

## 3,6-ジ(4-クロロフェニル)-3,6-ジヒドロフタル酸ジエチルエステ

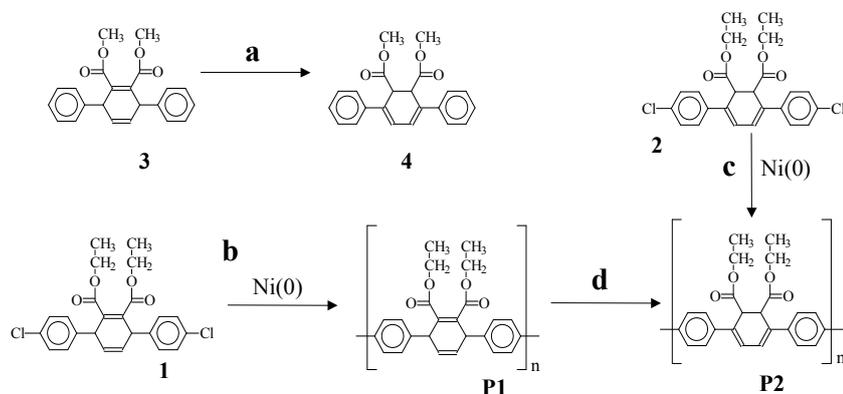
ルからの共役高分子の合成とその増感作用による太陽電池への応用

茨城大工○森川敦司・角田博俊

【要旨】ゼロ価のニッケル錯体による3,6-ジ(4-クロロフェニル)-3,6-ジヒドロフタル酸ジエチルエステル**1**と3,6-ジ(4-クロロフェニル)-1,2-ジヒドロフタル酸ジエチルエステル**2**のカップリング重合を行った。**1**の重合では、3,6-ジヒドロフタル酸ユニットの1,2-ジヒドロフタル酸構造への異性化を伴い、共役高分子**P2**(Scheme 1)が得られた。得られた共役高分子は210°Cにガラス転移温度を示し、300°Cで熱処理することにより、ポリ(*p*-フェニレン)に変換することができた。また、吸収極大波長が430nmであり、太陽光のエネルギーの最大波長(450nm)に近いので、その増感作用による太陽電池への応用も検討した。

【緒言】 $\pi$ 共役分子は、有機半導体としての優れた電子光機能性を示し、EL素子、電界効果トランジスタ、太陽電池などのデバイスとして盛んに研究されている<sup>1</sup>。3,6-ジフェニル-3,6-ジヒドロフタル酸ジメチルエステル**3**は容易に共役構造体である3,6-ジフェニル-1,2-ジヒドロフタル酸ジメチルエステル**4**を経て、容易に*p*-テルフェニルに変換されることが報告されている<sup>2</sup>。本報では、**3**のジクロロ体である**1**のカップリング重合<sup>3</sup>を行い、共役構造への変換、さらにポリ(*p*-フェニレン)への変換を検討した。

【実験】ゼロ価のニッケル錯体を用いて、4-クロロベンズアルデヒドから3段階で合成した**1**のカップリング重合を行った。NiBr<sub>2</sub>, P(Ph)<sub>3</sub>, Znを加えたDMFに、**1**を固体のまま加え、80°Cで48時間重合させた。16時間後、反応溶液は黄色に変化し、20時間後、生成した黄色ポリマーが沈殿した。



**Scheme 1.** (a) Isomerization of **3** into **4**. (b) Ni(0)-catalyzed polymerization of **1**. (c) Ni(0)-catalyzed polymerization of **2**. (d) Isomerization of non-conjugated polymer into conjugated polymer.

反応液をアセトンに投入し、ポリマーを回収した。ZnとP(Ph)<sub>3</sub>を除去するために、回収したポリマーを2Mの塩酸と熱ヘキサンで徹底的に洗浄した。比較のために行った**2**のカップリング重合からも黄色ポリマーが得られた。

### 【結果と考察】

#### カップリング重合

Figure 1に出発物質**1**, **2**と**1**から得られたポリマー、**2**から得られたポリマーの<sup>1</sup>H NMRを示す。**2**から得られたポリマーでは1,2-ジヒドロフタル酸ユニットの1,2位の水素(H5)シグナルが4.6ppm付近に、1,2-ジヒドロフタル酸ユニットの4,5位の水素(H6)シグナルが6.8ppm付近に観測された(Figure 1 b)。一方、**1**から得られ

たポリマーでは、出発物質 **1** で観測された 3, 6-ジヒドロフタル酸ユニットの 4, 5 位の水素 (H5) シグナルが 5.8ppm 付近に観測されず、**2** からのポリマー同様、6.8ppm 付近に水素シグナルが観測された (Figure 1 d)。**1** からのポリマーは **2** からの共役ポリマーと同じ構造であり (ともに吸収極大波長を 430nm に示した)、**1** のカップリング重合では 3, 6-ジヒドロフタル酸ユニットの 1,2-ジヒドロフタル酸への異性化を伴っていることが分かった。**3** から **4** への異性化は、**3** のベンジル位の水素が KOH (塩基) により引抜かれる

ことにより生成したカルボアニオンが安定な構造へ転位するために起こる。本カップリング重合で用いた塩基は  $P(Ph)_3$  であり **1** のベンジル位の水素を引き抜けるほどの強塩基ではないが、カップリング時に  $-C_6H_4-Ni(II)$  結合が生成し、Ni(II)の電子吸引性のためベンジル水素の引抜きが起こり、共役ポリマーへの異性化が進行したと考えられる。

得られた共役ポリマーの平均重合度は、末端芳香族水素と内部芳香族水素の存在比から計算された。7.24-7.48ppm に末端のクロロフェニル基の水素(H1,H2)シグナル、7.50-7.90ppm にポリマー内部のフェニレン基の水素(H3,H4)シグナルが観測され (Figure 1b and d), **1** からの共役ポリマー、**2** からの共役ポリマーの平均重合度はそれぞれ、7.4( $n = 5.4$ ), 7.0( $n = 5.0$ )であった。

#### ポリ (*p*-フェニレン) への変換

共役ポリマーは 210°C にガラス転移温度を示し、窒素中では 260°C から 450°C まで急激な熱分解を示した。260°C から 450°C での重量減少量はエトキシカルボニル基の消失に相当し、熱処理を行うことによりポリ (*p*-フェニレン) に変換が可能なが示唆され、これを IR により確認した。Figure 2 に共役ポリマーを 300°C で 1 時間、窒素中で熱処理前後の IR スペクトルを示す。熱処理後の IR スペクトル (Figure 2 b) では、2980 $cm^{-1}$ , 2930 $cm^{-1}$  のエチル基の C-H 伸縮振動、1720 $cm^{-1}$  の C=O 伸縮振動や 1230 $cm^{-1}$  の C-O 伸縮振動に起因する吸収が消失し、800 $cm^{-1}$  に 1,4-フェニレン基の C-H 面外偏

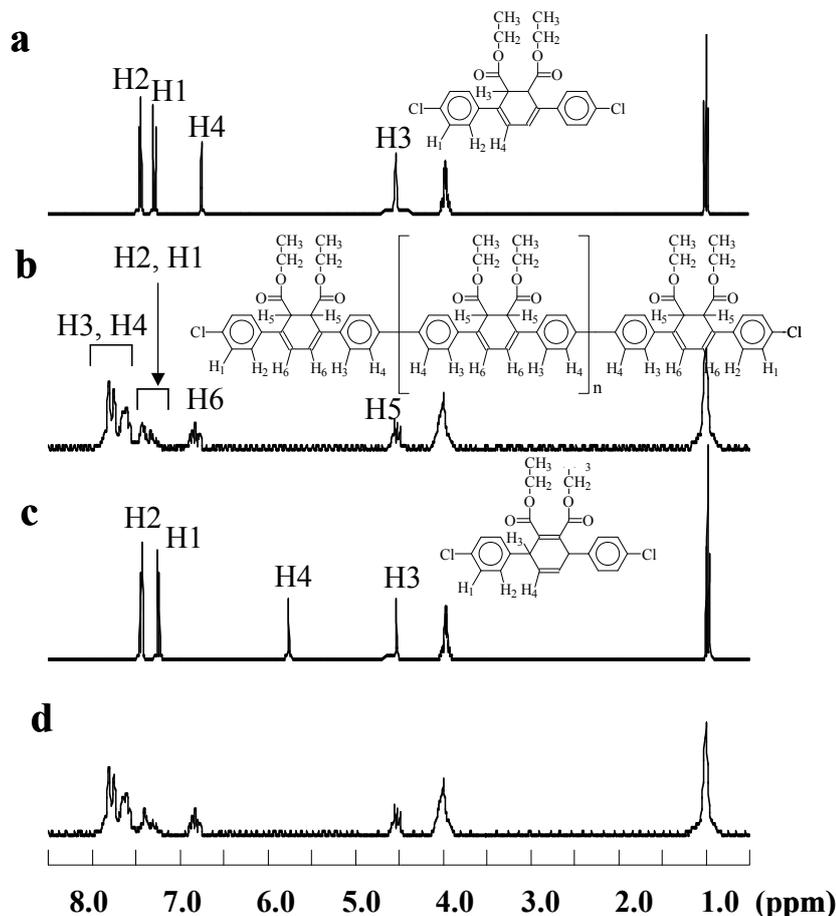


Figure 1.  $^1H$ -NMR spectra. (a) **2**, (b): polymer from **2**, (c): **1** and (d) polymer of **1**.

角振動に起因する強い吸収が観測された。この他に  $1470\text{ cm}^{-1}$ ,  $1400\text{ cm}^{-1}$  に C=C 伸縮振動,  $780\text{ cm}^{-1}$ ,  $690\text{ cm}^{-1}$  に末端クロロフェニル基内の C-H 面外偏角振動,  $1100\text{ cm}^{-1}$  に C-Cl 伸縮振動に起因する吸収が観測されたが、これ以外には明確な吸収が観測されず、熱処理によるポリ (*p*-フェニレン) への変換が進行しているものと考えられる。

### 1 からの共役ポリマーの太陽電池への応用

得られた共役ポリマーは吸収極大波長を  $430\text{ nm}$  に示し (モル吸光係数:  $1.02 \times 10^4\text{ mol}^{-1}\text{ L cm}^{-1}$ ), 太陽光のエネルギーの最大波長 ( $450\text{ nm}$ ) に近い為、その共役ポリマーの増感作用による太陽電池への応用を検討した。共役ポリマーを NMP の希薄溶液からコートした酸化チタン焼成 ITO 電極を作用電極, 白金電極を対極, SCE 電極を参照電極に用いて太陽電池セルを作製した。電解質溶液には  $0.5\text{ M}$  の  $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{I}$ ,  $0.02\text{ M}$  の KI,  $0.04\text{ M}$  の  $\text{I}_2$  を含むアセトニトリル溶液, および  $0.8\text{ M}$  の NaCl 水溶液を用いた (Figure 3)。この系では光照射により次のような電子移動が起こる。(1) 共役ポリマー内の電子が光照射により励起され、酸化チタンに移動する。(2) 共役ポリマー内に生じた空孔に電解質から電子が供給される (3) 電子を供給した電解質は対極で電子を受け取る (アセトニトリル電解質溶液の場合)。

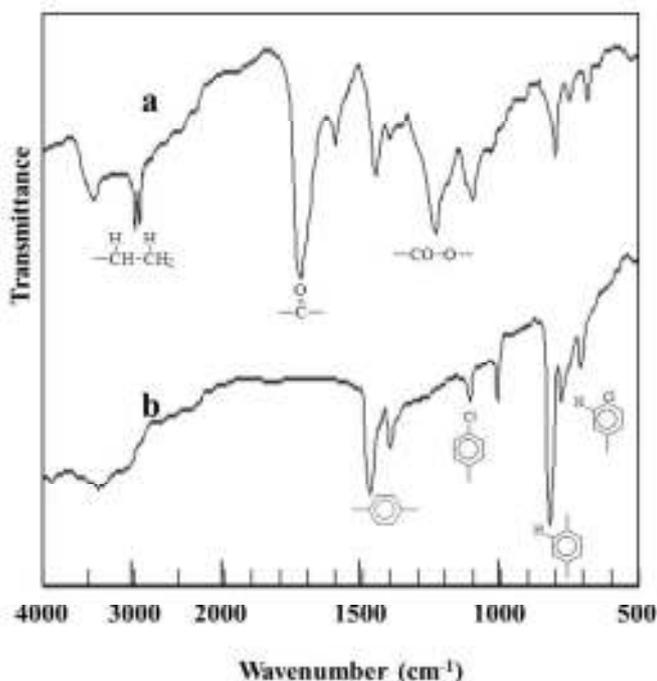


Figure 2. IR spectra of (a) conjugated polymer and (b) poly(phenylene) from thermal conversion of conjugated polymer.

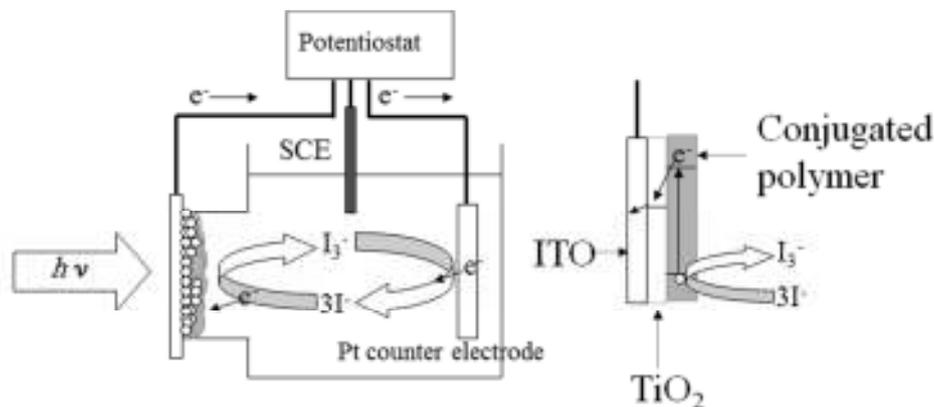
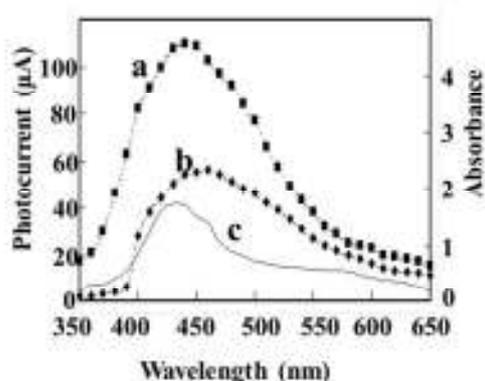


Figure 3. Application to photo-sensitizer of a solar cell .

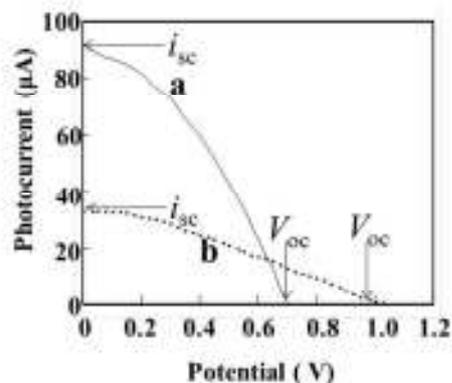
Figure 4 に光照射で流れた電流 (光電流) のアクションスペクトルと共役ポリマーの吸収スペクトルを示す。光電流のアクションスペクトルは共役ポリマーの吸収スペクトル

ルと類似の形状を示し、光照射により電子は共役ポリマーから酸化チタン焼成 ITO 電極に移動していることが示唆された。電解質溶液にアセトニトリル溶液を用いた場合 450nm の光照射で 1mA の光電流が流れ、IPCE (Incident monochromatic photon-to-current conversion efficiency: 照射光子数に対する回路に流れた電子数の割合) の値は、6.1%であった。一方、電解質溶液に NaCl 水溶液を用いた場合の IPCE 値は 3.1%であった。共役ポリマーをコートしていない酸化チタン焼成 ITO 電極からは光電流は得られなかった。

Figure 5 に 450nm 光照射下の光電流-電圧特性を示す。アセトニトリル溶液の場合の開放電圧 ( $V_{oc}$ ) 短絡電流 ( $i_{sc}$ ) エネルギー変換効率 (energy conversion efficiency) は、それぞれ 0.70V , 92  $\mu$ A , 0.49%であり、NaCl 水溶液の場合は、それぞれ 1.05V , 34  $\mu$ A , 0.21%であった。IPCE 値、エネルギー変換効率ともにリバーシブルな反応で電子の受け渡しを行う  $I_3^-/3I^-$ 電解質を用いた場合の方が高い値が得られた。



**Figure 4.** Photocurrent from indium-titanium oxide (ITO)/TiO<sub>2</sub> electrode modified with the conjugated polymer and its absorption spectrum. (a) Photocurrent in I<sub>3</sub><sup>-</sup>/3I<sup>-</sup> electrolyte, (b) Photocurrent in NaCl electrolyte and (c) absorption of a DMF solution of the polymer.



**Figure 5.** Photocurrent-Voltage characteristics of the conjugated polymer solar cell under 450nm light illumination of 4.9mWcm<sup>-2</sup>. (a) Photocurrent in I<sub>3</sub><sup>-</sup>/3I<sup>-</sup> electrolyte and (b) photocurrent in NaCl electrolyte.

【まとめ】3,6-ジ(4-クロロフェニル)-3,6-ジヒドロフタル酸ジエチルエステル  
のゼロ価のニッケル錯体によるカップリング重合では、3,6-ジヒドロフタル酸ユニットの1,2-ジヒドロフタル酸構造への異性化を伴い、黄色の共役ポリマーが得られた。この共役ポリマーはガラス転移温度を 210°C に示し、300°C (窒素中) で熱処理することにより、ポリ(*p*-フェニレン)に変換することができた。また、この共役ポリマーの吸収極大波長は 430nm であり、太陽光のエネルギーの最大波長(450nm)に近い為、半導体(酸化チタン)増感太陽電池としての応用が可能であった。

#### 【参考文献】

- 1 Cai, W. Gong, X. Cao, Y., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **94**, 114-127(2010).
- 2 Fieser, L. F. and Haddadin, M. J., *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2392-2395 (1964).
- 3 Yamamoto, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83**, 431-455 (2010).