyltrimethylammonium tribromide

A mixture of dried  $\text{ZnCl}_2$  (170 mg, 1.25 mmol), 9,9-dioctylfluorene (195 mg, 0.500 mmol), anhydrous dichloromethane (2 mL), and BTMA  $\text{Br}_3$  (390 mg, 1.00 mmol) was stirred for 24 h at 40 °C under nitrogen atmosphere. After the mixture was cooled to room temperature, water (3 mL) and 5 wt% aq. solution of  $\text{NaHSO}_4$  (2 mL) were added. The organic phase was extracted with hexane (10 mL  $\times$  3). The organic layer was dried over magnesium sulfate and passed through a short alumina-column with dichloromethane. The eluent was concentrated in vacuo, giving 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene as a white solid (267 mg, 98%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.43-7.53 (m, 6H), 1.91 (m, 4H), 1.27-0.95 (m, 20H), 0.83 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6H), 0.58 (br, 4H).<sup>[20]</sup>

### Bromination of PTZ with BTMA $\text{Br}_3$

A mixture of PTZ (96.0 mg, 0.20 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (69.1 mg, 0.50 mmol), dichloromethane (0.80 mL), and BTMA  $\text{Br}_3$  (156 mg, 0.40 mmol) was stirred for 24 h at room temperature under a nitrogen atmosphere. Then, 5 wt% aq. solution of  $\text{NaHSO}_3$  was added, and organic phase was extracted with hexane. The organic layer was dried over sodium sulfate. The product was isolated by column chromatography on silica gel using hexane as an eluent, giving 3,7-dibromo-10-(2-octyldodecyl)phenothiazine as colorless oil in 98% yield.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.25-7.22 (m, 4H), 6.70-6.68 (m, 2H), 3.62 (d,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 1.89 (m, 1H), 1.21-1.36 (br m, 31H), 0.90-0.86 (m 6H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  144.6, 130.1, 129.9, 127.3, 117.2, 114.8, 51.7, 34.5, 31.9, 31.5, 29.9, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 26.2, 22.7, 14.1. Anal. calcd. for  $\text{C}_{32}\text{H}_{47}\text{Br}_2\text{NS}$ : C 60.28, H 7.43, N 2.20; found C 60.47, H 7.51, N 2.50.

### Bromination of BT with BTMA $\text{Br}_3$

A mixture of BT (50.2 mg, 0.10 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (34.6 mg, 0.25 mmol), dichloromethane (0.40 mL), and BTMA

Br<sub>3</sub> (78.0 mg, 0.20 mmol) was stirred for 3 h at 40 °C under a nitrogen atmosphere. Then, 5 wt% aq. solution of NaHSO<sub>3</sub> was added, and the organic phase was extracted with hexane. The organic layer was dried over sodium sulfate. The product was isolated by column chromatography on silica gel using hexane as an eluent, giving 5,5'-dibromo-4,4'-didodecyl-2,2'-bithiophene as a white solid in 96% yield. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 6.77 (s, 2H), 2.51 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H), 1.57 (m, 4H), 1.26-1.31 (br m, 36H), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H).<sup>[19b]</sup>

### Direct arylation polycondensation in the presence of byproducts of a bromination reaction

A catalyst solution was prepared in advance using the following procedure: a mixture of PCy<sub>3</sub> (239 mg, 0.852 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (95.7 mg, 0.426 mmol), and anhydrous toluene (4.25 mL) was stirred at room temperature overnight under nitrogen atmosphere. The resulting mixture was used as a catalyst solution (PCy<sub>3</sub>: 0.200 mol/L, Pd(OAc)<sub>2</sub>: 0.100 mol/L).

A mixture of 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene (274 mg, 0.500 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (652 mg, 2.00 mmol), additives: succinimide (99.1 mg, 1.00 mmol) or Benzyltrimethylammonium bromide (BTMA Br) (230 mg, 1.00 mmol) and/or dried ZnCl<sub>2</sub> (170 mg, 1.25 mmol) and anhydrous toluene (1.6 mL) was stirred for 1 h under nitrogen atmosphere. Then, TPD (133 mg, 0.500 mmol), catalyst solution (0.400 mL including Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.0400 mmol) and PCy<sub>3</sub> (0.0800 mmol)), pivalic acid (PivOH) (0.0169 mL, 0.150 mmol), and anhydrous toluene (0.5 mL) were added to the mixture. The resulting mixture was stirred at 100 °C during indicated time. Purification was carried out according the literature.<sup>[5f]</sup>

### Synthesis of Polymer 2-1 via sequential protocol

A catalyst solution was prepared in advance using the following procedure: a mixture of PCy<sub>3</sub> (239 mg, 0.852 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (95.7 mg, 0.426 mmol), and anhydrous toluene (4.25 mL) was stirred at room temperature overnight under nitrogen atmosphere. The resulting mixture was used as a catalyst solution (PCy<sub>3</sub>: 0.200 mol/L, Pd(OAc)<sub>2</sub>: 0.100 mol/L).

A mixture of dried ZnCl<sub>2</sub> (170 mg, 1.25 mmol), 9,9-dioctylfluorene (195 mg, 0.500 mmol), anhydrous dichloromethane (2 mL), and BTMA Br<sub>3</sub> (390 mg, 1.00 mmol) was stirred for 24 h at 40 °C under nitrogen atmosphere. After the mixture was cooled to room temperature, anhydrous toluene (1 mL) and Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (652 mg, 2.00 mmol) were added and stirred for 1 h. Then, TPD (133 mg, 0.500 mmol), catalyst solution (0.400 mL including Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.0400 mmol) and PCy<sub>3</sub> (0.0800 mmol)), pivalic acid (PivOH) (0.0169 mL, 0.150 mmol), and anhydrous toluene (1.1 mL) were added to the mixture. The resulting mixture was stirred at 100 °C for 72 h. After cooling to room temperature, the mixture was diluted with CHCl<sub>3</sub> (100 mL) and then washed with 1 M HCl solution (50 mL × 3), 0.1 M ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt (pH 8) (50 mL × 3), and distilled water (50 mL × 3). The organic layer was dried over sodium sulfate and filtered through a Celite plug. The solution was concentrated under reduced pressure and precipitated in CH<sub>3</sub>OH. The polymer deposit was washed with CH<sub>3</sub>OH and hexane. The solid was reprecipitated from CHCl<sub>3</sub> / CH<sub>3</sub>OH, giving poly[(9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl)-(5-octylthieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione-1,3-diyl)] (Polymer 2-1) as a yellow solid in 80% yield (*M*<sub>n</sub> = 34500, *M*<sub>w</sub>/*M*<sub>n</sub> = 1.83). <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.20-8.31 (m, 4H), 7.86 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 3.75 (br, 2H), 2.18 (br, 4H), 1.74 (br, 2H), 0.60-1.47 (m, br 43H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR(150 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 163.1, 152.4, 145.2, 142.2, 130.5, 130.2, 127.4, 122.8, 120.6, 55.8, 40.1, 38.7, 31.8, 30.0, 29.3, 29.2, 28.6, 27.1, 23.93, 22.7, 22.6, 14.1. Anal. calcd. for C<sub>43</sub>H<sub>57</sub>NO<sub>2</sub>S: C 79.21, H 8.81, N 2.15; found C 78.99, H 8.61, N 2.27.



### Synthesis of Polymer 2-2 via sequential protocol

Poly[(9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl)-(2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluoro-4,4'-diphenylene)] (Polymer 2-2) was synthesized from 9,9-dioctylfluorene and 2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorobiphenyl using a procedure similar to that for Polymer 2-1. Polymer 2-2 was obtained as a pale gray solid in 81% yield ( $M_n = 25200$ ,  $M_w/M_n = 2.38$ ).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.94 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.59 (br, 4H), 2.07 (br, 4H), 1.01-1.33 (br, 20H), 0.83 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6H), 0.77 (br, 4H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  151.6, 145.4, 144.9, 143.8, 143.3, 141.5, 129.2, 126.1, 125.0, 123.1, 120.4, 105.9, 55.7, 40.2, 31.8, 29.9, 29.2, 23.8, 22.6, 14.0.  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -135.0 (br, 4F), -139.0 (br, 4F). Anal. calcd. for  $\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{F}_8$ : C 71.92, H 5.89; found C 71.88, H 6.14.

### Synthesis of Polymer 2-3 via sequential protocol

A mixture of PTZ (144 mg, 0.30 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (104 mg, 0.75 mmol), dichloromethane (1.2 mL), and BTMA  $\text{Br}_3$  (234 mg, 0.60 mmol) was stirred for 24 h at room temperature under a nitrogen atmosphere. Then, PTZ (14.4 mg, 0.030 mmol) and dichloromethane (0.30 mL) were added to the mixture, and the reaction continued for further 24 h. After the bromination, anhydrous toluene (1.5 mL),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (391 mg, 1.2 mmol),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (5.39 mg, 0.024 mmol) and  $\text{PCy}_3 \cdot \text{HBF}_4$  (17.7 mg, 0.048 mmol) were added to the mixture. After stirring for 15 min, TPD (79.6 mg, 0.30 mmol) and PivOH (0.0102 mL, 0.090 mmol) were added to the mixture. The resulting mixture was heated to 100 °C under nitrogen gas steam and stirred for 1 h. Then, the reaction vessel was sealed, and the reaction continued for further 47 h. After cooling to room temperature, toluene was removed under vacuum. The product was dissolved in THF (5 mL), and resulting mixture was poured into distilled water (300 mL). The precipitate was washed with 0.1 M aqueous solution of ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt (pH 8), distilled water, methanol, and hexane. The polymeric product was dissolved in  $\text{CHCl}_3$ , and the solution was filtered through a Celite plug. A reprecipitation from  $\text{CHCl}_3$  / methanol gave poly[[10-(2-octyldodecyl)phenothiazine-3,7-diyl]-(5-octylthieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione-1,3-diyl)] (Polymer 2-3) as a red solid in 91% yield ( $M_n = 15,000$ , PDI = 1.8).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.10 (br, 2H), 7.88 (br, 2H), 6.89 (br, 2H), 3.75 (br, 4H), 3.56 (br, 4H), 1.98 (br, 1H), 1.86 (br, 1H), 1.30-1.21 (br m, 40H), 0.94-0.83 (m, 12H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  163.3, 146.2, 143.1, 129.3, 127.6, 126.7, 125.6, 125.3, 116.0, 51.7, 42.6, 38.2, 34.8, 32.0, 31.9, 31.5, 30.6, 30.0, 29.7, 29.5, 29.4, 29.3, 28.7, 26.2, 23.9, 23.1, 22.7, 14.1, 10.5. Anal. calcd. for  $\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ : C 74.55, H 8.70, N 3.78; found C 74.33, H 8.72, N 3.86.

### Synthesis of Polymer 2-4 via sequential protocol

Poly[[10-(2-octyldodecyl)phenothiazine-3,7-diyl]-(2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluoro-4,4'-diphenylene)] (Polymer 2-2) was synthesized from PTZ (144 mg, 0.30 mmol) and OFB (89.4 mg 0.30 mmol) using a procedure similar to that for Polymer 2-3. Polymer 2-4 was obtained as a yellow-green powder in 72% yield ( $M_n = 15,300$ , PDI = 1.7).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.39-7.36 (br m, 4H), 7.04 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H), 3.85 (br, 2H), 2.07 (br, 1H), 1.48-1.24 (m, 32H), 0.87 (t,  $J = 6.8$  Hz, 6H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  146.3, 145.1 (d,  $J = 82.5$  Hz), 143.4 (d,  $J = 77.6$  Hz), 129.4, 129.1, 125.7, 121.7, 121.6, 121.5, 121.4, 116.1, 105.7, 51.7, 34.6, 31.9, 31.7, 30.0, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 26.3, 22.7, 14.1.  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  135.0, 139.2. Anal. calcd. for  $\text{C}_{44}\text{H}_{47}\text{F}_8\text{NS}$ : C 68.29, H 6.12, N 1.81; found C 67.57, H 5.91, N 1.74.

### Synthesis of Polymer 2-5 via sequential protocol

A mixture of BT (75.4 mg, 0.15 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (51.8 mg, 0.38 mmol), dichloromethane (0.6 mL), and BTMA  $\text{Br}_3$  (117 mg, 0.30 mmol) was stirred for 24 h at 40 °C under a nitrogen atmosphere. Then, a solution of 2-methylthiophene in dichloromethane (0.10 M, 60  $\mu\text{L}$ , 6.0  $\mu\text{mol}$ ) was added to the mixture, and the reaction continued for further 1 h. After the bromination, anhydrous toluene (0.75 mL),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (195 mg, 0.60 mmol),

Pd(OAc)<sub>2</sub> (2.69 mg, 0.012 mmol) and PCy<sub>3</sub>·HBF<sub>4</sub> (8.84 mg, 0.024 mmol) were added to the mixture. After stirring for 15 min, TPD (39.8 mg, 0.15 mmol) and PivOH (5.08 μL, 0.045 mmol) were added to the mixture. The resulting mixture was heated to 100 °C under nitrogen gas steam and stirred for 1 h. Then, the reaction vessel was sealed, and the reaction continued for further 47 h. After cooling to room temperature, toluene was removed under vacuum. The product was washed with 0.1 M aqueous solution of EDTA 2Na (pH 8), distilled water, methanol, and hexane. The polymeric product was dissolved in *o*-dichlorobenzene at 100 °C, and the solution was filtered through a Celite plug. The hot solution was poured into vigorously stirred methanol at room temperature, giving Poly[[5-(2-ethylhexyl)-5,6-dihydro-4,6-dioxothieno[3,4-*c*]pyrrole-1,3-diyl](4,4'-didodecyl[2,2'-bithiophene]-5,5'-diyl)] (Polymer **2-5**) as a dark purple solid in 65% yield ( $M_n = 14,900$ , PDI = 1.7). <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 373 K): δ 7.22 (s, 2H), 3.60 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.87 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 1.94-1.90 (m, 1H), 1.79-1.74 (m, 4H), 1.42-1.35 (m, 44H), 0.98-0.94 (m, 12H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 373 K): δ 162.1, 145.4, 138.1, 136.0, 130.8, 127.1, 124.9, 42.6, 38.3, 31.6, 30.8, 30.0, 29.8, 29.3, 29.1, 29.0, 28.5, 24.2, 22.7, 22.3, 13.7, 10.4. Anal. calcd. for C<sub>46</sub>H<sub>69</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: C 72.29, H 9.10, N 1.83; found C 71.80, H 9.07, N 1.51.

### Synthesis of Polymer 2-6 via sequential protocol

Poly[(4,4'-didodecyl[2,2'-bithiophene]-5,5'-diyl)-(2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluoro-4,4'-diphenylene)] (Polymer **2-6**) was synthesized from BT (75.4 mg, 0.15 mmol) and OFB (44.7 mg, 0.15 mmol) using a reaction procedure similar to that for Polymer **2-5** and a purification procedure similar to that for Polymer **2-3**. Polymer **2-6** was obtained as a dark green solid in 66% yield ( $M_n = 21,600$ , PDI = 1.5). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.22 (s, 2H), 2.52 (br, 4H), 1.65 (br, 4H), 1.26 (br, 36H), 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 145.5, 145.2 (d, *J* = 34.1 Hz), 143.6 (d, *J* = 45.1 Hz), 138.9, 125.8, 119.0, 116.0, 115.9, 107.1, 31.9, 30.0, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 22.7, 14.1. <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -133.8, -134.1. Anal. calcd. for C<sub>44</sub>H<sub>52</sub>F<sub>8</sub>S<sub>2</sub>: C 66.31, H 6.58; found C 66.04, H 6.78.

### Synthesis of P3HT from 3-hexylthiophene via sequential protocol

A mixture of 3-hexylthiophene (0.179 mL, 1.0 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (207 mg, 1.5 mmol), dichloromethane (1.0 mL) and BTMA Br<sub>3</sub> (482 mg, 1.0 mmol) was stirred for 18 h at 40 °C under a nitrogen atmosphere. After the bromination, dichloromethane was evaporated at 60 °C. After cooling to room temperature, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (276 mg, 2.0 mmol), PivOH (0.113 mL, 1.0 mmol), and THF (1.9 mL) were added. The mixture was stirred for 2 h at 60 °C. Then, a solution of Pd(OAc)<sub>2</sub> in THF (0.010 M, 0.10 mL, 1.0 μmol) was added. The resulting mixture was stirred at 60 °C for 96 h. After cooling to room temperature, the mixture was diluted with small amount of THF, and poured into distilled water (500 mL). The precipitate was washed with 0.1 M aqueous solution of EDTA 2Na (pH 8), distilled water, methanol, and hexane. The polymeric product was dissolved in CHCl<sub>3</sub>, and the solution was filtered through a Celite plug. A reprecipitation from CHCl<sub>3</sub> / methanol gave P3HT as a dark purple solid in 88% yield ( $M_n = 19,800$ , PDI = 2.2, H-T% = 93%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 6.98 (s, 1H), 2.80 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 1.74-1.67 (m, 2H), 1.46-1.31 (m, 6H), 0.91 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H). Anal. calcd. for C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>S: C 72.23, H 8.49; found C 72.20, H 8.98.

### Fabrication and characterization of OLED

OLED was fabricated in the following configuration: ITO/PEDOT:PSS/light emitting Polymer **2-3** layer/electron transporting (hole blocking) TPBi layer/LiF/Al. The patterned indium tin oxide (ITO) glass (conductivity: 10 Ω/square) was pre-cleaned in an ultrasonic bath of acetone and ethanol and then treated in an ultraviolet-ozone chamber. A thin layer (40 nm) of PEDOT:PSS was spin-coated onto the ITO at 3000 rpm and air-dried at 110°C for 10 min on a hot plate. The substrate was then transferred to a N<sub>2</sub>-filled glove box where it was re-dried at 110°C for 10 min on a hot plate. A toluene solution of Polymer **2-3** was subsequently spin-coated onto the

PEDOT:PSS surface to form the light emitting layer (32 nm). TPBi (40 nm), LiF (1 nm) and Al (80 nm) were then deposited onto the active layer with conventional thermal evaporation at a chamber pressure lower than  $5 \times 10^{-4}$  Pa, which provided the devices with an active area of  $2 \times 2$  mm<sup>2</sup>. Current-voltage characteristics and luminance of the OLED were simultaneously measured using an ADCMT 6246 DC voltage current source/monitor (ADC CORPORATION) and an LS-100 luminance meter (KONICA MINOLTA JAPAN, INC.), respectively. The EL spectra and the coordinates of the CIE chromaticity were measured using an array spectrometer (MCPD-9800-311C, Otsuka Electronics Co, Ltd.).

### **Fabrication and characterization of OPV cells**

The OPV cells were fabricated in the following configuration: ITO/PEDOT:PSS/ BHJ layer/LiF/Al. The patterned ITO (conductivity: 10  $\Omega$ /square) glass was precleaned in an ultrasonic bath containing acetone and ethanol and then treated in an ultraviolet-ozone chamber. A thin layer (40 nm) of PEDOT:PSS was spin-coated onto the ITO at 3000 rpm and air-dried at 110 °C for 10 min on a hot plate. Then, the substrate was transferred to a N<sub>2</sub>-filled glovebox where it was dried at 110 °C for 10 min on a hot plate. A CHCl<sub>3</sub> solution consisting of Polymer **2-3** and PC<sub>70</sub>BM blended in a 1:4 ratio or A *o*-dichlorobenzene solution consisting of P3HT and PCBM blended in a 1:0.8 was subsequently spin-coated onto the PEDOT:PSS surface to form the BHJ layer. The substrates with the BHJ layers were dried for 10 min at 110 °C. Then, LiF (1 nm) and Al (80 nm) were deposited onto the active layer by conventional thermal evaporation at a chamber pressure lower than  $5 \times 10^{-4}$  Pa, which provided the devices with an active area of  $5 \times 2$  mm<sup>2</sup>. The thicknesses of the BHJ and PEDOT:PSS layers were measured using an automatic microfigure measuring instrument (SURFCORDER ET200, Kosaka Laboratory, Ltd.). The current density–voltage ( $J$ – $V$ ) curves were measured using an ADCMT 6244 dc voltage current source/monitor under AM 1.5 solar-simulated light irradiation (100 mW cm<sup>-2</sup>) (OTENTO-SUN III, Bunkoh-Keiki Co., Ltd.). The incident-photon-to-current conversion efficiency (IPCE) was measured using an SM-250 system (Bunkoh-Keiki Co., Ltd.).

## References

- [1] (a) K. Okamoto, J. Zhang, J. B. Housekeeper, S. R. Marder, C. K. Luscombe, *Macromolecules* **2013**, *46*, 8059; (b) S. Kowalski, S. Allard, K. Zilberberg, T. Riedl, U. Scherf, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1805; (c) J. Kuwabara, T. Kanbara, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **2014**, *72*, 1271; (d) J.-R. Pouliot, F. Grenier, J. T. Blaskovits, S. Beaupré, M. Leclerc, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14225.
- [2] (a) Y. Hayashi, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 866; (b) H.-Q. Do, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13577; (c) N. Kutsumura, Y. Matsubara, K. Niwa, A. Ito, T. Saito, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 3337; (d) M. A. B. Mostafa, E. D. D. Calder, D. T. Racys, A. Sutherland, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1044.
- [3] (a) Tian-An Chen, Reuben D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10087-10088; (b) R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17542; (c) T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 431.
- [4] (a) J. Kuwabara, T. Yasuda, S. J. Choi, W. Lu, K. Yamazaki, S. Kagaya, L. Han, T. Kanbara *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3226; (b) R. Matsidik, H. Komber, A. Luzio, M. Caironi, M. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6705; (c) J. Kuwabara, T. Yasuda, N. Takase, T. Kanbara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*, 1752; (d) G. Marzano, F. Carulli, F. Babudri, A. Pellegrino, R. Po, S. Luzzati, G. M. Farinola, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 17163; (e) J. Kuwabara, Y. Fujie, K. Maruyama, T. Yasuda, T. Kanbara, *Macromolecules* **2016**, *49*, 9388; (f) A. S. Dudnik, T. J. Aldrich, N. D. Eastham, R. P. H. Chang, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 15699.
- [5] (a) J. Kuwabara, K. Yamazaki, T. Yamagata, W. Tsuchida, T. Kanbara, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 891; (b) W. Lu, J. Kuwabara, T. Kanbara, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1252; (c) M. Wakioka, Y. Kitano, F. Ozawa, *Macromolecules* **2013**, *46*, 370; (d) W. Lu, J. Kuwabara, T. Iijima, H. Higashimura, H. Hayashi, T. Kanbara, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4128; (e) Y. Fujinami, J. Kuwabara, W. Lu, H. Hayashi, T. Kanbara, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 67; (f) K. Yamazaki, J. Kuwabara, T. Kanbara, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 69; (g) W. Lu, J. Kuwabara, T. Kanbara, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 3217; (h) S. J. Choi, J. Kuwabara, T. Kanbara, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *1*, 878; (i) W. Lu, J. Kuwabara, T. Kanbara, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1151; (j) S. Hayashi, Y. Kojima, T. Koizumi, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 881.
- [6] (a) S. Kajigaeshi, T. Kakinami, M. Moriwaki, T. Tanaka, S. Fujisaki, T. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 439; (b) T. Okamoto, T. Kakinami, H. Fujimoto, S. Kajigaeshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2566; (c) S. Kajigaeshi, T. Kakinami, H. Tokiyama, T. Hirakawa, T. Okamoto, *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 627; (d) S. Kajigaeshi, T. Kakinami, K. Inoue, M. Kondo, H. Nakamura, M. Fujikawa, T. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 597; (e) S. A. Pourmousavi, P. Salehi, *Acta Chim. Slov.* **2009**, *56*, 734.
- [7] (a) M. Sévignon, J. Paillon, E. Schulz, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5873; (b) H. Zhao, C.-Y. Liu, S.-C. Luo, B. Zhu, T.-H. Wang, H.-F. Hsu, H. Yu, *Macromolecules* **2012**, *45*, 7783; (c) N. I. Abdo, A. A. El-Shehawy, A. A. El-Barbary, J.-S. Lee, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 5540; (d) X. Wang, M. Wang, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 5784.
- [8] (a) C. Xia, R. C. Advincula, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5854; (b) Y. Liu, Q. Xiu, L. Xiao, H. Huang, L. Guo, L. Zhang, H. Zhang, S. Tan, C. Zhong, *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 2583; (c) H. R. Mitchell, Y.-H. Lai, V. R. Williams, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4733.
- [9] (a) H. Padhy, J.-H. Huang, D. Sahu, D. Patra, D. Kekuda, C.-W. Chu, H.-C. Lin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 4823; (b) W. Jang, F. Lyu, H. Park, Q. B. Meng, S.-H. Lee, Y.-S. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *584*, 119; (c) M.-C. Yuan, M.-Y. Chiu, S.-P. Liu, C.-M. Chen, K.-H. Wei, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6936; (d) M.-S. Su, C.-Y. Kuo, M.-C. Yuan, U.-S. Jeng, C.-J. Su, K.-H. Wei, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3315; (e) X. Kong, A. P. Kulkarni, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8992; (f) D.-H. Hwang, S.-K. Kim, M.-J. Park, J.-H. Lee, B.-W. Koo, I.-N. Kang, S.-H. Kim, T. Zyung, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 1298; (g) Z. Qiao, J. B. Peng, Y. Jin, Q.

- L. Liu, J. E. N. Weng, Z. C. He, S. H. Han, D. R. Cao, *Polymer* **2010**, *51*, 1016; (h) S. A. Elkassih, P. Sista, H. D. Magurudeniya, A. Papadimitratos, A. A. Zakhidov, M. C. Biewer, M. C. Stefan, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 572.
- [10] R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 93.
- [11] (a) R. E. Buckles, A. I. Popov, W. F. Zelezny, R. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4525; (b) J. Berthelot, C. Guette, M. Essayegh, P. L. Desbene, J. J. Basselier, *Synth. Commun.* **1986**, *16*, 1641; (c) M. K. Chaudhuri, A. T. Khan, B. K. Patel, D. Dey, W. Kharmawopflang, T. R. Lakshmi Prabha, G. C. Mandal, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8163; (d) C. J. Teskey, A. Y. W. Lui, M. F. Greaney, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 11677; (e) F. Mendoza, R. Ruíz-Guerrero, C. Hernández-Fuentes, P. Molina, M. Norzagaray-Campos, E. Reguera, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 5644.
- [12] (a) Q. Wang, R. Takita, Y. Kikuzaki, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11420; (b) A. E. Rudenko, A. A. Latif, B. C. Thompson, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 1492.
- [13] (a) A. E. Rudenko, B. C. Thompson, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 135; (b) J.-R. Pouliot, M. Wakioka, F. Ozawa, Y. Li, M. Leclerc, *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, *217*, 1493
- [14] (a) S. Amou, O. Haba, K. Shirato, T. Hayakawa, M. Ueda, K. Takeuchi, M. Asai, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1943; (b) K. Tsuchiya, K. Ogino, *Polym. J.* **2013**, *45*, 281; (c) W. M. Facchinatto, B. B. M. Torres, D. T. Balogh, *J. Polym. Res.* **2016**, *23*, 187.
- [15] For high-regioregular oxidative polymerization of other 3-substituted thiophene see: (a) O. Haba, T. Hayakawa, M. Ueda, H. Kawaguchi, T. Kawazoe, *React. Funct. Polym.* **1998**, *37*, 163; (b) T. Hayakawa, K. Fukukawa, M. Morishima, K. Takeuchi, M. Asai, S. Ando, M. Ueda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2287; (c) K. Tanaka, T. Mihara, N. Koide, *Polym. J.*, **2004**, *36*, 628; (d) L. Ricciotti, F. Borbone, A. Carella, R. Centore, A. Roviello, M. Barra, G. Roviello, C. Ferone, C. Minarini, P. Morvillo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4351; (e) N. S. Gobalasingham, S. Noh, B. C. Thompson, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1623.
- [16] (a) Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, M. Ree, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 197; (b) C. H. Woo, B. C. Thompson, B. J. Kim, M. F. Toney, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16324; (c) M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3597.
- [17] (a) Y. Zou, A. Najari, P. Berrouard, S. Beaupré, B. Réda Aïch, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5330; (b) T. E. Kang, H.-H. Cho, C.-H. Cho, K.-H. Kim, H. Kang, M. Lee, S. Lee, B. Kim, C. Im, B. J. Kim, *Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 861.
- [18] T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3704.
- [19] (a) C. Quinton, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, G. Clavier, L. Vignau, P. Audebert, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 9700; (b) B. Fu, J. Baltazar, Z. Hu, A.-T. Chien, S. Kumar, C. L. Henderson, D. M. Collard, E. Reichmanis, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4123.
- [20] C. Xia, R. C. Advincula, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5854



## 第 3 章

Rh 触媒を用いた脱水素型直接的アルケニル化反応  
を利用した共役高分子の合成

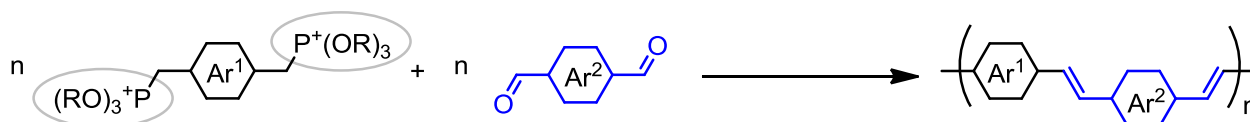
### 3.1 緒言

本章では二種の異なる C-H 結合を反応点とする共役高分子の合成法として、Rh 触媒を用いた脱水素型直接的アルケニル化反応を重縮合反応に応用したポリアリーレンビニレンの新規合成手法の開発を行った。以下にこの背景を述べる。

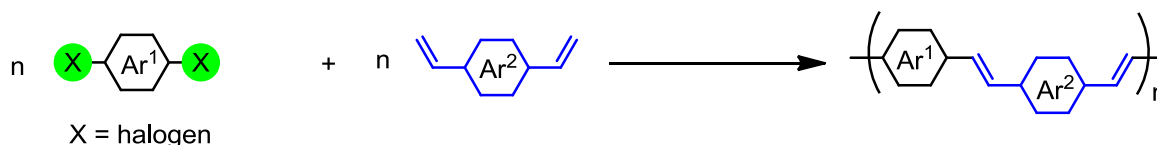
ポリアリーレンビニレンは芳香族ユニットとビニレンユニットが交互に結合した共役高分子である。アリーレン/ビニレン間のねじれが小さく、平面性の高いポリマーを得やすい。初期の頃から有機薄膜太陽電池や有機電界効果トランジスター、有機エレクトロルミネッセンス素子への応用が研究されてきた材料である<sup>[1]</sup>。ポリアリーレンビニレンのうち、特に二種の芳香族モノマーを主鎖に含むポリマーは、主に Wittig-Horner 反応(Scheme 3-1a)<sup>[2]</sup>や Mizoroki-Heck 反応(Scheme 3-1b)<sup>[3]</sup>によって合成されてきた。Wittig-Horner 反応はベンジルハロゲンとベンジルホスフェートがモノマーとして必要であり、Mizoroki-Heck 反応は有機ハロゲン化合物とオレフィンのカップリング反応である。

本研究では、ポリアリーレンビニレン型共役高分子の合成法を開発するにあたって、芳香族化合物の C-H 結合とオレフィンのカップリング反応である、脱水素型直接的アルケニル化反応に着目した<sup>[4]</sup>(Scheme 3-1c)。この反応を重縮合反応へ応用することが出来れば、ポリアリーレンビニレンの従来の合成手法と比較して最も単純なモノマーの組み合わせの重合手法を開発できると考えた。

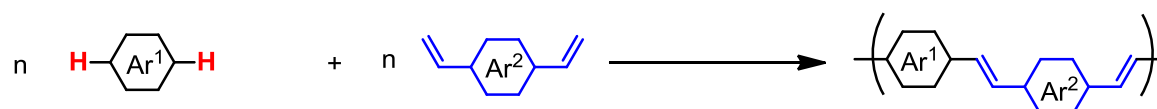
#### (a) Wittig-Horner polymerization



#### (b) Mizoroki-Heck reaction



#### (c) This work: Dehydrogenative direct alkenylation polycondensation

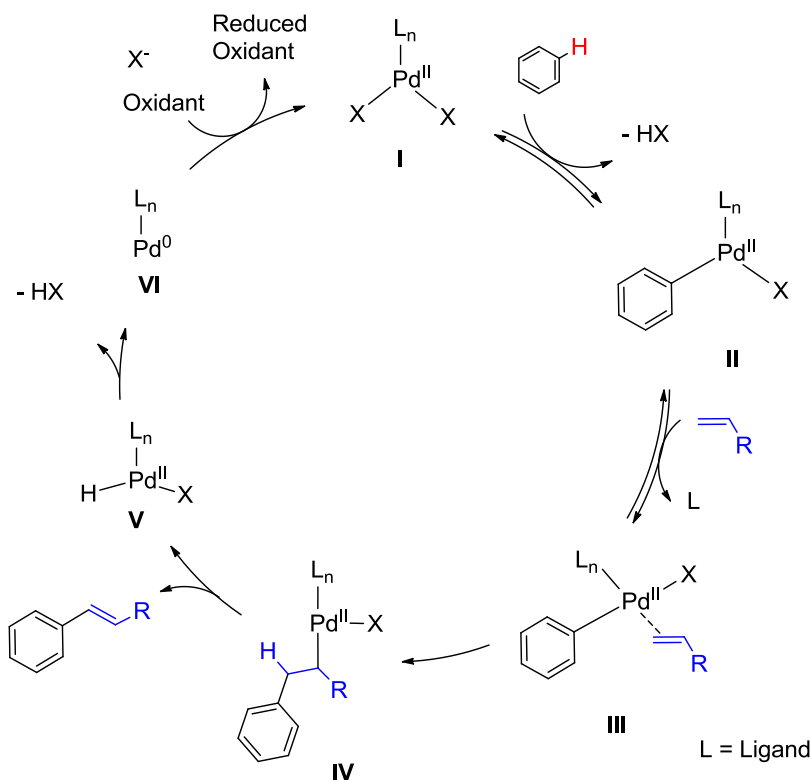


Scheme 3-1 Synthetic method for poly(arylenevinylene)s

脱水素型直接的アルケニル化反応は、発見者の名前から藤原 - 守谷反応、あるいは反応機構に共通点が多いことから酸化的/脱水素的溝呂木-ヘック反応とも呼ばれている。初期の反応例は Pd との等量反応であり、ベンゼンを溶媒量必要とする反応であった。後に再酸化剤を用いることで触媒金属の量を減らすことのできる反応系も開発された。

Pd 触媒を用いた反応を例に基本的な反応機構を Scheme 3-2 に示す<sup>[4c]</sup>。提案されている反応サイクルでは、以下のように反応が進行する。①Pd(II)の反応活性種 I が芳香環化合物の C-H 結合の活性化により中間体 II が生成する。②オレフィンの配位挿入により中間体 III を経由して中間体 IV が生成する。③β水素脱離により、カップリング生成物が脱離し、中間体 V が生成する。④中間体 V が HX の還元的脱離を起こし中間体 VI が生成する。⑤中間体 VI は再酸化剤によって酸化され反応活性種 I が再生される。

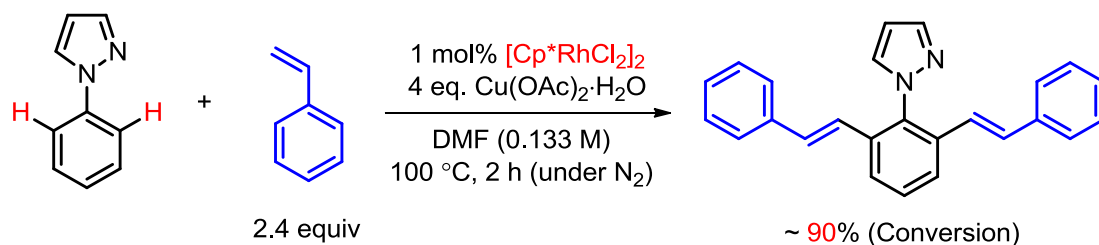




Scheme 3-2 Catalytic cycle of dehydrogenative direct alkenylation

近年、共役高分子合成手法の研究において芳香族モノマーの C-H 結合を直接反応点とする直接的アリール化重縮合反応が多数報告されている。一方で、直接的アルケニル化反応を重縮合反応へ応用した例はこれまで無かった。一般に、直接的アルケニル化反応は反応効率が低く、また、ホモカップリング反応などの副反応が多く併発することが知られている。重縮合反応へ応用するにあたり、これらの課題を解決する必要がある。

そこで本研究では、配向基を用いた直接的アルケニル化反応に着目した。配向基による C-H 活性化反応ではオルトメタレーション反応を経由して、特定の位置の C-H 結合で高選択的かつ高効率に反応が進行する。なかでも Rh 触媒を用いたものは基質の一方を大過剰量用いずとも高い選択性と反応効率を示すことが報告されている<sup>[4b]</sup>(Scheme 3-3)。

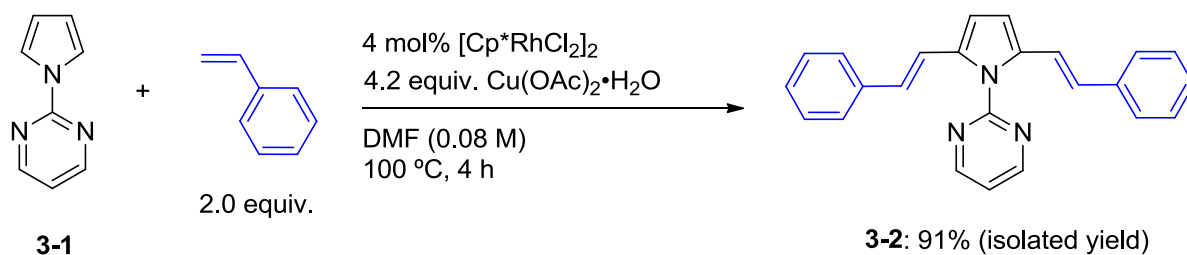


Scheme 3-3 Rh-catalyzed direct alkenylation of arene containing the directing group

本章ではこの配向基による反応性の向上と副反応の抑制を利用することでポリアリーレンビニレン型の共役高分子合成に直接的アルケニル化反応を適用することを目的とした。

### 3.2 モデル反応および対照実験

共役高分子の合成を行う前にモデル反応にて反応効率、反応選択性の確認を行った。配向基を持つ芳香族系の基質として当研究室にて重縮合反応の実績のある 1-(2-pyrimidinyl)pyrrole (**3-1**)<sup>[5]</sup>、オレフィン系の基質としてスチレンを選択した。既報の条件<sup>[4n]</sup>を参考に[Cp\*RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>を触媒、Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>Oを再酸化剤、DMFを反応溶媒として Scheme 3-4 に示したモデル反応を行った。この結果、**3-1**のジアルケニル化物である化合物**3-2**が91%の収率で得られた。単離された**3-2**の<sup>1</sup>H NMRを Figure 3-1a に、反応後のクルードの<sup>1</sup>H NMRを Figure 3-1b に示す。反応クルードの NMRからは溶媒ピークの他は生成物**3-2**のシグナルのみ観測されており、副反応無く定量的に反応が進行したことが確認された。よって、本反応が重縮合反応へ適用する際の要件を満たすことが確認できた。



Scheme 3-4 Dehydrogenative direct alkenylation of **3-1** with styrene

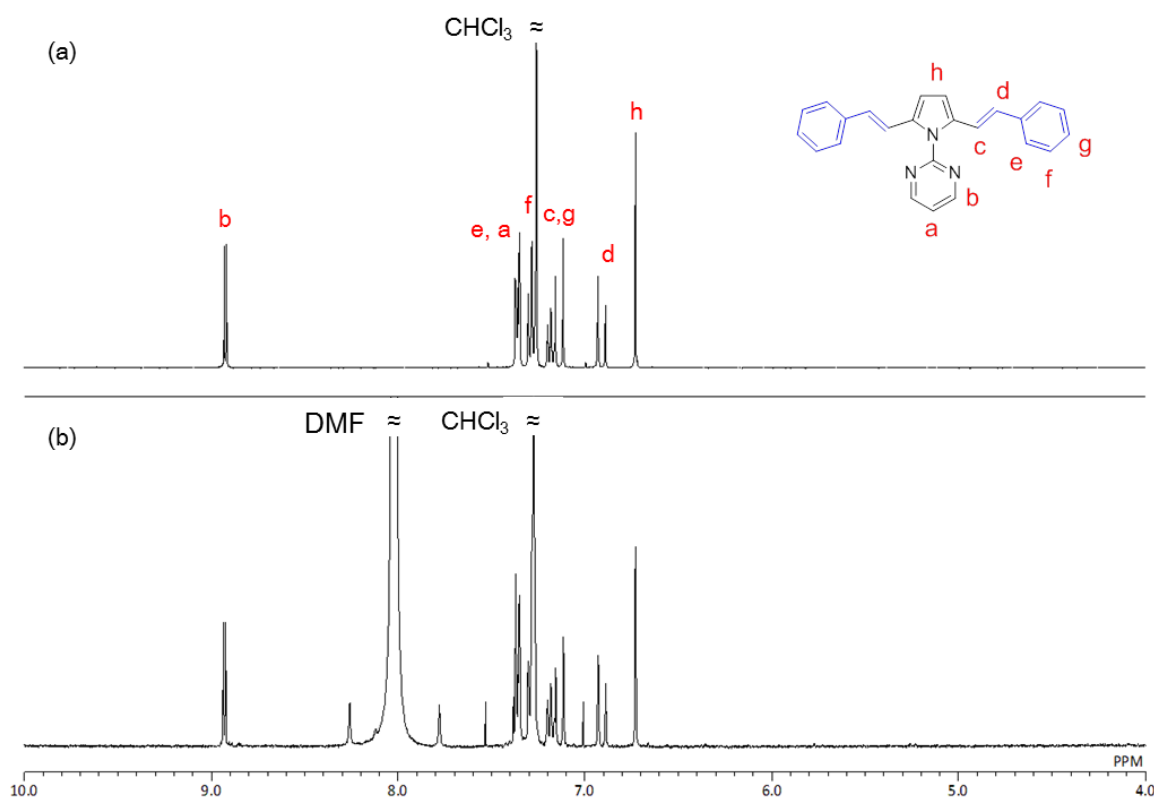
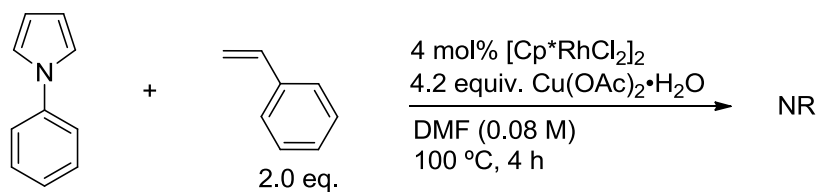


Figure 3-1 <sup>1</sup>H NMR spectra of (a) isolated compound **3-2** and (b) reaction crude (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

モデル反応の対照実験として以下2つの実験を行った。初めに Scheme 3-5 の反応にて配向基が反応に関与していることを確認するための対照実験を行った。化合物 **3-1** の代わりに配向基の配位可能部位である窒素元素を持たない、1-phenylpyrrole を同じ反応条件に晒した。内部標準物質にはメシチレンを用いた。反応前のクルードの NMR を Figure 3-2a、反応後のクルードの NMR を Figure 3-2b に示した。反応の前後で 1-phenylpyrrole、styrene、内部標準物質の比率が変化していないことから各化合物が全く反応しなかったことが確認された。このことから、Scheme 3-4 の反応は配向基が反応に必須であることが確認された。また、同時に配向基の近傍以外の C-H 結合はこの条件下では反応が進行しないことも確認することができた。



Scheme 3-5 Control experiments using 1-phenylpyrrole

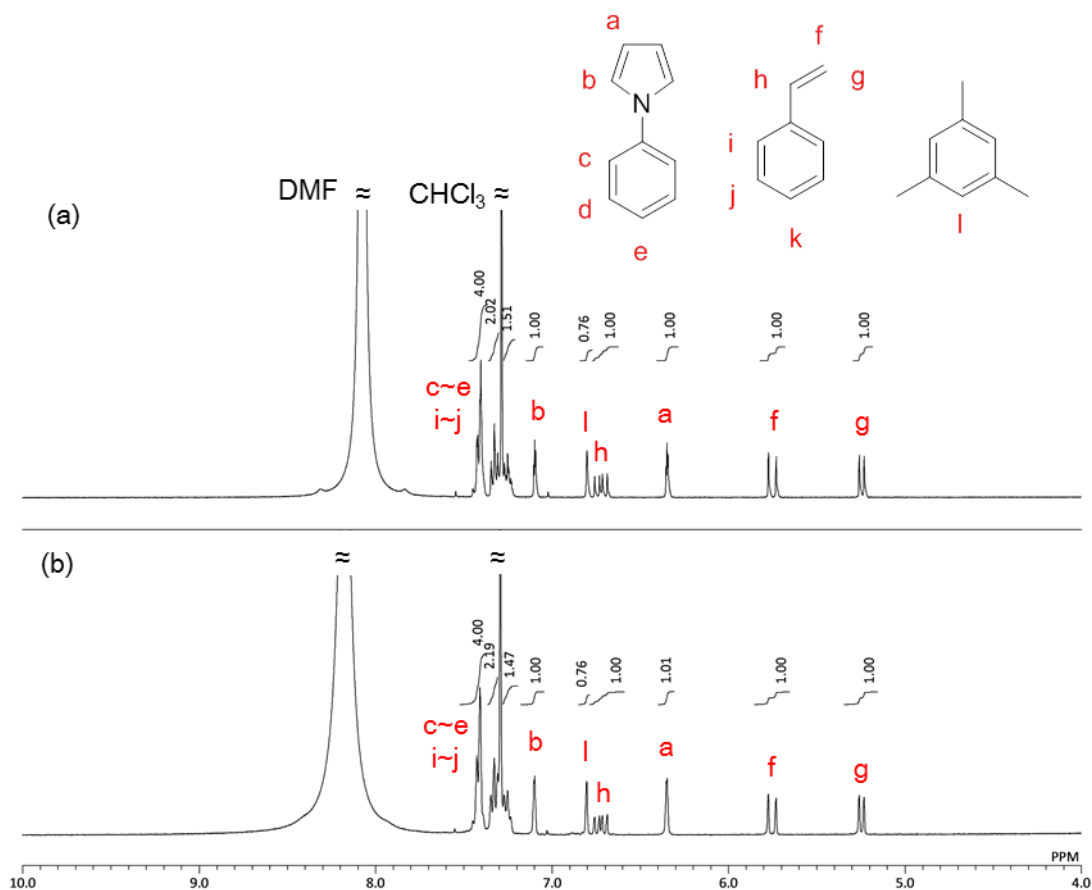
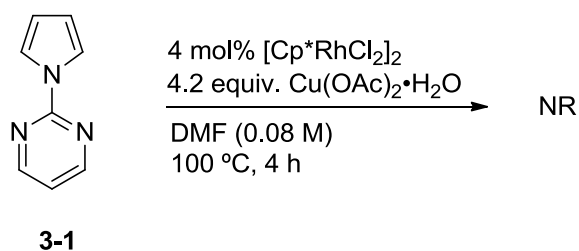


Figure 3-2 <sup>1</sup>H NMR spectra of (a) reaction crude at 0 h and (b) reaction crude at 4h (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

続いてスチレンを導入せず、化合物 **3-1** のみを同じ反応条件に晒すことでホモカップリング反応の対照実験を行った(Scheme 3-6)。内部標準物質にはメシチレンを用いた。反応前のクルードの  $^1\text{H}$  NMR を Figure 3-3a、反応後のクルードの NMR を Figure 3-3b に示した。反応前後で、内部標準物質と化合物 **3-1** のシグナルの位置および比率が変化していないことから、この反応条件では化合物 **3-1** のホモカップリング反応やその他の副反応が進行しないことが確認できた。この結果は既報の類似の触媒を用いた反応での結果と矛盾のないものであった<sup>[6]</sup>。ホモカップリング反応が進行しなかった原因としては、反応中間体の配位数や、配向基の立体障害が関係していると考えられる。



Scheme 3-6 Control experiment in the absence of styrene.

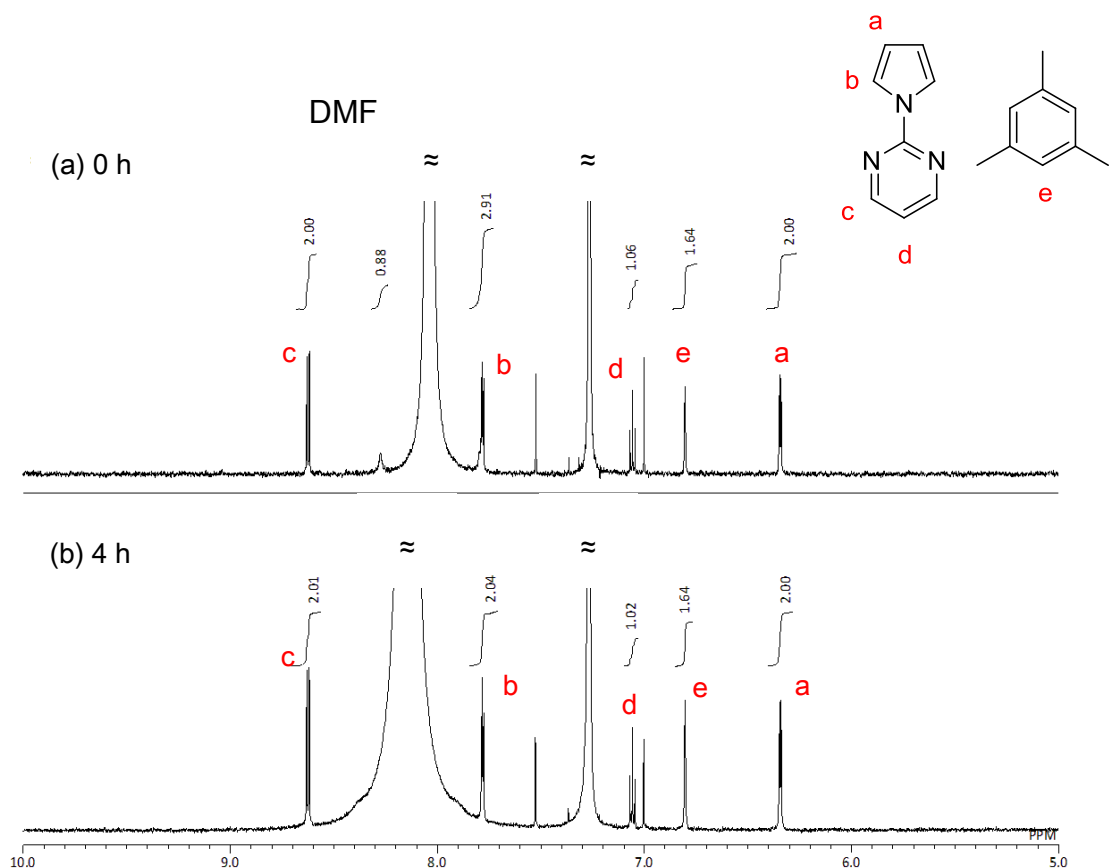
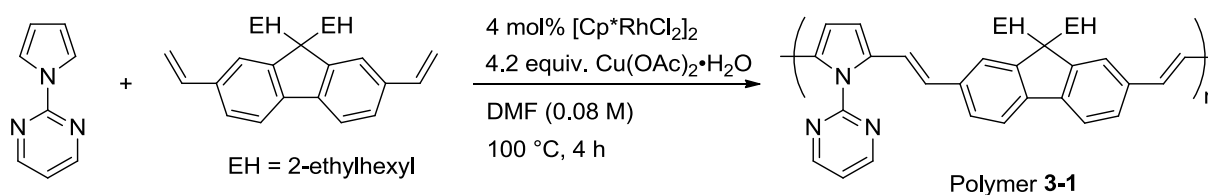


Figure 3-3  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) reaction crude at 0 h and (b) reaction crude at 4h (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

### 3.3 重縮合反応への応用

モデル反応および対照実験から、Rh 触媒を用いた脱水素型直接的アルケニル化反応が選択性良く、定量的に反応が進行することが確認できた。そこで、化合物 **3-1** の相手モノマーとして二官能性の 2,7-diethenyl-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9*H*-fluorene (DVF)を用いて重縮合反応を行った。反応温度 100 °C、反応時間 4 時間の条件で分子量 22,400、PDI 5.6 の Polymer **3-1** が収率 81% で得られた。得られたポリマーは NMR および MALDI-TOF-MS を用いて構造同定を行った。得られた <sup>1</sup>H NMR スペクトルのシグナルは各々、繰り返し単位構造および末端に帰属された(Figure 3-4)。また、MALDI-TOF-MS においても繰り返し単位構造に一致する間隔でマスピークがみられ、両末端に DVF ユニットが導入された構造と一致する m/z 値が得られた(Figure 3-5)。



Scheme 3-7 Rh-catalyzed direct alkenylation polycondensation of **3-1** with DVF

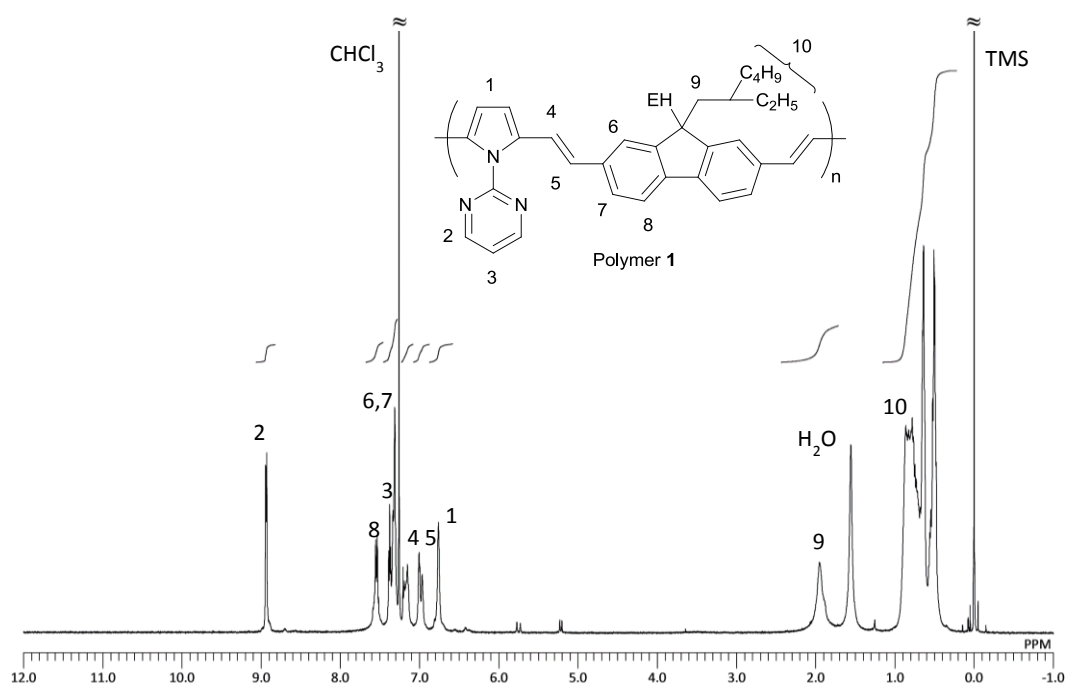


Figure 3-4 <sup>1</sup>H NMR spectrum of Polymer **3-1** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz).

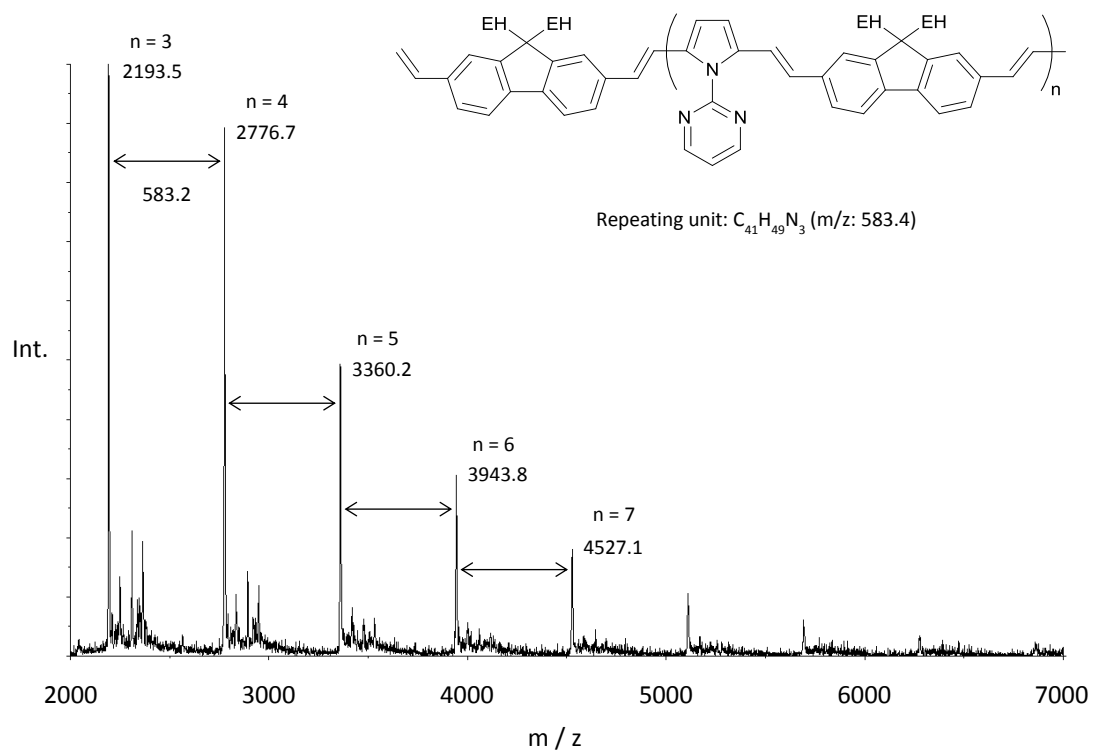


Figure 3-5 MALDI-TOF-MS spectrum of Polymer 3-1.

続いて重合条件の検証を行った(Table 3-1)。反応時間を 2 時間にした際には収率・分子量が低下した(Entry 1)。また反応時間 6 時間では 4 時間と比較して数平均分子量がほとんど変化しなかった。これは生成ポリマーの一部が反応中に析出しているためだと考えられる(Entry 3)。よって、これらの実験から反応時間 4 時間が適切であることが分かった。反応温度を 60 °C にした際には反応速度の低下が見られたものの、反応時間を 24 時間まで延長することで分子量 1 万以上のポリマーが得られることが分かった(Entry 4)。酢酸銅を 6.0 等量に増やして行った実験では収率・分子量の低下がみられた(Entry 5)。これは反応系中の金属塩が多くなることでポリマーの溶解性に悪影響を与えたためであると考えられる。反応溶媒は DMF と同じアミド系の溶媒である DMAc や NMP を用いることができた(Entry 6,7)。一方、エーテル系溶媒であるジオキサンでは反応が進行しなかった(Entry 8)。

**Table 3-1.** Direct alkenylation polycondensation of **3-1** with DVF<sup>a</sup>

Entry	Solvent	Temp. / °C	Reaction time / h	Yield <sup>b</sup> / %	$M_n \times 10^{-3c}$	PDI <sup>c</sup>
1	DMF	100	2	65	8.3	2.4
2	DMF	100	4	81	22.4	5.6
3	DMF	100	6	71	22.6	7.9
4	DMF	60	24	79	14.8	2.3
5 <sup>d</sup>	DMF	100	4	64	16.7	6.8
6	DMAc	100	4	71	17.8	4.7
7	NMP	100	4	70	20.2	5.4
8	Dioxane	100	4	No polymer	-	-

<sup>a</sup> Reactions were conducted using [Cp\*RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (4 mol%) and Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (4.2 equiv.) in solvent (0.08 M).

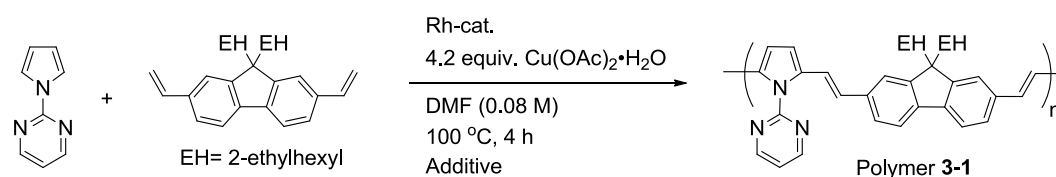
<sup>b</sup> The products were obtained by reprecipitation from CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH.

<sup>c</sup> Estimated by GPC calibrated on polystyrene standards.

<sup>d</sup> Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (6.0 equiv.) was used.

触媒系と添加剤の効果の確認を行った(Table 3-2)。塩素によって架橋されていない単核の Rh 錯体である、 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{MeCN})_3](\text{SbF}_6)_2$  を用いた重合でも同様にポリマーを得ることができた(Entry 1)。このことから反応の活性種は共通である  $\text{Cp}^*\text{Rh}$  の錯体であると考えられる。触媒濃度を半分にした条件では収率および分子量が低下することを確認した(Entry 2,3)。反応系中に塩基として炭酸カリウムを添加した実験ではポリマーを得ることができなかった(Entry 4)。これは塩基を導入することで触媒の再酸化がうまく進行しなかったことが要因として考えられる。そこで反対に系中に酸として1-アダマンタン酸を導入した条件で反応を行った。この結果、ポリマーが生成したが反応の促進効果等はみられなかった(Entry 5)。

**Table 3-2.** Direct alkenylation polycondensation of **3-1** with DVF under various conditions <sup>a</sup>



Entry	Rh-cat. (mol%)	Additive (equiv.)	Yield / %	$M_n \times 10^{-3}^c$	PDI <sup>c</sup>
1	$[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{MeCN})_3](\text{SbF}_6)_2$ (8)	-	70	10.7	3.8
2	$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (2)	-	37	5.5	2.0
3 <sup>b</sup>	$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (2)	-	68	9.4	2.3
4	$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (4)	$\text{K}_2\text{CO}_3$ (4.2)	0	-	-
5	$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (4)	1-AdCOOH (4.2)	86	14.3	2.9

<sup>a</sup> Reactions were conducted using Rh-catalyst and  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (4.2 equiv.) in DMF (0.08 M) at 100 °C for 4 h. <sup>b</sup> Reaction was conducted for 8 h. <sup>c</sup> Estimated by GPC calibrated on polystyrene standards.

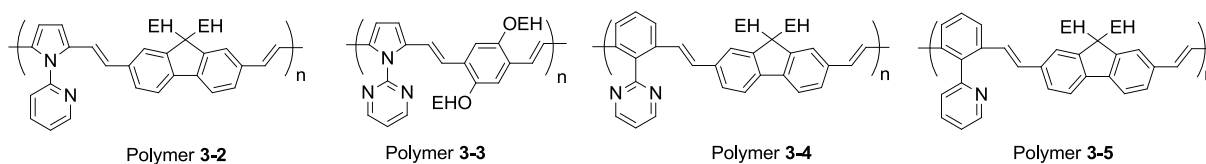


### 3.4 基質適用範囲の拡張

種々の芳香族モノマーを用いて重合を行い、基質適用範囲の拡張を試みた。それぞれのモノマーの反応性から適切な反応温度および時間にて重合を行い、その結果、Polymer 3-2~3-5 を合成することができた。重合結果を Table 3-3 にまとめた。

Polymer 3-2 の合成では反応速度が早く、60 °C、10 時間で高分子量のポリマーが生成した。1-(2-pyrimidinyl)pyrrole の代わりに 1-(2-pyridyl)pyrrole を用いることができたことから、配向基の配位部位はモノマーにつき 1 つでも機能することが確認できた。Polymer 3-3 においても 60 °C、10 時間で高分子量のポリマーが生成した。Polymer 3-3 では DVF の代わりに別の二官能性オレフィンである、1,4-diethenyl-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzene もモノマーとして用いることができることを示すことができた。また、Polymer 3-4、3-5 の合成では配向基によって活性化される芳香族アレーンをピロールからフェニル基に変更することができることを確認することができた。

**Table 3-3.** Synthesis of Polymers 3-1 ~ 3-5 via direct alkenylation polycondensation<sup>a</sup>



Entry	Product	Temp. / °C	Reaction time / h	Yield <sup>b</sup> / %	$M_n \times 10^{-3}$ <sup>c</sup>	PDI <sup>c</sup>
1	Polymer 3-2	60	10	85	55.8	4.2
2	Polymer 3-3	60	10	78	23.8	2.9
3	Polymer 3-4	100	4	79	10.1	1.9
4	Polymer 3-5	100	4	82	21.3	2.5

<sup>a</sup> Reactions were conducted using [Cp\**RhCl*<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (4 mol%) and Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (4.2 eq.) in DMF (0.08 M).

<sup>b</sup> The yields of CHCl<sub>3</sub>-soluble and CH<sub>3</sub>OH-insoluble fraction.

<sup>c</sup> Estimated by GPC calibrated on polystyrene standards

### 3.5 合成したポリマーの物性およびデバイス特性評価

得られたポリマーの光学特性を評価した。Polymer 3-1~3-5の薄膜のUV-vis吸収スペクトルをFigure 3-6に示す。Polymer 3-1, 3-2, 3-3はPolymer 3-4, 3-5と比較して長波長側に吸収が見られた。Polymer 3-4および3-5はフェニル基モノマーのメタ位での結合であるために共役が途切れ、バンドギャップエネルギーが大きくなったものと考えられる。

Polymer 3-1およびPolymer 3-2において熱重量測定を行った。測定はAr雰囲気下で行い、ポリマーの分解温度を求めた。結果をFig 3-7およびTable 3-4に示す。Polymer 3-1およびPolymer 3-2の5%重量損失温度はそれぞれ370 °C以上となり、比較的高い熱安定性を有していることが分かった。

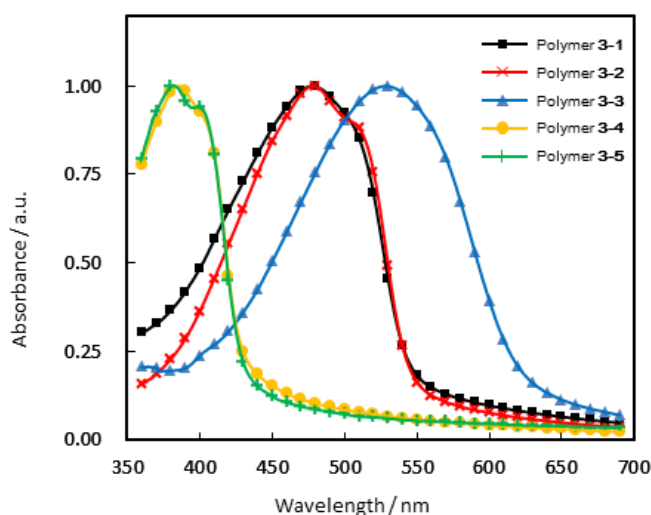


Fig. 3-6 Absorption spectra of Polymers 3-1 ~ 3-5 in the thin-film state.

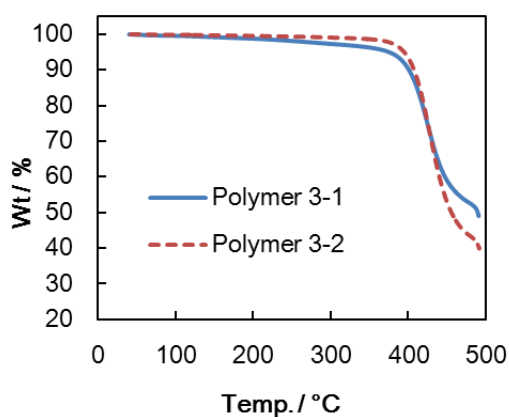


Fig. 3-7 TGA curves of Polymers 3-1 and 3-2 at a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup> under Ar.

**Table 3-4.** Temperatures at 5% weight-loss

Polymer	Polymer 3-1 <sup>a</sup>	Polymer 3-2
Temp. (°C)	376	395

<sup>a</sup> Table 1 Entry 2.

国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS)安田先生との共同研究により Polymer **3-1** および **3-2** を電界効果トランジスタ(OFET)材料として評価した。合成したポリマーを p 型の半導体層として用い、トップコンタクト型の OFET として Glass/Au gate electrode/Parylene-C insulator/Polymer/Au source-drain electrodes の構成のデバイスを作成した。デバイスの代表的な  $I_d$ - $V_d$  特性および  $I_d$ - $V_g$  特性を Fig3-8 に示す。Polymer **3-1** および **3-2** から作成した OFET は典型的な  $I_d$ - $V_d$  特性および  $I_d$ - $V_g$  特性を示すことが確認された。 $I_d^{1/2}$ - $V_g$  プロットの傾きから飽和電流領域の移動度( $\mu_h$ )、接線との交点から閾値電圧( $V_{th}$ )を算出したものを Table 3-5 にまとめた。測定は 4 回行い、その平均値を算出した。Polymer **3-1** は移動度で  $7.5 \pm 0.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、Polymer **3-2** は  $1.8 \pm 0.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  となった。この値は同様のポリアリレーンビニレンを用いた FET デバイスの性能と同程度の値が得られたといえる<sup>[7]</sup>。この結果から、本合成手法が高分子半導体の合成手法として十分に適用可能であることが確認されたといえる。

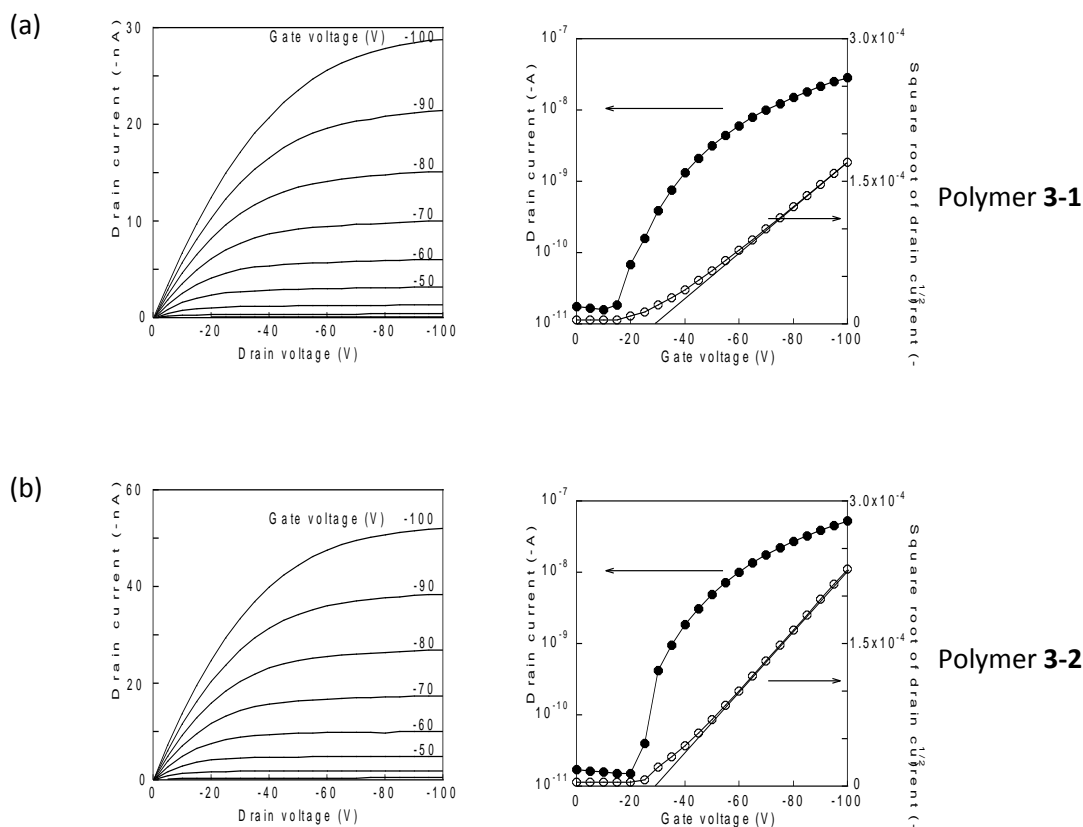


Fig. 3-8 Typical characteristics of the top-contact FETs for (a) Polymer **3-1** and (b) Polymer **3-2** films.  
Left: output curves at different gate voltage; right: transfer curves at  $V_{sd} = -100 \text{ V}$

**Table 3-5.** OFET characteristics <sup>a</sup>

Polymer	$\mu_h^b$ [cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	on / off ratio	$V_{th}^c$ [V]
Polymer <b>3-1</b>	$7.13 \times 10^{-5}$	$1.26 \times 10^3$	-28.4
Polymer <b>3-1</b>	$7.85 \times 10^{-5}$	$1.80 \times 10^3$	-27.2
Polymer <b>3-1</b>	$8.33 \times 10^{-5}$	$1.85 \times 10^3$	-26.1
Polymer <b>3-1</b>	$6.74 \times 10^{-5}$	$1.34 \times 10^3$	-31.1
Ave	$7.5 \pm 0.7 \times 10^{-5}$	$1.6 \pm 0.3 \times 10^3$	$-28 \pm 2$
Polymer <b>3-2</b>	$1.89 \times 10^{-4}$	$1.24 \times 10^3$	-34.9
Polymer <b>3-2</b>	$1.63 \times 10^{-4}$	$3.43 \times 10^3$	-29.0
Polymer <b>3-2</b>	$1.34 \times 10^{-4}$	$2.76 \times 10^3$	-30.4
Polymer <b>3-2</b>	$2.25 \times 10^{-4}$	$4.11 \times 10^3$	-29.2
Ave	$1.8 \pm 0.4 \times 10^{-4}$	$3 \pm 1 \times 10^3$	$-31 \pm 3$

<sup>a</sup> OFET configuration; Glass / Au gate electrode / Parylene-C insulator / Polymer / Au source-drain electrodes. <sup>b</sup> Field-effect hole mobility. <sup>c</sup> Threshold voltage.

### 3.6 結言

本章では Rh 触媒を用いた脱水素型直接的アルケニル化反応を利用したポリアリーレンビニレン型共役高分子の新規合成手法の開発を行った。脱水素型直接的アルケニル化反応は一般に、低反応効率とホモカップリング反応などの副反応が重縮合反応へ応用する際の課題となる。これに対し、配向基によって反応性の向上と結合位置の制御を行う反応を重縮合反応の素反応として採用することを着想した。実際の重縮合反応の結果、目的とした直接的アルケニル化重縮合反応が効率的に進行し、構造の制御されたポリアリーレンビニレン型のポリマーを得ることができた。この反応は類似のモノマーにも適用でき、Polymer **3-1** ~ **3-5** の 5 種類のポリマーを合成した。また、得られたポリマーは類似のポリアリーレンビニレン型共役高分子と比較して同等の FET 特性が発現することを確認できた。以上のことから本手法は有用なポリアリーレンビニレン型共役高分子の合成法として期待できる。

### 3.7 Experimental Section

#### Materials

All reagents from commercial sources were used without further purification, unless otherwise noted. (Pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III) dichloride dimer ( $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ ) and 2-phenylpyridine was purchased from Sigma-Aldrich.  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  was purchased from Wako Pure Chemical Industries. The anhydrous solvents were purchased from Kanto Chemical. 2-Phenylpyrimidine was purchased from Tokyo Chemical Industry and purified by recrystallization from anhydrous hexane under nitrogen atmosphere. 1-(2-Pyrimidinyl)pyrrole (**3-1**) was prepared according to the literature method<sup>[8]</sup> and purified by recrystallization from hexane. 1-(2-Pyridinyl)pyrrole was prepared according to the literature method<sup>[9]</sup> and purified by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Tris(acetonitrile)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium bis(hexafluoroantimonate) ( $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{SbF}_6]_2$ ) was prepared according to the literature method.<sup>[10]</sup> 2,7-Diethenyl-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9*H*-fluorene<sup>[11]</sup> and 1,4-bis(2-ethylhexyloxy)-2,5-ethenylbenzene<sup>[11a, 12]</sup> were synthesized referring to previous reports.

#### General methods

$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  spectra were recorded on Bruker AVANCE-400 or AVANCE-600 NMR spectrometers.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra were measured with tetramethylsilane (TMS) as an internal standard. Gel permeation chromatography (GPC) measurements were carried out on a SHIMADZU prominence GPC system equipped with polystyrene gel columns, using DMF solution of LiCl (0.01 M) as an eluent after calibration with polystyrene standards. The absorption spectra were recorded on a JASCO V-630 spectrometer. MALDI-TOF-MS spectra were recorded on an AB SCIEX MALDI TOF/TOF 5800 using *trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile (DCTB) as matrix. The highest occupied molecular orbital (HOMO) levels were estimated by photoelectron yield spectroscopy (PYS) using an AC-3 spectrometer (Riken Kieiki). Elemental analyses were carried out with a Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer. Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out using TG/DTA7300 systems from Seiko Instruments Inc.

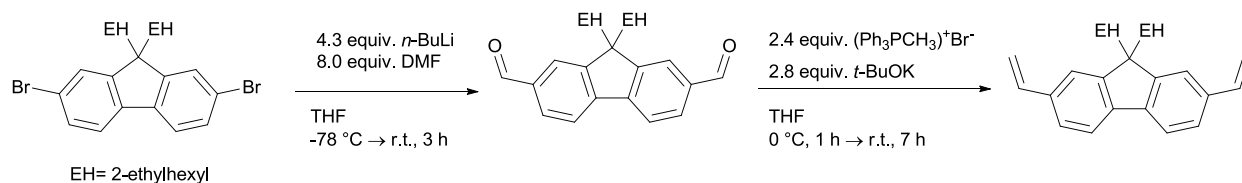
#### Model reaction

##### Synthesis of compound **3-2**<sup>[4h]</sup>

A mixture of  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (168 mg, 0.84 mmol),  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  (4.94 mg, 8.0  $\mu\text{mol}$ ), **3-1** (29.0 mg, 0.20 mmol), and styrene (45.8  $\mu\text{L}$ , 0.40 mmol) was stirred in anhydrous DMF (2.4 mL) for 4 h at 100 °C under nitrogen atmosphere in the dark. Then the reaction mixture was cooled to room temperature. To the mixture was added dichloromethane (40 mL) and ethylenediamine (1.6 mL). The organic layer was washed with distilled water (40 mL x 3) and dried over sodium sulfate. The product was isolated by column chromatography on silica gel using chloroform as an eluent. 2-[2,5-Bis(*E*-2-phenylethenyl)-1*H*-pyrrol-1-yl]pyrimidine (**3-2**) was obtained as a yellow solid (63.2mg, 91%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.92 (d,  $J = 4.8$  Hz, 2H), 7.37-7.35 (m, 5H), 7.29 (t,  $J = 7.7$  Hz, 4H), 7.18 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 7.14 (d,  $J = 16.1$  Hz, 2H), 6.91 (d,  $J = 16.1$  Hz, 2H), 6.73 (s, 2H). The  $^1\text{H}$  NMR spectrum essentially agrees with those in the previous report.<sup>[13]</sup>

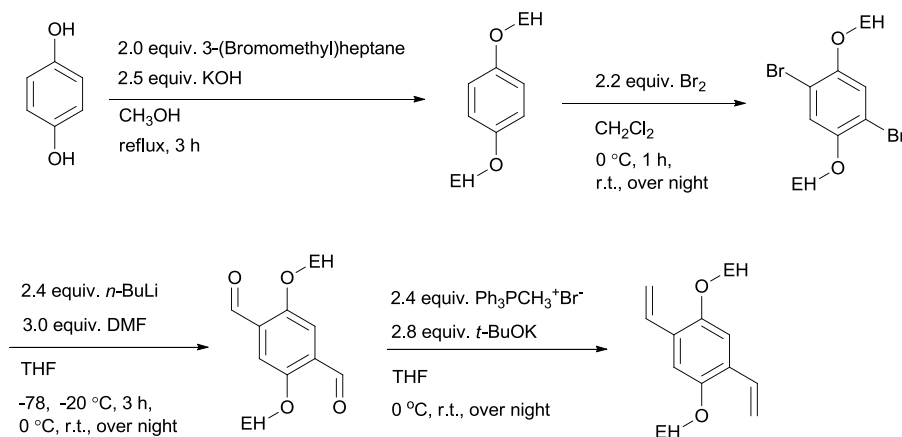
#### Synthesis of monomers

##### Synthesis of 2,7-diethenyl-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9*H*-fluorene<sup>[11]</sup>



Scheme 3-8 Synthesis of 2,7-diethenyl-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9H-fluorene

Synthesis of 1,4-diethenyl-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzene <sup>[11a, 12]</sup>



Scheme 3-9 Synthesis of 1,4-bis(2-ethylhexyloxy)-2,5-ethenylbenzene

General procedure for Rh-catalyzed dehydrogenative direct alkenylation polycondensation

A mixture of  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (168 mg, 0.84 mmol),  $[\text{Cp}^* \text{RhCl}_2]_2$  (4.94 mg, 8.0  $\mu\text{mol}$ ), directing-group-containing arene monomer (0.20 mmol), and divinyl monomer (0.20 mmol) was stirred in anhydrous DMF (2.4 mL) at a prescribed temperature for a prescribed time under nitrogen atmosphere in the dark. Then the reaction mixture was poured into a vigorously stirred mixture of distilled water (40 mL) and ethylenediamine (1.6 mL). The suspension was stirred overnight in the dark. The precipitate was separated by filtration and washed with the following solutions and solvents: aqueous solution of ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt (0.1 M, pH = 8), aqueous solution of sodium hydroxide (0.1 M), distilled water, methanol, and hexane. The precipitate was dissolved in chloroform and the solution was filtered through a Celite plug. A reprecipitation from chloroform/methanol gave a polymeric product.

Synthesis of Polymer **3-1**

**3-1** (29.0 mg, 0.20 mmol) and 2,7-diethenyl-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9H-fluorene (88.5 mg, 0.20 mmol) were used as the monomers. The reaction was carried out at 100 °C for 4 h, giving poly[[1-(2-pyrimidinyl)-1H-pyrrole-2,5-diyl]-1,2-ethenediyl[9,9-bis(2-ethylhexyl)-9H-fluorene-2,7-diyl]-1,2-ethenediyl] (Polymer **3-1**) as an orange solid in 81% yield (94.9 mg,  $M_n = 22400$ , PDI = 5.6).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ . 8.94 (d,  $J = 4.8$  Hz, 2H), 7.55 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.38 (t,  $J = 4.8$  Hz, 1H), 7.34-7.31 (br, 4H), 7.19-7.15 (br m, 2H), 6.99 (d,  $J = 16.8$  Hz, 2H), 6.76 (s, 2H), 1.95 (br s, 4H), 0.88-0.48 (br m, 30H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  158.6, 157.7, 151.1, 140.4, 136.3, 134.9, 127.8, 125.1, 125.0, 124.9, 122.0, 121.8, 121.6, 119.5, 119.0, 117.7, 109.7, 54.5, 44.6, 34.5, 33.7, 28.1, 28.0, 26.9, 22.7, 14.0, 10.3. Anal. calcd. for  $\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{N}_3$ : C 84.34, H 8.46, N 7.20; found C 83.42, H 8.44, N 6.93. Anal. calcd. for  $\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{N}_3$ : C 84.34, H 8.46, N 7.20

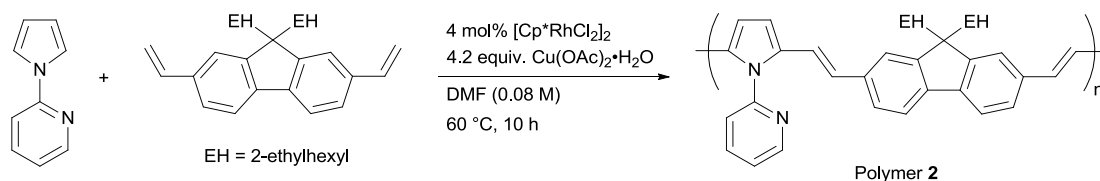
7.20; found C 82.51, H 8.24, N 7.04.

A part of the product (30 mg) was further purified. Ethylenediamine (30  $\mu\text{L}$ ) was added to a solution of the polymer in THF. The solution was stirred for 1 h and the polymer was reprecipitated in distilled water. The separated polymer was washed with distilled water and methanol. A reprecipitation from THF/distilled water gave the purified polymer (21 mg, 70%). Anal. calcd. for  $\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{N}_3$ : C 84.34, H 8.46, N 7.20; found C 83.42, H 8.44, N 6.93.

This purification step improves the result of elemental analysis but the physical properties of the parent polymer and the purified polymer were essentially same

### Synthesis of Polymer 3-2

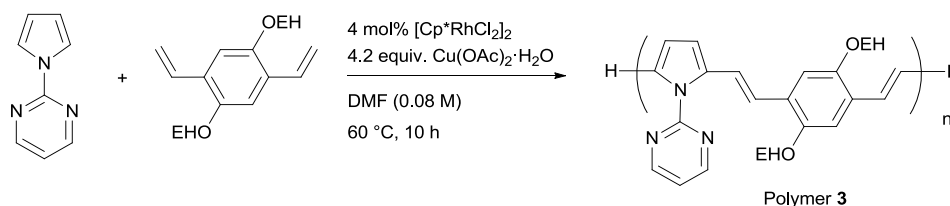
1-(2-Pyridinyl)pyrrole (25.9  $\mu\text{L}$ , 0.20 mmol) and 2,7-diethenyl-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9H-fluorene (88.5 mg, 0.20 mmol) were used as the monomers. The reaction was carried out at 60  $^{\circ}\text{C}$  for 10 h, giving poly[[1-(2-pyridinyl)-1H-pyrrole-2,5-diyl]-1,2-ethenediyl[9,9-bis(2-ethylhexyl)-9H-fluorene-2,7-diyl]-1,2-ethene diyl] (Polymer 3-2) as an orange solid in 85% yield (99.5 mg,  $M_n = 55800$ , PDI = 4.2).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.77 (s, 1H), 7.92-7.88 (m, 1H), 7.51-7.46 (m, 3H), 7.36 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 7.22 (br, 4H), 6.93-6.87 (br m, 2H), 6.76-6.73 (br m, 4H), 1.90 (s, 4H), 0.86-0.62 (m, 22H), 0.51-0.44 (m, 8H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  151.3, 151.1, 149.6, 140.3, 138.1, 136.1, 134.6, 127.4, 125.0, 124.9, 124.8, 123.6, 123.1, 121.8, 121.7, 121.4, 119.5, 116.8, 108.7, 54.5, 44.5, 34.5, 33.7, 28.0, 26.9, 22.7, 14.0, 10.3. Anal. calcd. for  $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{N}_2$ : C 86.55, H 8.65, N 4.81; found C 86.17, H 8.73, N 4.61.



Scheme 3-10 Synthesis of Polymer 3-2 via Rh-catalyzed dehydrogenative direct alkenylation

### Synthesis of Polymer 3-3

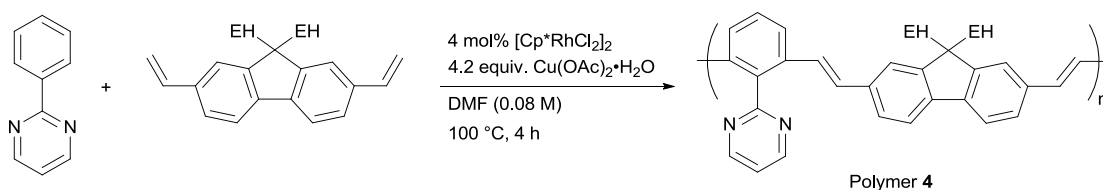
3-1 (29.0 mg, 0.20 mmol) and 1,4-diethenyl-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzene (77.3 mg, 0.20 mmol) were used as the monomers. The reaction was carried out at 60  $^{\circ}\text{C}$  for 10 h, giving poly[[1-(2-pyrimidinyl)-1H-pyrrole-2,5-diyl]-1,2-ethenediyl[2,5-bis(2-ethylhexyl)-1,4-phenylene]-1,2-ethenediyl] (Polymer 3-3) as a dark red solid in 78% yield (82.8 mg,  $M_n = 23800$ , PDI = 2.9).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.88 (2H, d,  $J = 4.8$  Hz), 7.31 (1H, t,  $J = 4.9$  Hz), 7.19 (2H, d,  $J = 16.1$  Hz), 7.11 (2H, d,  $J = 16.1$  Hz), 6.87 (2H, s), 6.71 (2H, s), 3.79 (4H, d,  $J = 5.3$  Hz), 1.72-1.66 (2H, m), 1.50-1.32 (17H, m), 0.91 (12H, t,  $J = 7.4$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  158.5, 157.8, 150.9, 135.4, 127.0, 121.9, 118.9, 118.3, 110.3, 110.0, 71.8, 39.6, 30.7, 29.1, 24.0, 23.1, 14.1, 11.2.



Scheme 3-11 Synthesis of Polymer 3-3 via Rh-catalyzed dehydrogenative direct alkenylation

### Synthesis of Polymer 3-4

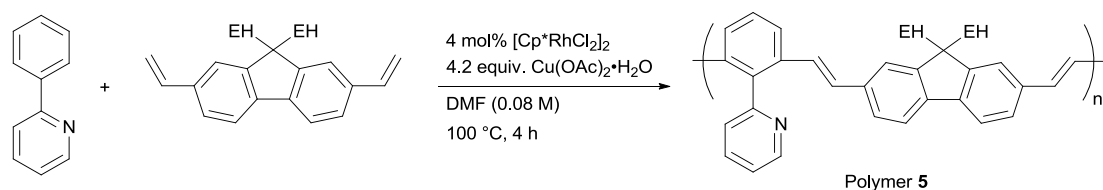
2-Phenylpyrimidine (31.0 mg, 0.20 mmol) and 2,7-diethenyl-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9*H*-fluorene (88.5 mg, 0.20 mmol) were used as the monomers. The reaction was carried out at 100 °C for 4 h, giving poly[[9,9-bis(2-ethylhexyl)-9*H*-fluorene-2,7-diyl]-1,2-ethenediyl[2-(2-pyrimidinyl)-1,3-phenylene]-1,2-ethenediyl] (Polymer 3-4) as pale yellow solid in 79% yield (93.9 mg,  $M_n = 10100$ , PDI = 1.9).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ . 8.95 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H), 7.72-7.71 (m, 2H), 7.52 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H), 7.48 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 7.35-7.34 (m, 1H), 7.25-7.22 (m, 4H), 7.04 (dt,  $J = 15.6, 6.6$  Hz, 2H), 6.80-6.74 (m, 2H), 1.94-1.84 (m, 4H), 0.85-0.62 (m, 23H), 0.47-0.44 (m, 8H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  167.9, 157.0, 151.0, 140.7, 137.1, 136.7, 136.0, 131.5, 129.0, 125.9, 125.6, 125.4, 124.9, 122.5, 122.1, 121.9, 121.6, 119.6, 119.0, 54.6, 44.5, 34.6, 34.5, 33.7, 28.0, 27.1, 26.9, 22.7, 22.6, 14.0, 10.4, 10.3, 10.2.



Scheme 3-12 Synthesis of Polymer 3-4 via Rh-catalyzed dehydrogenative direct alkenylation

### Synthesis of Polymer 3-5

2-Phenylpyridine (28.5  $\mu\text{L}$ , 0.20 mmol) and 2,7-diethenyl-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9*H*-fluorene (88.5 mg, 0.20 mmol) were used as the monomers. The reaction was carried out at 100 °C for 4 h, giving poly[[9,9-bis(2-ethylhexyl)-9*H*-fluorene-2,7-diyl]-1,2-ethenediyl[2-(2-pyridinyl)-1,3-phenylene]-1,2-ethenediyl] (Polymer 3-5) as pale yellow solid in 82% yield (96.9 mg,  $M_n = 21300$ , PDI = 2.5).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ . 8.84 (s, 1H), 7.80-7.70 (m, 3H), 7.52 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.46 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 7.36 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.22 (m, 4H), 7.05 (dt,  $J = 16.1, 4.1$  Hz, 2H), 6.78 (d,  $J = 15.8$  Hz, 2H), 1.87 (br, 4H), 0.85-0.61 (br m, 22H), 0.48-0.43 (br m, 8H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  158.6, 151.1, 149.5, 140.7, 138.5, 136.8, 136.0, 135.9, 130.8, 128.5, 126.5, 126.4, 125.9, 125.7, 125.4, 124.6, 122.4, 122.0, 121.7, 119.6, 54.5, 44.4, 34.5, 33.7, 28.0, 26.9, 22.6, 14.0, 10.3.



Scheme 3-13 Synthesis of Polymer 3-5 via Rh-catalyzed dehydrogenative direct alkenylation

### Fabrication and characterization of FETs

To estimate the hole mobilities of the Polymers 3-1, 3-2, OFETs with a top-contact geometry were fabricated and characterized as follows. A glass/Au gate electrode/Parylene-C insulator substrate was prepared according to the previously reported methods.<sup>[14]</sup> The Polymers 3-1, 3-2 were spin-coated from toluene solution onto the Parylene-C layer. The coated substrate was then transferred to a  $\text{N}_2$ -filled glove box where it was dried for 10 min at 110 °C. Au (40 nm) source-drain electrodes were thermally evaporated onto the substrates through shadow masks. The channel length and width were fixed at 75  $\mu\text{m}$  and 5 mm, respectively. The OFET measurements were conducted using a Keithley 2636A System Source Meter under vacuum.



Graphic data

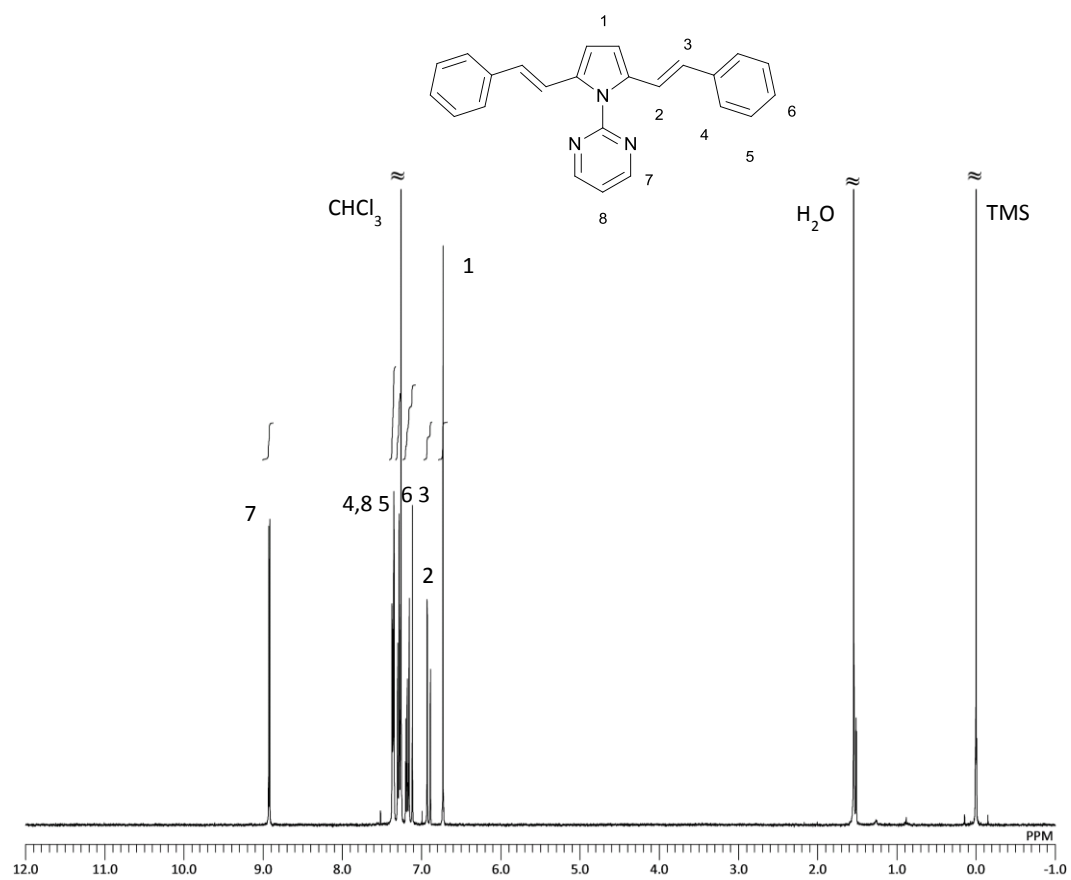


Figure 3-9  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **3-2** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).

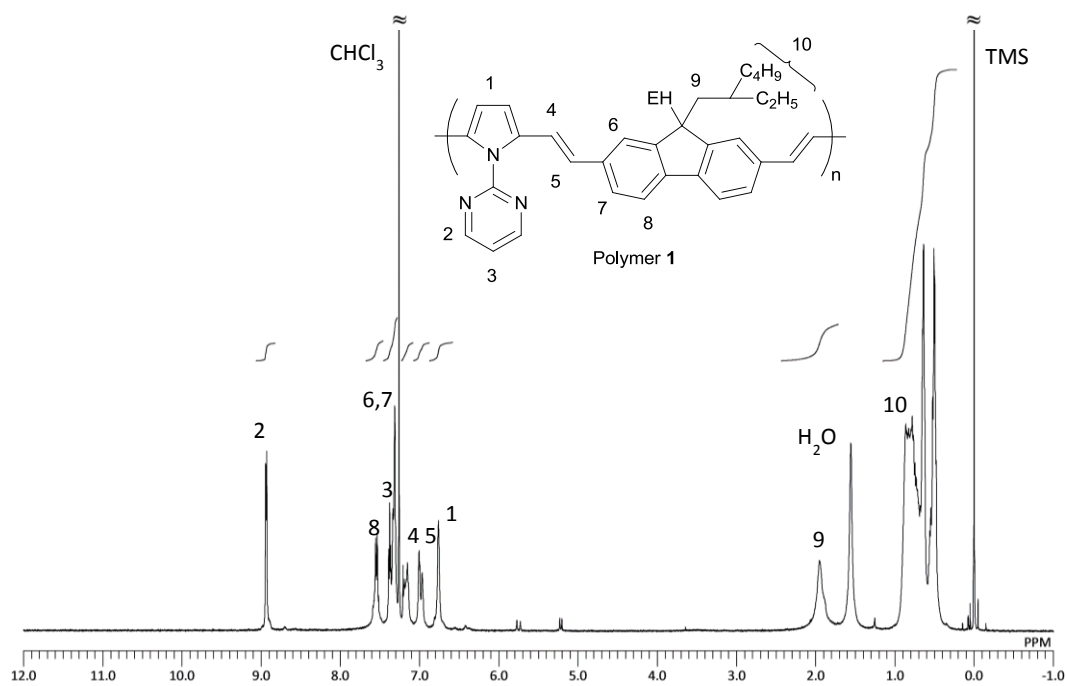


Figure 3-10  $^1\text{H}$  NMR spectrum of Polymer 3-1 ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).

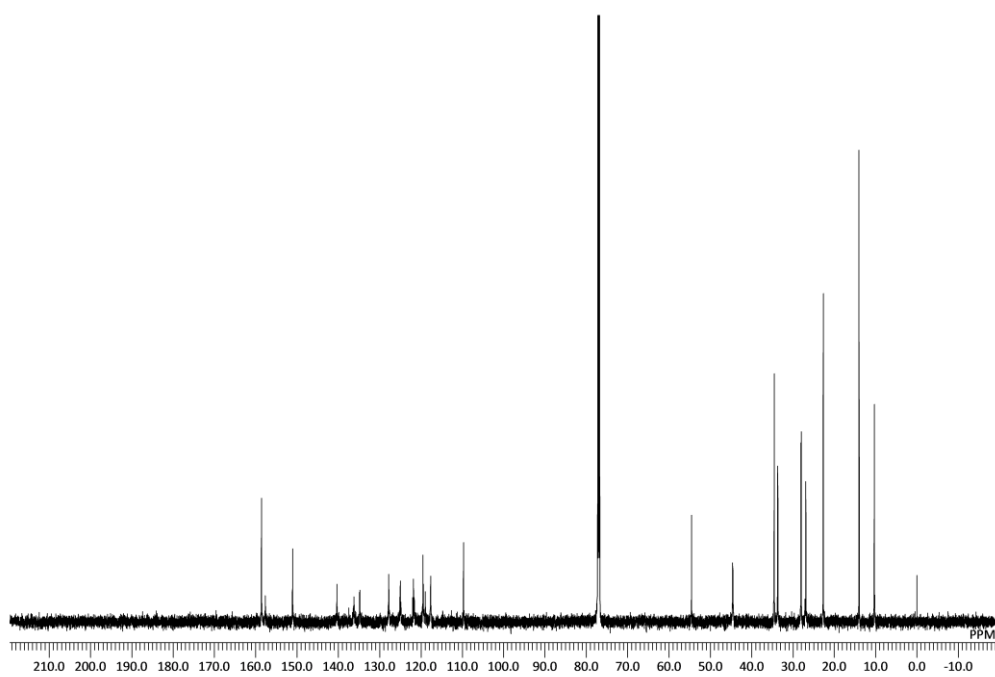


Figure 3-11  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of Polymer 3-1 ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz).

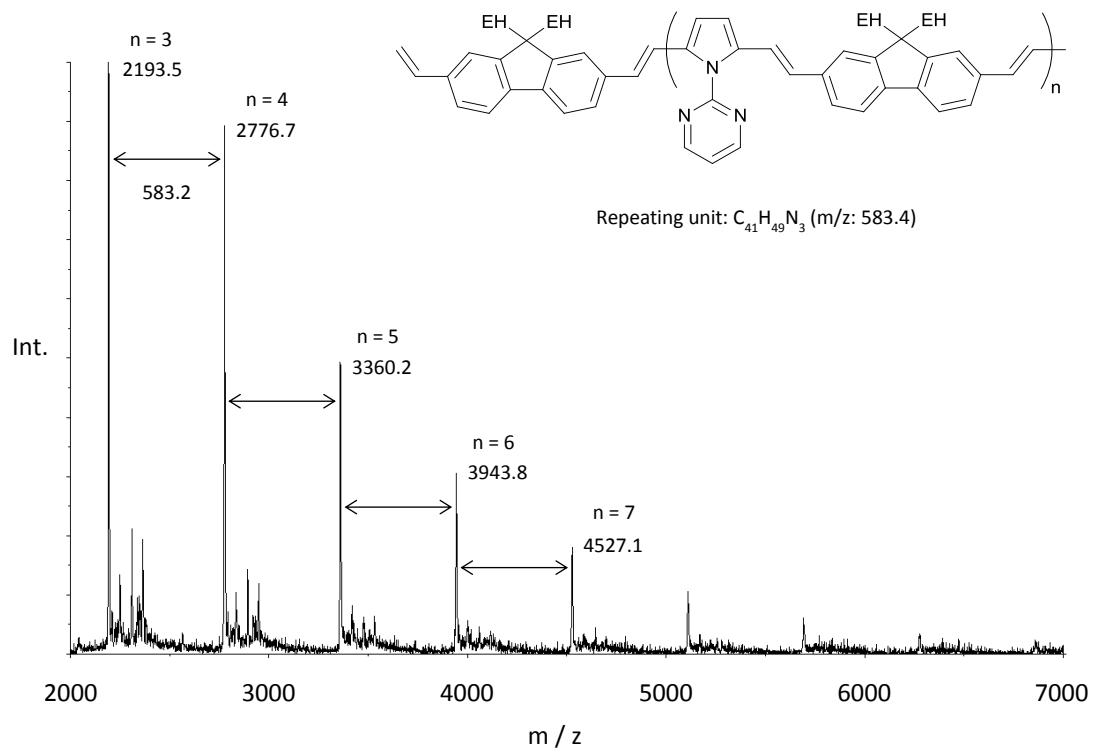


Figure 3-12 MALDI-TOF-MS spectrum of Polymer 3-1.

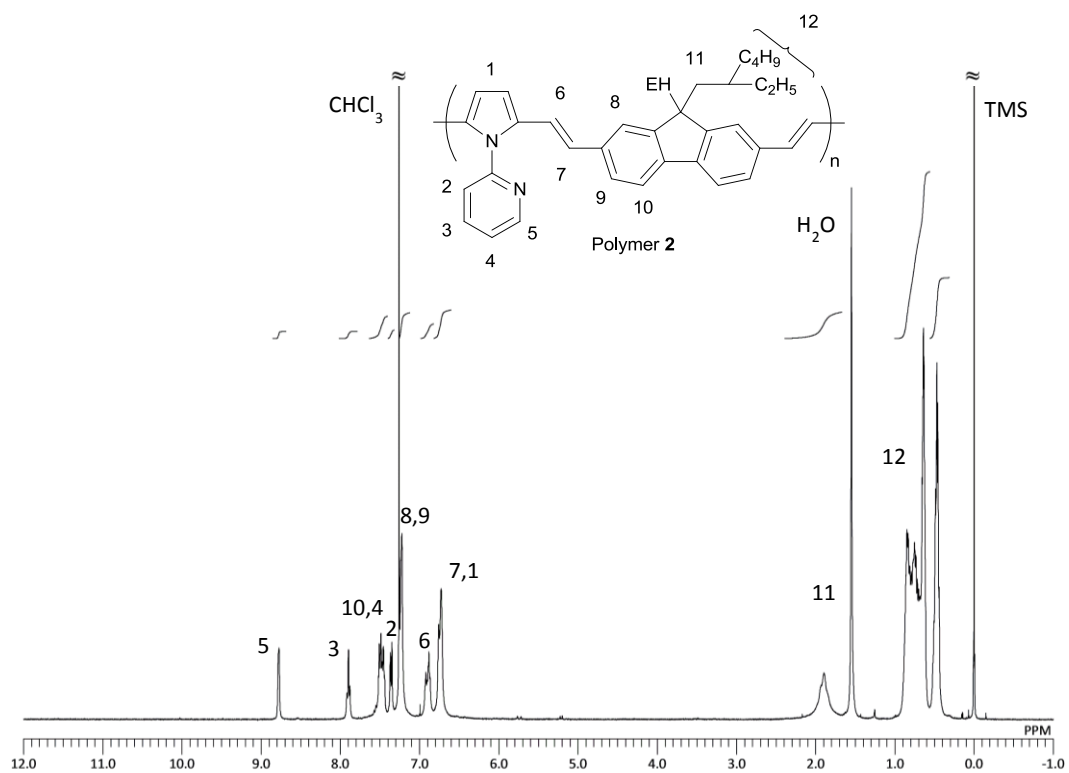


Figure 3-13  $^1\text{H}$  NMR spectrum of Polymer **3-2** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).

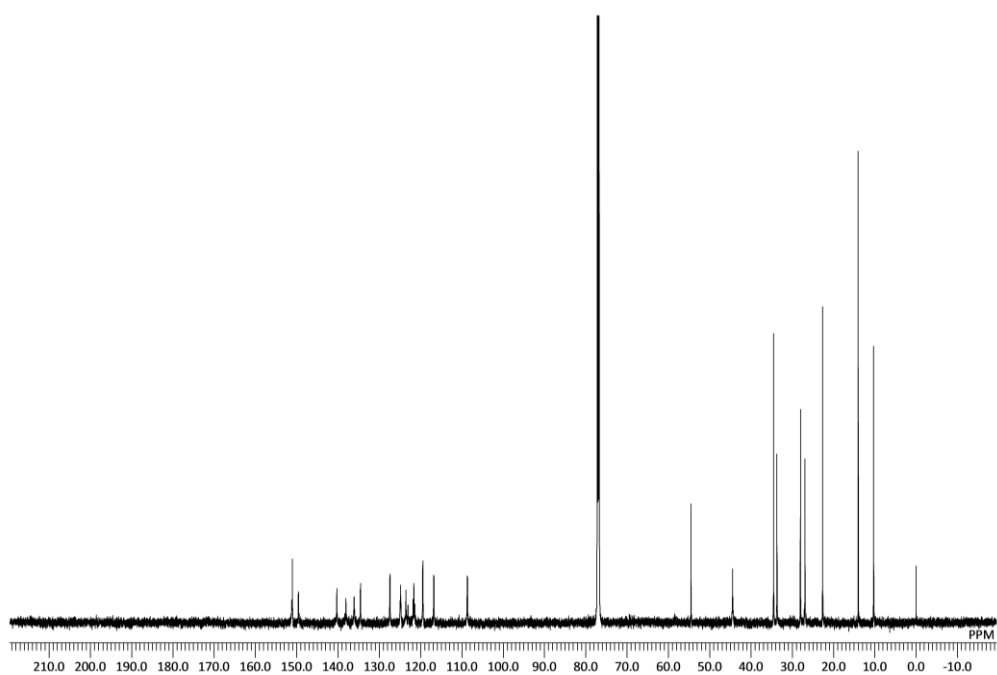


Figure 3-14  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of Polymer **3-2** ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz).

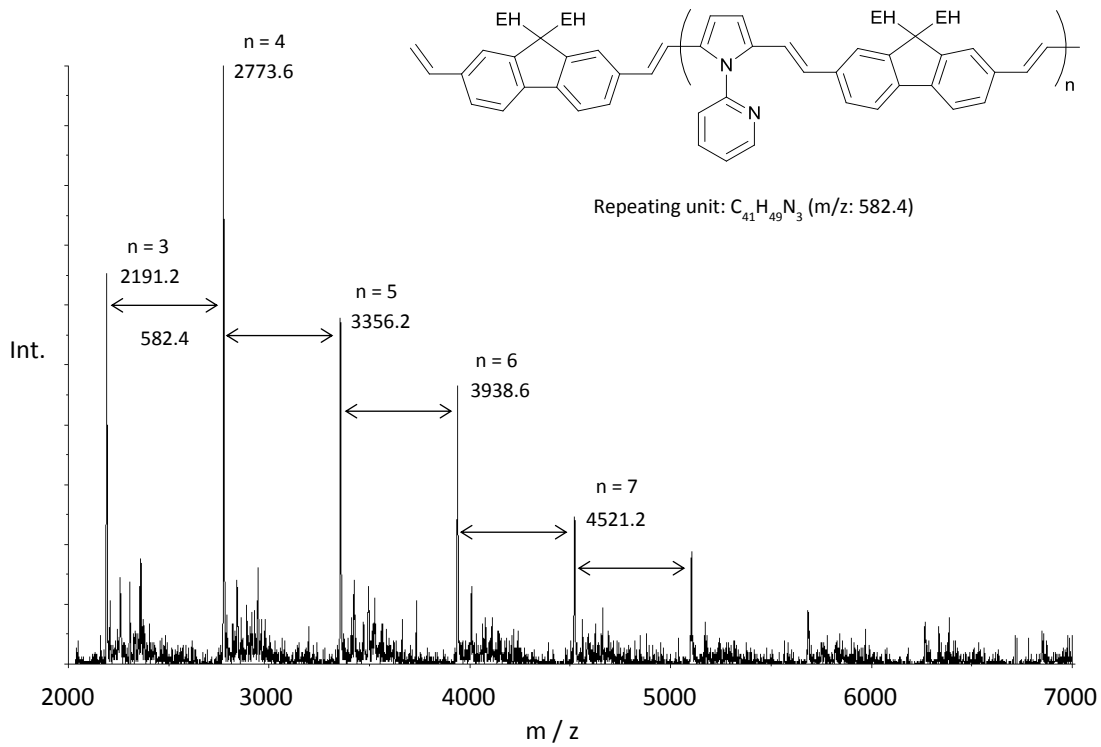


Figure 3-15 MALDI-TOF-MS spectrum of Polymer 3-2.

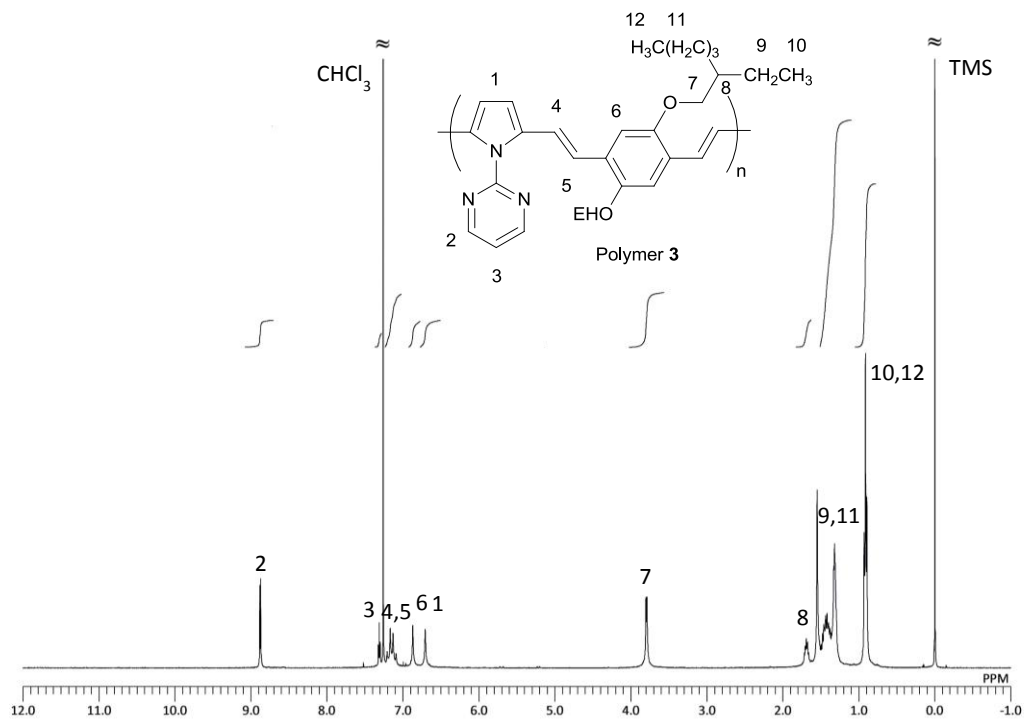


Figure 3-16  $^1\text{H}$  NMR spectrum of Polymer **3-3** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).

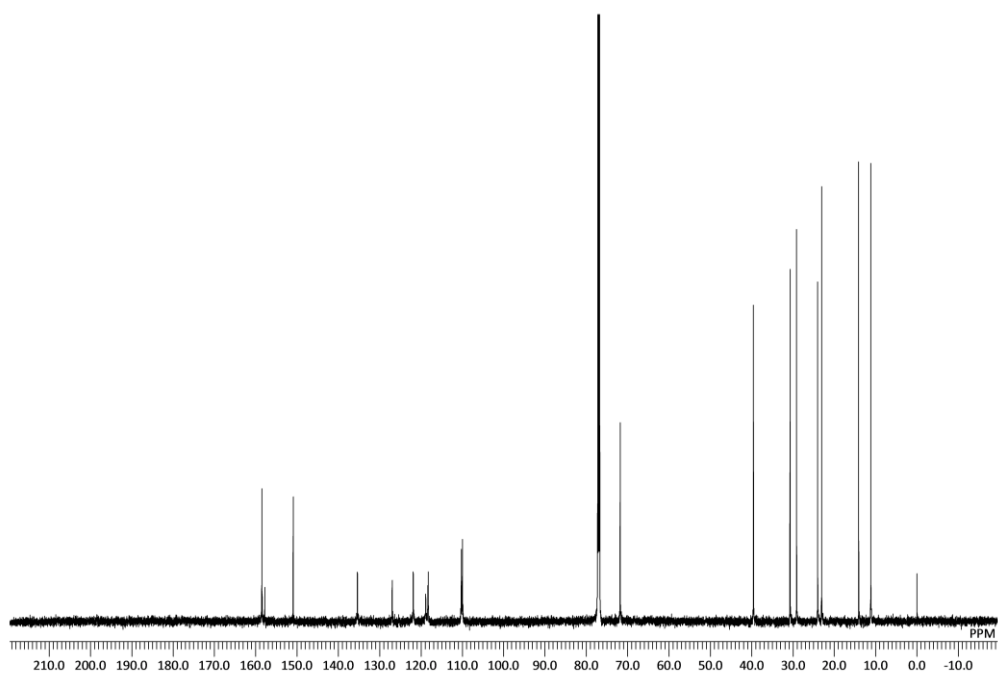


Figure 3-17  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of Polymer **3-3** ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz).

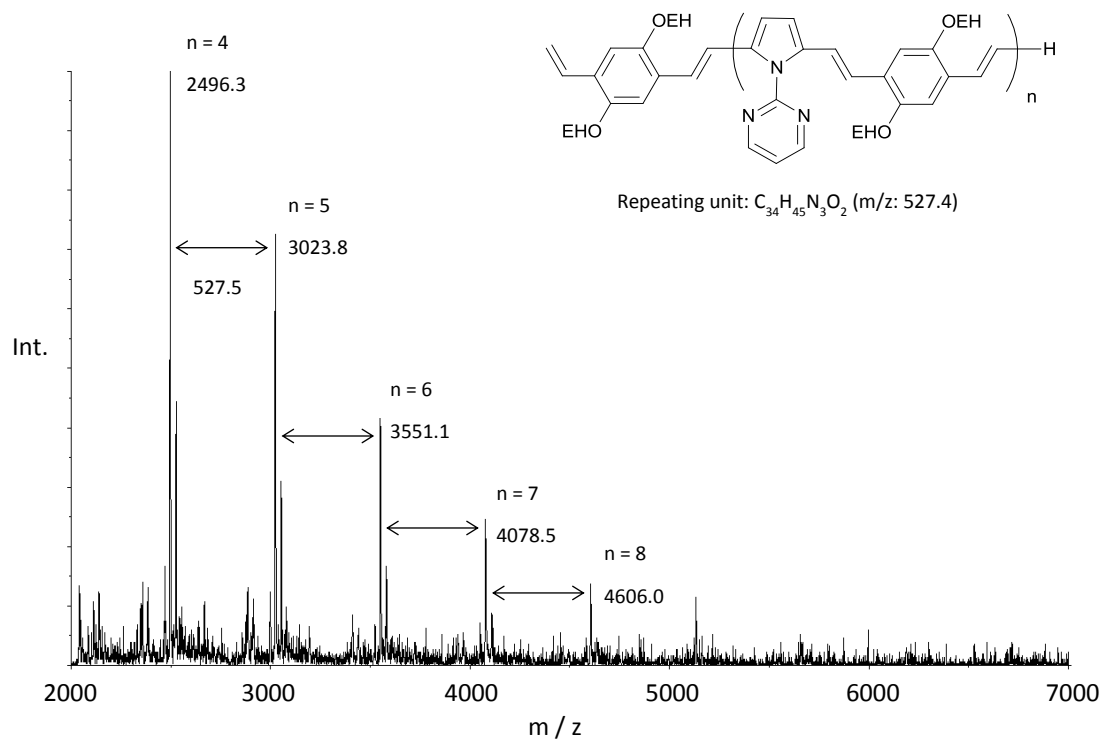


Figure 3-18 MALDI-TOF-MS spectrum of Polymer **3-3**.

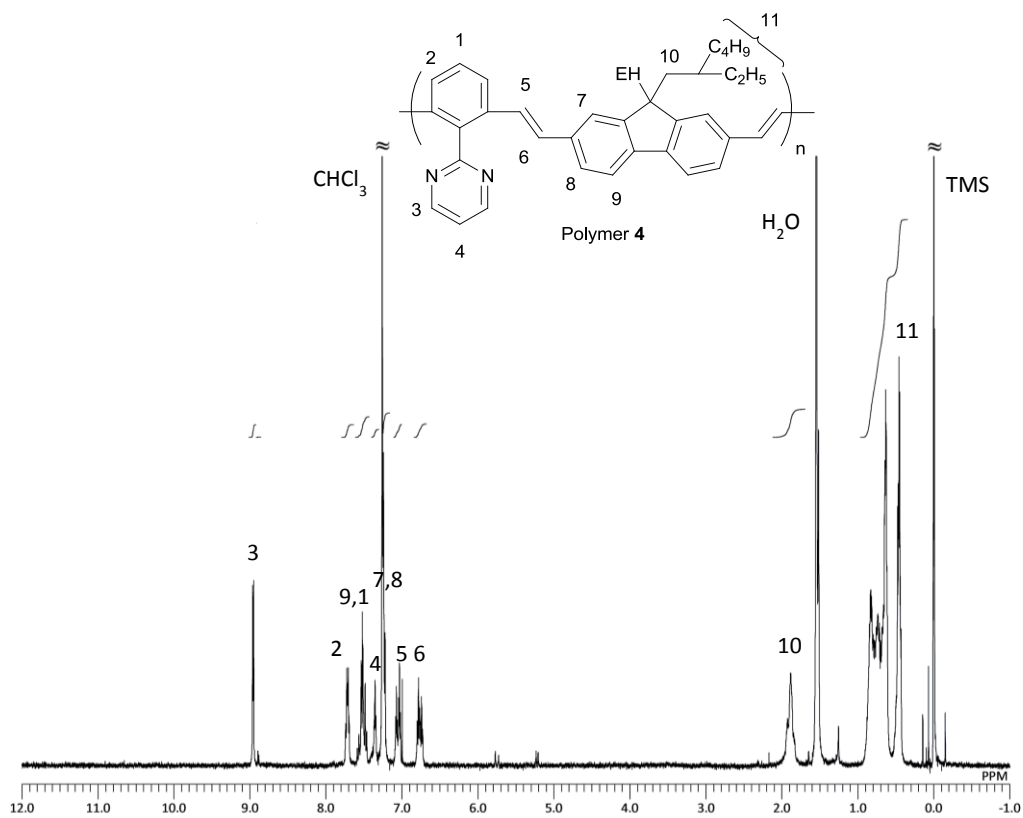


Figure 3-19 <sup>1</sup>H NMR spectrum of Polymer 3-4 (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz).

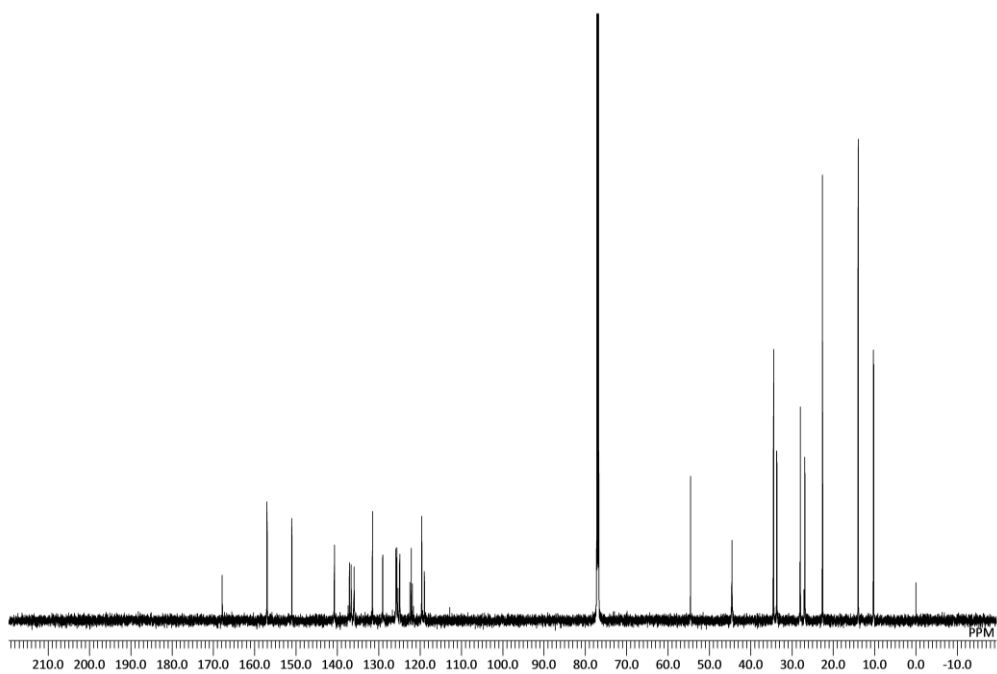


Figure 3-20 <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum of Polymer 3-4 (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz).



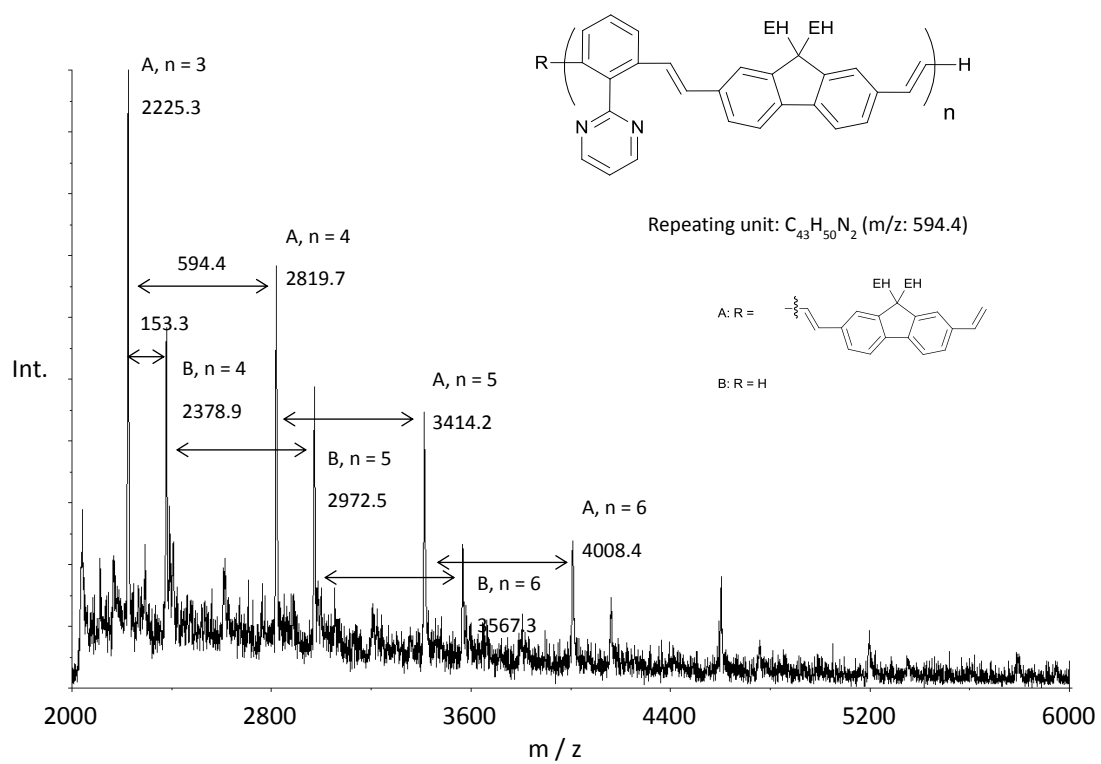


Figure 3-21 MALDI-TOF-MS spectrum of Polymer 3-4.

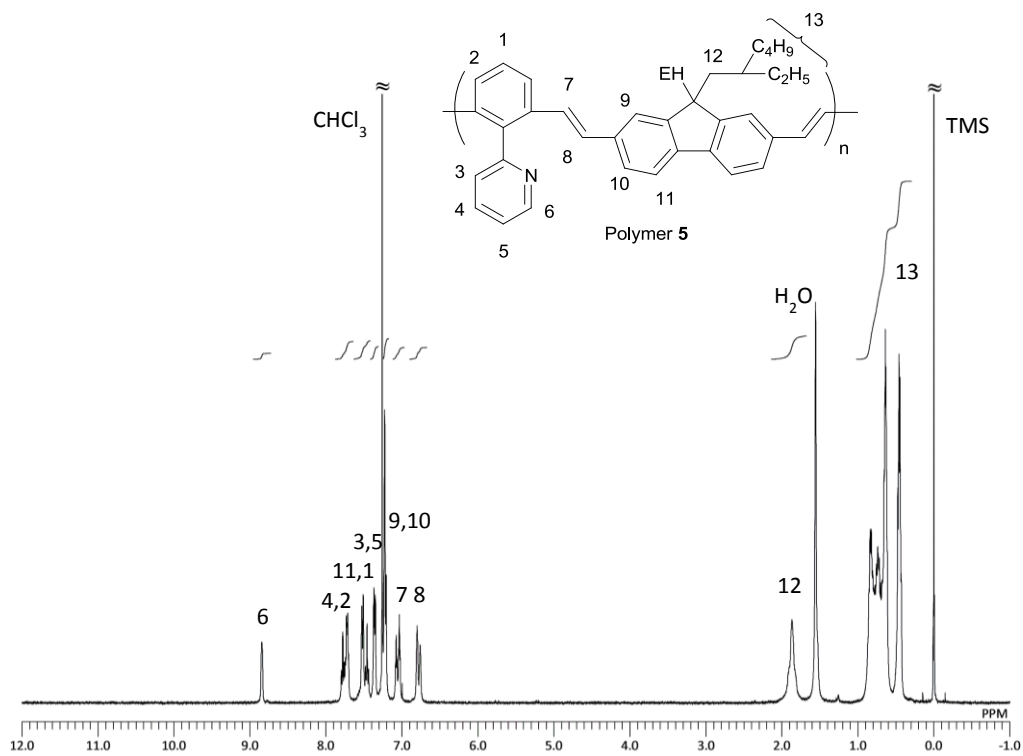


Figure 3-22  $^1\text{H}$  NMR spectrum of Polymer **3-5** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).

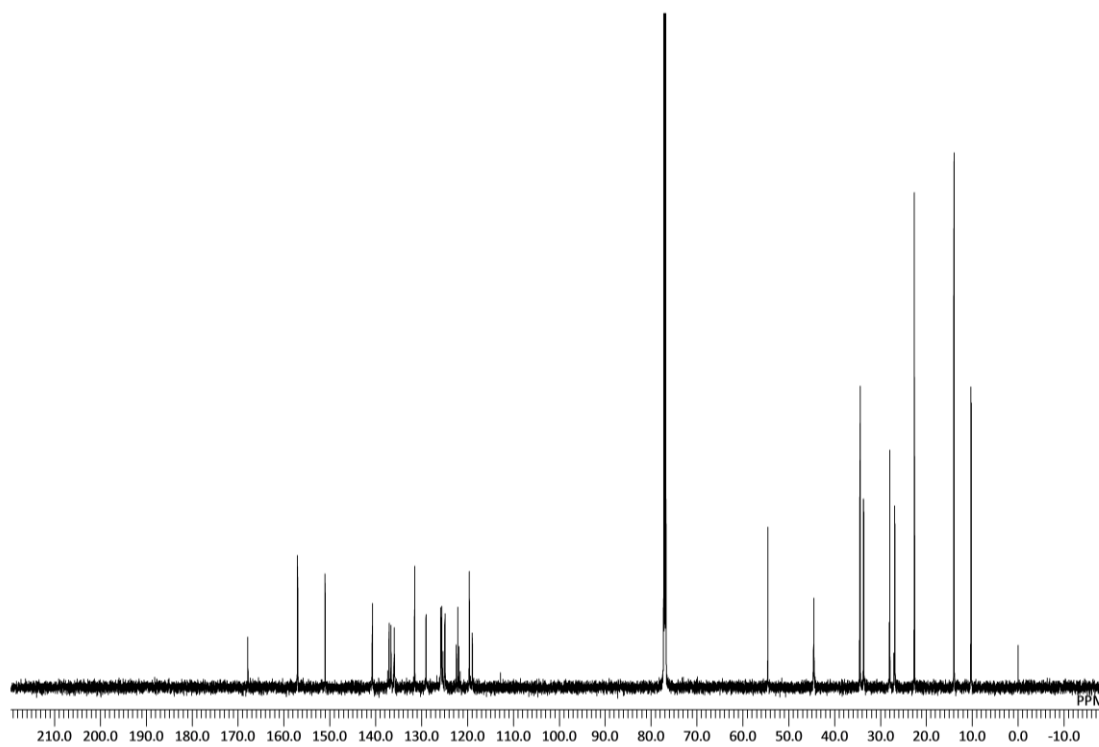


Figure 3-23  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of Polymer **3-5** ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz).

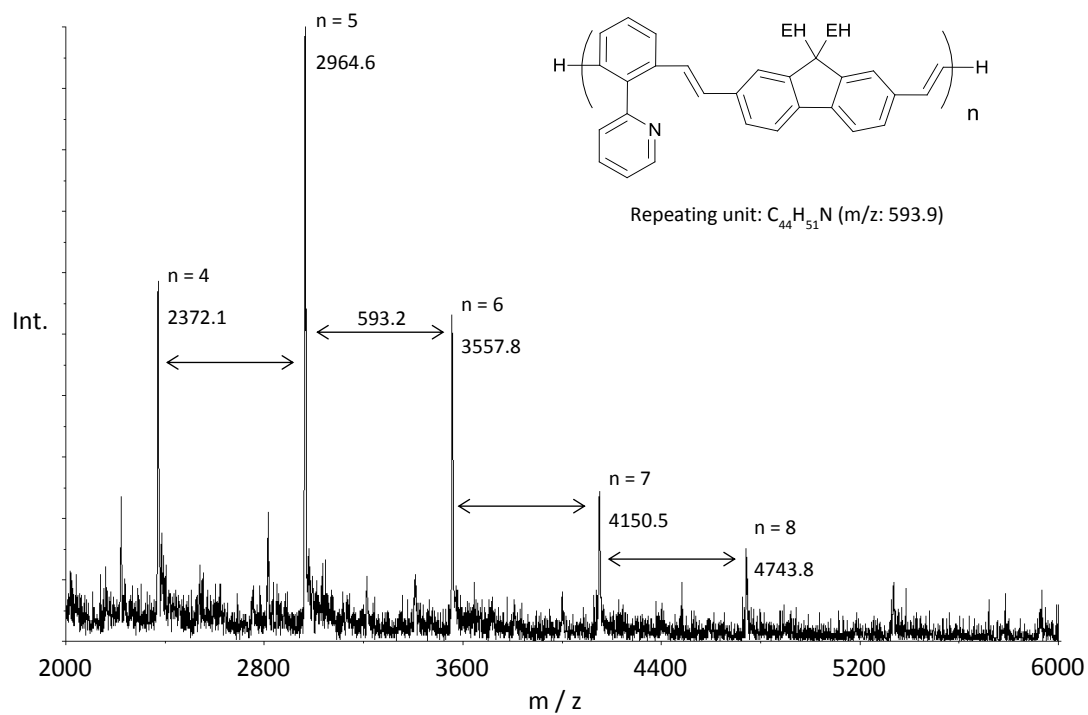


Figure 3-24 MALDI-TOF-MS spectrum of Polymer 3-5.

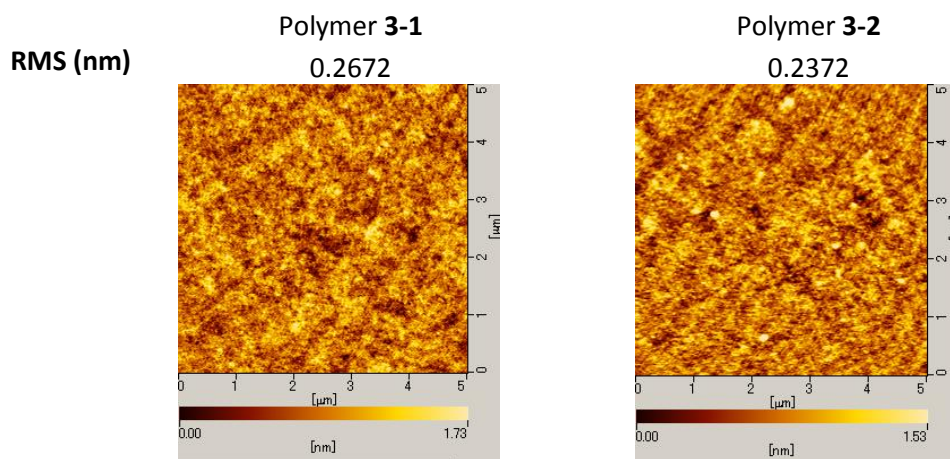


Figure 3-25 AFM images ( $5 \times 5 \mu m^2$ ) of Polymers 3-1 and 3-2.

## References

- [1] (a) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger, *Science* **1995**, *270*, 1789; (b) R. J. O. M. Hoofman, M. P. de Haas, L. D. A. Siebbeles and J. M. Warman, *Nature* **1998**, *392*, 54; (c) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539; (d) A. Facchetti, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 733; (e) Z. Zuo and Y. Li, *Polym. Bull.* **2012**, *68*, 1425; (f) A. Kraft, A. C. Grimsdale and A. B. Holmes, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 402; (g) E. J. Meijer, D. M. De Leeuw, S. Setayesh, E. van Veenendaal, B. H. Huisman, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, U. Scherf and T. M. Klapwijk, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 678; (h) A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz and A. B. Holmes, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897; (i) J. Zaumseil and H. Sirringhaus, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1296.
- [2] (a) R. N. McDonald and T. W. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4669; (b) S. Pfeiffer and H.-H. Hörhold, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 109; (c) D. A. M. Egbe, H. Neugebauer and N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1338.
- [3] (a) A. Greiner and W. Heitz, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1988**, *9*, 581; (b) H. N. Cho, J. K. Kim and C. Y. Kim, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1476; (c) J. Pei, S. Wen, Y. Zhou, Q. Dong, Z. Liu, J. Zhang and W. Tian, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 385; (d) T. Zhang, J. Wang, M. Zhou, L. Ma, G. Yin, G. Chen and Q. Li, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 2478; (e) M. Nojima, R. Saito, Y. Ohta and T. Yokozawa, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 543.
- [4] (a) V. Ritleng, C. Sirlin and M. Pfeffer, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1731; (b) E. M. Beccalli, G. Broggini, M. Martinelli and S. Sottocornola, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5318; (c) J. Le Bras, J. Muzart, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1170; (d) C. S. Yeung, V. M. Dong, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1215; (e) P. B. Arockiam, C. Bruneau and P. H. Dixneuf, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5879; (f) Y. Fujiwara, I. Moritani, S. Danno, R. Asano and S. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7166; (g) I. Moritani and Y. Fujiwara, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 1119; (h) N. Umeda, K. Hirano, T. Satoh and M. Miura, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7094; (i) L. Yang, G. Zhang and H. Huang, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1509.
- [5] W. Lu, J. Kuwabara, and T. Kanbara, *Macromol Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1151
- [6] X. Qin, H. Liu, D. Qin, Q. Wu, J. You, D. Zhao, Q. Guo, X. Huang, J. Lan, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1964
- [7] (a) M. Muratsubaki, Y. Furukawa, T. Noguchi, T. Ohnishi, E. Fujiwara and H. Tada, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1480; (b) J. N. de Freitas, A. Pivrikas, B. F. Nowacki, L. C. Akcelrud, N. S. Sariciftci and A. F. Nogueira, *Synth. Met.* **2010**, *160*, 1654.
- [8] L. Ackermann, A. V. Lygin, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3332.
- [9] M. A. Wilson, G. Filzen, G. S. Welmaker, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4807.
- [10] Y. Li, B.-J. Li, W.-H. Wang, W.-P. Huang, X.-S. Zhang, K. Chen, Z.-J. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2115.
- [11] (a) H. Weycharadt, H. Plenio, *Organometallics* **2008**, *27*, 1479; (b) J. Pei, S. Wen, Y. Zhou, Q. Dong, Z. Liu, J. Zhang, W. Tian, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 385; (c) M. S. Maji, T. Pfeifer, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5872.
- [12] (a) M. Nojima, R. Saito, Y. Ohta, T. Yokozawa, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 543; (b) H. Meier, D. Ickenroth, U. Stalmach, K. Koynov, A. Bahtiar, C. Bubeck, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4431; (c) X. Zhu, M. C. Traub, D. A. Vanden Bout, K. N. Plunkett, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5051; (d) J. Zhang, M. Frigoli, F. Dumur, P. Xiao, L. Ronchi, B. Graff, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Macromolecules* **2014**, *47*, 2811.
- [13] L. Shi, X. Zhong, H. She, Z. Lei, F. Li, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7136.
- [14] H. Nagashima, M. Saito, H. Nakamura, T. Yasuda, T. Tsutsui, *Org. Electron.* **2010**, *11*, 658.

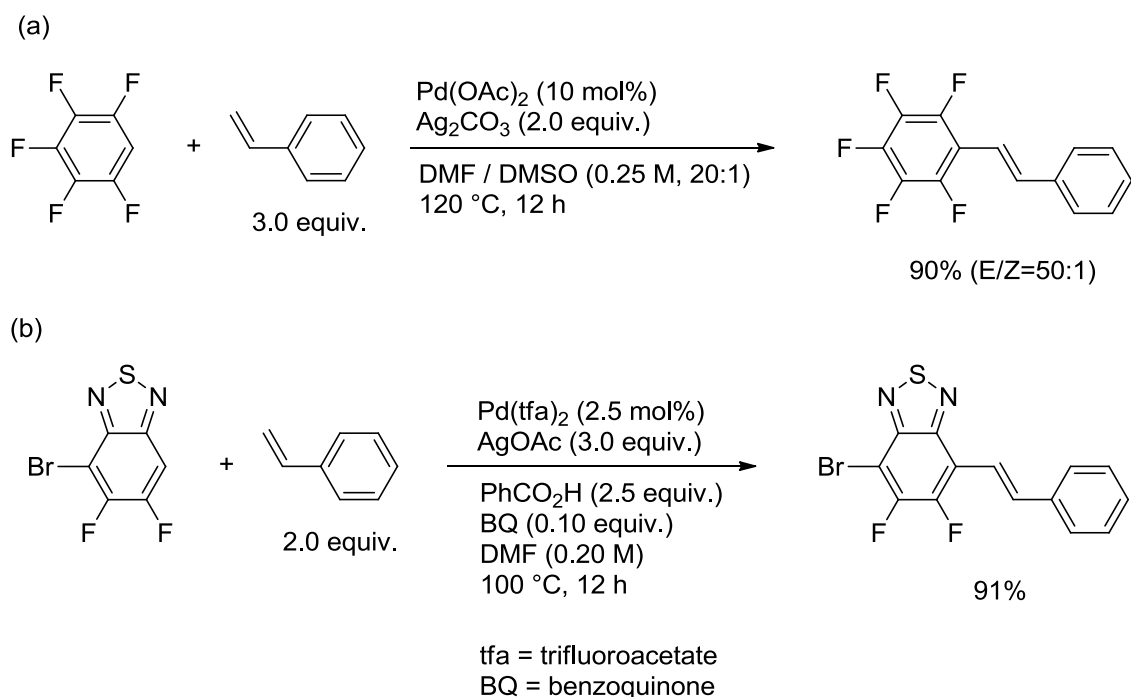
## 第 4 章

### **Pd** 触媒を用いた脱水素型直接的アルケニル化反応 を利用した共役高分子の合成

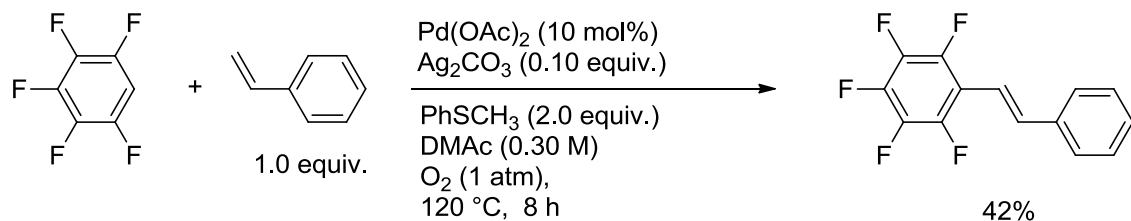
## 4.1 緒言

第3章では、配向基を用いた Rh 触媒による脱水素型直接的アルケニル化反応を重縮合反応に応用し、ポリアリーレンビニレン型共役高分子の新規合成法を開発した。しかし、この手法では配向基を持つ基質しか選択できないため合成可能なポリマーは限られる。そこで第4章では、Pd 触媒を用いたポリフルオロアレーンの脱水素型直接的アルケニル化反応に着目し、新規ポリアリーレンビニレン型共役高分子の合成手法の開発を行った。

これまでに低分子のカップリング反応の研究として、ペンタフルオロベンゼンをはじめとするポリフルオロベンゼン類や、ジフルオロベンゾチアジアゾールなどの基質を用いた高効率な脱水素型直接的アルケニル化反応が Zhang らのグループによって報告されている(Scheme 4-1)<sup>[1]</sup>。2014年には同反応の再酸化剤に酸素を用いた反応も報告されている(Scheme 4-2)<sup>[1c]</sup>。

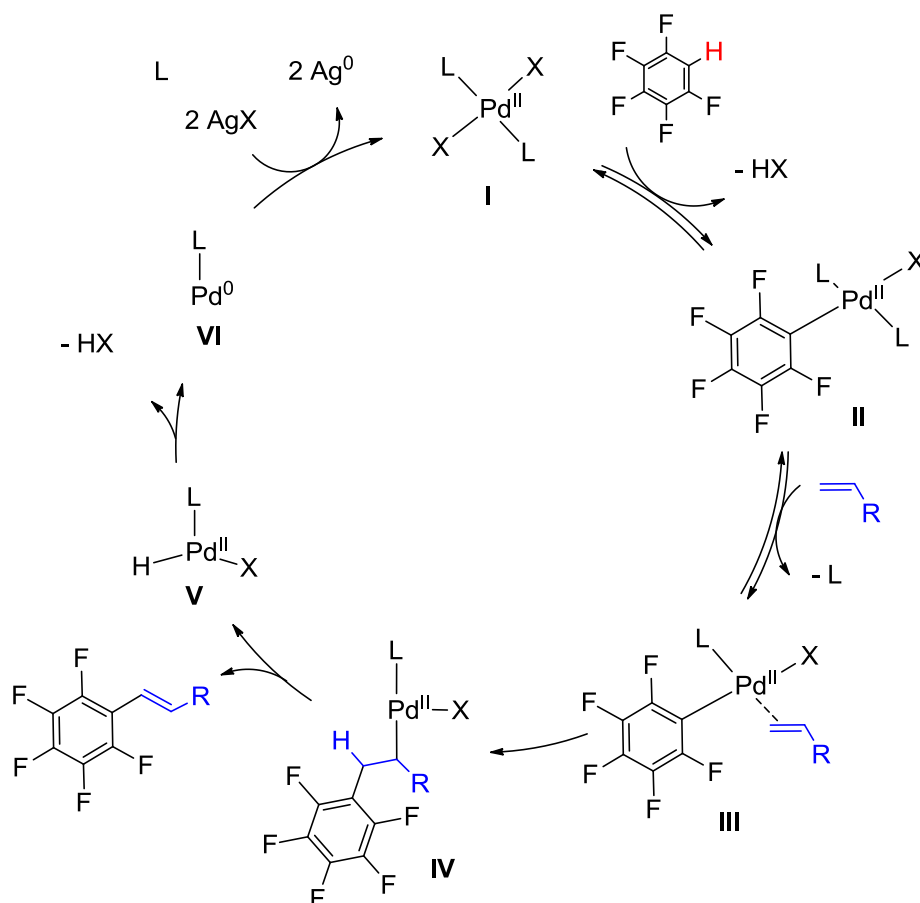


Scheme 4-1 Dehydrogenative direct alkenylation of (a) pentafluorobenzene and (b) 4-bromo-5,6-difluoro-2,1,3-benzothiaziazole with styrene.



Scheme 4-2 Dehydrogenative direct alkenylation of pentafluorobenzene with styrene using O<sub>2</sub> as the sole oxidant.

ポリフルオロベンゼンを基質とする脱水素型直接的アルケニル化反応の機構として提唱されている反応サイクルを Scheme 4-3 に示す<sup>[2]</sup>。ポリフルオロアレーンは電子求引性の高いフッ素が多数置換することにより、芳香環の C-H 結合の酸性度が高く、C-H 官能基化反応において高い反応性を示すことが知られている<sup>[3]</sup>。さらに、ポリフルオロアレーンは適切な条件下ではホモカップリング反応が進行しないことも分かっており、選択的な脱水素型クロスカップリング反応に対して有利である。ポリフルオロベンゼン同士のホモカップリング反応が進行しにくいのは、① 芳香環上の電子密度が低いこと、② 反応点のオルト位に置換したフッ素原子同士で立体障害を生じること、以上2点が共にホモカップリング反応の素過程である還元的脱離反応を進行しにくくするためである<sup>[4]</sup>。



Scheme 4-3 Catalyst cycles of dehydrogenative direct alkenylation of pentafluorobenzene.

ポリフルオロベンゼンをユニットに含むポリアリーレンビニレンは Gilch 重合や Wittig-Horner 重縮合反応を用いた幾つかの合成報告例があり、フッ素の置換していない同様の構造のポリマーと比較し、ホール移動度にほとんど差分が無いこと、EL 特性の改善が見られることなどが報告されている<sup>[5]</sup>。よってポリフルオロアレーンモノマーを用いた脱水素型直接的アルケニル化反応は、有用なポリアリーレンビニレン型共役高分子材料を合成可能な重合法となることが期待できる。

既報の低分子の合成を目的とする脱水素型直接的アルケニル化反応では、一方の基質を過剰量用いてクロスカップリング反応が行われている。重縮合反応へ応用するためには基質を正確に 1:1 で反応させ、かつほぼ定量的に反応を進行させる必要がある。よって本研究では始めにモデル反応を用いて高効率な

反応を行うための適切な条件を求め、その後重縮合反応へ適用を試みる。

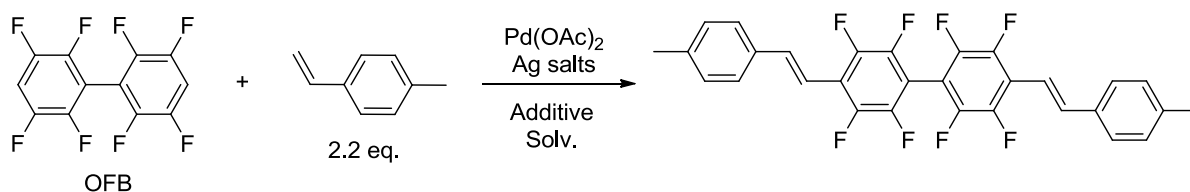
モデル反応の検討は次の 4.2 節、重縮合反応への適用については 4.3 節にて述べる。次いで 4.4 節において本章の総括と展望を述べる。4.5 章は実験項目とした。



## 4.2 モデル反応による反応条件の検討

### 4.2.1 モデル反応の設計

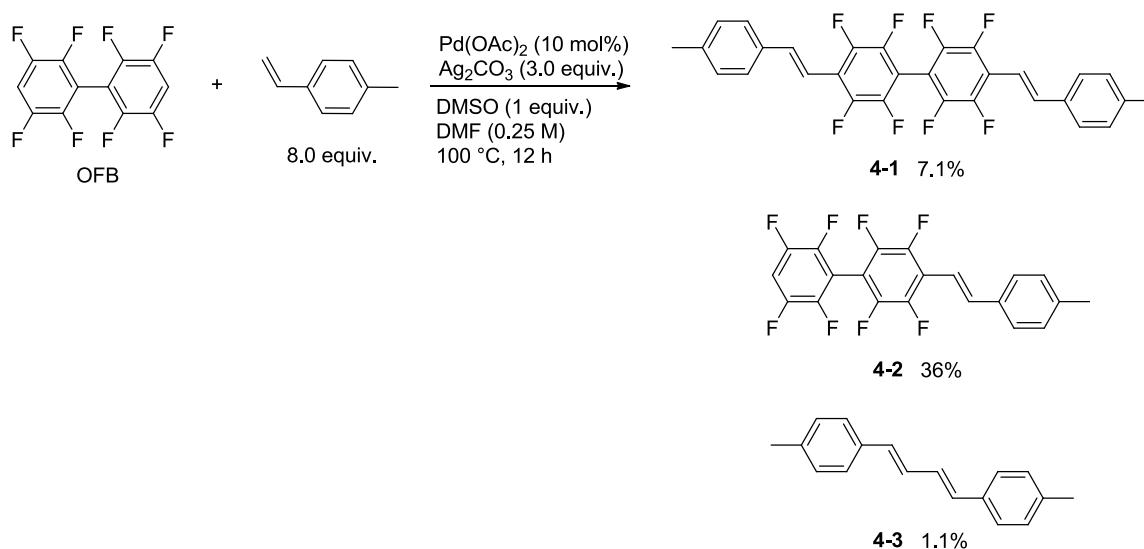
ポリフルオロアレーンをモノマーとする脱水素型直接的アルケニル化重縮合の開発にあたって、モデル反応にて反応条件の検討を行った。モデル反応の基質には、入手の容易さ、予想される反応性の高さ、解析の容易さ等を総合的に考慮し、2,2',3,3',5,5',6,6'-Octafluorobiphenyl (OFB)と 4-Methylstyrene を採用した(Scheme 4-4)。



Scheme 4-4 Model reaction of Pd-catalyzed dehydrogenative direct alkenylation.

始めに Scheme 4-5 の反応条件にて OFB と過剰量の 4-Methylstyrene を反応させジカップリング体 **4-1** とモノカップリング体 **4-2** を単離した(Scheme 4-5)。収率はそれぞれ **4-1** が 7.1%、**4-2** が 36%となった。**4-1** および **4-2** の  $^1\text{H}$  NMR(Figure 4-1a, b)からは、非常に高い trans 選択性で **4-1**, **4-2** が生成していることが分かった。また、 $^{19}\text{F}$  NMR を Figure 4-2 に示す。カップリング反応により、生成した化合物 **4-1**, **4-2** のシグナルは原料のシグナルよりも高磁場側にシフトし、各シグナルが明確に分離した。このことから反応の収率は  $^{19}\text{F}$  NMR によって算出できることを確認した(Figure 4-1)。

反応においては OFB のホモカップリング反応は観測されなかったものの、4-Methylstyrene のホモカップリング反応<sup>[6]</sup>により化合物 **4-3** の生成が確認された。**4-3** は全て trans 選択性で生成しており、収率は 1.1%であった。この他の構造異性体や、幾何異性体のカップリング生成物は確認されていない。それぞれのカップリング生成物 **4-1**, **4-2**, **4-3** の  $^1\text{H}$  NMR を Figure 4-1 に示す。**4-3** は **4-1**, **4-2** と異なる位置にシグナルが観測された。これらのことから、ホモカップリング反応についても NMR による評価が可能であることを確認した。



Scheme 4-5 Dehydrogenative direct alkenylation of OFB

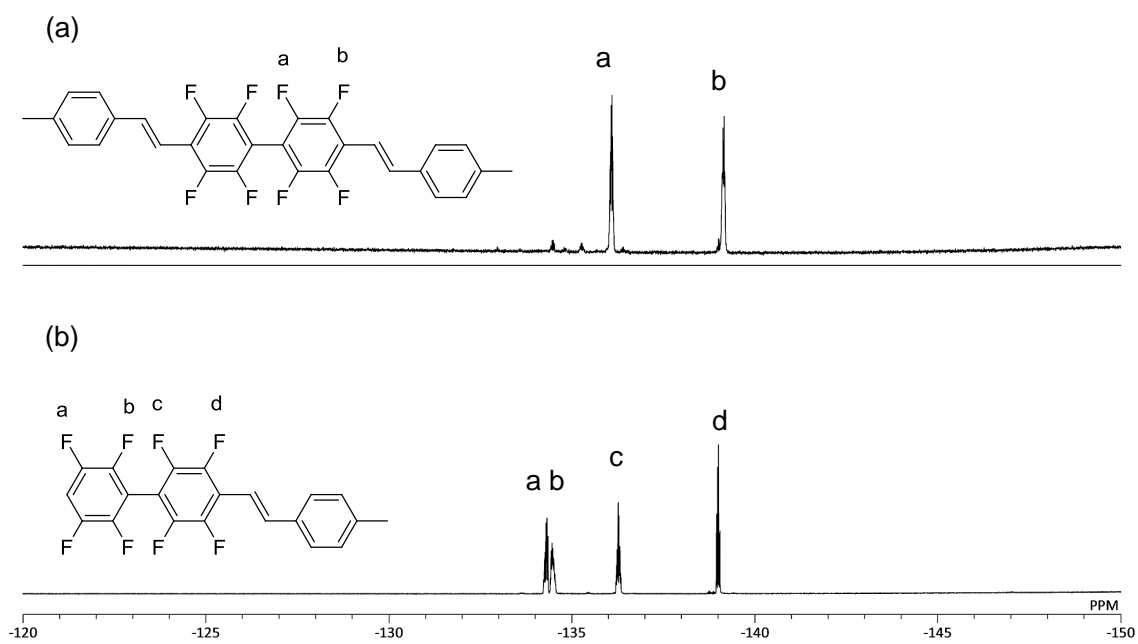


Figure 4-1  $^{19}\text{F}$  NMR spectra of (a) **4-1** and (b) **4-2**.

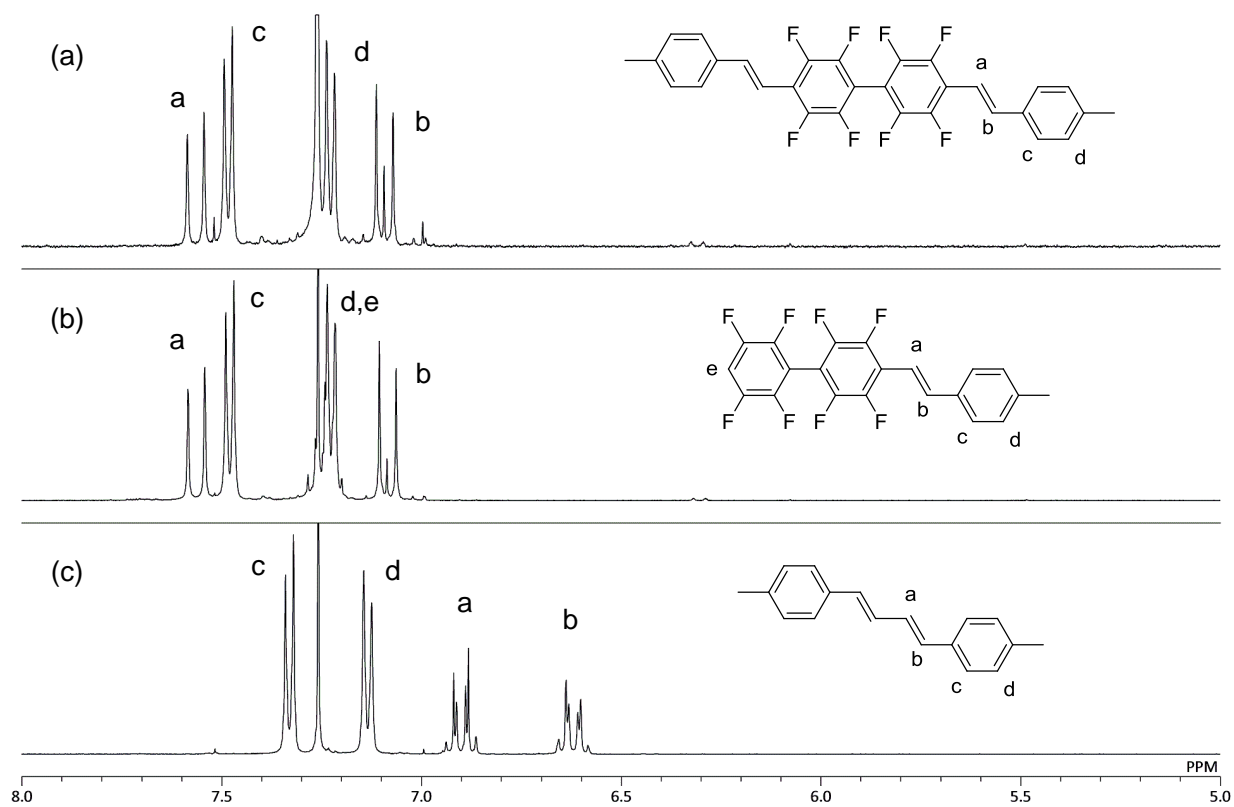
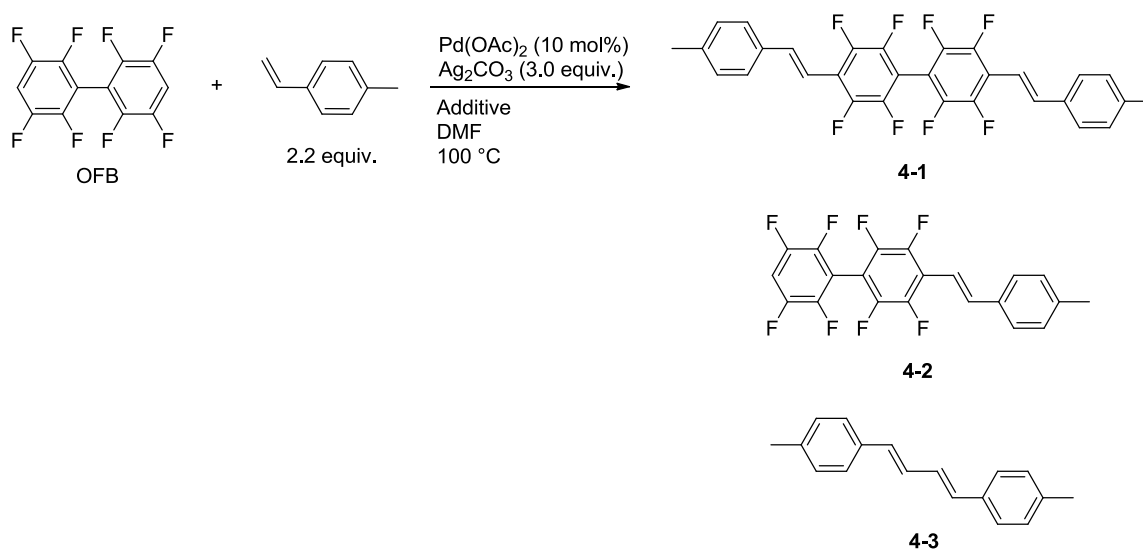


Figure 4-2  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) **4-1**, (b) **4-2**, and (c) **4-3**.

## 4.2.2 高効率反応条件の探索

重縮合反応へ適用可能な高収率かつ高選択的な脱水素型直接的アルケニル化反応を達成するためにモデル反応による条件検討を行った。モデル反応の主要な結果を Table 4-1 にまとめた。収率の算出は NMR にて行い、内部標準物質には安定性、ケミカルシフト値を考慮し 2,3,5,6-Tetrafluoro-*p*-xylene を用いた。

反応温度を 100°C、酸化剤および塩基に炭酸銀、添加剤に DMSO を用いた条件では反応時間 24 時間の時点で **4-1** と **4-2** の収率がそれぞれ 4%, 32% と低く、ホモカップリング体の **4-3** も 6% 生成した(Entry 1)。添加剤としてさらに PivOH を加えたところ、反応が促進され、6 時間の時点で **4-1** の収率が 72% まで向上した。またこの時、4-Methylstyrene はクロスカップリング反応およびホモカップリング反応によって全て消費されていた(Entry 2)。よってさらに **4-1** の収率を高めるためにはホモカップリング反応の割合を抑える必要がある。種々の硫黄系添加剤を試したところ、チオアニソールを用いた際にホモカップリング反応が抑制され、**4-1** の収率が 93% まで向上した(Entry 3)。また、反応濃度を薄めることさらにホモカップリング反応が抑制されることがわかった(Entry 4)。最後に Pentafluorothioanisole(PFTA)を添加剤として用いたところ、チオアニソールと同等の効果を示した(Entry 5)。その他の銀塩、スルフィド、スルホキンド系添加剤の検討結果を Table 4-2 にまとめた。これらの結果から、Table 4-1、Entry 4 および Entry 5 の条件が重縮合反応に適切な条件であることを確認した。



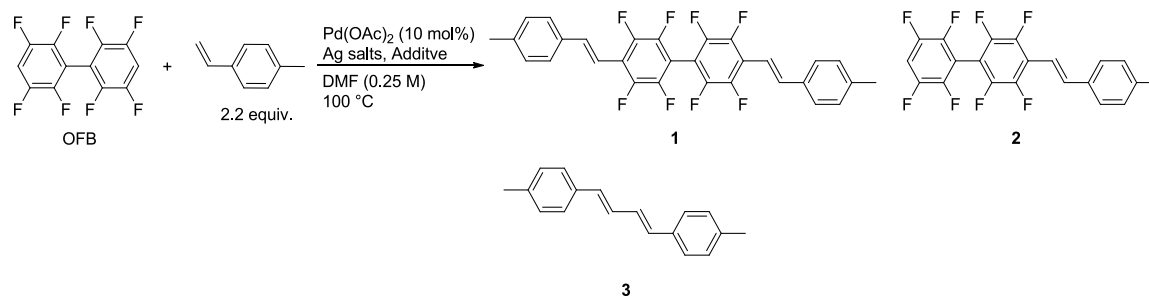
Scheme 4-6 Model reaction of Pd-catalyzed dehydrogenative direct alkenylation of OFB with 4-methylstyrene.

Table 4-1 Dehydrogenative direct alkenylation of OFB with 4-methylstyrene<sup>a</sup>

Entry	Additive (equiv.)	Conc. / M	Time / h	Yield of <b>4-1</b> <sup>b</sup> / <b>4-2</b> <sup>b</sup> / <b>4-3</b> <sup>a</sup> / %
1	DMSO (1.0)	0.25	24	4 / 32 / 6
2	DMSO (1.0), PivOH (3.0)	0.25	6	72 / 22 / 15
3	Thioanisole (1.0), PivOH (3.0)	0.25	6	93 / 8 / 8
4	Thioanisole (1.0), PivOH (3.0)	0.10	24	90 / 6 / 4
5	PFTA <sup>d</sup> (1.0), PivOH (3.0)	0.10	24	91 / 5 / 7

<sup>a</sup> Reactions were conducted using Pd(OAc) (10 mol%) and Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.0 equiv.) in DMF. <sup>b</sup> Determined by <sup>19</sup>F NMR spectrum using 2,3,5,6-tetrafluoro-*p*-xylene as an internal standard. <sup>c</sup> Determined by <sup>1</sup>H NMR spectrum. <sup>d</sup> Pentafluorothioanisole

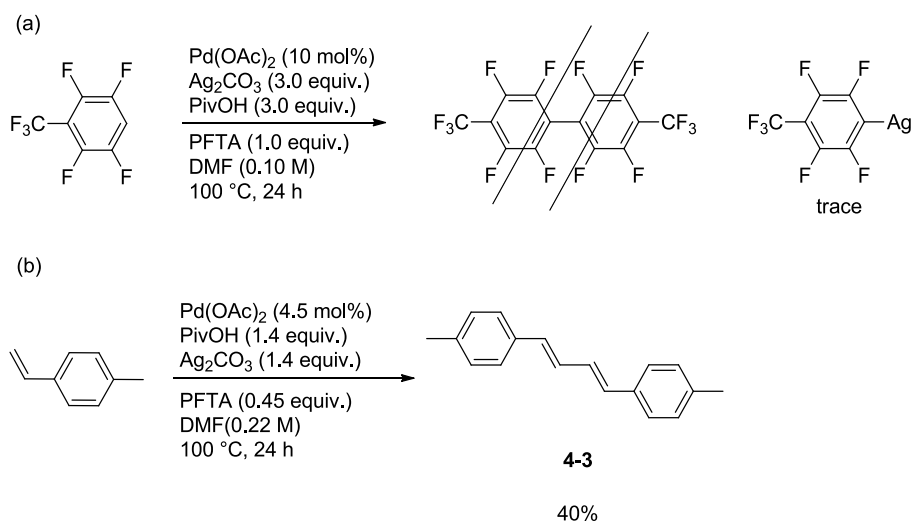
Table 4-2 Dehydrogenative direalkenylation of **1** with 4-methylstyrene using various Ag salts



Entry	Ag salts (equiv.)	Additive (equiv.)	Time / h	Yield of <b>4-1</b> <sup>a</sup> / <b>4-2</b> <sup>a</sup> / <b>4-3</b> <sup>b</sup> / %
1	AgOAc (6.0)	DMSO (1.0)	24	60 / 30 / 10
2	AgOAc (2.0), Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2.0)	DMSO (1.0)	24	5 / 35 / 4
3	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (3.0)	DMSO (1.0), AcOH (3.0)	6	7 / 40 / 6
4	AgOPiv (6.0)	DMSO (1.0)	6	66 / 23 / 11
5	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (3.0)	PivOH (3.0)	6	30 / 44 / 26
6	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (3.0)	<sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> SO (1.0), PivOH (3.0)	6	73 / 17 / 15
7	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (3.0)	THTO <sup>d</sup> (1.0), PivOH (3.0)	6	68 / 26 / 18
8	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (3.0)	<sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> S (1.0), PivOH (3.0)	6	2 / 30 / 0

<sup>a</sup> Determined by <sup>19</sup>F NMR spectrum using 2,3,5,6-tetrafluoro-p-xylene as internal standard. <sup>b</sup> Determined by <sup>1</sup>H NMR spectrum. <sup>c</sup> Reaction was carried out under air. <sup>d</sup> Tetrahydrothiophene-1-oxide.

Table 4-1, Entry 5 の条件においてホモカップリング反応の対照実験を行った。最適条件においてモデル化合物として 1,2,4,5-Tetrafluoro-3-(trifluoromethyl)benzene のみで反応を行った。この結果ホモカップリング反応は最初の想定通り観測されなかった(Scheme 4-7a)。一方で 4-methylstyrene のみを反応させたところ、反応条件検討の際に観測されたようにホモカップリング反応が確認された(Scheme 4-7b)。



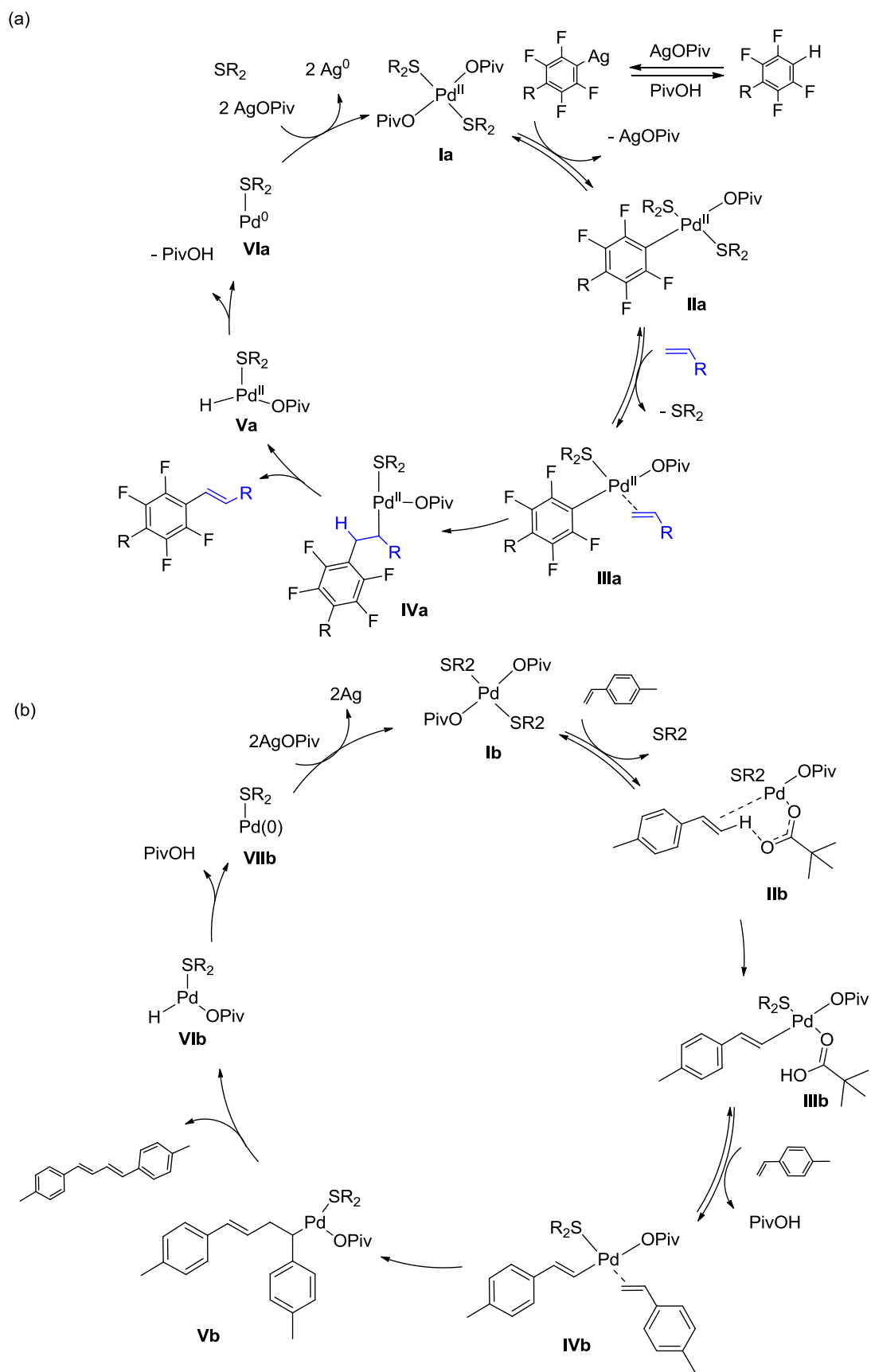
Scheme 4-7 Control experiments in the absence of a coupling partner

今回明らかになった高反応効率を達成した反応条件について考察を行った。詳細な反応サイクル図を Scheme 4-8a に示す。脱水素型クロスカップリング反応において高反応効率を達成するためにはクロスカップリング反応が円滑に進行すると共に副反応の抑制が重要となる。そこで今回確認された副反応である、スチレンのホモカップリング反応の予想される反応サイクル図を Scheme 4-8b に示す。

対照実験から、4-Methylstyrene はポリフルオロアレーンの非存在下ではホモカップリングの反応が起こりやすいことが確認された。4-Methylstyrene のホモカップリング反応は Scheme 4-8b に示したように、Styrene のビニル基の C-H 結合が Pd 触媒により活性化されて進行していると考えられる。実際のポリフルオロアレーン共存下の反応においては、ポリフルオロアレーンの C-H 結合の活性化反応(Scheme 4-8a, Ia→IIa)が 4-Methylstyrene の C-H 結合の活性化反応(Scheme 4-8b, Ib→IIb→IIIb)より速ければ、Pd 触媒に対してポリフルオロアレーンが優先的に結合するため、4-Methylstyrene のホモカップリング反応は進行しにくくなる。フルオロベンゼンの C-H 結合は酸性度が高く、活性化反応は銀塩によって促進されるため、実際の反応ではクロスカップリング反応が優先して進行する<sup>[4c]</sup>。

反応系に対してピバル酸を添加することによって反応が促進されたことや、反応濃度を薄めることで反応のクロスカップリング選択性が向上したのは系中に溶解できる銀塩の量が多くなり、クロスカップリング反応の Scheme 4-8a, Ia→IIa の過程や VIa→Ia の過程が円滑に進行したためである。

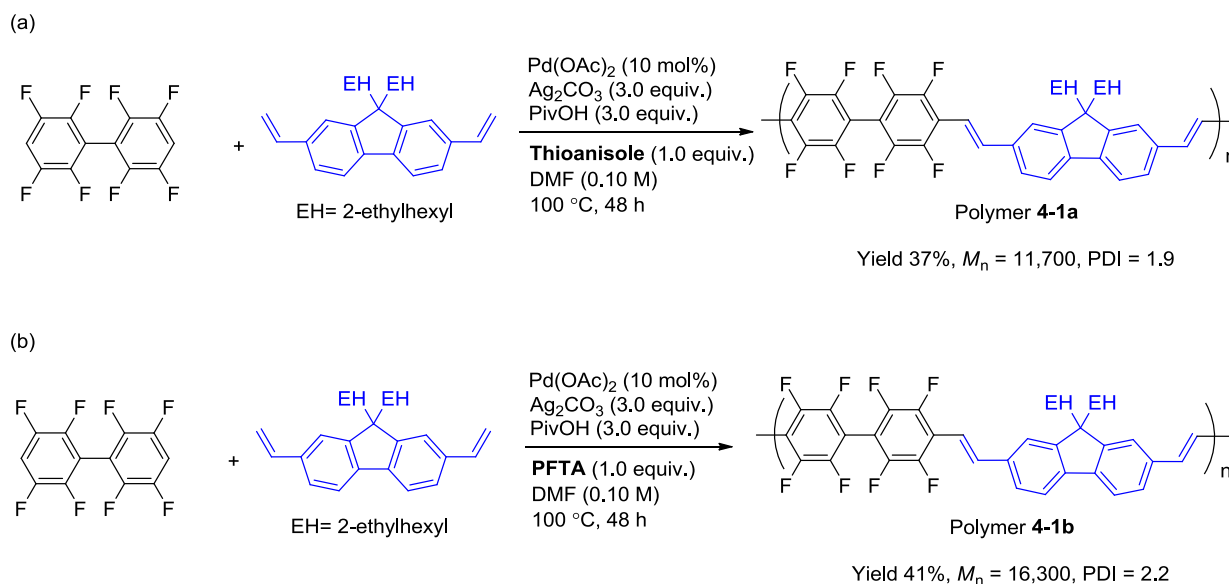
また、反応条件検討では、チオアニソールや、PFTA のようなスルフィド系添加剤を用いた際にホモカップリング率の低下が見られた。硫黄系添加剤は Pd 触媒の配位子として反応性に影響するほか、オレフィンとの交換反応に関与する<sup>[1b]</sup>。チオアニソールや PFTA のようなスルフィド系添加剤は DMSO などのスルホキド系の添加剤よりも電子豊富なため、Pd 触媒の求電子性を下げ、Scheme 4-8b, IIb → IIIb の反応を進行しにくくする。また、スルフィド系添加剤は DMSO などのスルホキド系添加剤よりも Pd 触媒と結合しやすいため、Scheme 4-8b, Ib→IIb におけるオレフィンと硫黄系添加剤の交換の平衡反応がより添加剤側に偏り、ホモカップリング反応が進行しにくくなる。この平衡反応はクロスカップリング反応における Ia→IIa の過程に関与しないため、反応の選択性はクロスカップリング反応が優勢となったと考えられる。しかし、Table 4-2, Entry 8 で用いた *n*-Butylsulfide のように配位力が強すぎる場合、クロスカップリング反応における IIa→IIIa の平衡が添加剤側に偏るため、低反応効率となる。よって適度な配位能を示す添加剤としてチオアニソールや PFTA が適切であることが実験的に明らかとなった。



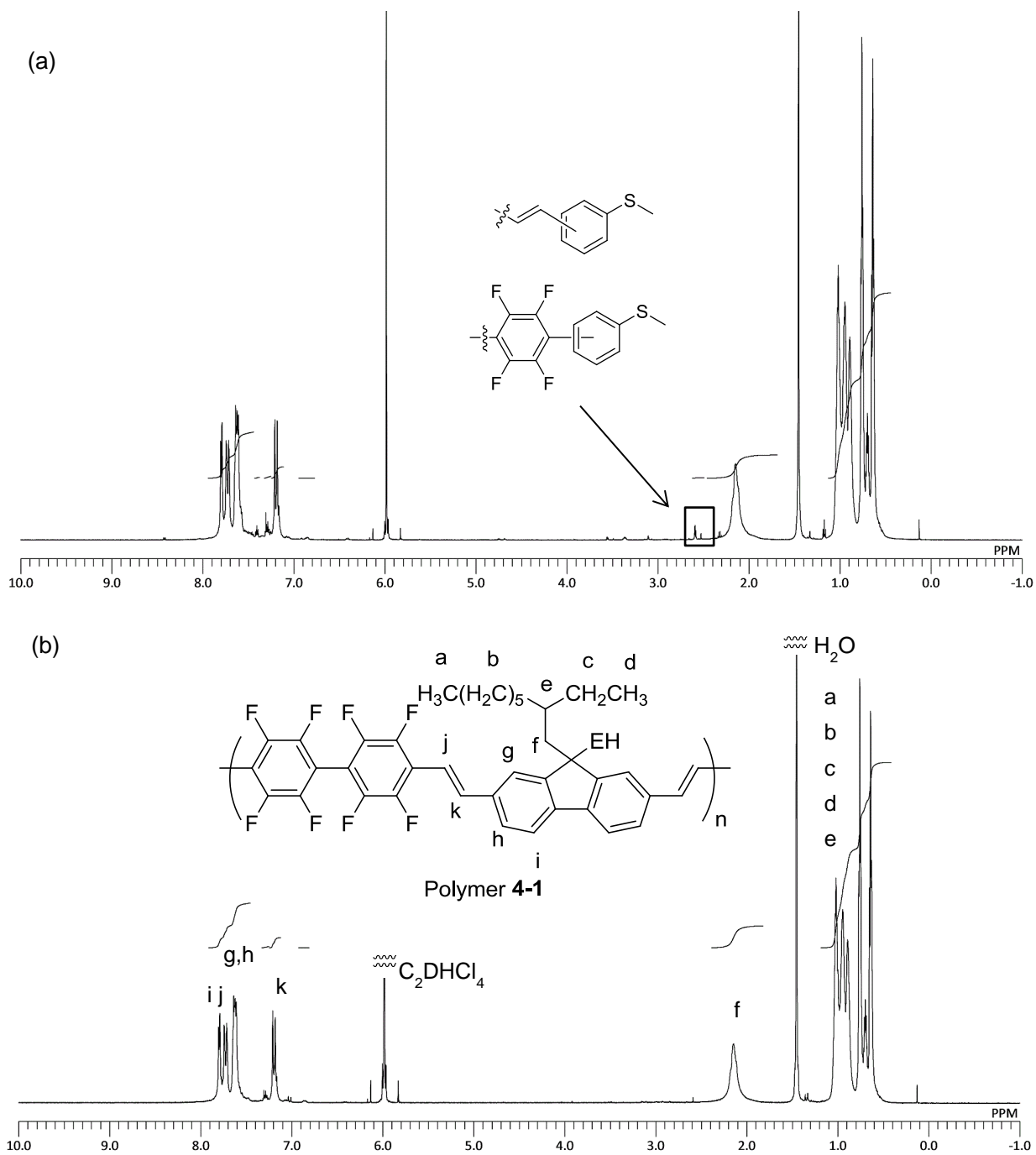
Scheme 4-8 Catalyst cycles of (a) direct alkenylation and (b) homocoupling reaction of 4-methylstyrene

### 4.3 重縮合反応への応用

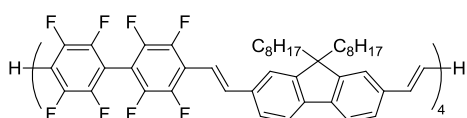
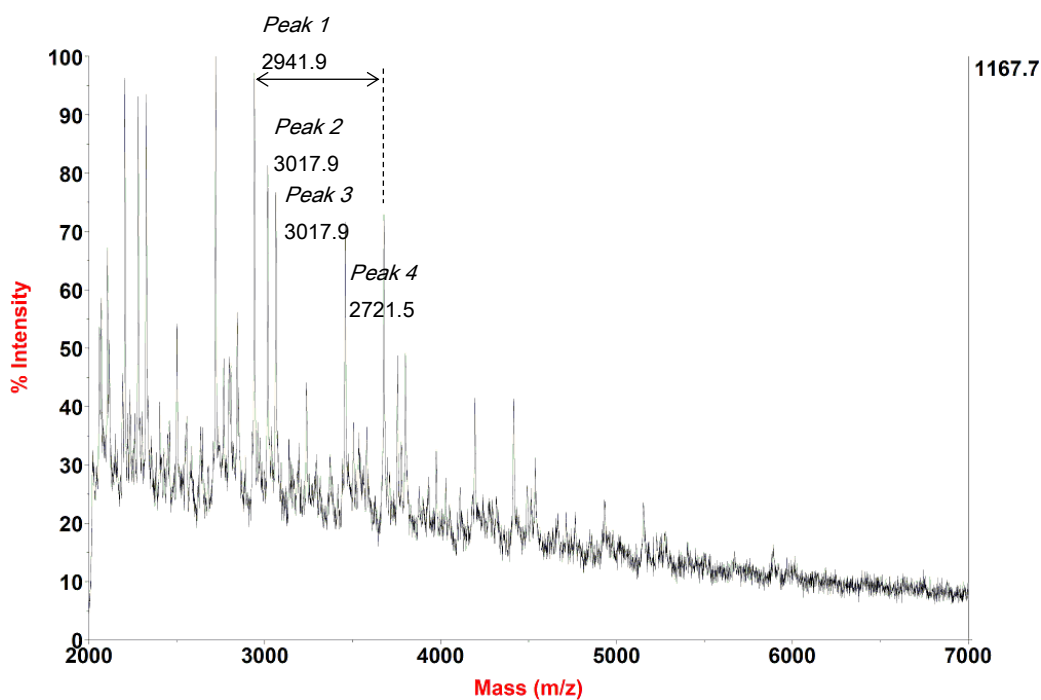
モデル反応によって検討した条件を用いて重縮合反応を試みた。Table 4-1、Entry 4 および Entry 5 の条件を元に、OFB と 2,7-diethenyl-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene の重縮合反応を行った(Scheme 4-9)。この結果、添加剤として Thioanisole を用いたもの(Scheme 4-9a)は分子量 11,700 の Polymer 4-1a を収率 37% で得た。一方で、PFTA を使用したもの(Scheme 4-9b)は分子量 16,300 の Polymer 4-1b を収率 41% で得た。<sup>1</sup>H NMR(Figure 4-3a)および MALDI-TOF-MS(Figure 4-4)を用いて Polymer 4-1a の構造を解析したところ、末端にチオアニソールが結合した構造が確認された。これはチオアニソールのベンゼン環上の C-H 結合がカップリング反応を起こしたことが原因であると考えられる。また、脱スルフィドカップリング<sup>[7]</sup>により末端にベンゼン環が導入された構造も確認された。一方、PFTA を用いた Polymer 4-1b は添加剤のベンゼン環上の C-H 結合が全て C-F 結合に置換されているため、C-H 結合の活性化による添加剤の末端化は見られなかった。よって末端の副反応は脱スルフィドカップリングによってペンタフルオロベンゼンが結合したもののみであった。以上のことから、末端化の副反応が Polymer 4-1b の方が Polymer 4-1a よりも少なく、分子量の違いに影響したものと考えられる。以上の点から Scheme 4-1b の条件を重縮合反応における最適な条件とした。



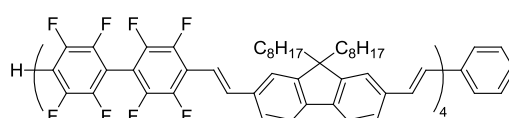
Scheme 4-9 Pd-catalyzed dehydrogenative direct alkenylation polycondensation



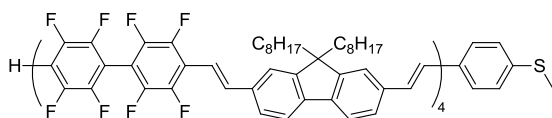




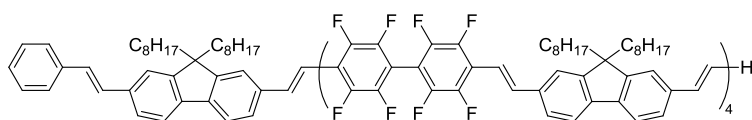
Peak 1 Chemical Formula:  $C_{180}H_{178}F_{32}$   
Exact Mass: 2947.34



Peak 2 Chemical Formula:  $C_{186}H_{182}F_{32}$   
Exact Mass: 3023.37

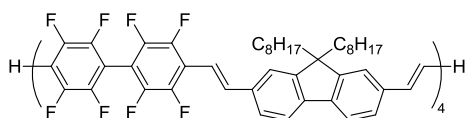
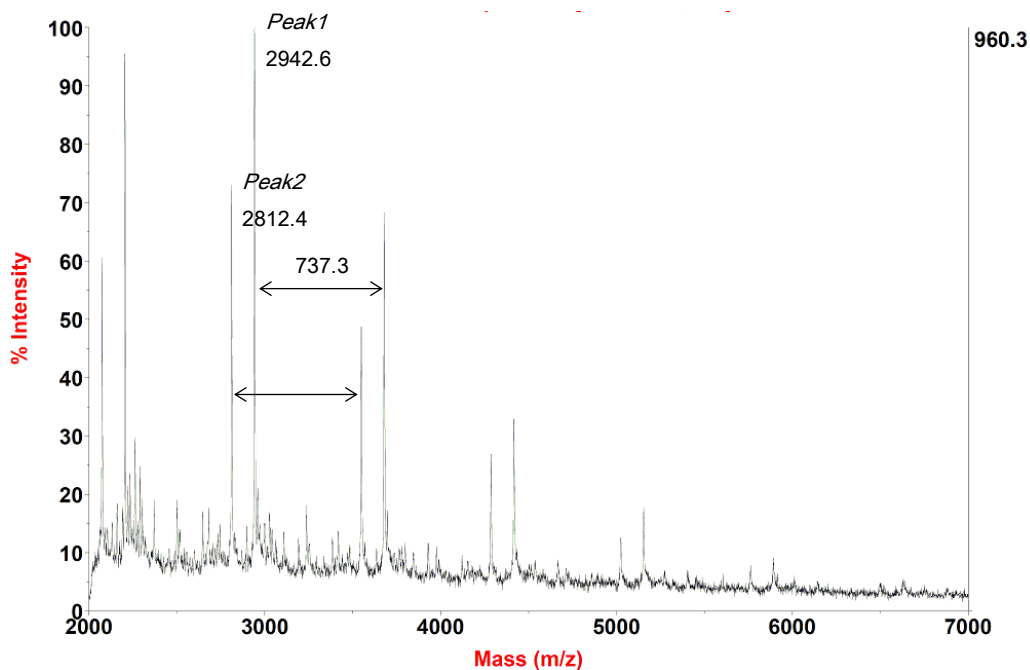


Peak 3 Chemical Formula:  $C_{187}H_{184}F_{32}S$   
Exact Mass: 3069.36

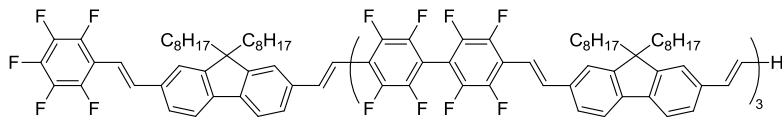


Peak 4 Chemical Formula:  $C_{174}H_{182}F_{24}$   
Exact Mass: 2727.39

Figure 4-4 MALDI-TOF-MS of Polymre 4-1a



Peak 1 Chemical Formula:  $C_{180}H_{178}F_{32}$   
Exact Mass: 2947.34



Peak 2 Chemical Formula:  $C_{174}H_{177}F_{29}$   
Exact Mass: 2817.34

Figure 4-5 MALDI-TOF-MS of Polymer 4-1b

Polymer 4-1b の構造解析をさらに詳しく行った。 $^1\text{H}$  NMR の芳香族領域の拡大図を Figure 4-6 に示す。マイナーシグナルとしては OFB の末端およびホモカップリングによるシグナルが観測された。シグナルの割合からホモカップリングによる構造の割合は 2.8% と算出された。 $^1\text{H}$  NMR シグナルの結果からその他の構造異性や幾何異性体、分岐構造は観測されていない。次に  $^{19}\text{F}$  NMR を Figure 4-7、 $^{13}\text{C}$  NMR を Figure 4-8 に示す。 $^{19}\text{F}$  NMR のシグナルは繰り返し構造および OFB の末端、Pentafluorobenzene の末端に割り当てることができ、OFB のホモカップリング反応は観測されなかった。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR も過不足無くシグナルが観測することができた。

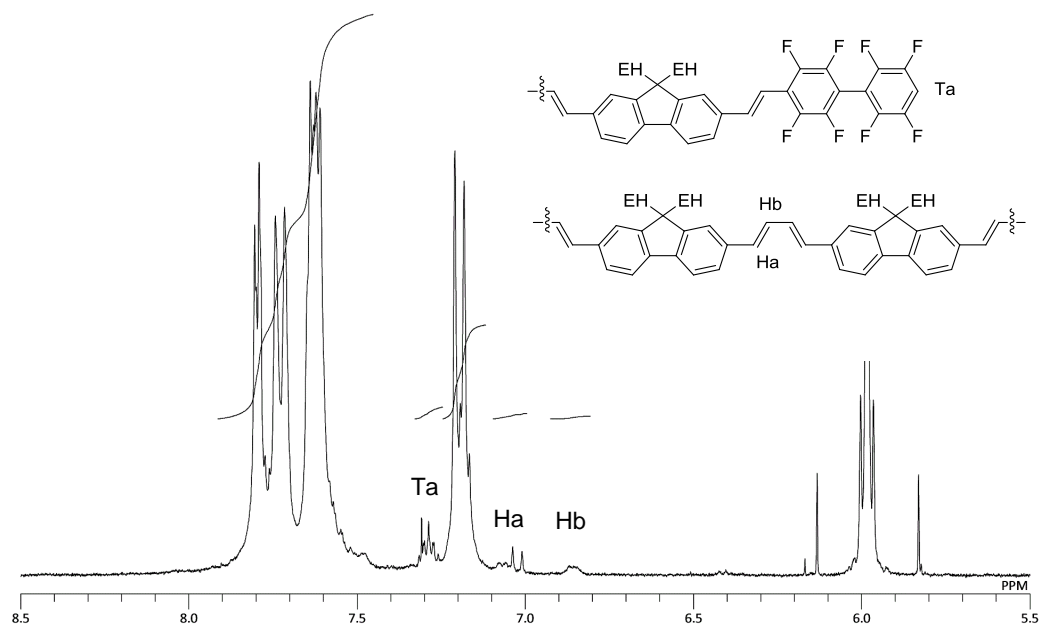


Figure 4-6  $^1\text{H}$  NMR spectrum of Polymer **4-1b** (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 373K, 5.5 ppm - 8.5 ppm)

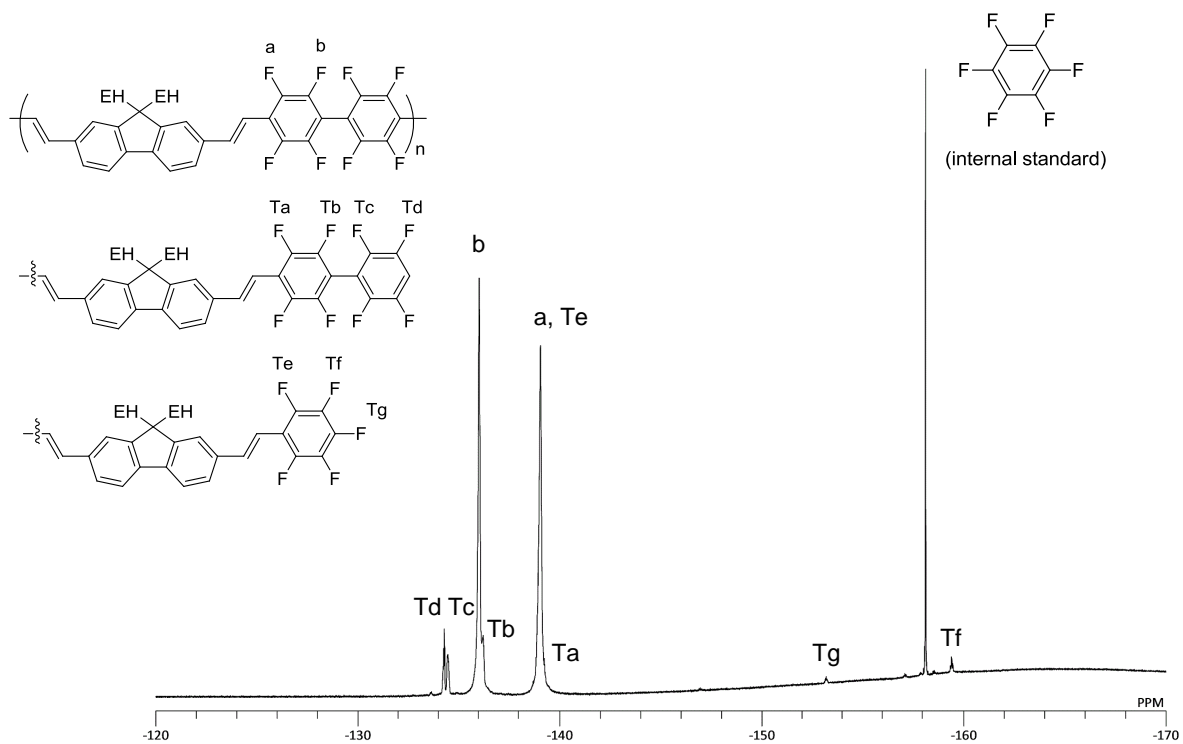


Figure 4-7  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of Polymer **4-1b** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

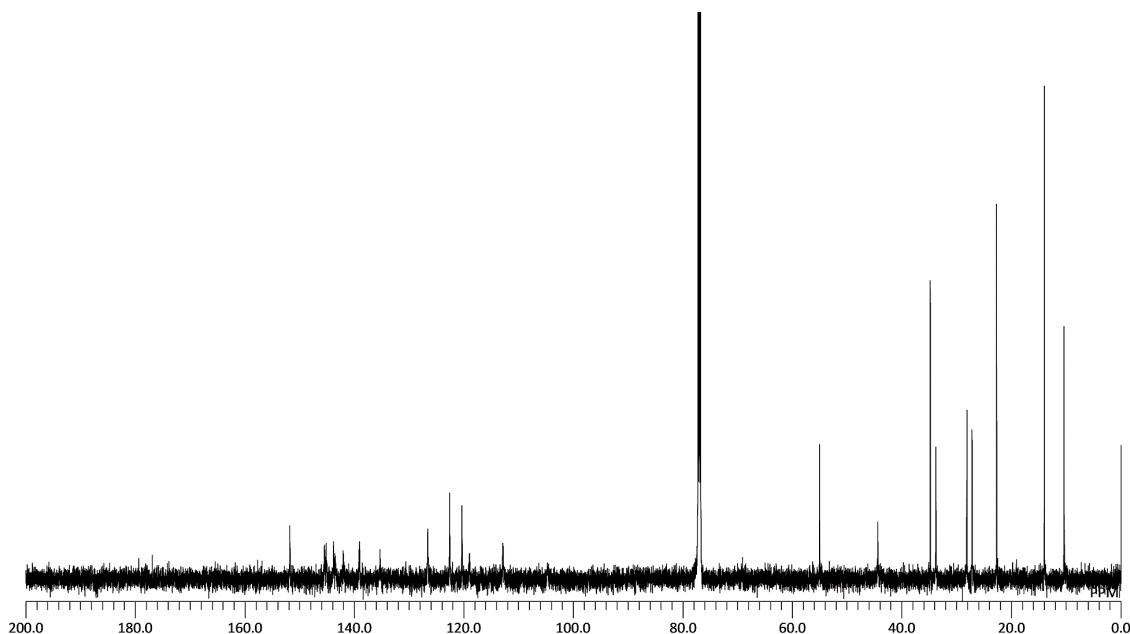
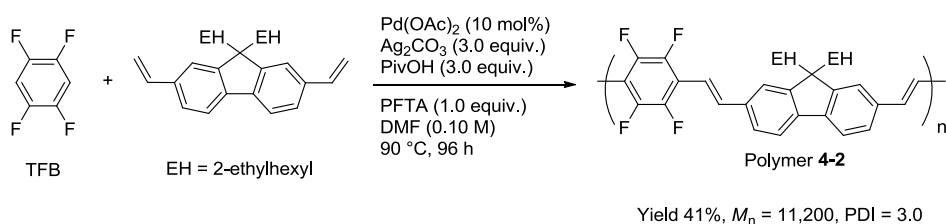


Figure 4-8  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of Polymer **4-1b** (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

基質適用範囲の拡張として Scheme 4-9b の条件にて OFB の代わりに Tetrafluorobenzene (TFB)を用いた重合反応を行った。ただし TFB の沸点が  $90\text{ }^\circ\text{C}$  であることから、反応温度を  $90\text{ }^\circ\text{C}$  に下げて反応を行った。この結果、反応時間 96 時間において分子量 11,200 の Polymer **4-2** を収率 41% で得た。 $^1\text{H}$  NMR を Figure 4-9、 $^1\text{H}$  NMR の拡大図を 4-10、 $^{19}\text{F}$  NMR を Figure 4-11、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR を Figure 4-12 に示す。また、MALDI-TOF-MS の結果を Figure 4-13 に示す。Polymer **4-2** も Polymer **4-1b** と同様に、TFB と 2,7-Diethenyl-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene が位置および幾何構造選択的に連結したポリマーが得られていることが示された。NMR のマイナーシグナルおよび MALDI-TOF-MS の結果から、TFB 末端、Pentafluorobenzene 末端が存在していることが分かった。また、2,7-Diethenyl-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene のホモカップリング反応の割合は  $^1\text{H}$  NMR から 2.1% と算出された。



Scheme 4-10 Direct alkenylation polycondensation of TFB with 2,7-diethenyl-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene

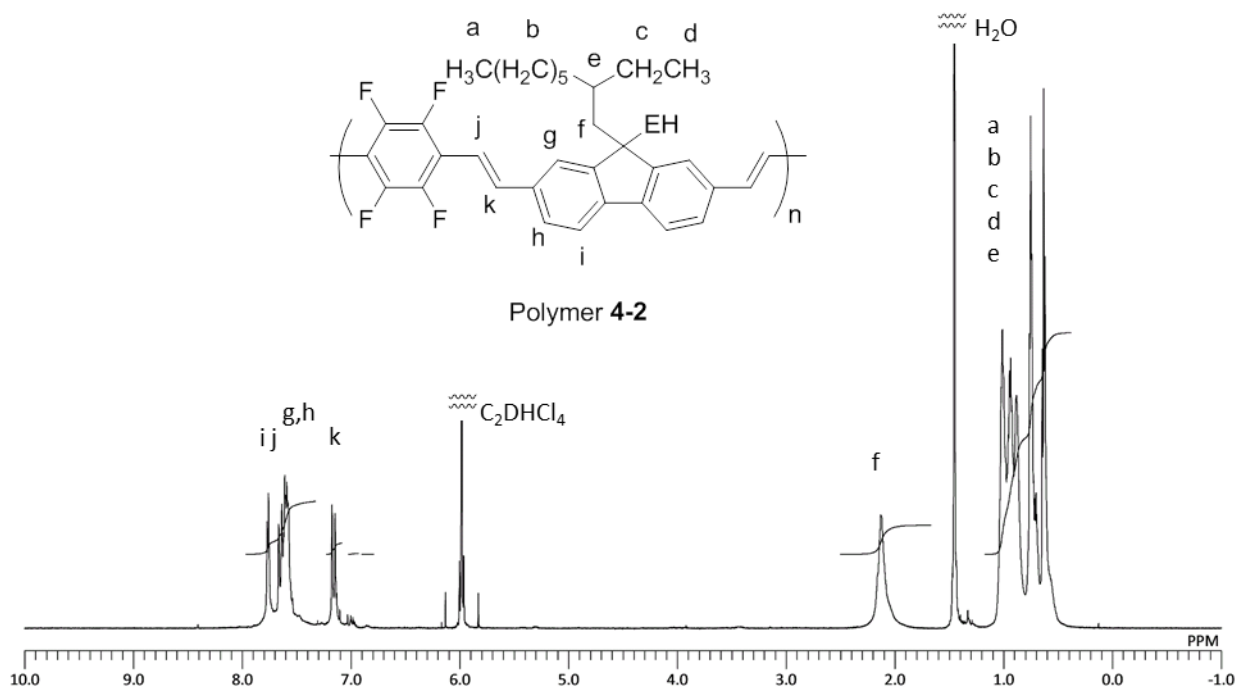


Figure 4-9  $^1\text{H}$  NMR spectrum of Polymer 4-2 (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  373 K)

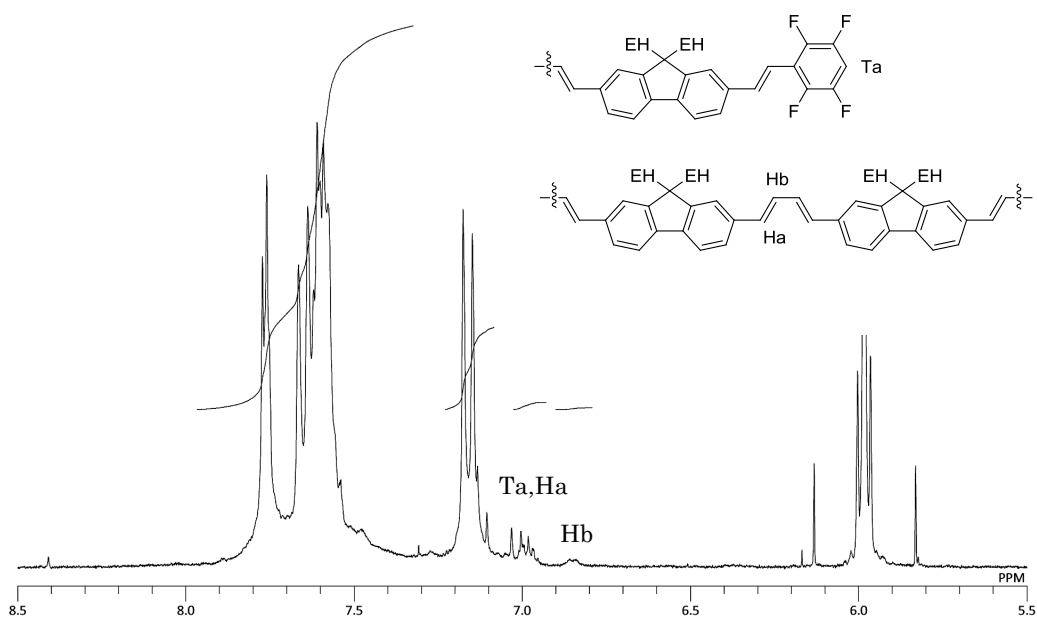


Figure 4-10  $^1\text{H}$  NMR spectra of Polymer 4-2 (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  373 K, 5.5 ppm – 8.5 ppm)

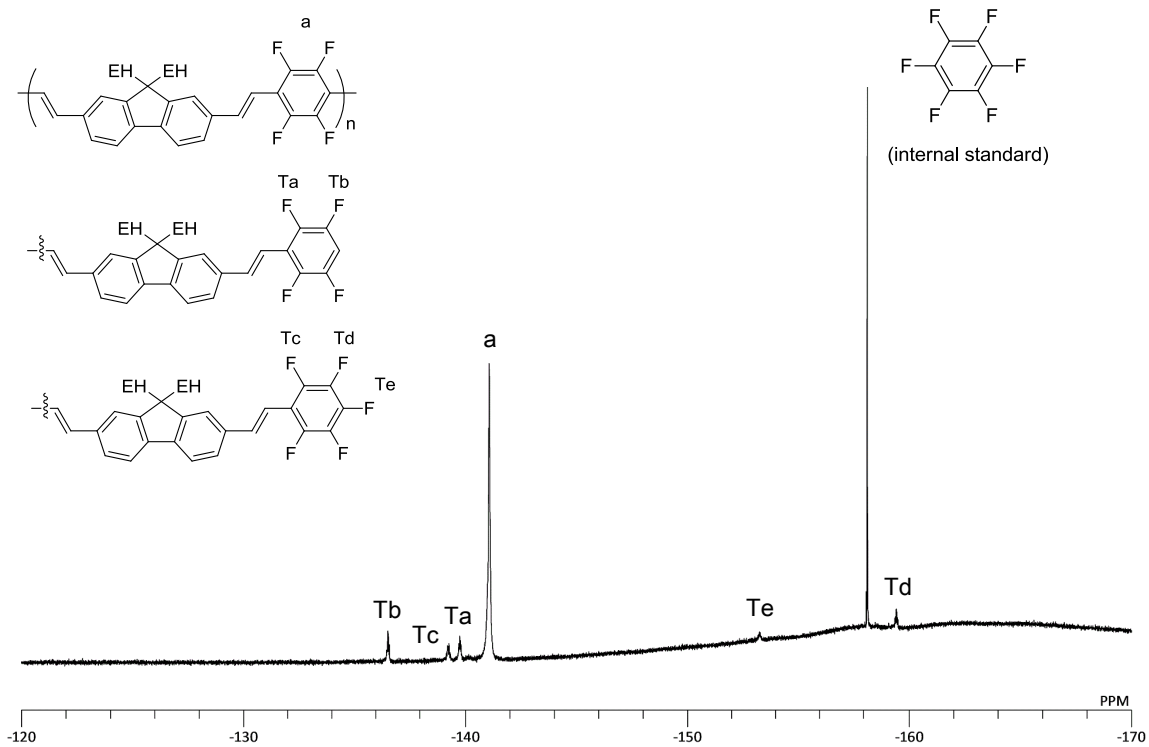


Figure 4-11  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of Polymer **4-2** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

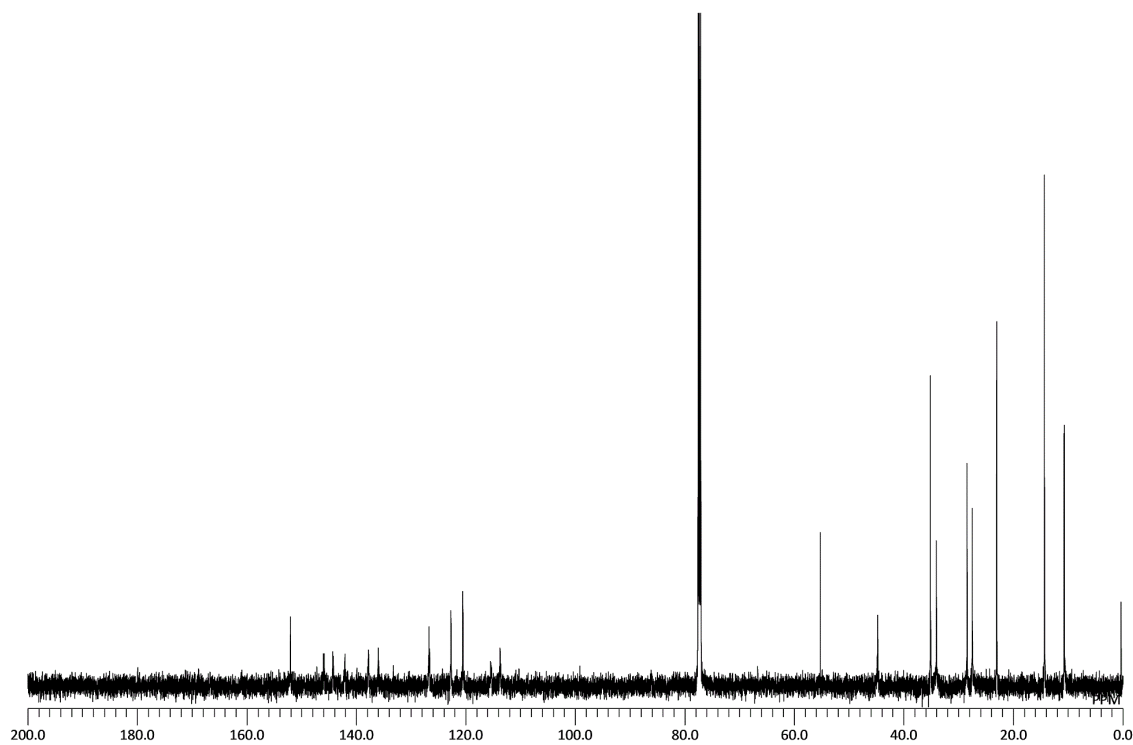
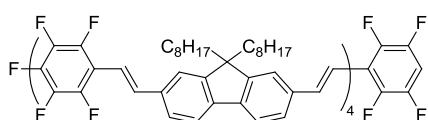
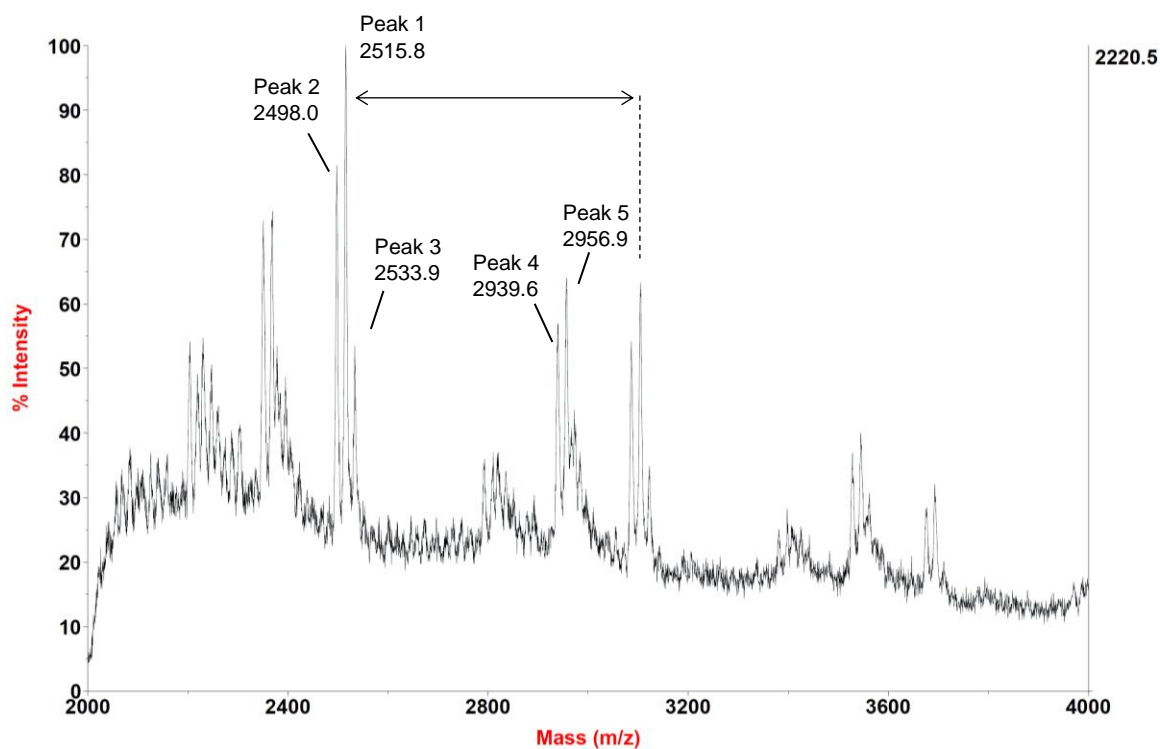
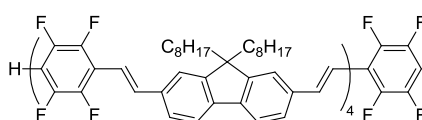


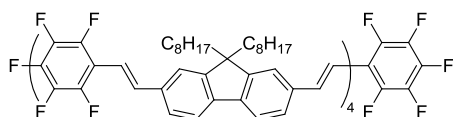
Figure 4-12  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of Polymer **4-2** (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



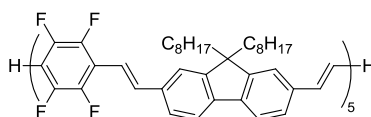
Peak 1 Chemical Formula:  $C_{162}H_{177}F_{21}$   
Exact Mass: 2521.35



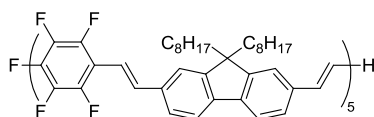
Peak 2 Chemical Formula:  $C_{162}H_{178}F_{20}$   
Exact Mass: 2503.36



Peak 3 Chemical Formula:  $C_{162}H_{176}F_{22}$   
Exact Mass: 2539.34



Peak 4 Chemical Formula:  $C_{195}H_{222}F_{20}$   
Exact Mass: 2943.71



Peak 5 Chemical Formula:  $C_{195}H_{221}F_{21}$   
Exact Mass: 2961.70

Figure 4-13 MALDI-TOF-MS of Polymer 4-2

#### 4.4 合成したポリマーの光学特性

合成したポリマーの薄膜状態の UV-vis 吸収スペクトルを Figure 4-14、PL スペクトルを Figure 4-15 に示した。吸収スペクトルの吸収端からオプティカルバンドギャップは Polymer 4-1b が 2.71 eV、Polymer 4-2 が 2.54 eV と算出された。Polymer 4-1 は OFB をモノマーとして用いているため、主鎖のねじれが大きい一方で TFB を用いた Polymer 4-2 は主鎖のねじれが小さく、より長波長側に吸収が見られた。

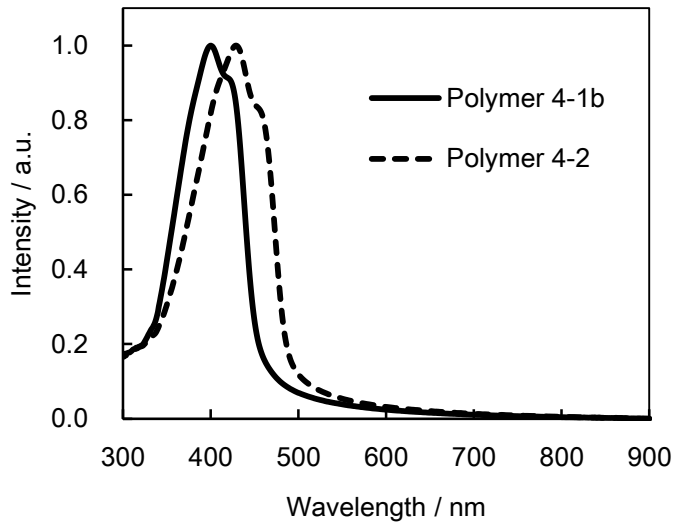
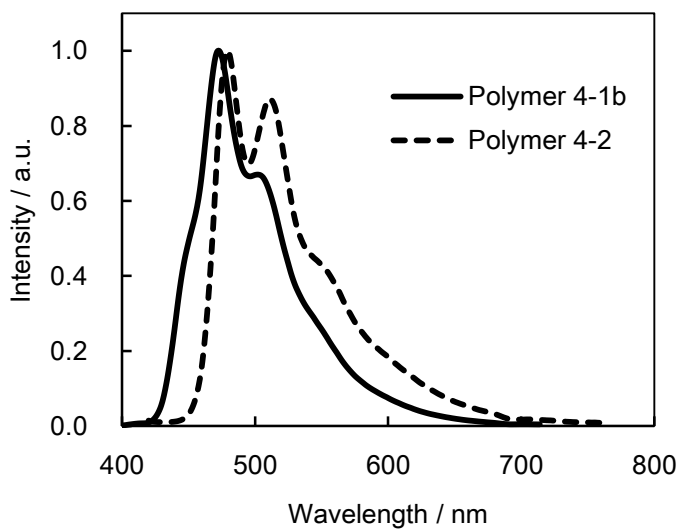


Figure 4-14 Absorption spectra of Polymers 4-1b and 4-2 in the thin-film state.



Photoluminescence spectra of thin film of Polymer 4-1b and 4-2



#### 4.5 結言

本章では Pd 触媒を用いた直接的アルケニル化重縮合の開発を行った。反応条件の検討により、ピバル酸の添加により反応が促進されること、適切なスルフィド添加剤がホモカップリング反応の抑制に有効であることが分かり、高い選択性と高い反応率を両立することのできる条件が明らかとなった。実際にこの反応条件を用いて重縮合反応を行ったところ、**Polymer 4-1** および **Polymer 4-2** の合成に成功した。この反応では配向基を持たないポリフルオロアレーンである **OFB** および **TFB** を用いることができた。これにより直接的アルケニル化重縮合が配向基を有さないモノマーに拡張できることを実証することができた。このように共役高分子合成手法の開拓に有用な知見を得ることができた。

## 4.6 Experimental Section

### Materials

All reagents from commercial sources were used without further purification, unless otherwise noted. OFB and TFB was purchased from Tokyo Chemical Industry.  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  were purchased from Sigma-Aldrich. The anhydrous solvents were purchased from Kanto Chemical. 2,7-Diethenyl-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9*H*-fluorene<sup>[8]</sup> and PFTA<sup>[9]</sup> were synthesized referring to previous reports.

### General methods

$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  spectra were recorded on Bruker AVANCE-400 or AVANCE-600 NMR spectrometers.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra were measured with tetramethylsilane (TMS) as an internal standard.  $^{19}\text{F}$  NMR spectra were measured with hexafluorobenzene as an internal standard (-158.1 ppm). Gel permeation chromatography (GPC) measurements were carried out on a SHIMADZU prominence GPC system equipped with polystyrene gel columns, using  $\text{CHCl}_3$  as an eluent after calibration with polystyrene standards. The absorption spectra were recorded on a JASCO V-630 spectrometer. MALDI-TOF-MS spectra were recorded on an AB SCIEX MALDI TOF/TOF 5800 using *trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile (DCTB) as matrix.

### Synthesis of compound **4-1**, **4-2**, **4-3**

A mixture of  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (331 mg, 1.2 mmol),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (8.98 mg, 0.040 mmol), OFB (119 mg, 0.40 mmol), DMSO (28.4  $\mu\text{L}$ , 0.40 mmol), and 4-methylstyrene (420  $\mu\text{L}$ , 3.2 mmol) was stirred in anhydrous DMF (1.6 mL) for 12 h at 100 °C under nitrogen atmosphere in the dark. Then the reaction mixture was cooled to room temperature. The mixture was diluted with dichloromethane and filtered through a Celite plug. The products were isolated by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). (**4-1**) was obtained as a white solid (15 mg, 7.1%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 7.57 (d,  $J$  = 16.8 Hz, 2H), 7.48 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 4H), 7.23 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 4H), 7.09 (d,  $J$  = 16.8 Hz, 2H), 2.40 (s, 6H).  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -136.1 (m, 4F), -139.1 (m, 4F). (**4-2**) was obtained as a white solid (60 mg, 36%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 7.56 (d,  $J$  = 16.7 Hz, 1H), 7.48 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 7.29-7.20 (m, 3H), 7.09 (d,  $J$  = 16.7 Hz, 1H), 2.40 (s, 3H).  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -134.3 (m, 2F), -134.5 (m, 2F), -136.2 (m, 2F), -139.0 (m, 2F). (**4-3**) was obtained as a white solid (8.3 mg, 2.2%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 7.33 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 4H), 7.14 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 4H), 6.92-6.88 (m, 2H), 6.64-6.60 (m, 2H), 2.35 (s, 6H). The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **4-3** essentially agrees with those in the previous report.<sup>[6]</sup>

### Synthesis of Polymer **4-1**

A mixture of  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (166 mg, 0.60 mmol),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (4.49 mg, 0.020 mmol), OFB (59.6 mg, 0.20 mmol), PivOH (67.7  $\mu\text{L}$ , 0.60 mmol), PFTA (28.0  $\mu\text{L}$ , 0.20 mmol), and 2,7-diethenyl-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9*H*-fluorene (88.5 mg, 0.20 mmol) was stirred in anhydrous DMF (2.0 mL) for 48 h at 100 °C under nitrogen atmosphere in the dark. After cooling to room temperature, the mixture was poured into water and extracted by  $\text{CHCl}_3$ . After filtration, the  $\text{CHCl}_3$  solution was thoroughly washed with 5% aqueous solution of  $\text{HNO}_3$ , an aqueous solution of ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt (pH = 8), and distilled water. After filtration through a plug of Celite, the solution was concentrated and reprecipitated into methanol. The precipitates were thoroughly washed with methanol and acetone, and dried under reduced pressure. Polymer **4-1** was isolated as a yellow solid (60.2 mg, 41% yield)  $M_n$  = 16,300, PDI = 2.2.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$ : 7.80 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2H), 7.73 (d,  $J$  = 16.6 Hz, 2H), 7.64-7.61 (m, 4H), 7.20 (d,  $J$  = 16.6 Hz, 2H), 2.15 (br, 4H), 1.02-0.89 (m, 16H), 0.76 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 6H), 0.72-0.68 (m, 2H), 0.64 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 6H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 151.8, 144.7 (d,  $J$  = 247 Hz), 144.3 (d,  $J$  = 239 Hz), 142.1, 139.1, 135.3, 126.6, 122.6, 120.4, 119.0, 112.9, 104.7, 55.0, 44.4, 34.8, 33.8, 28.1, 27.2, 22.7, 14.0, 10.4.  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -136.0 (br, 4F), -139.0 (br, 4F).

### Synthesis of Polymer 4-2

Polymer 4-2 was synthesized from 2,7-diethenyl-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9H-fluorene and TFB using a procedure similar to that for Polymer 4-1. Polymer 4-2 was obtained as a yellow solid in 41% yield ( $M_n = 11,200$ ,  $M_w/M_n = 3.0$ ).  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$ : 7.80 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H), 7.73 (d,  $J = 16.6$  Hz, 2H), 7.64-7.61 (m, 4H), 7.20 (d,  $J = 16.6$  Hz, 2H), 2.15 (br, 4H), 1.02-0.89 (m, 16H), 0.76 (t,  $J = 6.4$  Hz, 6H), 0.72-0.68 (m, 2H), 0.64 (t,  $J = 6.4$  Hz, 6H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 152.1, 145.1 (d,  $J = 255$  Hz), 142.1, 137.8, 136.0, 126.7, 122.7, 120.6, 115.4, 113.8, 55.3, 44.8, 35.2, 34.1, 28.5, 27.5, 23.1, 14.3, 10.7.  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  141.1 (br, 4F).

## References

- [1] (a) X. Zhang, S. Fan, C.-Y. He, X. Wan, Q.-Q. Min, J. Yang, Z.-X. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4506; (b) C.-Z. Wu, C.-Y. He, Y. Huang, X. Zhang, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5266. (c) C.-Y. He, f.-L. Qing, Z. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 2962. (d) Y.-L. Xiao, B. Zhang, C.-Y. He, X. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4532.
- [2] J. L. Bras, J. Muzart, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1170
- [3] (a) M. Lafrance, C. N. Rowley, T. K. Woo, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8754; (b) S. I. Gorelsky, D. Lapointe, K. Fagnou. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10848.
- [4] (a) T. Koizumi, A. Yamazaki, T. Yamamoto, *Dalton Trans.* **2008**, 3949; (b) C.-H. He, Q. -Q. Min, X. Zhang, *Organometallics* **2012**, *31*, 1335. (c) M. D. Lotz, N. M. Camasso, A. J. Canty, M. S. Sanford, *Organometallics* **2017**, *36*, 165.
- [5] (a) L. H. Gan, Y. M. Wang, Y. Xu, N. K. Goh, Y. Y. Gan, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6117 (b) R. Riehn J. Morgado, R. Iqbal, S. C. Moratti, A. B. Holmes, S. Volta, F. Cacialli, *Synth. Met.* **2001**, *124*, 67 (c) F. C. Krebs, M. Jørgensen, *Polym. Bull.* **2003**, *51*, 127; (d) F. C. Krebs, T. Jensen, *J. Fluorine Chem.* **2003**, *120*, 77.
- [6] Y. Wen, J. Xie, C. Deng, Y. Wu, *Synlett* **2015**, *26*, 1755.
- [7] S. G. Modha, V. P. Mehta, E. V. Van der Eycken *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5042
- [8] (a) H. Weyhardt, H. Plenio, *Organometallics* **2008**, *27*, 1479; (b) J. Pei, S. Wen, Y. Zhou, Q. Dong, Z. Liu, J. Zhang, W. Tian, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 385; (c) M. S. Maji, T. Pfeifer, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5872.
- [9] (a) T. Iwasaki, A. Fukuoka, X. Min, W. Yokoyama, H. Kuniyasu, N. Kambe, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4868; (b) A. L. M. Porto, F. Cassiola, S. L. P. Dias, I. Joekes, Y. Gushikem, J. A. R. Rodrigues, P. J. S. Moran, G. P. Manfio, A. J. Marsaioli, *J. Mol. Catal. B: Enz.* **2002**, *19*, 327.

## 第 5 章

### 総論



## 第5章 総論

本論文では異なる二種のC-H結合を反応点として結合形成を行い、精度の高い繰り返し構造の共役高分子を合成できる手法の開発を行った。

第2章ではハロゲン化反応、直接的アリール化重縮合の2つの反応をワンポット中で行う手法の開発を行った。この手法は、出発原料に反応性官能基を導入していない芳香環化合物のみを用いることができ、中間化合物である有機ハロゲン化合物を単離精製せず、順次試薬を導入していきだけの単純なプロセスで共役高分子を得ることができる。この手法にて共役高分子を効率良く得るためには一段回目の臭素化反応に4級アンモニウム塩系の臭素化剤を用いることが有効であることを明らかにした。また、本手法はAA-BB型のモノマーの重縮合反応だけでなく、AB型のモノマーの重縮合反応にも適用できた。合成したポリマーはBHJ-OPVのP型材料やOLEDの発光層として利用できることを確認した。今後はより高いデバイス性能の共役高分子の合成も期待が持てる。

第3章ではRh触媒による脱水素型直接的アルケニル化重縮合の開発を行った。この手法では反応性官能基を導入していないアレーンモノマーとビニル基を持つアレーンから直接ポリアリーレンビニレン型の共役高分子を合成できる。脱水素型直接的アルケニル化反応はもともとアレーン側の基質とオレフィン側の基質を等量とした上で定量的かつ選択的にクロスカップリング体のみを得ることが難しい反応である。これに対し、配向基による反応制御を利用することで構造欠陥の形成なく共役高分子を合成できることが明らかとなった。また合成したポリマーはOFETとしての特性を発現することが確認できた。

第4章ではPd触媒を用いた脱水素型直接的アルケニル化重縮合反応の開発を行った。第3章で開発した手法ではモノマーが配向持つものに限定されていた。第4章では配向基を有する芳香族モノマーの代わりにポリフルオロアレーン類を選定し、反応条件を適切に設定することで、脱水素型直接的アルケニル化重縮合を開発することができた。これにより脱水素型直接的アルケニル化重縮合の適用可能性を広げることができた。

以上、単純な芳香環化合物をモノマーとして用い、少ない合成工程数で共役高分子を合成する新たな手法を開発した。このように共役高分子の合成法をより簡便で実用的な手法へと近づけていくことは、材料の実用化はもとより研究段階における材料開発、双方を円滑に促進させていくために意義深いものである。本研究は高分子合成の観点から見ても新規性の高い試みであった。よって、高分子化学の分野においても重要な知見を得ることができたといえる。今後、本研究を元に共役高分子の新規合成手法がより発展していくことで、有機電子デバイス材料がより簡便に得られるようになれば、共役高分子のより広範な実用化に期待できる。

## 本研究に関する論文および学会発表等

### ① 紙上発表

1. Hitoshi Saito, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara,  
“Facile Synthesis of Fluorene-based  $\pi$ -Conjugated Polymers via Sequential Bromination/Direct Arylation Polycondensation”  
*Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2015**, 53 (19), 2198-2201.
2. Hitoshi Saito, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara.  
“Synthesis of Pyrrole-Based Poly(arylenevinylene)s via Rh-Catalyzed Dehydrogenative Direct Alkenylation”  
*Polymer Chemistry*, **2016**, 7 (16), 2775-2779.
3. Hitoshi Saito, Jieran Chen, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara,  
“Facile one-pot access to  $\pi$ -conjugated polymers via sequential bromination/direct arylation polycondensation”  
*Polymer Chemistry*, **2017**, 8 (19), 3006-3012.

### ② 国際学会

1. Hitoshi Saito, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, “Synthesis of Fluorene-based  $\pi$ -Conjugated Polymers via Sequential Bromination and Direct Arylation Polycondensation”, The 10<sup>th</sup> SPSJ International Polymer Conference, 4P-S1-001a, Tsukuba, Japan, 2014. 12, [poster]

### ③ 国内学会

1. 齋藤仁志・桑原純平・神原貴樹,  
“連続的な臭素化-直接的アリール化反応に基づくフルオレン骨格を有する  $\pi$  共役高分子合成法の開発”  
第 63 回高分子年次大会, 2D05 名古屋国際会議場, 2014 年 5 月 [口頭発表]
2. 齋藤仁志・桑原純平・神原貴樹  
“Rh 触媒による脱水素型直接的アルケニル化反応を利用したポリアリーレンビニレン型  $\pi$  共役高分子の合成”  
第 64 回高分子年次大会, 1Pf034, 札幌コンベンションセンター, 2015 年 5 月[ポスター発表]
3. 齋藤仁志・桑原純平・神原貴樹  
“脱水素型直接的アルケニル化によるポリアリーレンビニレンの合成”  
第 64 回高分子討論会, 1B06, 東北大学, 2015 年 9 月[口頭発表]



4. 齋藤仁志・桑原純平・神原貴樹,  
“Pd 触媒を用いた脱水素型直接的アルケニル化反応に基づくポリアリーレンビニレンの合成”  
第 65 回 高分子討論会,1Pd002, 神奈川大学 横浜キャンパス, 2016 年 9 月 [ポスター発表]
5. 齋藤仁志・陳 捷然・桑原純平・神原貴樹  
“連続的な臭素化-直接的アリール化重縮合に基づく共役高分子の合成”  
第 65 回 高分子討論会,3B02, 神奈川大学 横浜キャンパス, 2016 年 9 月 [口頭発表]
6. 齋藤仁志・陳 捷然・桑原 純平・安田 剛・神原貴樹  
“連続的な臭素化-直接的アリール化重合により合成した高分子半導体のデバイス機能評価”  
第 66 回 高分子年次大会, 2Pa079, 幕張メッセ, 2017 年 5 月 [ポスター発表]

④ 研究助成

1. 2015 年 4 月 平成 27 年度 財団法人日本科学協会 笹川科学研究助成

## 謝辞

本論文は、筆者が筑波大学数理物質科学研究科 物性・分子工学専攻 神原・桑原研究室において行った研究をまとめたものです。研究を遂行するにあたり、多くの方々に御指導、御協力を賜りました。この場をお借りして心より御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、懇切丁寧なご指導を賜りました筑波大学数理物質系物質工学域 神原貴樹教授に心より厚く御礼申し上げます。神原先生のご尽力により、研究を不自由なく行える環境や、研究者として成長するための機会を常に整えていただきました。また、困難に際しては幾度となく助けて頂きました。先生のご尽力無くしては研究をまとめ上げることはできませんでした。先生から教えて頂いた多くのことを今後も活かしていきたいと思っております。

本研究を進めるにあたり、懇切丁寧なご指導を賜りました筑波大学数理物質系物質工学域 桑原純平講師に心より厚く御礼申し上げます。研究に関して、並びに研究生活において数多くの御助言、ご助力を賜りました。桑原先生からご助力頂いたことは大変心強く、研究を前へと進めていくことができました。厚く御礼申し上げます。

本研究におきまして、有機光電子デバイスの作製、評価を行って頂きました、国立研究開発法人 物質・材料研究機構 主幹研究員 安田 剛博士に心より御礼申し上げます。また、安田先生には本論文をまとめるにあたり副査をお引き受け頂き、御助言を頂くことができました。心より御礼申し上げます。

筑波大学数理物質科学研究科 物性・分子工学専攻 木島 正志 教授には本論文をまとめるにあたり、副査をお引き受け頂き、御助言を頂くことができました。心より御礼申し上げます。

産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター 研究チーム長 崔 準哲 准教授には本論文をまとめるにあたり、副査をお引き受け頂き、御助言を頂くことができました。また、研究室内の研究報告会においても日頃より数多くの御助言をいただきました。心より御礼申し上げます。

筑波大学数理物質科学研究科 物性・分子工学専攻 山本 洋平 准教授には本論文をまとめるにあたり、副査をお引き受け頂き、御助言を頂くことができました。また、本研究で合成したポリマーを用いて共同研究を行っていただきました。心より御礼申し上げます。

各種測定と分析においてお世話になりました、筑波大学 研究基盤総合センター分析部門の方々に心より感謝申し上げます。

岡山大学 理学部 化学科 西原 康師 教授、森 裕樹 助教には合成したポリマーの高温 GPC の測定を行って頂きました。心より感謝申し上げます。

神原桑原研究室においてポストドクターとして務めていました崔 星集 博士、盧 葦 博士、張 翹 博士には研究に関する御助言を頂きました。また研究生活において様々な面で助けられました。心より感謝申し上げます。

先輩である、内田 奈津子 氏、本田 寛哉 氏、山縣 拓也 氏、小畑 紅生 氏、小宮山 陽子氏、高橋 宏建、立田 真太 氏、山田 晃 氏、鄧若溪 氏には、研究に関する御助言を頂きました。また研究生活において様々な面で助けられました。心より感謝申し上げます。

修士課程を共に過ごした同期の、王 志安 氏、木島 雄平 氏、酒井 優 氏、關 康裕 氏、野原 雄太 氏、山崎 光太郎 氏には研究に関する御助言を頂きました。また研究生活において様々な面で助けられました。心より感謝申し上げます。

同研究室における後輩である、庵地 輝氏、熊田 達也 氏、倉持 政宏 氏、高瀬 直人 氏、山脇 和馬 氏、氏家 義人 氏、藤江 陽平 氏、藤浦 健斗 氏、柳 弘太 氏、志水 大和 氏、陳 捷然 氏、川崎 龍矢 氏、木村 拓也 氏、佐藤 剛大 氏、土田 渉 氏、大嶽 和久 氏、青木 英晃 氏、江幡 篤 氏、山口 佳歩 氏、Alanna Faradhiyan 氏、郭 攀瑜氏、市毛 明斗 氏、大石 修平 氏、小野瀬 悠佑 氏 丸山 啓輔 氏、江 シン氏、出口 理沙 氏、下山 雄人 氏、大井 香穂 氏、田中 智恵 氏、蛭田 剛基氏、胡 紫薇 氏、周宗揚 氏、陳 熹 氏 には研究に関して御助言を頂きました。また研究生活において様々な面で助けられました。心より感謝申し上げます。

研究室事務の染矢 香代 氏には事務処理等でお世話になりました。心より感謝申し上げます。

最後に、私をいつも支え、深い理解と、励ましをくださいました家族に心より感謝申し上げます。