

シクロペンタジチオフェン誘導体の 固相重合反応

令和5年度
三重大学 大学院
工学研究科 博士前期課程
分子素材工学専攻
高分子合成化学研究室
榎木 友哉

目次

第1章 緒言	1
1-1 π 共役高分子	2
1-2 π 共役高分子の合成手法	
1-3 固相重合 (Solid State Polymerization : SSP)	3
1-4 固相重合による π 共役高分子の合成	
1-5 以前の研究	4
1-6 本研究の目的	5
第2章 実験項	6
合成スキーム	7
2-1 [2,2]-3,4-ethylenedioxythiophenophane (8) の合成	20
2-1-1 Bis(2-iodo-3-thienyl)methanol (3) の合成	
2-1-2 Bis(2-iodo-3-thienyl)ketone (4) の合成	21
2-1-3 4 <i>H</i> -Cyclopenta-[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen-4-one (5) の合成	22
2-1-4 4 <i>H</i> -Cyclopenta-[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophene (6) の合成	23
2-1-5 Di(3-thienyl)methanol (7) の合成	24
2-1-6 Di(3-thienyl)methane (8) の合成	25
2-1-7 Di(2-bromo-3-thienyl)methane (9) の合成	26
2-1-8 4 <i>H</i> -Cyclopenta-[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophene (6) の合成	27
2-2 2,6-dibromo-4,4-bis(6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl)cyclopenta [2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophene (13) の合成	28
2-2-1 2-(6-Chlorohexyloxy)tetrahydro-2 <i>H</i> -pyran (11) の合成	
2-2-2 4,4-bis(6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl)cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>] dithiophene (THPOHex ₂ CPDT) (12) の合成	29
2-2-3 2,6-dibromo-4,4-bis(6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl)cyclopenta [2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophene (THPOHex ₂ Br ₂ CPDT) (13) の合成	30
2-3 2,6-dibromo-4,4-bis(6-hydroxyhexyl)cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophene (HexOH ₂ Br ₂ CPDT) (14) の合成	31
2-4 Poly(THPOHex ₂ CPDT) (15) の合成	32
2-5 2,6-dibromo-4,4-bis(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)cyclopenta [2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophene (19) の合成	33
2-5-1 2-(2-Bromoethoxy)tetrahydro-2 <i>H</i> -pyran (17) の合成	
2-5-2 4,4-bis(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>] dithiophene (THPOEt ₂ CPDT) (18) の合成	34
2-5-3 2,6-dibromo-4,4-bis(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)cyclopenta [2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophene (THPOEt ₂ Br ₂ CPDT) (19) の合成	35
2-6 2,6-dibromo-4,4-bis(2-hydroxyethyl)cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophene (EtOH ₂ Br ₂ CPDT) (20) の合成	36
2-7 Poly(THPOEt ₂ CPDT) (21) の合成	37

2-8 試薬および溶媒の精製	38
2-9 使用装置	39
スペクトル集	40
第3章 結果と考察	95
3-1 4 <i>H</i> -Cyclopenta-[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophene (6) の合成検討	96
3-2 THPOHex ₂ Br ₂ CPDT (13) シリーズの合成検討	97
3-2-1 THPOHex ₂ Br ₂ CPDT (13) の合成	
3-2-2 HexOH ₂ Br ₂ CPDT (14) の合成	
3-2-3 Poly(THPOHex ₂ CPDT) (15) の合成	
3-3 THPOHex ₂ Br ₂ CPDT (13) の固相重合反応の検討	98
3-3-1 固相重合条件の調査	
3-3-2 得られたポリマーの物性比較	99
3-3-3 推定される重合機構	101
3-3-4 結晶性に着目した固相重合反応の調査	102
3-4 THPOEt ₂ Br ₂ CPDT (19) シリーズの合成検討	104
3-4-1 THPOEt ₂ Br ₂ CPDT (19) の合成	
3-4-2 EtOH ₂ Br ₂ CPDT (20) の合成	
3-4-3 Poly(THPOEt ₂ CPDT) (21) の合成	
3-5 THPOEt ₂ Br ₂ CPDT (19) の固相重合反応の検討	105
3-5-1 固相重合条件の調査	
3-5-2 得られたポリマーの物性比較	106
3-5-3 結晶性に着目した固相重合反応の調査	108
第4章 総括	112
参考文献	114
謝辞	115

第 1 章

緒言

1-1 π 共役高分子

2000 年にノーベル化学賞を授与された白川英樹博士らによる導電性高分子、ポリアセチレンの発見をきっかけに、ポリチオフェンやポリピロール、ポリフェニレンに代表される π 共役高分子は、次世代の有機エレクトロニクスを支える材料として注目されるようになった。また、 π 共役高分子は導電性のみならず、電界発光特性や非線形光学特性など、特異な性質を示すことから、現在でも新規な高分子の合成とその応用法について様々な研究が精力的に行われている。 π 共役高分子を用いた帯電防止フィルムやコンデンサ、有機 EL などは既に実用化されており、電子デバイスの小型化・軽量化・高性能化に大きく貢献している¹⁾。

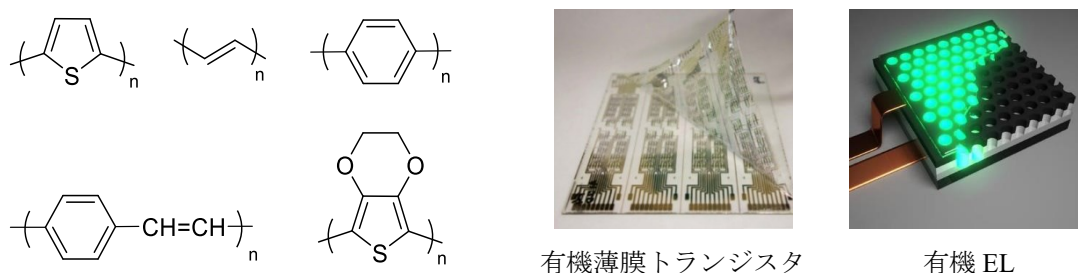


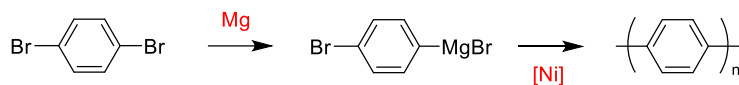
Figure 1. 代表的な π 共役高分子と実用例

1-2 π 共役高分子の合成手法

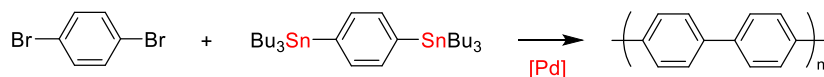
有機化合物は炭素原子によって分子の骨格が成り立っており、その合成には目的の炭素原子へ選択的に炭素－炭素結合を構築することが重要である。特に、単結合と二重結合が交互に連なる構造を有する π 共役高分子を合成する上で、不飽和炭素上での炭素－炭素結合の形成を可能とするクロスカップリング反応は必要不可欠な技術となっている。

一般的にクロスカップリング反応とは、ニッケル錯体やパラジウム錯体などの遷移金属触媒を用いることにより、芳香族やオレフィンなどの sp^2 混成炭素に結合したハロゲン原子を有機金属化合物などの求核性有機基で置換し炭素－炭素結合を形成する反応である。クロスカップリング反応の代表例には、ニッケルやパラジウムを触媒としてハロゲン化アリールと Grignard 試薬とのカップリングを行う「熊田－玉尾－Corriu カップリング反応」、有機スズ化合物の利用により比較的温和な条件でのカップリングを可能にした「小杉－右田－Stille カップリング反応」、水や酸素に対し安定で官能基許容性の高いホウ素試薬を使用する「鈴木－宮浦カップリング反応」などが挙げられる²⁾ (**Figure 2**)。近年では、不純物やコスト、環境保護などの観点から、反応後に容易に分離・回収することが可能な固定化触媒が注目されており、クロスカップリング反応に活性なパラジウム固定化触媒の開発が盛んに行われている。また、 sp^2 混成炭素同士のカップリングについての報告例は少ないが、高価な貴金属であるパラジウム触媒の代わりに安価な鉄触媒を用いたクロスカップリング反応についても注目されており、今後の発展が期待されている³⁾。

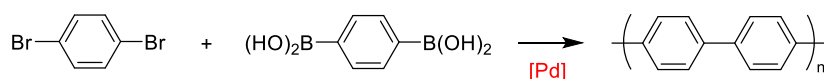
a) Kumada-Tamao-Corriu Coupling



b) Kosugi-Migita-Stille Coupling



c) Suzuki-Miyaura Coupling

Figure 2. π 共役高分子の代表的な合成手法

1-3 固相重合 (Solid State Polymerization : SSP)

1960 年代に固体ビニルモノマーの放射線重合が見出されて以来、固体状態で進行する重合（固相重合）が新しい重合形式として注目されるようになった。固相重合の最大の特徴は、溶媒や開始剤などを使用することがないので、得られる重合体の精製が簡単でその純度も高いことである。しかも、反応溶媒などの化学物質を使用しないことから、環境調和型の反応としても注目されている。機能性高分子を固相重合で合成することができれば、実用的な観点から価値あるものと考えられる。

1-4 固相重合による π 共役高分子の合成

電子機能性ポリチオフェンの代表例であるポリ (3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) は、通常は、チオフェンの重合と同様に、モノマーである 3,4-エチレンジオキシチオフェン (EDOT) の電解重合や化学的酸化重合によって調製されている。一方、2003 年に Wudl らによって、EDOT の極めて特異的な重合反応が見出された⁴⁾。すなわち、2,5-ジブromo-3,4-エチレンジオキシチオフェン (DBEDOT) を室温で長時間放置すると、固体状態のまま、PEDOT へ変化することが分かった。その重合機構として、微量の臭素が酸化剤となり、塩化鉄 (III) を用いる化学的酸化重合と同様な反応が起こったと提案した。

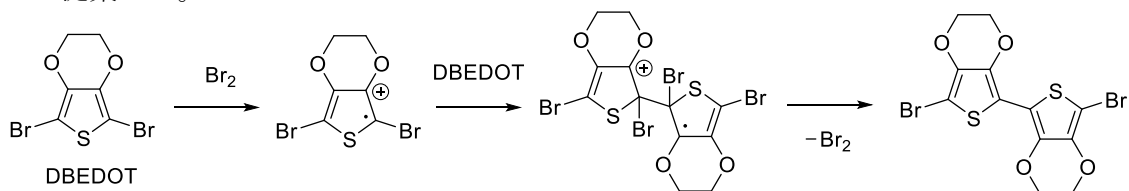


Figure 3. 推定される DBEDOT の固相重合機構

このような固相重合反応は、硫黄原子がセレン原子に置き換えられたものについても同様な反応が起こることがわかった。固相重合反応は、溶媒や触媒などを使用しないので、得られる重合体の純度が極めて高いという特徴を有しており、微量な金属触媒が物性に影響を与えてしまう電子材料の合成にとっては興味深い。しかし、このような固相重合反応を利用して、ヘテロ環化合物から π 共役高分子を得る例は他には知られておらず、上述した反応に限られていた⁵⁻⁷⁾。

1-5 以前の研究

一方、最近になって、当研究室でさまざまな自己ドープ型ポリシクロペンタジチオフェンを合成する過程で、いくつかの中間体が、保管中に強く着色して溶媒に溶けなくなる現象が見出された。例えば、エトキシカルボニルペンチルを有する 2,6-ジブロモシクロペンタジチオフェン ($\text{ECPn}_2\text{Br}_2\text{CPDT}$) は、合成直後は粘性油状物質でありながら、数ヶ月後には濃い青紫色に呈色すると同時に溶媒に不溶な固体となった⁸⁾。

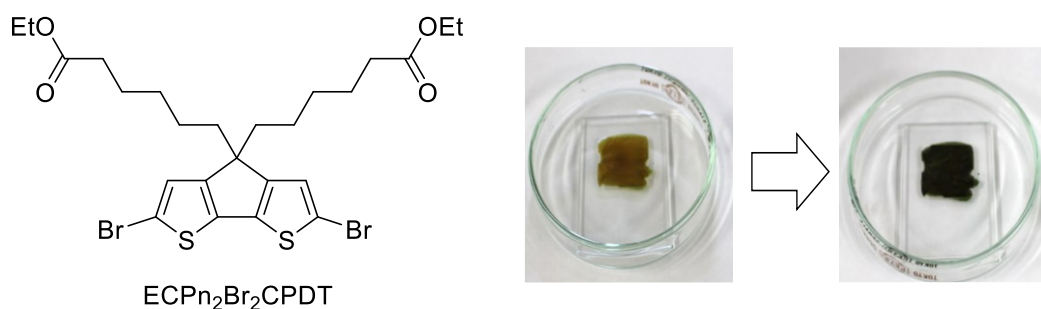


Figure 4. $\text{ECPn}_2\text{Br}_2\text{CPDT}$ の構造式と着色・不溶化による外見の変化

シクロペンタジチオフェンは、二つのチオフェン環がシクロペンタンに縮重した構造をとっていることから、チオフェンを重合させて得られるポリチオフェンと類似している。例えば、アルキル基置換シクロペンタジチオフェンは、電解重合ばかりでなく、3-ヘキシルチオフェンと同様に、塩化鉄 (III) を用いた化学的酸化重合や二つのブロモ基を導入してから根岸カップリングあるいはグリニャールメタセシス重合などの手法によって重合することが報告されており、その反応性はチオフェン類似体と極めて類似している⁹⁻¹⁰⁾。そのため、DBEDOT の固相重合と極めて類似した試料保管中の着色と不溶化現象についても、同様な重合反応が進行したのと考えられる。

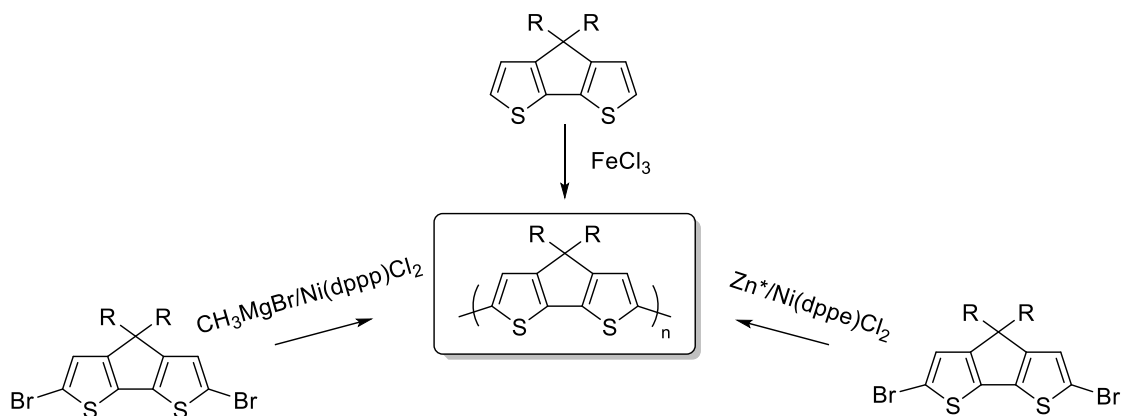


Figure 5. ポリシクロペンタジチオフェンの代表的な合成手法

1-6 本研究の目的

試料保管中の着色と不溶化は、他の置換ジブロモシクロペンタジチオフェンにも観測されたが、いずれも油状もしくは低結晶性の粉末であり、X 線構造解析が難しかった。過去の実験データを再調査したところ、テトラヒドロピラニルオキシヘキシル基を有する 2,6-ジブロモシクロペンタジチオフェン (THPOHex₂Br₂CPDT) およびテトラヒドロピラニルオキシエチル基を有する 2,6-ジブロモシクロペンタジチオフェン (THPOEt₂Br₂CPDT) が再結晶によって結晶として得られ、しかも、保管後の試料を確認したところ、黒色へ変化していることが分かった。そこで本研究では、THPOHex₂Br₂CPDT および THPOEt₂Br₂CPDT の固相反応に着目し、単結晶 X 線構造解析などの手法を用いてその固相重合反応の詳細を明らかにすることを目的とした。

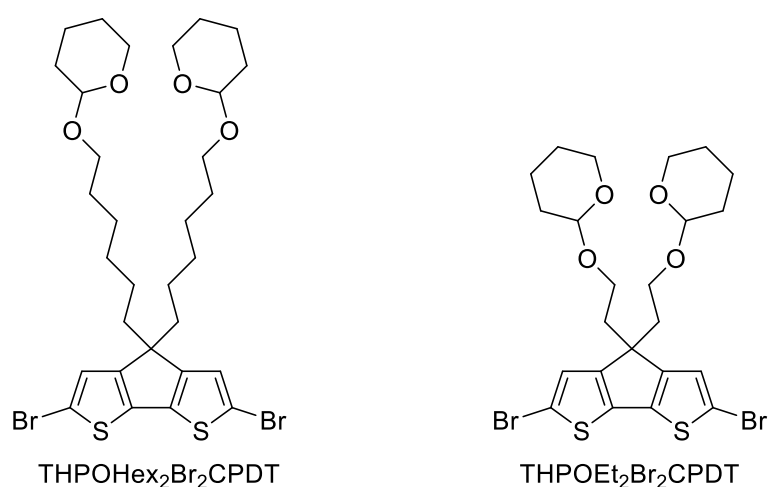
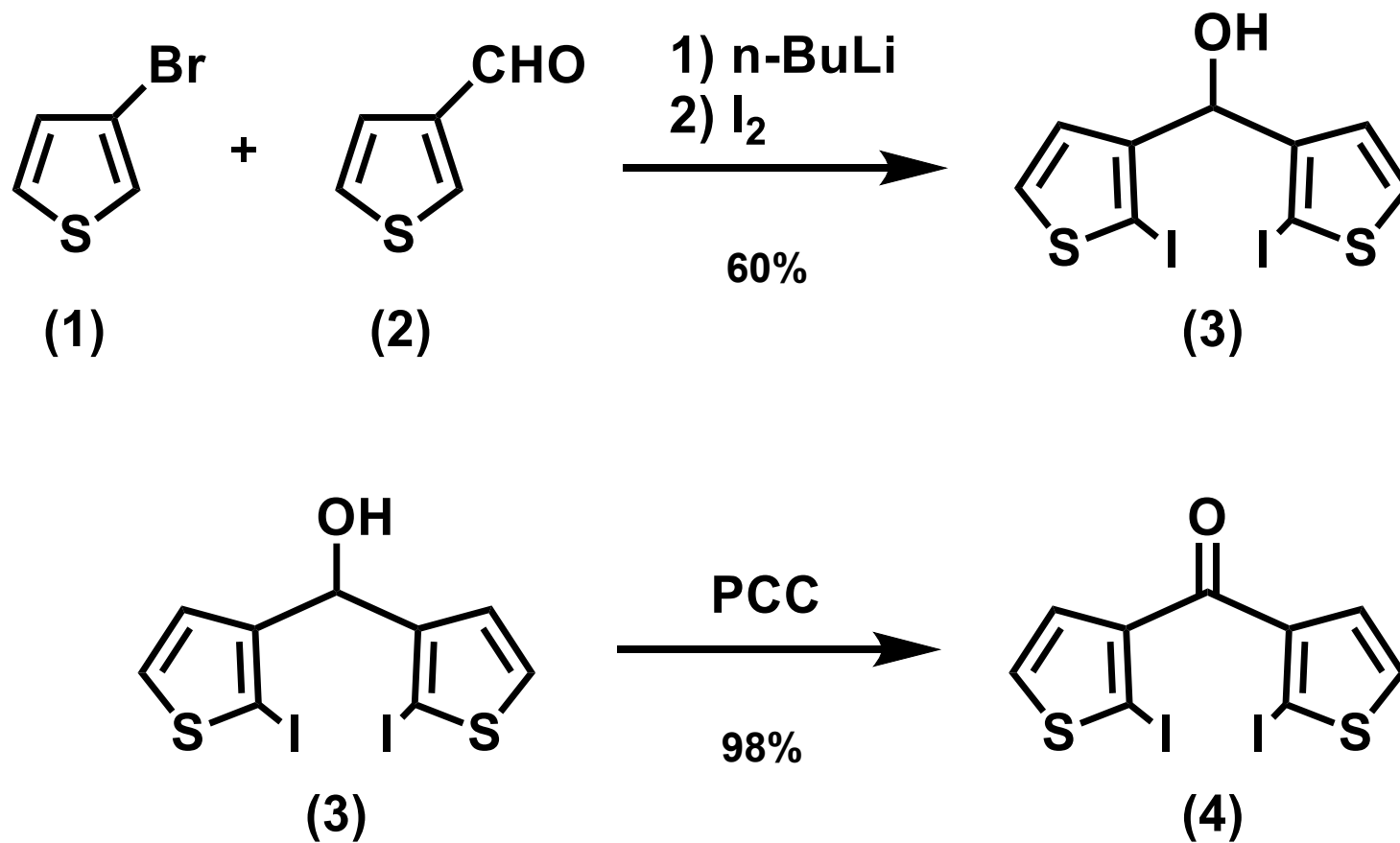


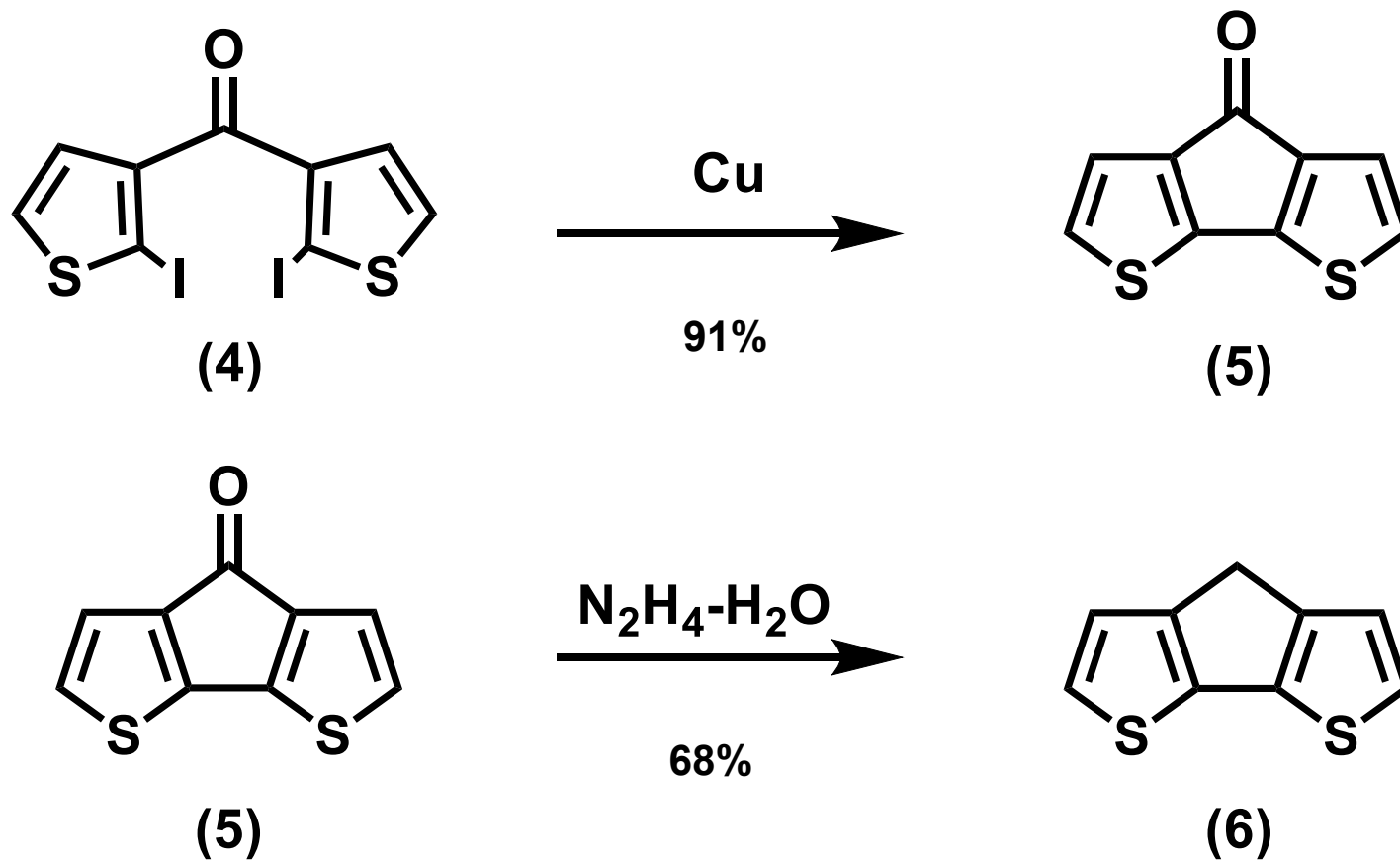
Figure 6. THPOHex₂Br₂CPDT および THPOEt₂Br₂CPDT の構造式

第 2 章

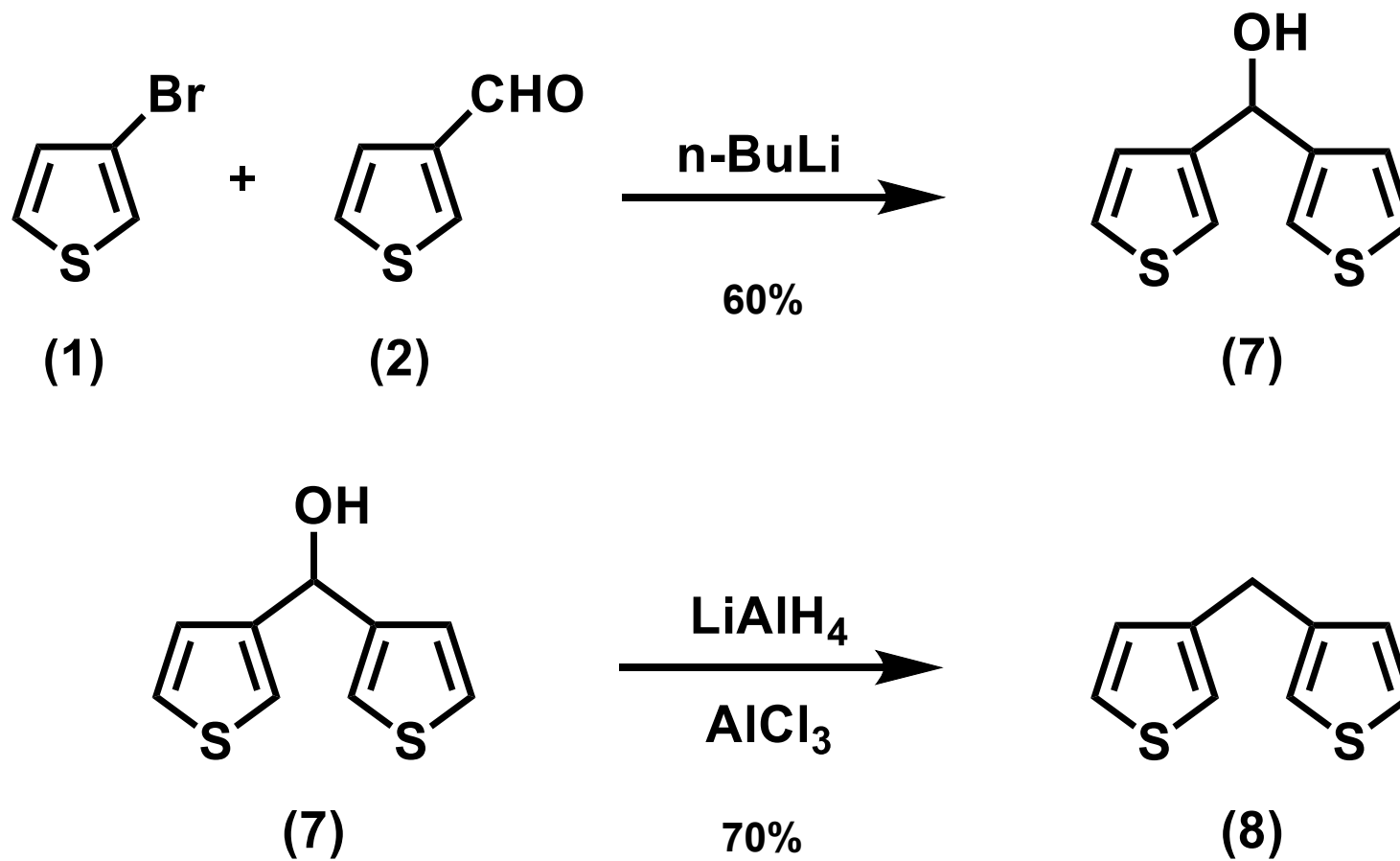
実験項



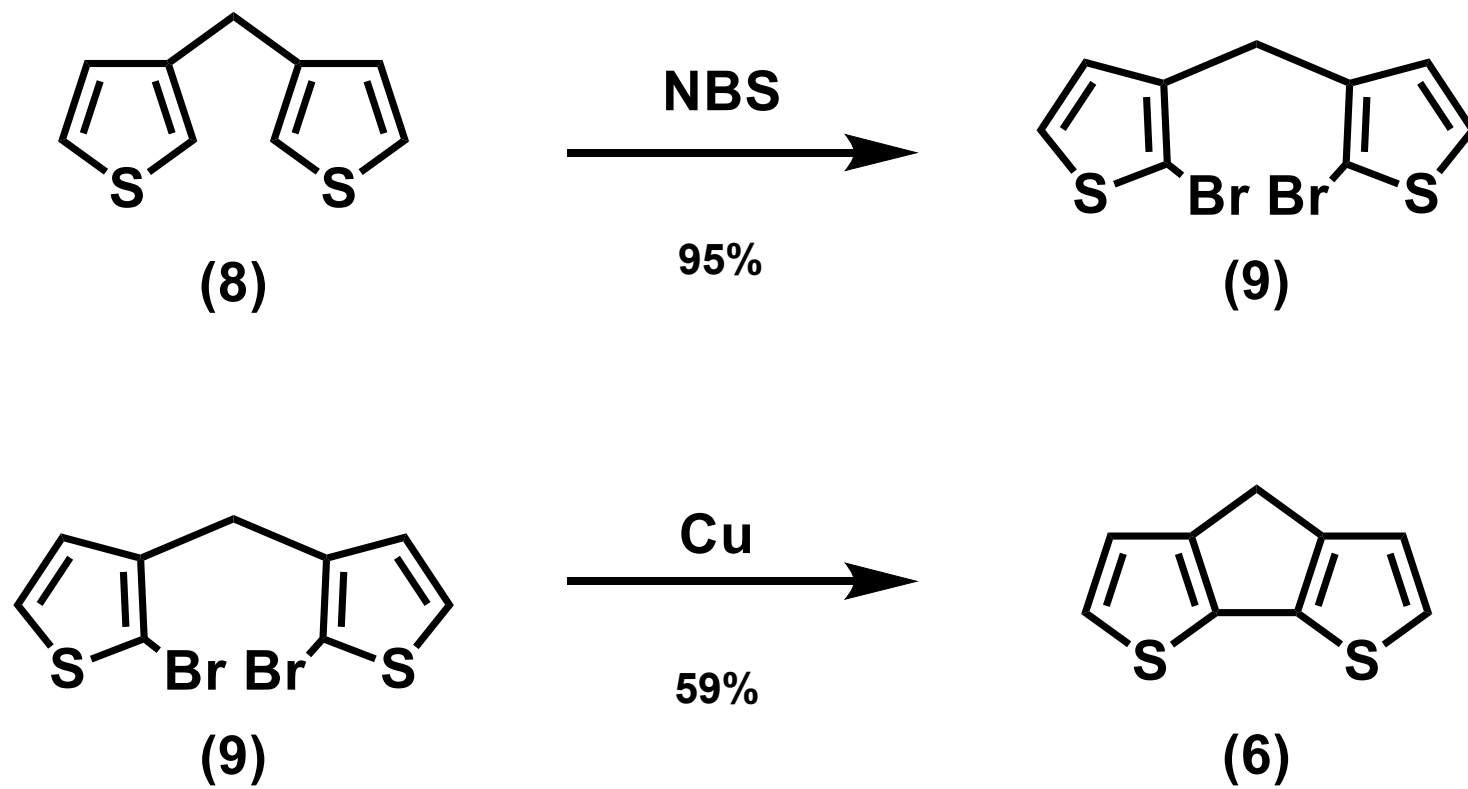
Scheme 1



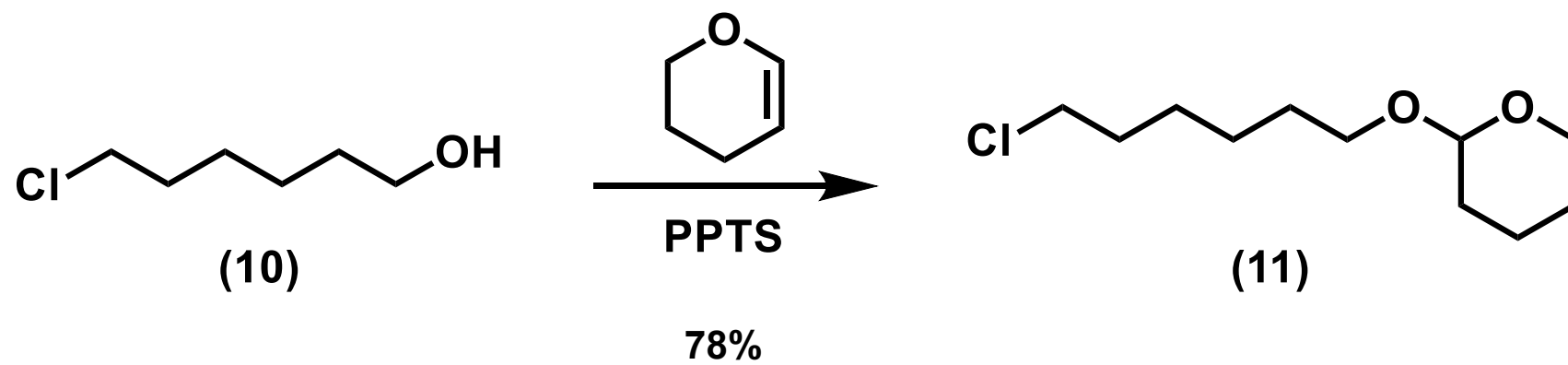
Scheme 2



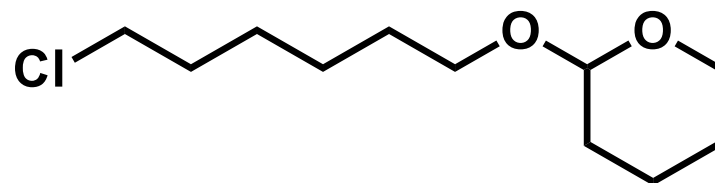
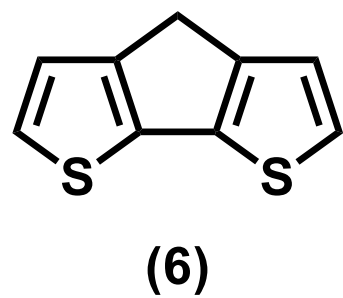
Scheme 3



Scheme 4

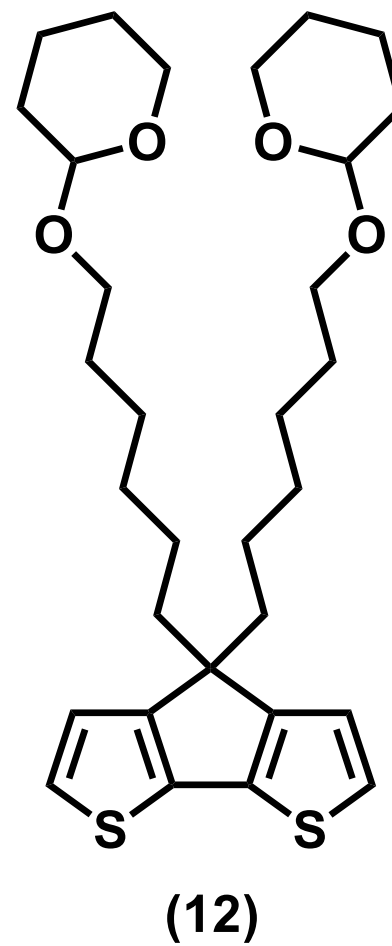


Scheme 5

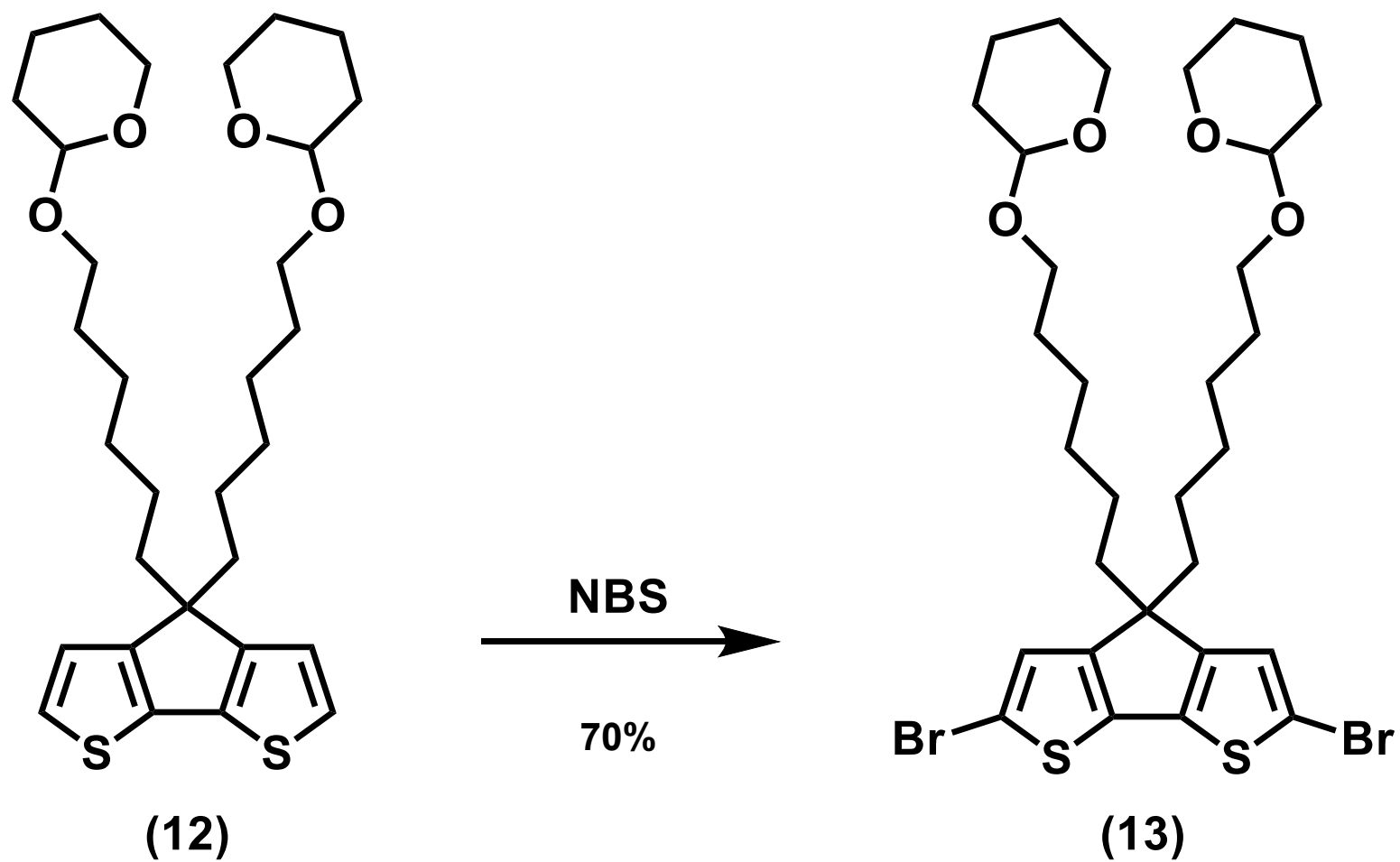


KOH / KI

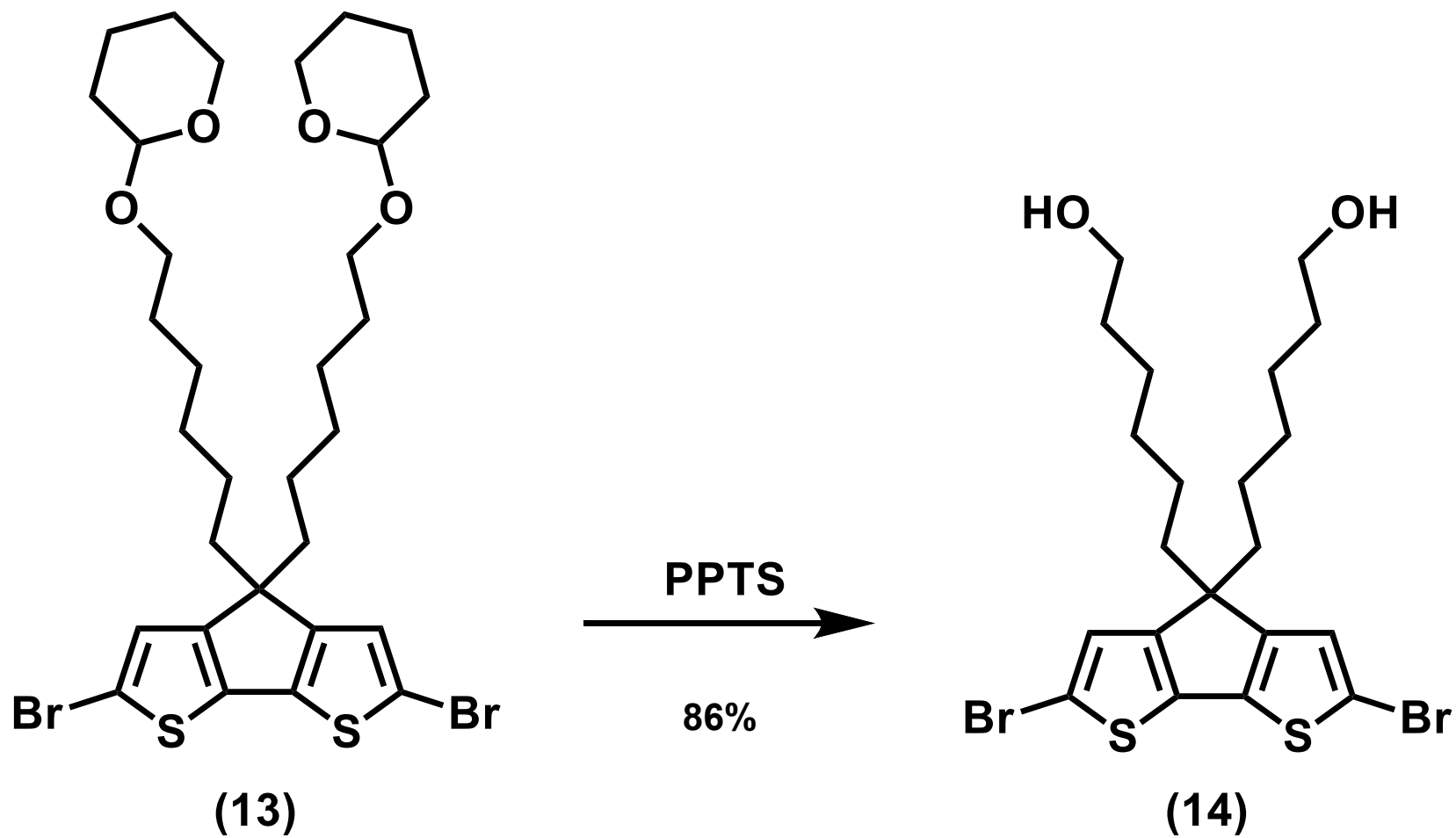
90%



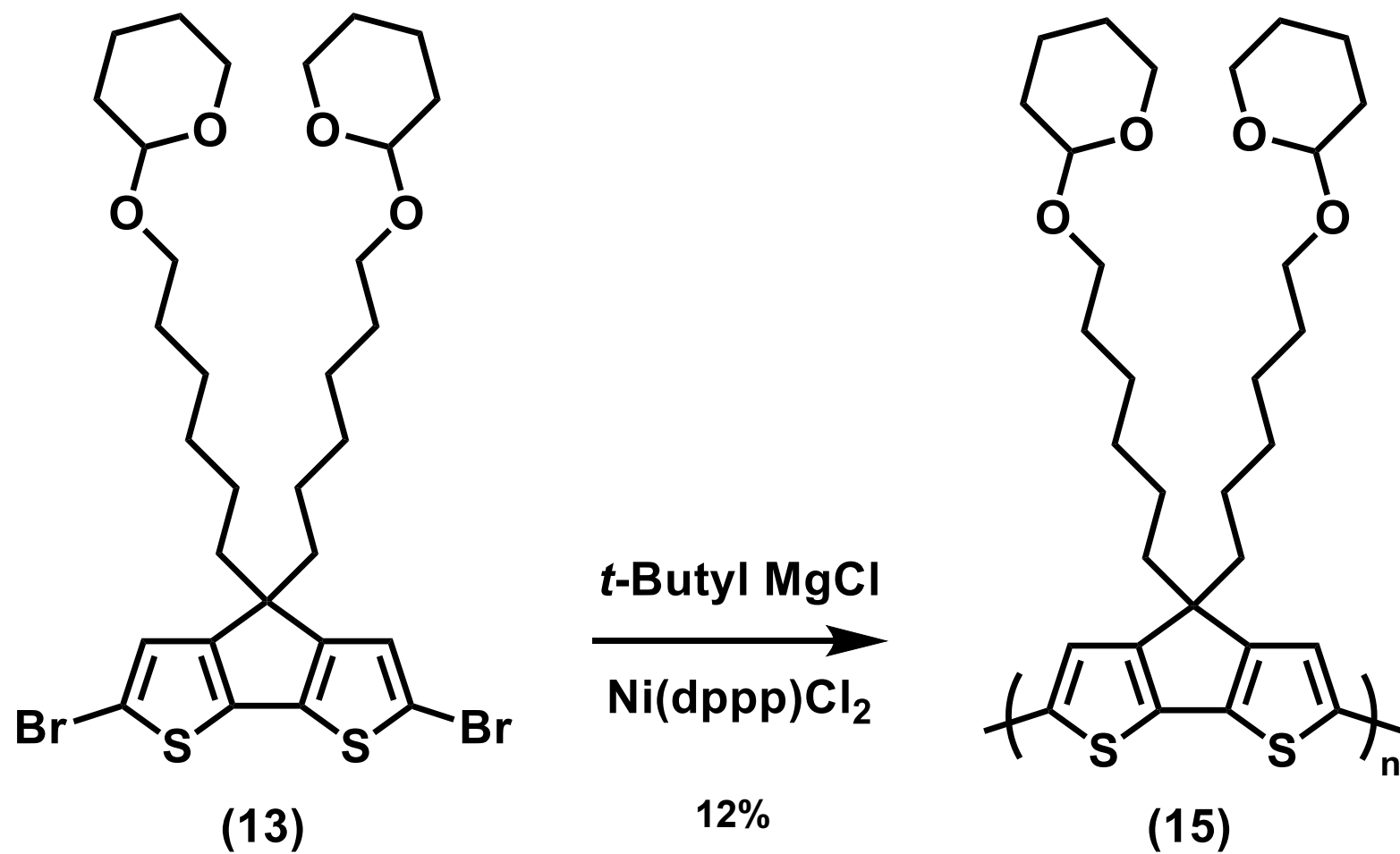
Scheme 6



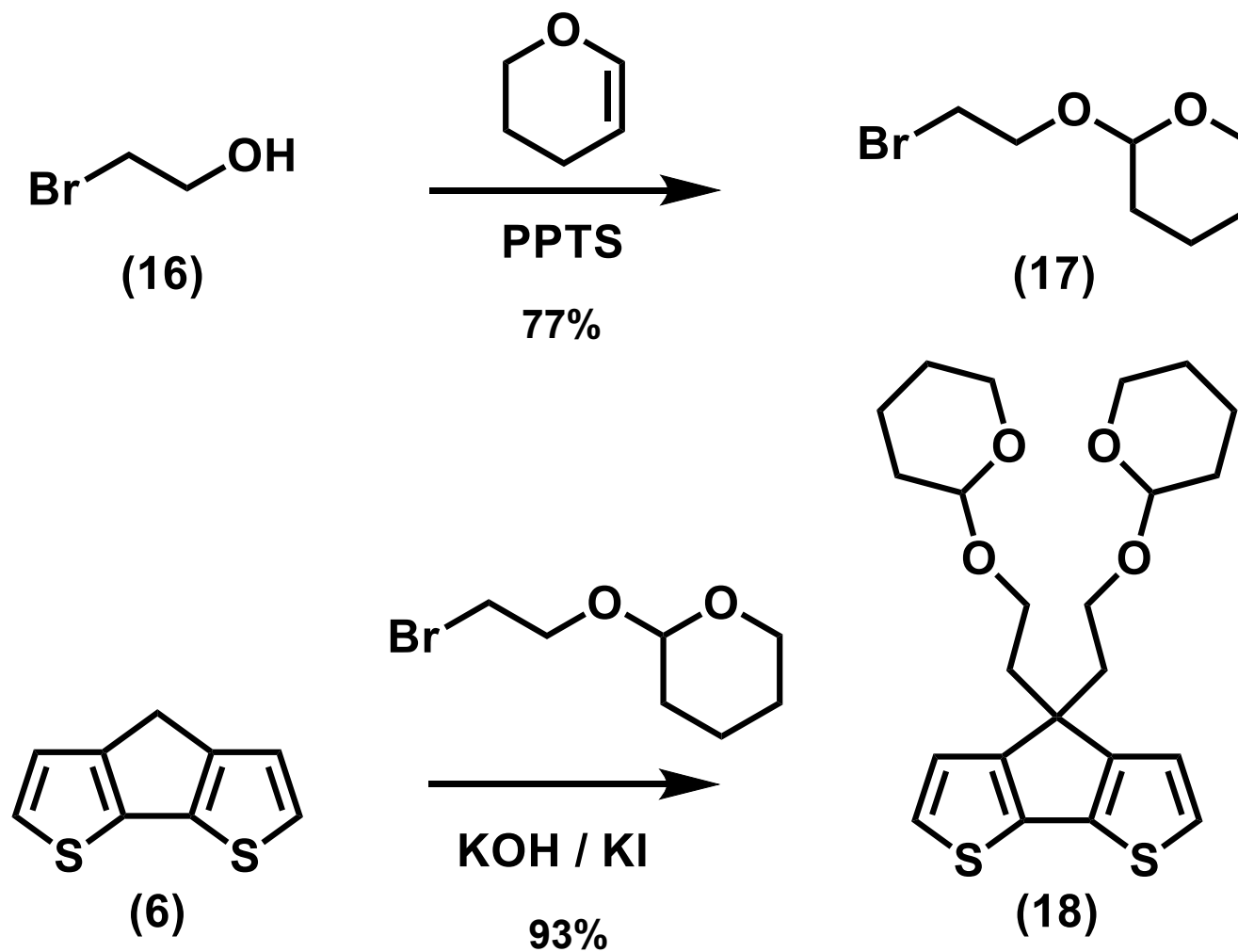
Scheme 7



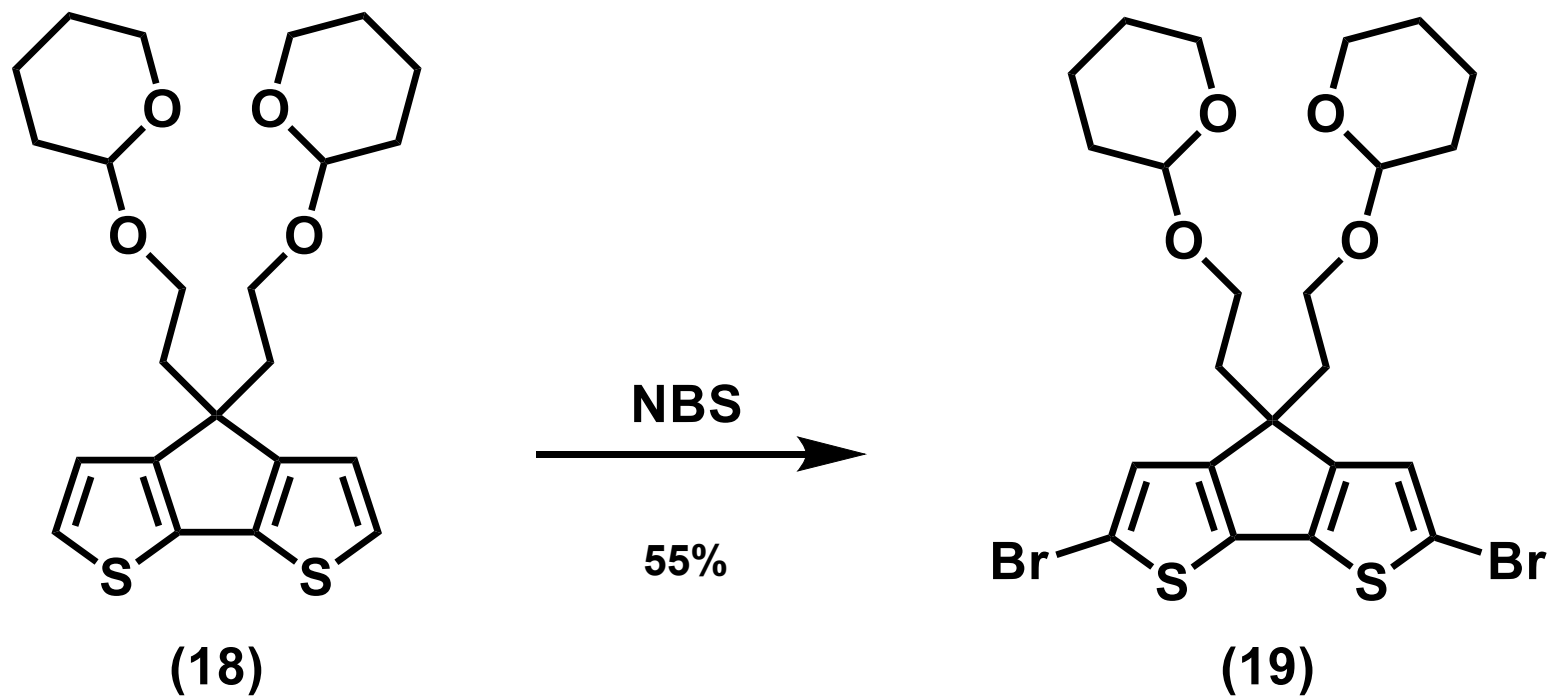
Scheme 8



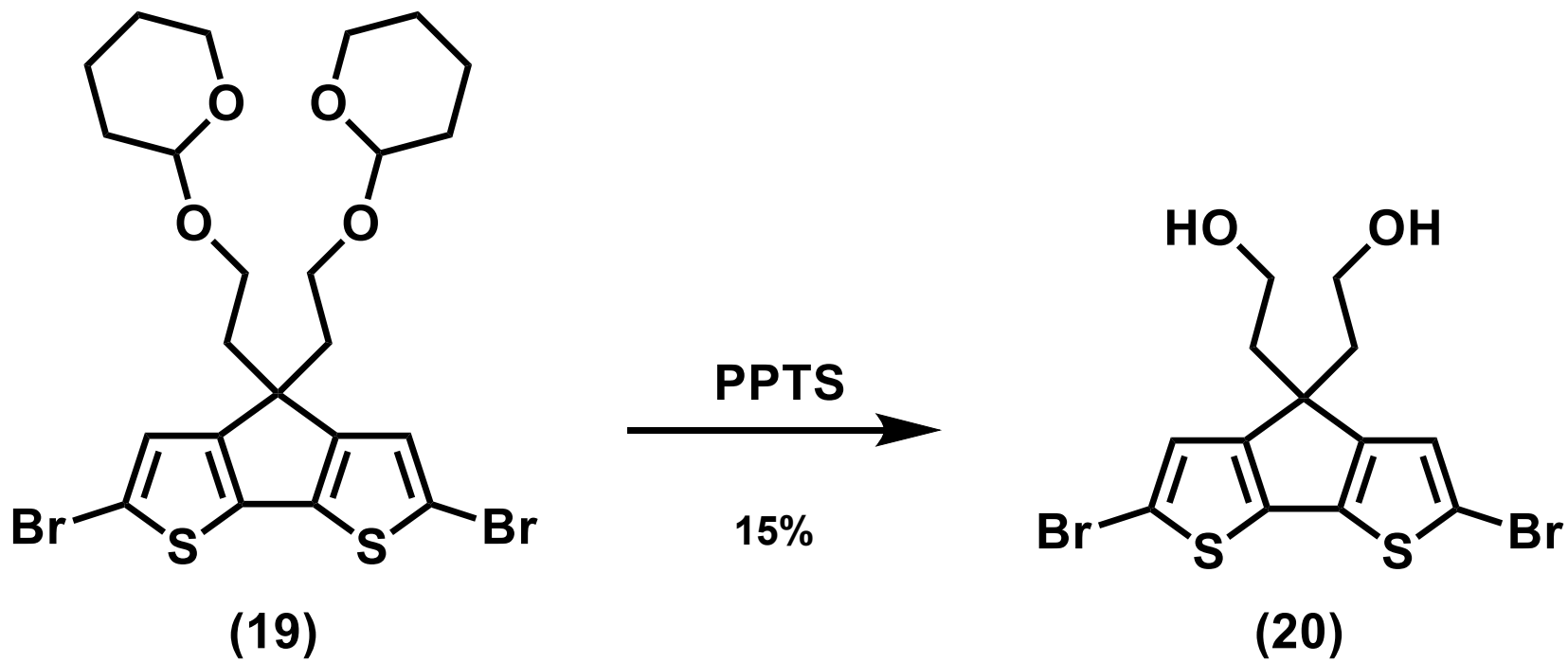
Scheme 9



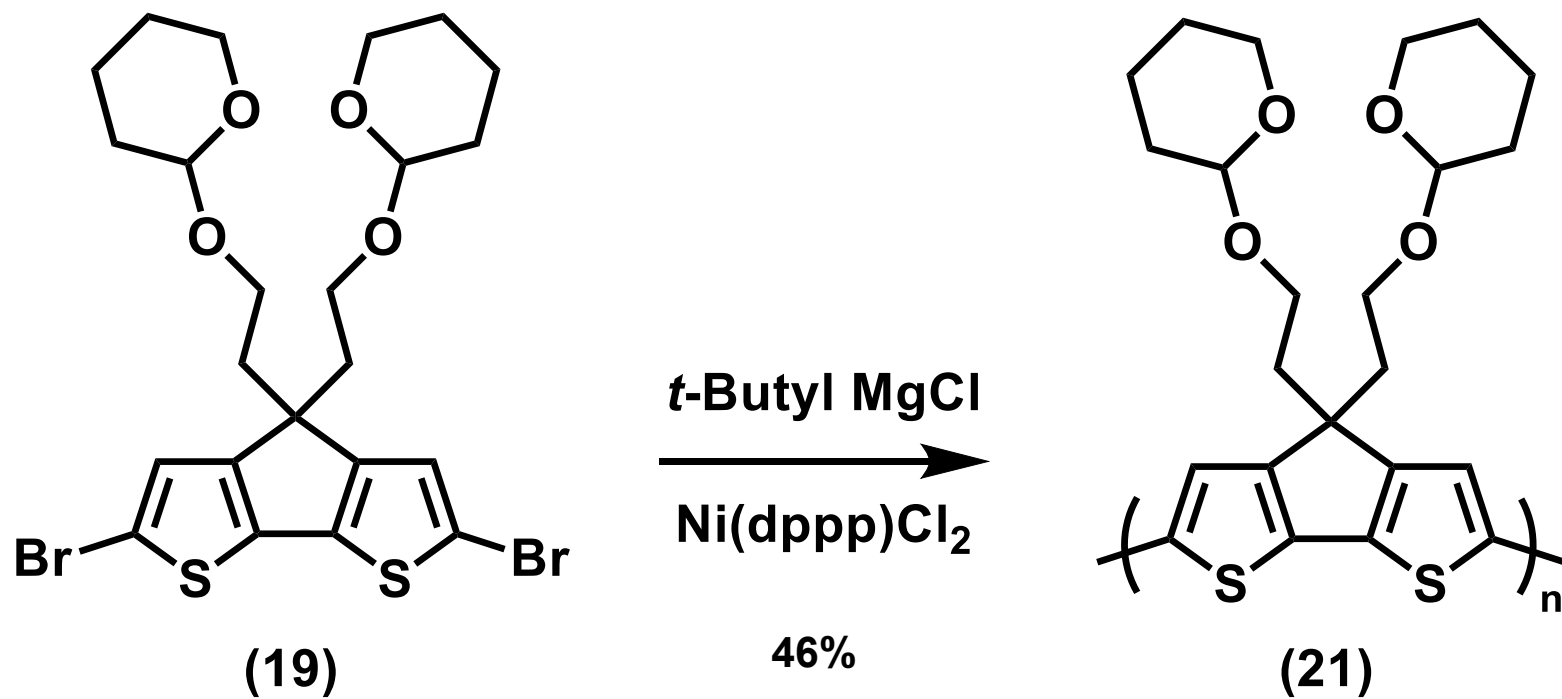
Scheme 10



Scheme 11



Scheme 12



Scheme 13

2-1 4*H*-Cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (6) の合成¹¹⁻¹³⁾

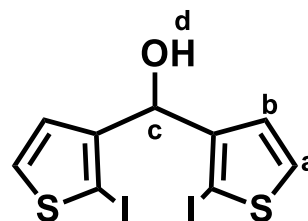
2-1-1 Bis(2-iodo-3-thienyl)methanol (3) の合成 (Scheme 1)

窒素置換した 500 mL 3 つ口フラスコに 3-bromothiophene (1) 6.5 g (40 mmol)、エーテル 50 mL を加え、-78 °C に設定したマグネチックスターラー付き低温恒温槽に移したのちに 2.7 M の *n*-BuLi ヘキサン溶液 15 mL (40 mmol) を滴下して 3 時間攪拌した。その後、3-thiophenecarboxaldehyde (2) 4.5 g (40 mmol) を 50 mL のエーテルに溶解させた溶液を滴下し、さらに 1 時間攪拌し、反応系を室温に戻して一晩攪拌した。反応系を再び -78 °C に下げ、2.7 M の *n*-BuLi ヘキサン溶液 30 mL (80 mmol) を滴下して 2 時間攪拌した後、反応系を室温に戻して 1 時間攪拌した。再び反応系を -78 °C まで下げ、ヨウ素 32 g (126 mmol) を 200 mL のエーテルに溶解させた溶液を滴下し、反応系を室温に戻して一晩攪拌した。反応終了後、反応系をチオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄した。有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残留物を四塩化炭素でほぐし洗いをするこゝで、薄茶色粉末として目的物 (3) を得た。

収量 (収率) 10.8 g (60%)

- ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm),
 - a) 7.44 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H)
 - b) 6.93 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H)
 - c) 5.77 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H)
 - d) 2.27 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H)

Figure 7



- ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm),
 - A) 146.81
 - B) 131.55
 - C) 127.00
 - D) 75.36
 - E) 71.84

Figure 8

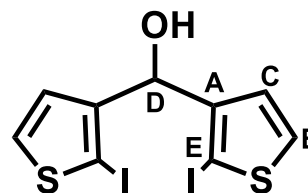


Figure 9

- IR (NaCl, cm⁻¹),
 - 3366 (ν_{OH})

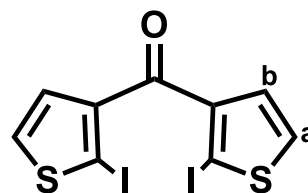
2-1-2 Bis(2-iodo-3-thienyl)ketone (4) の合成 (Scheme 1)

マグネチックスターラーを備え付けた 300 mL フラスコに Bis(2-iodo-3-thienyl)methanol (3) 10.7 g (24 mmol)、ジクロロメタン 240 mL を加えたのちに Pyridinium Chlorochromate (PCC) 7.7 g (36 mmol) を攪拌しながら加え、室温、窒素雰囲気下、暗所条件で一晩攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去し、残留物をジクロロメタンを用いたショートシリカゲルカラムにて固液抽出し、溶媒を減圧留去することで、褐色結晶として目的物 (4) を得た。

収量 (収率) 10.1 g (98%)

- ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm),
 - a) 7.47 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H)
 - b) 7.05 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H)

Figure 10

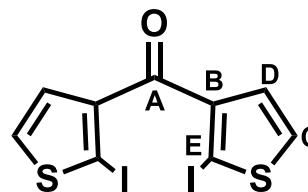


- ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm),
 - A) 185.64
 - B) 143.31
 - C) 131.76
 - D) 129.92
 - E) 81.38

Figure 11

- IR (NaCl, cm^{-1}),
 - 1648 ($\nu_{\text{C=O}}$)

Figure 12



2-1-3 4*H*-Cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-4-one (5) の合成 (Scheme 2)

マグネチックスターラー、ジムロート冷却器を備え付けた 100 mL フラスコに Bis(2-iodo-3-thienyl)ketone (4) 8.7 g (20 mmol)、銅粉末 3.7 g (60 mmol)、DMF 60 mL を加え、窒素雰囲気下で 15 時間還流撹拌した。反応終了後、反応系を室温に戻して固体成分をセライトろ過により除去したのちに、ろ液をエーテルで希釈し、蒸留水で洗浄した。有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去することで、赤紫色固体として目的物 (5) を得た。

収量 (収率) 3.4 g (91%)

- ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm),
 - a) 7.04 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H)
 - b) 6.99 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H)

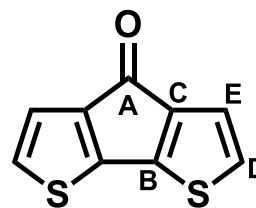
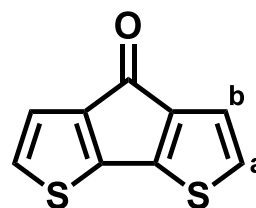
Figure 13

- ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm),
 - A) 182.84
 - B) 149.32
 - C) 142.54
 - D) 127.24
 - E) 121.84

Figure 14

- IR (NaCl, cm^{-1}),
 - 1704 ($\nu_{\text{C=O}}$)

Figure 15



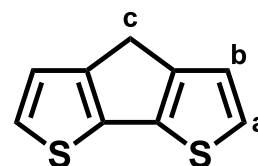
2-1-4 4*H*-Cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (6) の合成 (Scheme 2)

マグネチックスターラー、ジムロート冷却器を備え付けた 100 mL フラスコに 4*H*-Cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-4-one (5) 3.4 g (18 mmol)、水酸化カリウム粉末 3.4 g (61 mmol)、エチレングリコール 68 mL を加え窒素置換したのちに、ヒドラジニー水和物 6.9 mL (141 mmol) を加え、暗所条件、180 °C で 8 時間攪拌した。所定時間後、反応系を室温に戻し、100 mL の蒸留水を加えて反応を停止させた後、エーテルで希釈し、蒸留水で洗浄した。有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残留物をヘキサンを用いたシリカゲルカラムにて精製し、白色結晶として目的物 (6) を得た。

収量 (収率) 2.2 g (68%)

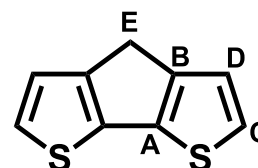
- ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm),
 - a) 7.16 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H)
 - b) 7.08 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H)
 - c) 3.52 (s, 2H)

Figure 16



- ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm),
 - A) 149.76
 - B) 138.75
 - C) 124.55
 - D) 123.05
 - E) 31.91

Figure 17



- IR (NaCl , cm^{-1}),
 - 2915, 2895 (ν_{CH})

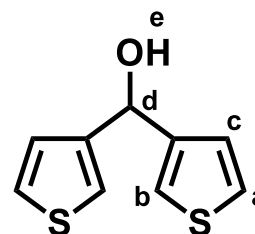
Figure 18

2-1-5 Di(3-thienyl)methanol (**7**) の合成 (Scheme 3)

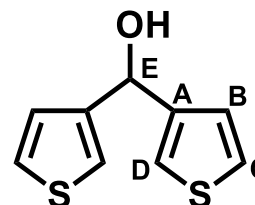
窒素置換した 200 mL 3 つ口フラスコに 3-bromothiophene (**1**) 6.5 g (40 mmol)、ヘキサン 43 mL を加え、-40 °C に設定したマグネチックスターラー付き低温恒温槽に移したのちに、2.6 M の *n*-BuLi ヘキサン溶液 19 mL (50 mmol) を滴下した。続いて、反応系に THF 4.3 mL を加えて 1 時間撹拌した後、3-thiophenecarboxaldehyde (**2**) 4.9 g (44 mmol) を滴下し 20 分間撹拌したのちに、反応系を室温まで戻して 2 時間撹拌した。所定時間後、反応系に蒸留水を加えて反応を停止させた。水相を分取しエーテルで抽出した後、有機相とともに蒸留水で洗浄した。有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去したのちに、残留物をクロロホルムで希釈し、塩化アルミニウム水溶液でプロトン化した。有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残留物をジクロロメタンを用いたシリカゲルカラムにて精製し、ヘキサンを用いた再結晶を行うことで、白色固体として目的物 (**7**) を得た。

収量 (収率) 4.7 g (60%)

- ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm), **Figure 19**
 - a) 7.29-7.27 (dd, $J=2.9$ Hz, 5.2 Hz, 2H)
 - b) 7.19 (d, $J=2.9$ Hz, 2H)
 - c) 7.03 (d, $J=5.2$ Hz, 2H)
 - d) 5.93 (d, $J=4.0$ Hz, 1H)
 - e) 2.36 (d, $J=4.0$ Hz, 1H)



- ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm), **Figure 20**
 - A) 144.97
 - B) 126.44
 - C) 126.36
 - D) 121.82
 - E) 69.16



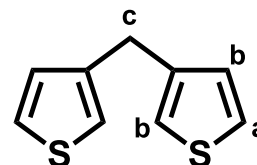
- IR (NaCl , cm^{-1}), **Figure 21**
 - 3231 (ν_{OH})

2-1-6 Di(3-thienyl)methane (8) の合成 (Scheme 3)

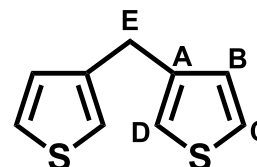
マグネチックスターラー、滴下漏斗、ジムロート冷却器を備え付けた 50 mL 3 つ口フラスコに LiAlH_4 0.47 g (12 mmol) を加えて窒素置換した後、エーテル 8.0 mL を加えて懸濁液を調製したのちに、塩化アルミニウム 1.7 g (12 mmol) を 8.0 mL のエーテルに溶解させた溶液を加えて還元混合物を調製した。その後、Di(3-thienyl)methanol (7) 2.4 g (12 mmol) を 16 mL のエーテルに溶解させた溶液を滴下し、35 分間還流撹拌した。所定時間後、反応系を氷浴に移したのちに酢酸エチル 12 mL を加えて反応を停止させた後、氷冷した蒸留水 22 mL と濃硫酸 4.4 mL の混合液に注いだ。水相を分取しヘキサンで抽出した後、有機相とともに無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残留物をヘキサンを用いたシリカゲルカラムにて精製することで、無色液体として目的物 (8) を得た。

収量 (収率) 1.5 g (70%)

- ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm), **Figure 22**
 - a) 7.22-7.21 (dd, $J = 3.5$ Hz, 4.6 Hz, 2H)
 - b) 6.91 (s+d, 4H)
 - c) 3.96 (s, 2H)



- ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm), **Figure 23**
 - A) 141.15
 - B) 128.58
 - C) 125.80
 - D) 121.36
 - E) 31.27



- IR (NaCl , cm^{-1}), **Figure 24**
 - 2905, 2848 (ν_{CH})

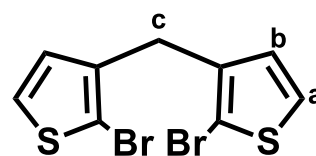
2-1-7 Di(2-bromo-3-thienyl)methane (9) の合成 (Scheme 4)

マグネチックスターラーを備え付けた 30 mL フラスコに Di(3-thienyl)methane (8) 1.5 g (8.4 mmol)、DMF 11 mL を加えた後、反応系を氷浴に移したのちに窒素雰囲気下、暗所条件で NBS 3.1 g (17 mmol) を加えた後、反応系を室温まで戻して 15 時間攪拌した。反応終了後、反応系をチオ硫酸ナトリウム水溶液 6.5 mL に注いで反応を停止させた。その後、ヘキサンで抽出を行い、蒸留水で洗浄した。有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残留物をヘキサンを用いたシリカゲルカラムにて精製することで、無色液体として目的物 (9) を得た。

収量 (収率) 2.7 g (95%)

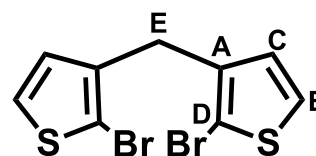
- ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm),
 a) 7.15 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H)
 b) 6.71 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H)
 c) 3.84 (s, 2H)

Figure 25



- ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm),
 A) 138.92
 B) 128.60
 C) 125.87
 D) 109.96
 E) 29.61

Figure 26



- IR (NaCl , cm^{-1}),
 2909 (ν_{CH})

Figure 27

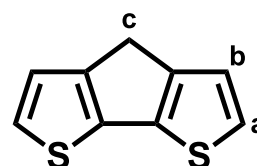
2-1-8 4*H*-Cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (6) の合成 (Scheme 4)

マグネチックスターラー、ジムロート冷却器を備え付けた 50 mL フラスコに Di(2-bromo-3-thienyl)methane (9) 2.7 g (8.0 mmol)、銅粉末 1.5 g (24 mmol)、DMF 20 mL を加えて窒素置換した後、120 °C の暗所条件で 15 時間攪拌した。所定時間後、反応系を蒸留水 65 mL と濃塩酸 6.5 mL の混合液に注いで反応を停止した。酢酸エチルで抽出を行い、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。その後、酢酸エチルとヘキサンの混合溶媒 (1 : 4) で希釈し、食塩水で洗浄した。有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残留物をヘキサンを用いたシリカゲルカラムにて精製することで、無色結晶として目的物 (6) を得た。

収量 (収率) 0.85 g (59%)

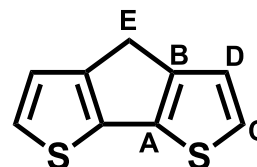
- ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm),
 - a) 7.15 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H)
 - b) 7.07 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H)
 - c) 3.51 (s, 2H)

Figure 28



- ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm),
 - A) 149.78
 - B) 138.76
 - C) 124.58
 - D) 123.07
 - E) 31.93

Figure 29



- IR (NaCl, cm^{-1}),
 - 2905, 2848 (ν_{CH})

Figure 30

2-2 2,6-dibromo-4,4-bis(6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (13) の合成¹⁴⁾

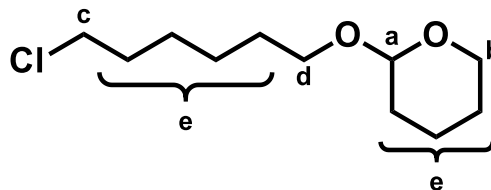
2-2-1 2-(6-Chlorohexyloxy)tetrahydro-2*H*-pyran (11) の合成 (Scheme 5)

マグネチックスターラーを備え付けた 30 mL 2 つ口フラスコに Pyridinium *p*-toluenesulfonate (PPTS) 0.37 g (1.5 mmol) を加えて窒素置換し、6-Chloro-1-hexanol (**10**) 2.0 g (15 mmol)、ジクロロメタン 15 mL を加えた後、氷浴に移したのちに 3,4-Dihydro-2*H*-pyran 1.5 g (18 mmol) を加え、反応系を室温に戻して暗所条件で 19 時間攪拌した。反応終了後、反応系を炭酸水素ナトリウム水溶液、食塩水の順で洗浄した。有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残留物を減圧蒸留により精製することで、無色透明液体として目的物 (**11**) を得た。

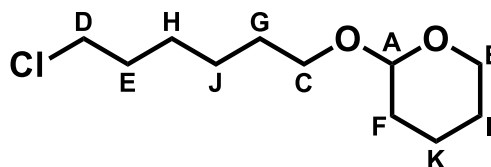
収量 (収率) 2.5 g (78%)

bp = 104-105 °C/1.5 mmHg (lit., 107-110 °C/1.0 mmHg)

- ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm), **Figure 31**
 a) 4.58-4.56 (dd, *J* = 2.3 Hz, 2.9 Hz, 1H)
 b) 3.89-3.84 (m, 1H),
 3.76-3.72 (tt, *J* = 6.9 Hz, 9.7 Hz, 1H)
 c,d) 3.55-3.54 (t+m, *J* = 6.3 Hz, 3H)
 d) 3.41-3.37 (tt, *J* = 6.3 Hz, 6.9 Hz, 9.7 Hz, 1H)
 e) 1.84-1.41 (m, 14H)



- ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm), **Figure 32**
 A) 98.93
 B) 67.48
 C) 67.39
 D) 62.42
 E) 45.07
 F) 32.63
 G) 30.82
 H) 29.63
 I) 26.77
 J) 25.55
 K) 19.76



- IR (NaCl, cm⁻¹), **Figure 33**
 2939, 2866 (ν_{CH})
 1035 (ν_{C-O-C})

2-2-2 4,4-bis(6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (THPOHex₂CPDT) (12) の合成 (Scheme 6)

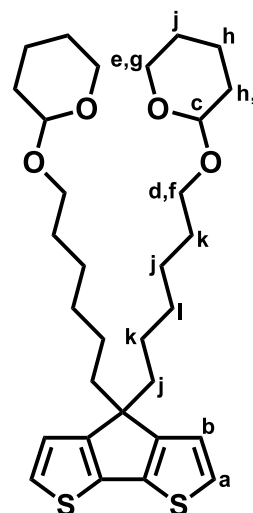
マグネチックスターラーを備え付けた 50 mL フラスコに 2-(6-Chlorohexyloxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**11**) 2.8 g (12 mmol)、4*H*-Cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**6**) 1.0 g (5.6 mmol)、DMSO 25 mL、ヨウ化カリウム 25 mg (0.15 mmol) を加え、反応系を水浴に移したのちに水酸化カリウム粉末 1.0 g (18 mmol) を加えた後、反応系を室温まで戻して、窒素雰囲気下、暗所条件で 19 時間攪拌した。所定時間後、反応系を水浴に移したのちに、蒸留水を加え反応を停止させた。エーテルで希釈し、蒸留水、食塩水、塩化アンモニウム水溶液の順で洗浄した。有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残留物を酢酸エチルとヘキサンの混合溶媒 (1 : 9) を用いたシリカゲルカラムにて精製することで、淡黄色粘性液体として目的物 (**12**) を得た。

収量 (収率) 2.8 g (90%)

• ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm),

- a) 7.13 (d, *J*=5.2 Hz, 2H)
- b) 6.91 (d, *J*= 5.2 Hz, 2H)
- c) 4.52 (dd, *J*= 2.3 Hz, 2.9 Hz, 2H)
- d) 3.85-3.80 (m, 2H)
- e) 3.67-3.63 (tt, *J*= 6.9 Hz, 9.7 Hz, 2H)
- f) 3.49-3.44 (m, 2H)
- g) 3.32-3.27 (tt, *J*= 6.3 Hz, 6.9 Hz, 9.7 Hz, 2H)
- h) 1.84-1.77 (m, 6H)
- i) 1.71-1.66 (m, 2H)
- j) 1.58-1.44 (m, 12H)
- k) 1.26-1.12 (m, 8H)
- l) 0.97-0.90 (m, 4H)

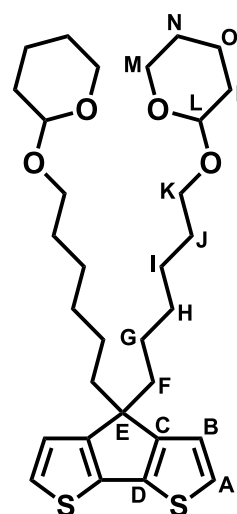
Figure 34



• ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm),

- A) 158.02
- B) 136.55
- C) 124.77
- D) 121.66
- E) 98.87
- F) 67.60
- G) 62.39
- H) 53.25
- I) 37.85
- J) 30.85
- K) 29.74
- L) 26.09
- M) 25.58
- N) 24.53
- O) 19.79
- P) 14.23

Figure 35



• IR (NaCl, cm⁻¹),
2934,2856 (ν_{CH})
1033 (ν_{C-O-C})

Figure 36

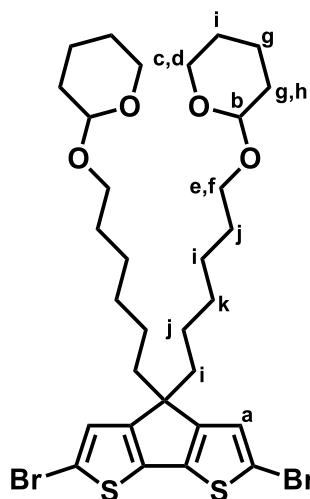
**2-2-3 2,6-dibromo-4,4-bis(6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]
dithiophene (THPOHex₂Br₂CPDT) (13) の合成 (Scheme 7)**

マグネチックスターラー、滴下漏斗を備え付けた 100 mL フラスコに THPOHex₂CPDT (12) 1.1 g (2.1 mmol)、DMF 25 mL を加えた後、反応系を氷浴に移したのちに、窒素雰囲気下、暗所条件で NBS 0.74 g (4.2 mmol) を 27 mL の DMF に溶解させた溶液を滴下した後、反応系を室温まで戻して 18 時間攪拌した。反応終了後、蒸留水を加えて反応を停止させた後、エーテルで希釈し、蒸留水、食塩水の順で洗浄した。有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残留物を酢酸エチルとヘキサンの混合溶媒 (1:9) を用いたシリカゲルカラムにて精製することで、淡黄色結晶として目的物 (13) を得た。

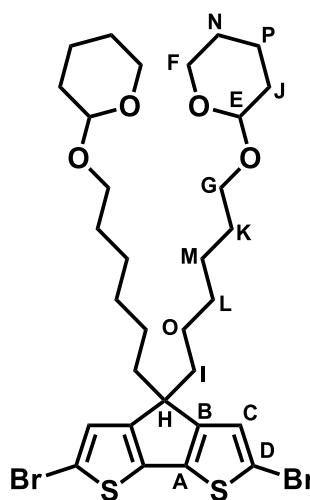
収量 (収率) 1.0 g (70%)

mp = 90 °C (lit., 90-91 °C)

- ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm), **Figure 37**
- a) 6.92 (s, 2H)
 - b) 4.54 (t, *J* = 3.4 Hz, 2H)
 - c) 3.86-3.82 (m, 2H)
 - d) 3.69-3.65 (tt, *J* = 6.9 Hz, 9.7 Hz, 2H)
 - e) 3.50-3.46 (m, 2H)
 - f) 3.34-3.29 (tt, *J* = 6.3 Hz, 6.9 Hz, 9.7 Hz, 2H)
 - g) 1.84-1.74 (m, 6H)
 - h) 1.72-1.67 (m, 2H)
 - i) 1.59-1.46 (m, 12H)
 - j) 1.26-1.13 (m, 8H)
 - k) 0.94-0.87 (m, 4H)



- ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm), **Figure 38**
- A) 155.86
 - B) 136.43
 - C) 124.59
 - D) 111.25
 - E) 98.95
 - F) 67.63
 - G) 62.46
 - H) 55.05
 - I) 37.69
 - J) 30.85
 - K) 29.85
 - L) 29.75
 - M) 26.08
 - N) 25.57
 - O) 24.45
 - P) 19.80



- IR (NaCl, cm⁻¹), **Figure 39**
- 2934, 2857 (ν_{CH})
 - 1033 (ν_{C-O-C})

2-3 2,6-dibromo-4,4-bis(6-hydroxyhexyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (HexOH₂Br₂CPDT) (14) の合成 (Scheme 8)

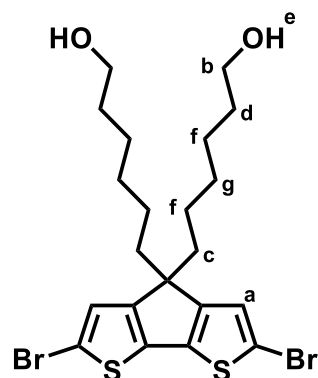
マグネチックスターラー、ジムロート冷却器を備え付けた 50 mL フラスコに THPOHex₂Br₂CPDT (**13**) 1.0 g (1.4 mmol)、PPTS 0.18 g (0.72 mmol)、エタノール 20 mL を加え、窒素雰囲気下で 16 時間還流撹拌した。反応終了後、エーテルで希釈し、蒸留水、食塩水の順で洗浄した。有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残留物を酢酸エチルおよびクロロホルムを用いたシリカゲルカラムにて精製することで、淡黄色粘性液体として目的物 (**14**) を得た。

収量 (収率) 0.65 g (86%)

• ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm),

- a) 6.92 (s, 2H)
- b) 3.58 (td, *J* = 6.6 Hz, 2.3 Hz, 1.7 Hz, 4H)
- c) 1.78-1.75 (m, 4H)
- d) 1.49-1.45 (m, 4H)
- e) 1.43 (s, 2H)
- f) 1.26-1.14 (m, 8H)
- g) 0.95-0.90 (m, 4H)

Figure 40



• ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm),

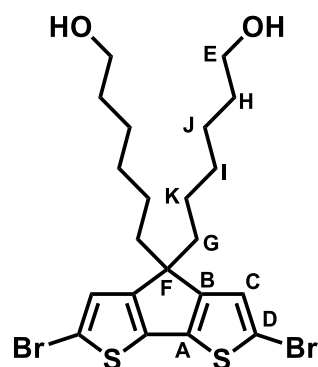
- A) 155.82
- B) 136.46
- C) 124.59
- D) 111.31
- E) 62.96
- F) 55.00
- G) 37.57
- H) 32.72
- I) 29.72
- J) 25.53
- K) 24.44

Figure 41

• IR (NaCl, cm⁻¹),

- 3341 (ν_{OH})
- 2930, 2856 (ν_{CH})

Figure 42



2-4 Poly(THPOHex₂CPDT) (15) の合成 (Scheme 9)

マグネチックスターラー、ジムロート冷却器を備え付けた 30 mL 2 つ口フラスコを窒素置換し、真空ポンプおよびヒートガンを用いて系内乾燥を行った。そこへ THPOHex₂Br₂CPDT (13) 0.50 g (0.71 mmol) を 3.0 mL の THF に溶解させた溶液を加えた後、攪拌しながら 1.0 M の *t*-Butyl MgCl THF 溶液 0.69 mL (0.71 mmol) を加え、2 時間還流攪拌した。所定時間後、反応系を室温に戻して Ni(dppp)Cl₂ 16 mg (0.031 mmol) を 1.0 mL の THF に分散させた懸濁液を加えたのちに、24 時間還流攪拌した。反応終了後、反応系を室温に戻してメタノールで反応を停止した後、THF とメタノールを用いた再沈殿により低分子量体を取り除いたのちに、アセトン、クロロホルムの順にソックスレー抽出を行うことで、金色フィルム状固体として目的物 (15) を得た。

収量 (収率) 0.05 g (12%)

• ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm),

Figure 43

• IR (KBr, cm⁻¹),
2930, 2856 (ν_{CH})
1032 (ν_{C-O-C})

Figure 44

• UV-vis (THF solution, nm),
λ_{max} = 611 nm

Figure 45

• GPC (Polystyrene Standard),
M_w = 12,793

2-5 2,6-dibromo-4,4-bis(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (19) の合成

2-5-1 2-(2-Bromoethoxy)tetrahydro-2*H*-pyran (17) の合成¹⁴⁾ (Scheme 10)

マグネチックスターラー、塩化カルシウム管を備え付けた 100 mL フラスコに PPTS 3.0 g (12 mmol)、3,4-Dihydro-2*H*-pyran 10.1 g (120 mmol)、ジクロロメタン 50 mL を加えた後、反応系を氷浴に移したのちに 2-Bromoethanol (16) 7.5 g (60 mmol) を加え、反応系を室温に戻して暗所条件で 18 時間攪拌した。反応終了後、反応系を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した。有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残留物を減圧蒸留により精製することで、無色透明液体として目的物 (17) を得た。

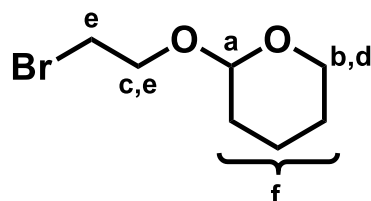
収量 (収率) 9.7 g (77%)

bp = 74-79 °C/20 mmHg (lit., 75 °C/20 mmHg)

• ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm),

- a) 4.68 (t, *J* = 3.8 Hz, 1H)
- b) 4.04-3.99 (dt, *J* = 6.3 Hz, 10.9 Hz, 1H)
- c) 3.93-3.87 (m, 1H)
- d) 3.80-3.75 (dt, *J* = 6.3 Hz, 11.5 Hz, 1H)
- e) 3.55-3.48 (m, 3H)
- f) 1.88-1.51 (m, 6H)

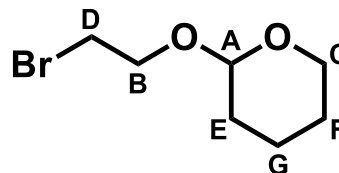
Figure 46



• ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm),

- A) 98.99
- B) 67.60
- C) 62.33
- D) 30.93
- E) 30.50
- F) 25.43
- G) 19.32

Figure 47



• IR (NaCl, cm⁻¹),
2942, 2870 (ν_{CH})
1032 (ν_{C-O-C})

Figure 48

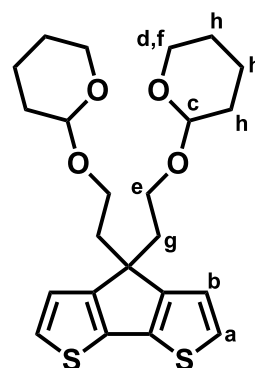
2-5-2 4,4-bis(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (THPOEt₂CPDT) (18) の合成¹⁴⁾ (Scheme 10)

マグネチックスターラーを備え付けた 20 mL フラスコに 2-(2-Bromoethoxy)tetrahydro-2*H*-pyran (17) 1.3 g (6.2 mmol)、4*H*-Cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (6) 0.53 g (3.0 mmol)、DMSO 10 mL、ヨウ化カリウム 10 mg (0.060 mmol) を加え、反応系を氷浴に移したのちに水酸化カリウム粉末 0.5 g (9.0 mmol) を加えた後、反応系を室温まで戻して、窒素雰囲気下、暗所条件で 15 時間攪拌した。所定時間後、反応系を氷浴に移したのちに、蒸留水を加え反応を停止させた。エーテルで希釈し、蒸留水、食塩水、塩化アンモニウム水溶液の順で洗浄した。有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残留物を酢酸エチルとヘキサンの混合溶媒 (1 : 4) を用いたシリカゲルカラムにて精製することで、黄色粘性液体として目的物 (18) を得た。

収量 (収率) 1.2 g (93%)

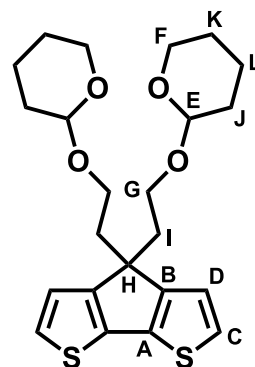
- ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm),
 - a) 7.14 (m, 2H)
 - b) 6.98 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H)
 - c) 4.52 (s, 2H)
 - d) 3.65-3.59 (m, 2H)
 - e) 3.41-3.31 (m, 4H)
 - f) 2.98-2.92 (dt, *J* = 7.3 Hz, 9.6 Hz, 2H)
 - g) 2.28 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H)
 - h) 1.69-1.38 (m, 12H)

Figure 49



- ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm),
 - A) 156.70
 - B) 136.72
 - C) 124.98
 - D) 121.83
 - E) 98.99
 - F) 64.26
 - G) 62.16
 - H) 49.63
 - I) 38.04
 - J) 30.67
 - K) 25.46
 - L) 19.55

Figure 50



- IR (NaCl, cm⁻¹),
 - 2938, 2869 (ν_{CH})
 - 1032 (ν_{C-O-C})
 - 669 (ν_{S-C})

Figure 51

2-5-3 2,6-dibromo-4,4-bis(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (THPOEt₂Br₂CPDT) (19) の合成 (Scheme 11)

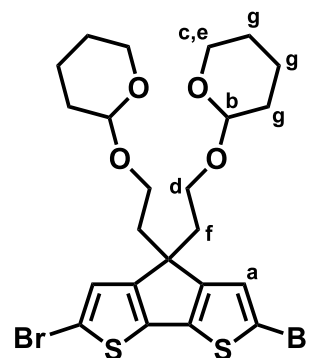
マグネチックスターラー、滴下漏斗を備え付けた 100 mL フラスコに THPOEt₂CPDT (18) 1.2 g (2.8 mmol)、DMF 25 mL を加え、反応系を氷浴に移したのちに、窒素雰囲気下、暗所条件で NBS 1.0 g (5.8 mmol) を 25 mL の DMF に溶解させた溶液を滴下し、反応系を室温まで戻して 17 時間攪拌した。反応終了後、反応系を氷浴に移したのちに蒸留水を加え反応を停止させた。エーテルで希釈し、蒸留水、炭酸水素ナトリウム水溶液の順で洗浄した。有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残留物をエタノールでほぐし洗いすることで、白色粉末として目的物 (19) を得た。また、ほぐし洗いのろ液を減圧留去し、残留物を酢酸エチルとヘキサンの混合溶媒 (1 : 4) を用いたシリカゲルカラムにて精製することで、淡黄色結晶として目的物 (19) を得た。

収量 (収率) 0.90 g (55%)

mp = 125-126 °C

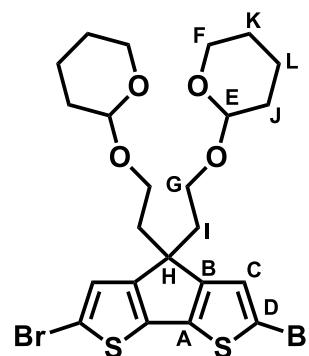
- ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm),
 - a) 7.00 (d, *J* = 0.8 Hz, 2H)
 - b) 4.25 (s, 2H)
 - c) 3.62-3.57 (m, 2H)
 - d) 3.40-3.34 (m, 4H)
 - e) 2.96-2.90 (dt, *J* = 6.9 Hz, 10.1 Hz, 2H)
 - f) 2.22 (t, *J* = 6.9 Hz, 4H)
 - g) 1.72-1.37 (m, 12H)

Figure 52



- ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm),
 - A) 154.65
 - B) 136.58
 - C) 125.09
 - D) 111.49
 - E) 99.06
 - F) 63.91
 - G) 62.18
 - H) 51.56
 - I) 37.90
 - J) 30.63
 - K) 25.45
 - L) 19.46

Figure 53



- IR (NaCl, cm⁻¹),
 - 2939, 2868 (ν_{CH})
 - 1032 (ν_{C-O-C})

Figure 54

2-6 2,6-dibromo-4,4-bis(2-hydroxyethyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (EtOH₂Br₂CPDT) (20) の合成 (Scheme 12)

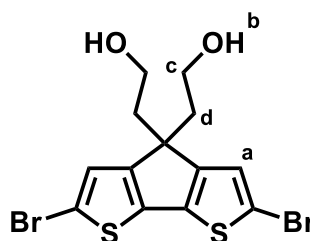
マグネチックスターラー、ジムロート冷却器を備え付けた 50 mL フラスコに THPOEt₂Br₂CPDT (19) 0.97 g (1.6 mmol)、PPTS 0.18 g (0.72 mmol)、エタノール 23 mL を加え、窒素雰囲気下で 9 時間還流撹拌した。反応終了後、エーテルで希釈し、蒸留水、食塩水の順で洗浄した。有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残留物をクロロホルムを用いた再結晶により精製することで、黄色結晶性粉末として目的物 (20) を得た。

収量 (収率) 0.10 g (15%)

• ¹H NMR (DMSO-D₆, δ, ppm),

- a) 7.35 (s, 2H)
- b) 4.31 (s, 2H)
- c) 2.98 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H)
- d) 2.01 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H)

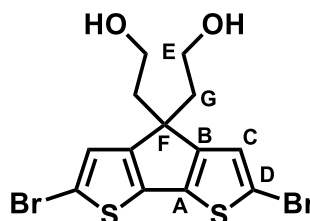
Figure 55



• ¹³C NMR (CD₃OD, δ, ppm),

- A) 154.88
- B) 136.43
- C) 124.74
- D) 111.61
- E) 57.75
- F) 50.94
- G) 39.62

Figure 56



• IR (KBr, cm⁻¹),

- 3270 (ν_{OH})
- 2945, 2877 (ν_{CH})

Figure 57

2-7 Poly(THPOEt₂CPDT) (**21**) の合成 (Scheme 13)

マグネチックスターラー、ジムロート冷却器を備え付けた 30 mL 2 つ口フラスコを窒素置換し、真空ポンプおよびヒートガンを用いて系内乾燥を行った。そこへ THPOEt₂Br₂CPDT (**19**) 0.62 g (1.1 mmol) を 5.0 mL の THF に溶解させた溶液を加えた後、攪拌しながら 1.0 M の *t*-Butyl MgCl THF 溶液 1.1 mL (1.1 mmol) を加え、2 時間還流攪拌した。所定時間後、反応系を室温に戻して Ni(dppp)Cl₂ 22 mg (0.041 mmol) を 1.0 mL の THF に分散させた懸濁液を加えたのちに、24 時間還流攪拌した。反応終了後、反応系を室温に戻してメタノールで反応を停止した後、THF とメタノールを用いた再沈殿により低分子量体を取り除いたのちに、アセトン、クロロホルムの順にソックスレー抽出を行うことで金色フィルム状固体として目的物 (**21**) を得た。

収量 (収率) 0.20 g (46%)

• ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm), **Figure 58**

• IR (KBr, cm⁻¹), **Figure 59**
 2936, 2867 (ν_{CH})
 1031 (ν_{C-O-C})

• UV-vis (THF solution, nm), **Figure 60**
 λ_{max} = 580 nm

• GPC (Polystyrene Standard),
 M_w = 16,609

2-8 試薬および溶媒の精製

1) ヘキサン

ヘキサンにモレキュラーシーブを加えて窒素雰囲気下で乾燥後、蒸留した。

bp 68 °C

2) *N*-Bromosuccinimide (NBS)

NBS を熱水から再結晶した（白色板状結晶）。

2-9 使用装置

- 1) ^1H NMR、 ^{13}C NMR スペクトル測定
JEOL JNM-ECZ500 高分解能核磁気共鳴装置
- 2) IR スペクトル測定
JASCO FT/IR-4100 フーリエ変換赤外分光光度計
NaCl 液膜法、KBr 錠剤法
- 3) UV-vis スペクトル測定
SHIMADZU UV-2550 紫外可視分光光度計
- 4) ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定
ポンプ : JASCO PU-2080
検出器 : TOSOH UV-2075
カラム : TOSOH TSKgel MultiporeH_{XL}-M \times 2
Eluent : THF
Standard : Polystyrene
- 5) 粉末 X 線回折測定 (XRD)
Rigaku Ultima IV X-RAY DIFFRACTOMETER
- 6) 単結晶 X 線構造解析
Rigaku XtaLABmini II /m
- 7) マグネチックスターラー付き低温恒温槽
EYELA PSL-1820
- 8) 小型電気炉
MINI-1 日陶科学株式会社
- 9) キセノン光源
LAX-Cute 朝日分光株式会社

スペクトル集

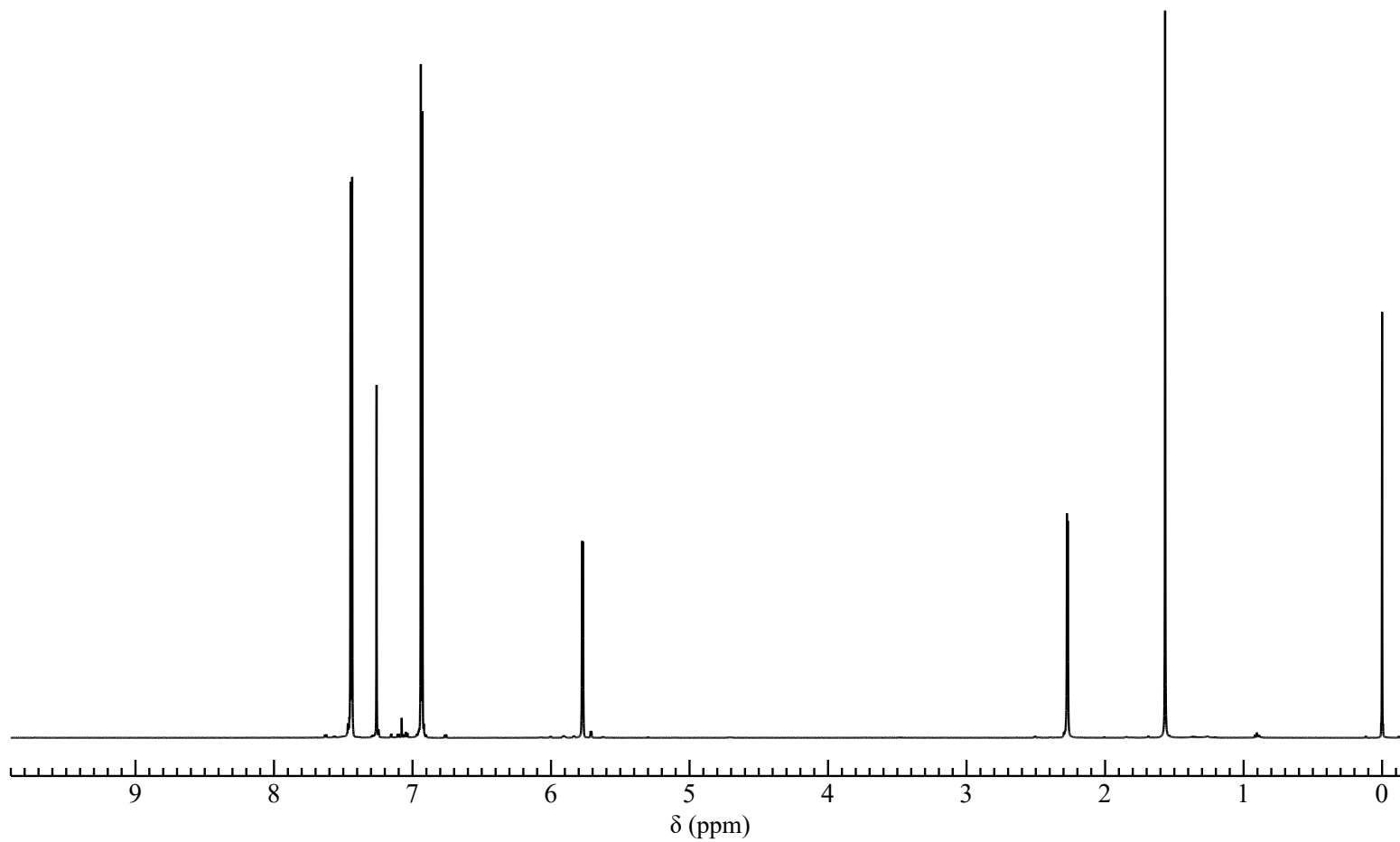


Figure 7. ^1H NMR spectrum of Bis(2-iodo-3-thienyl)methanol (**3**) (CDCl_3)

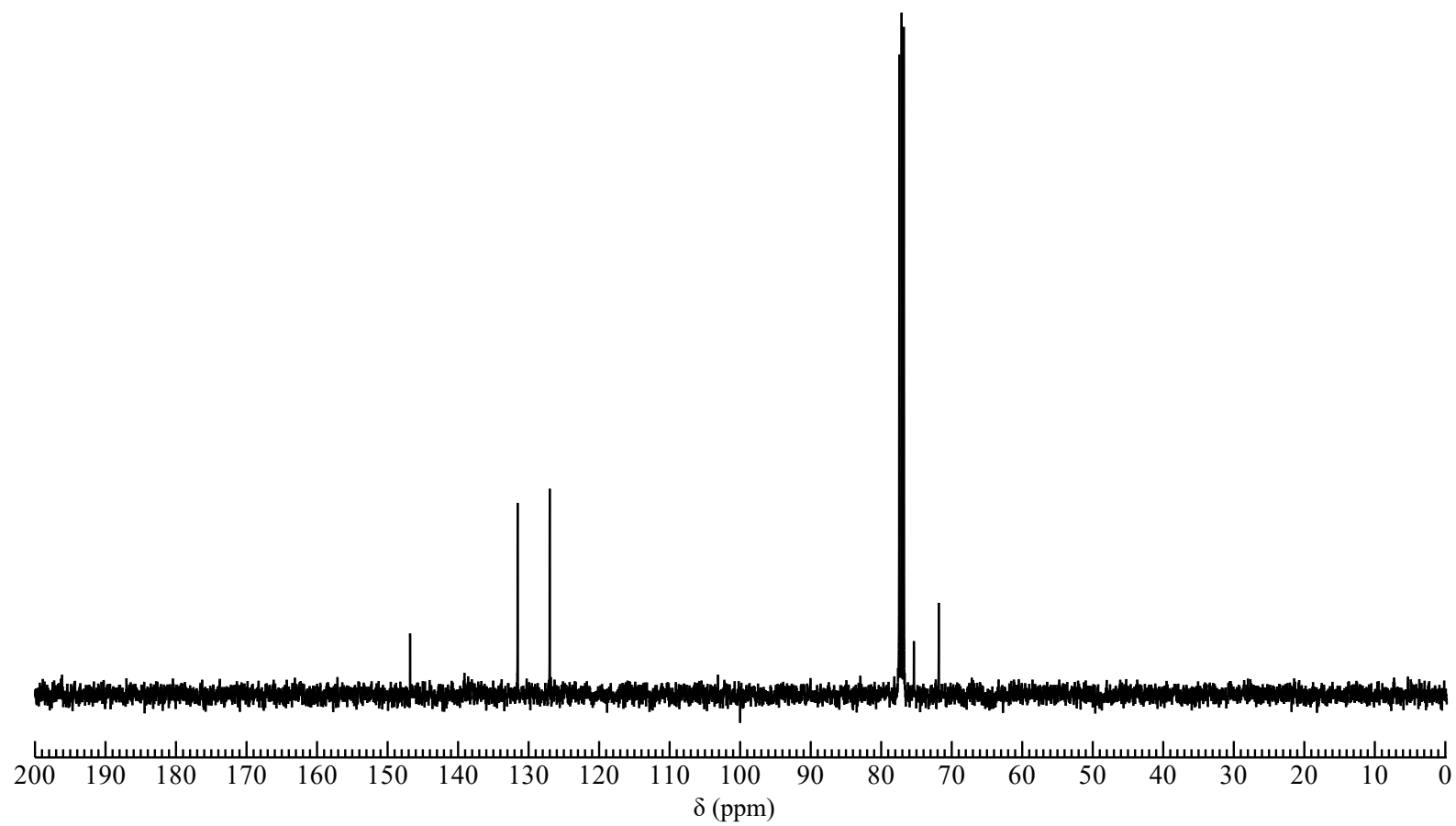


Figure 8. ^{13}C NMR spectrum of Bis(2-iodo-3-thienyl)methanol (**3**) (CDCl_3)

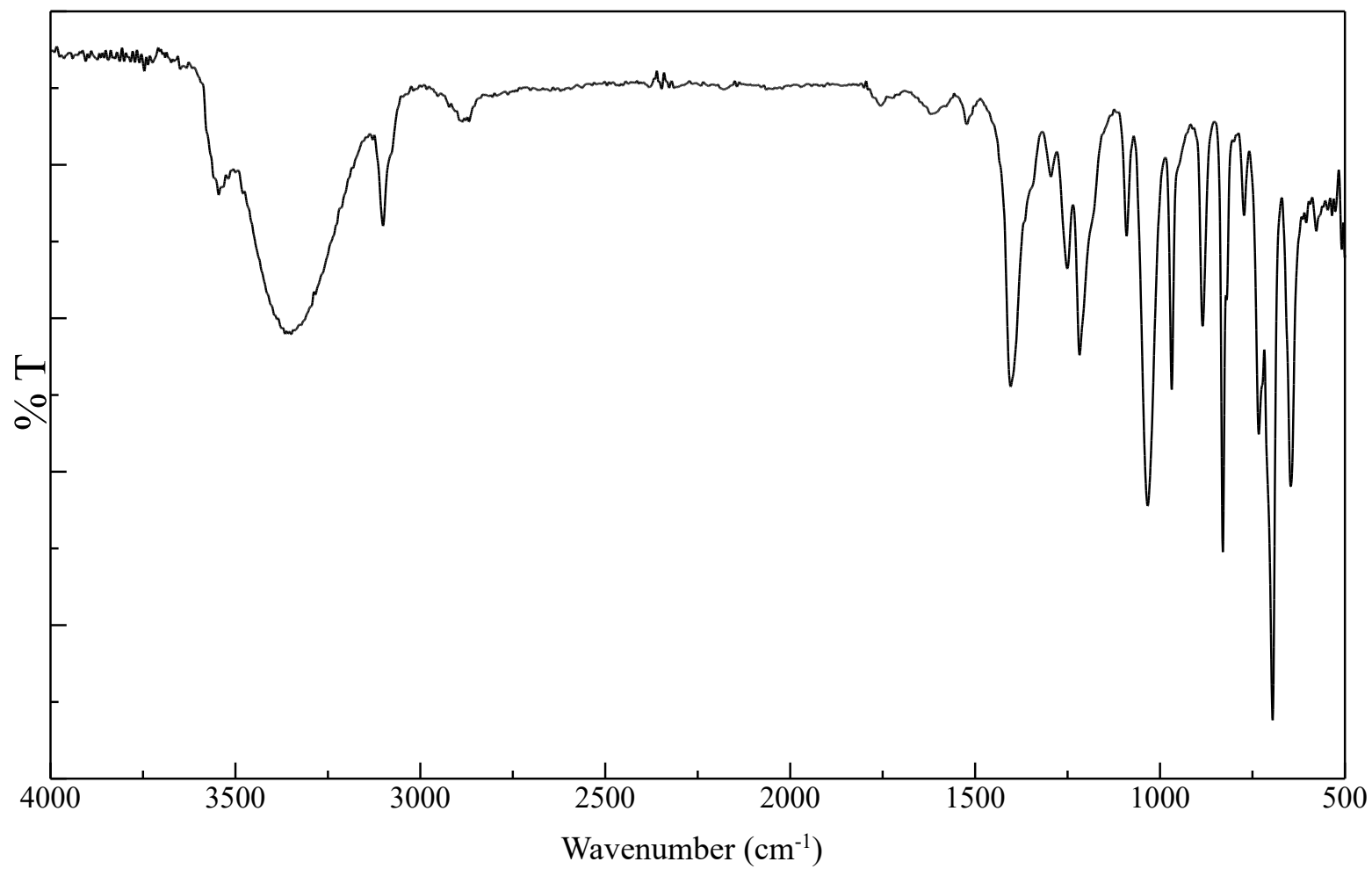


Figure 9. IR spectrum of Bis(2-iodo-3-thienyl)methanol (**3**) (NaCl)

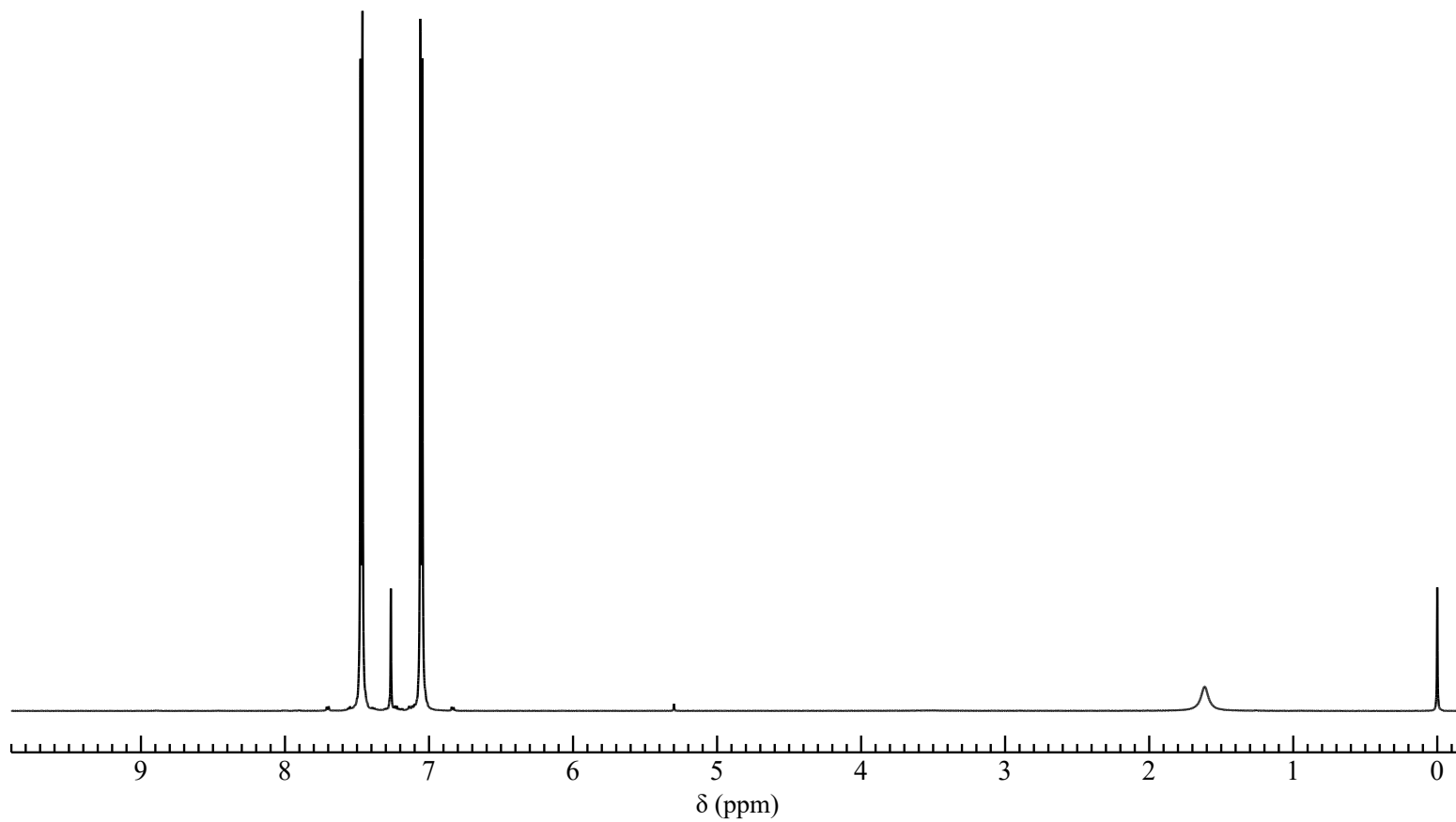


Figure 10. ^1H NMR spectrum of Bis(2-iodo-3-thienyl)ketone (**4**) (CDCl_3)

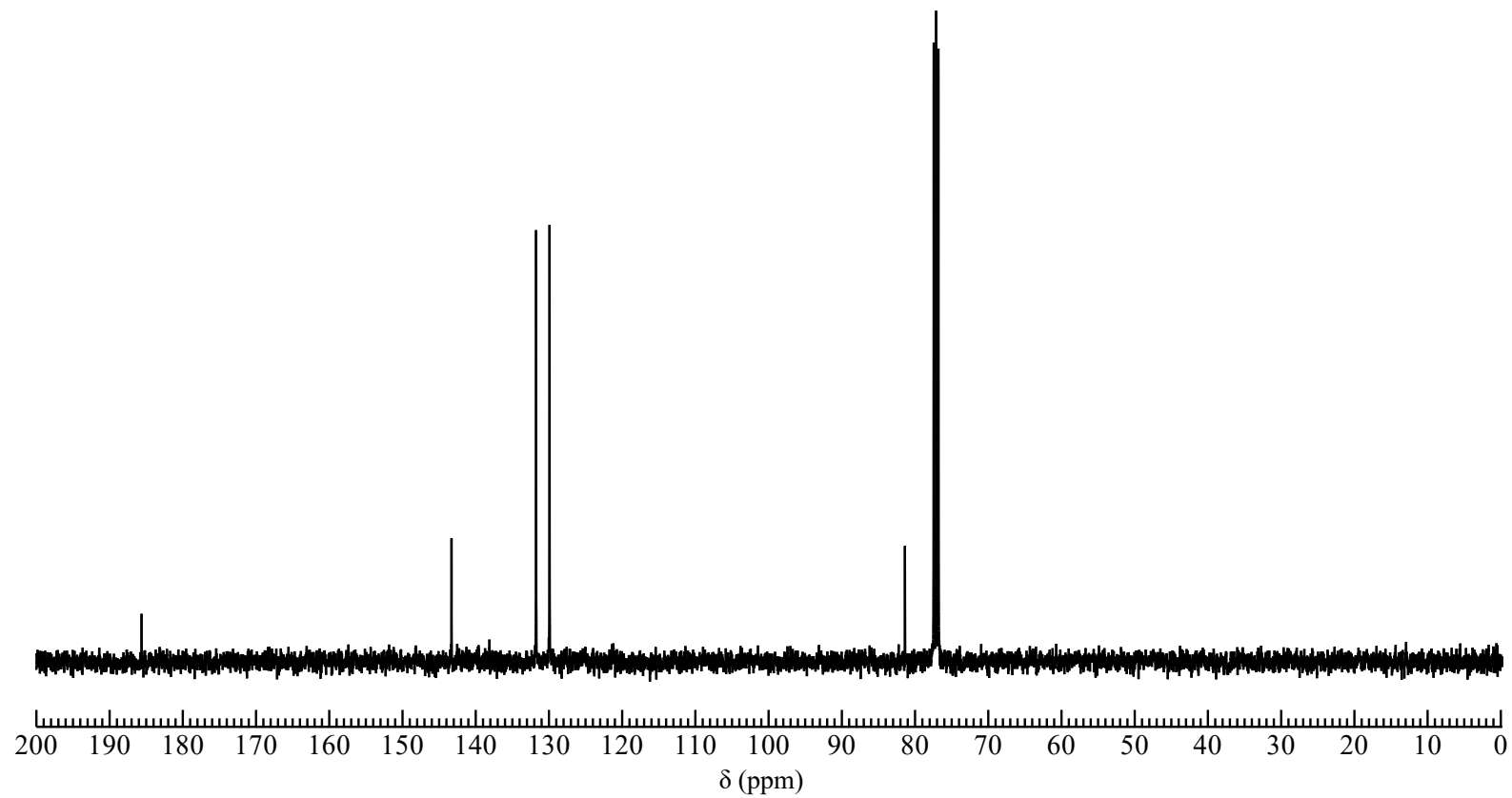


Figure 11. ^{13}C NMR spectrum of Bis(2-iodo-3-thienyl)ketone (**4**) (CDCl_3)

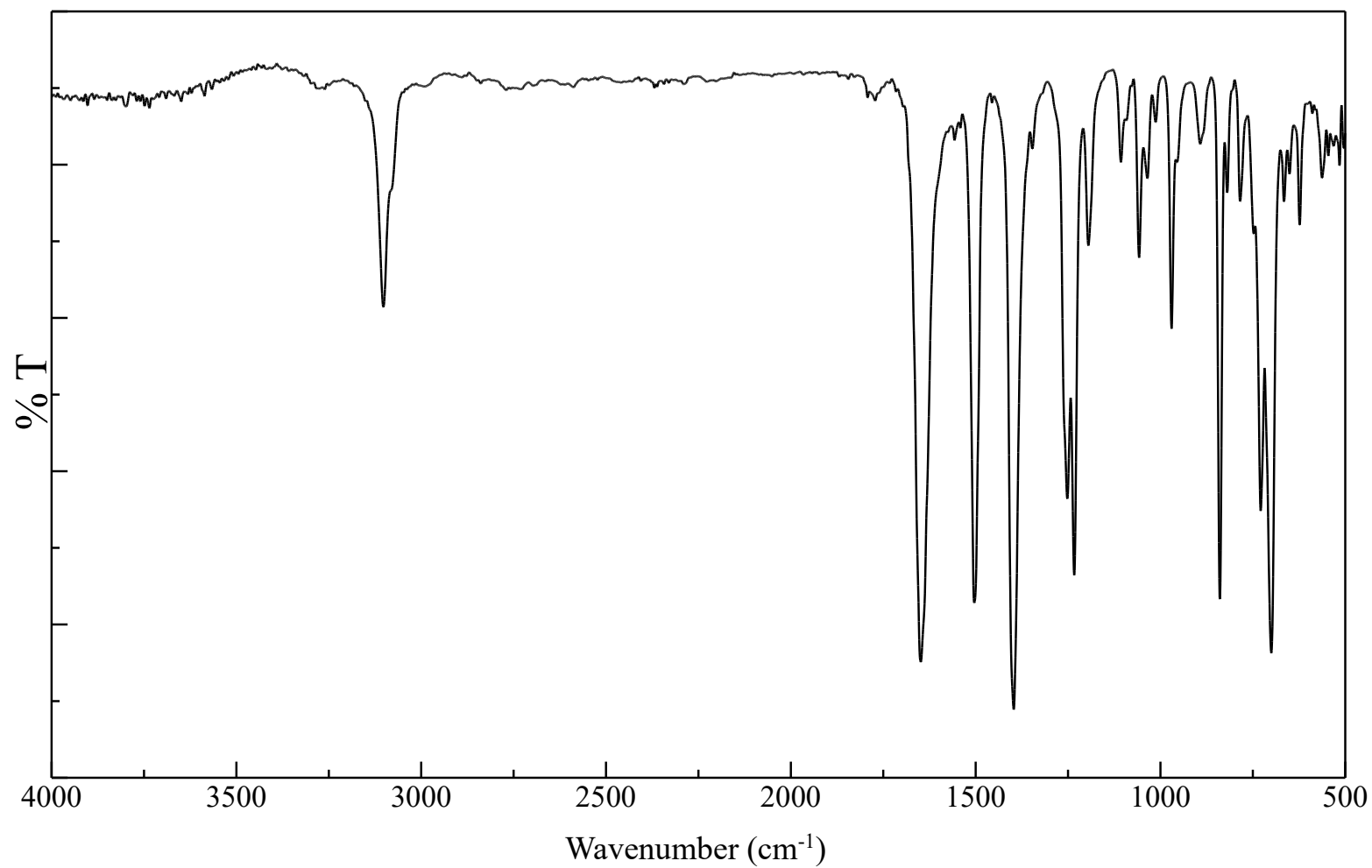


Figure 12. IR spectrum of Bis(2-iodo-3-thienyl)ketone (**4**) (NaCl)

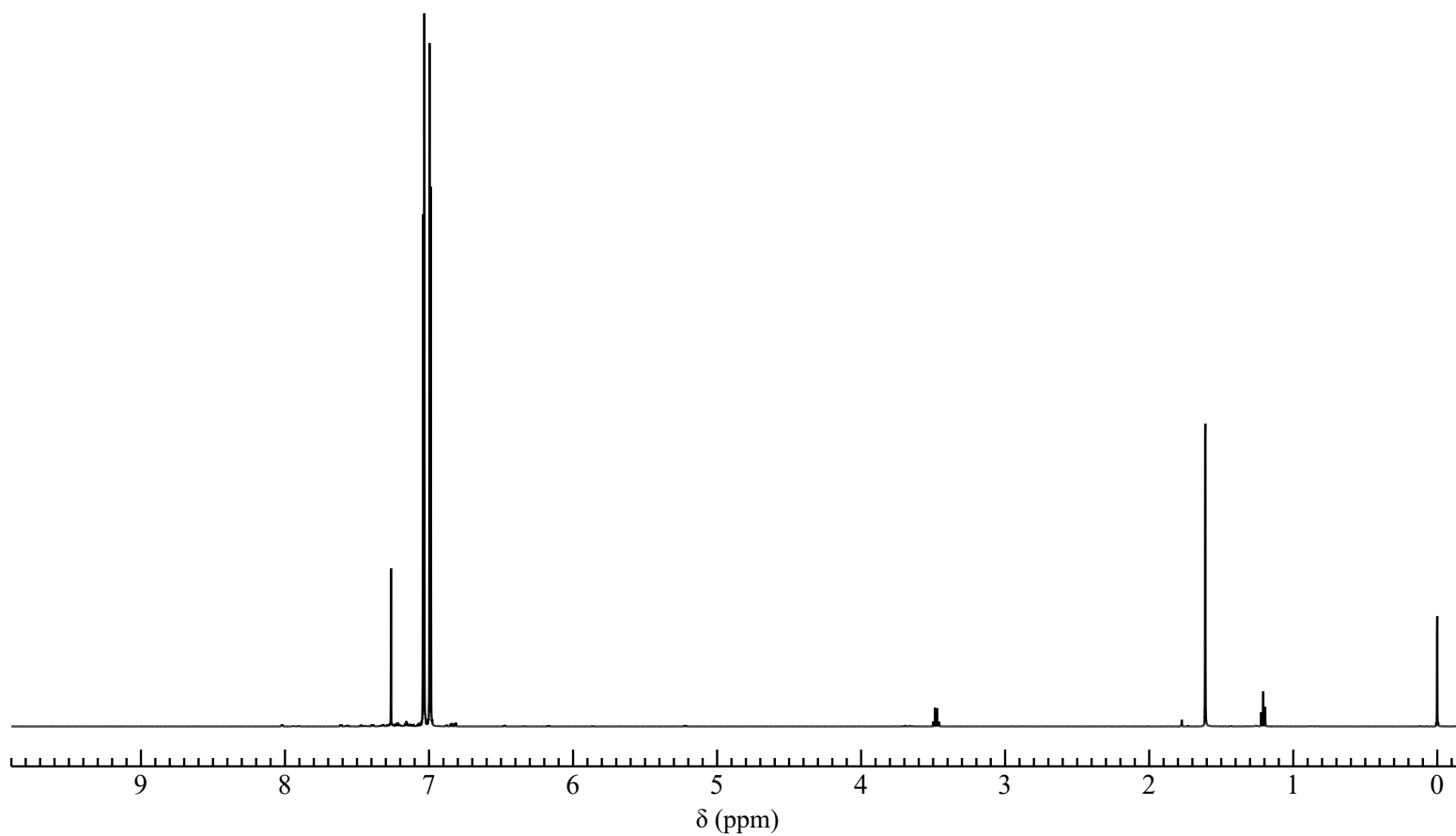


Figure 13. ^1H NMR spectrum of 4H-Cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-one (5) (CDCl_3)

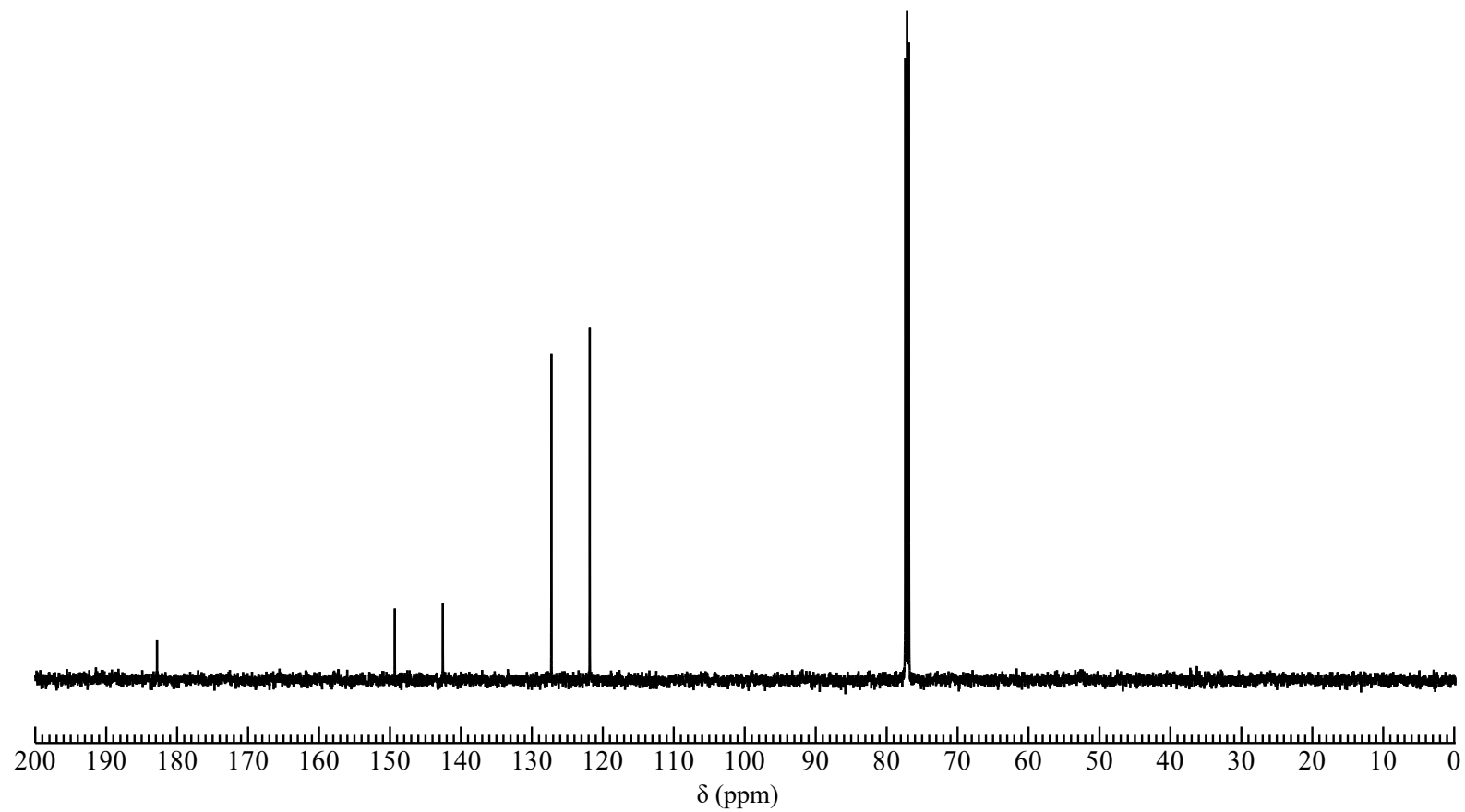


Figure 14. ^{13}C NMR spectrum of 4H-Cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-one (**5**) (CDCl_3)

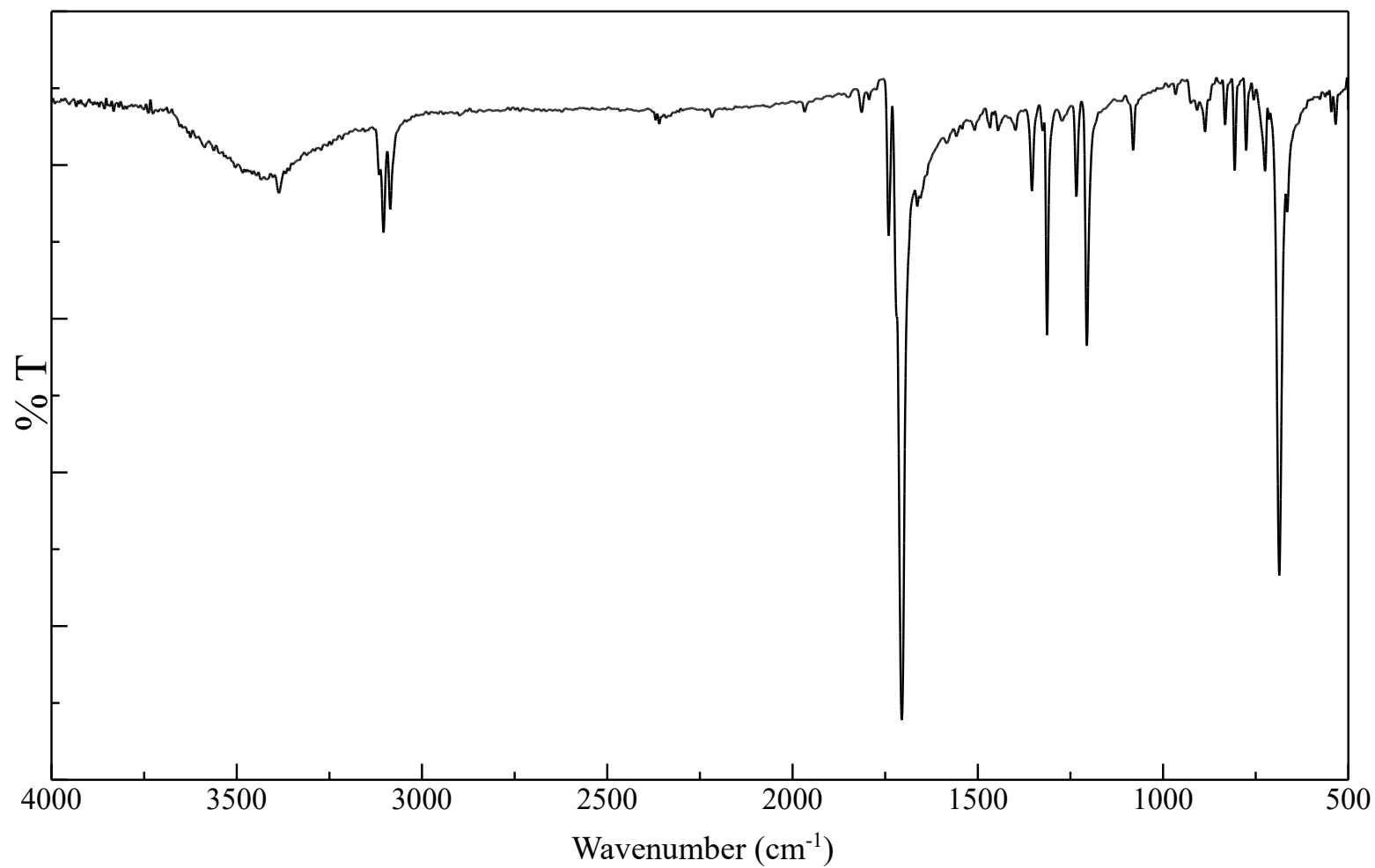


Figure 15. IR spectrum of 4*H*-Cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-4-one (**5**) (NaCl)

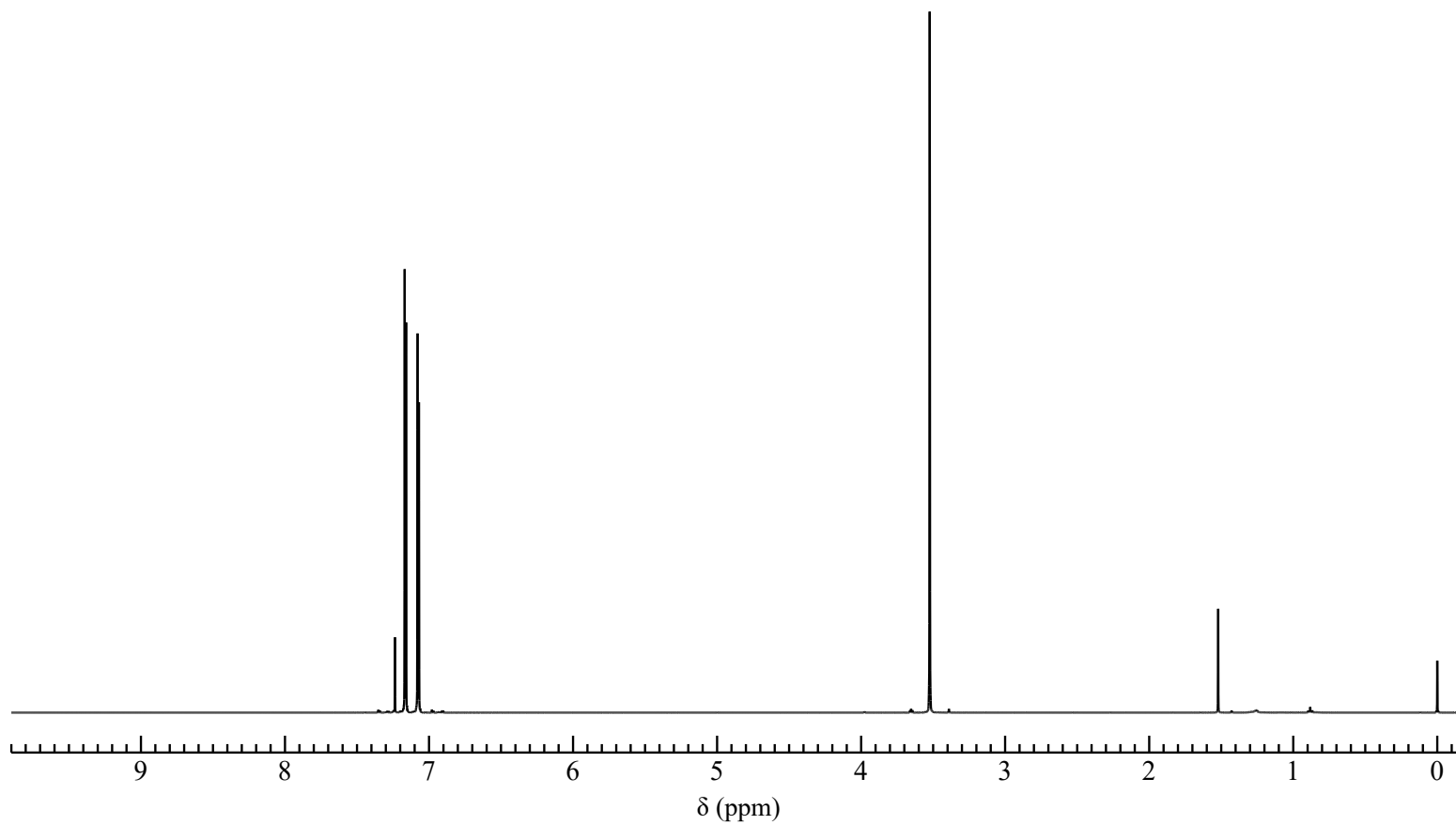


Figure 16. ^1H NMR spectrum of 4H-Cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophene (**6**) (CDCl_3)

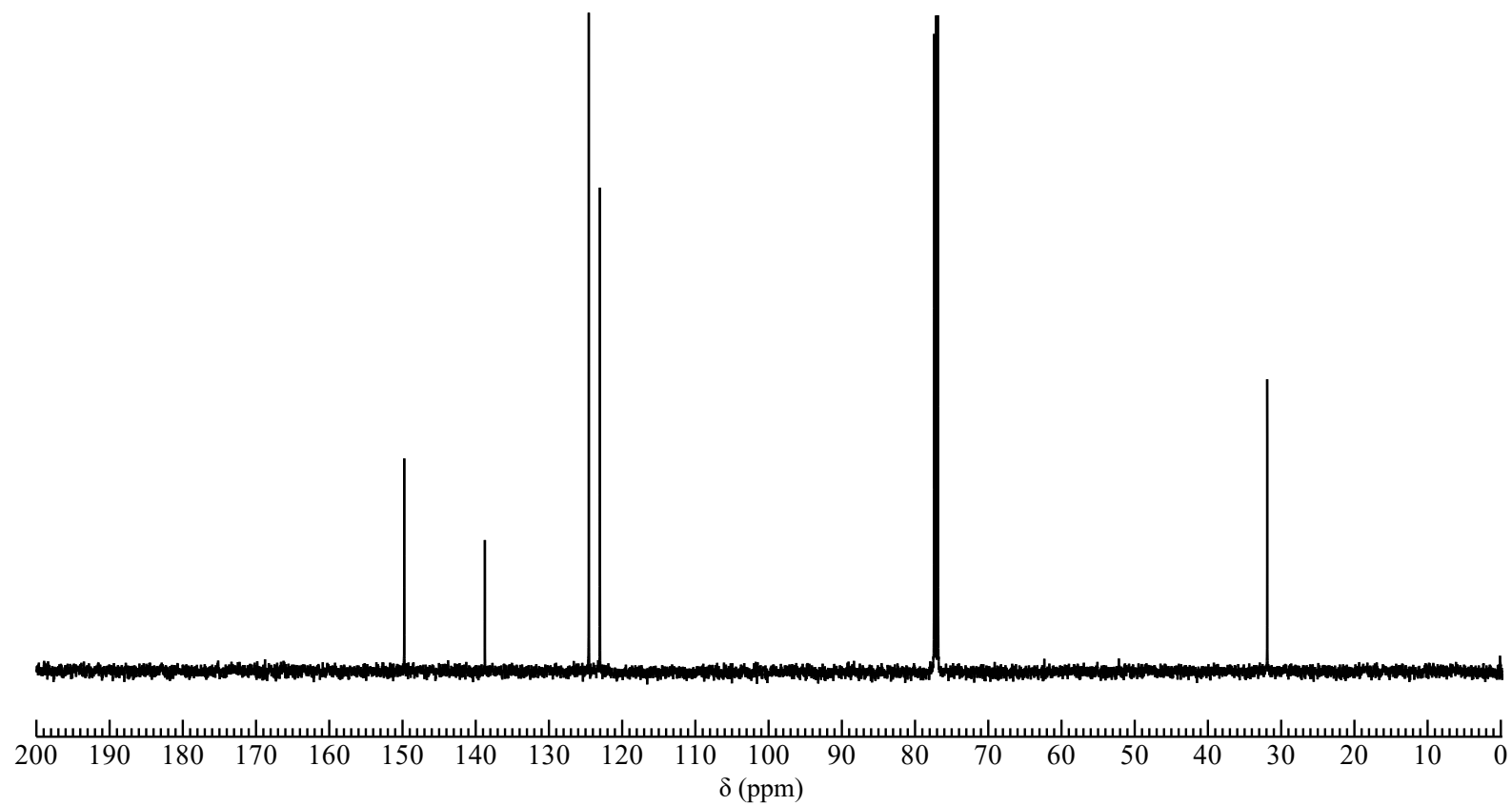


Figure 17. ^{13}C NMR spectrum of 4H-Cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophene (**6**) (CDCl_3)

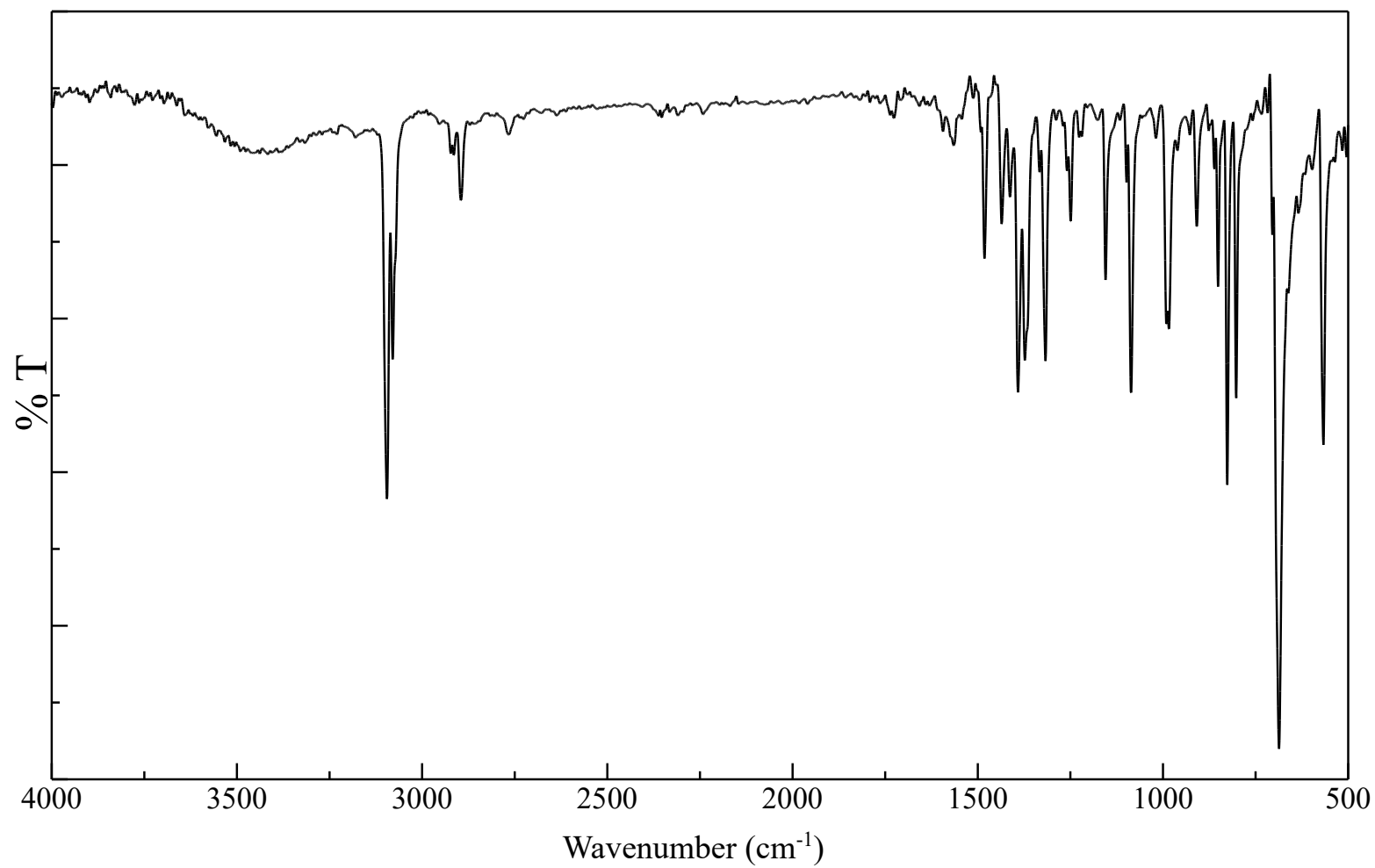


Figure 18. IR spectrum of 4*H*-Cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**6**) (NaCl)

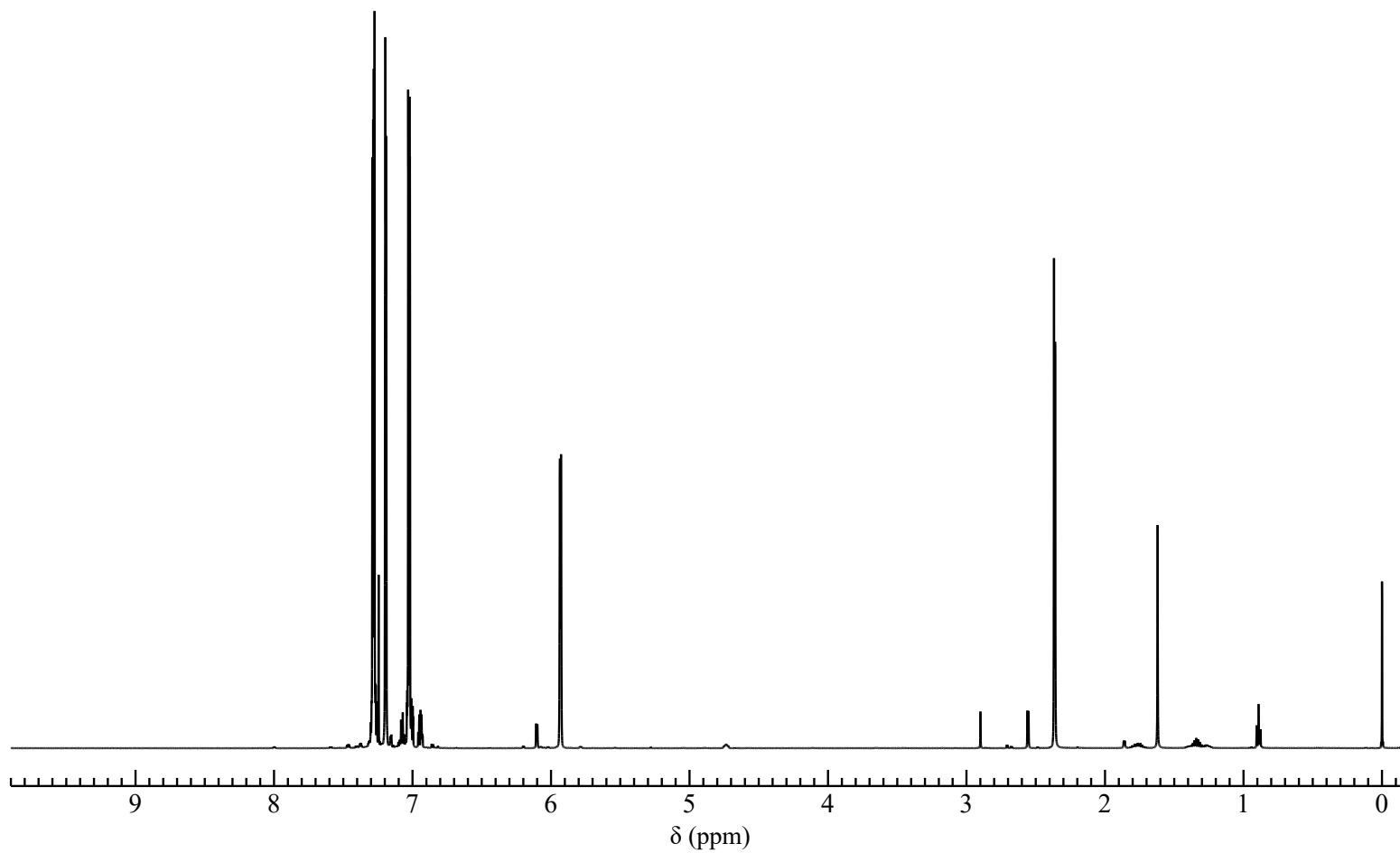


Figure 19. ^1H NMR spectrum of Di(3-thienyl)methanol (7) (CDCl_3)

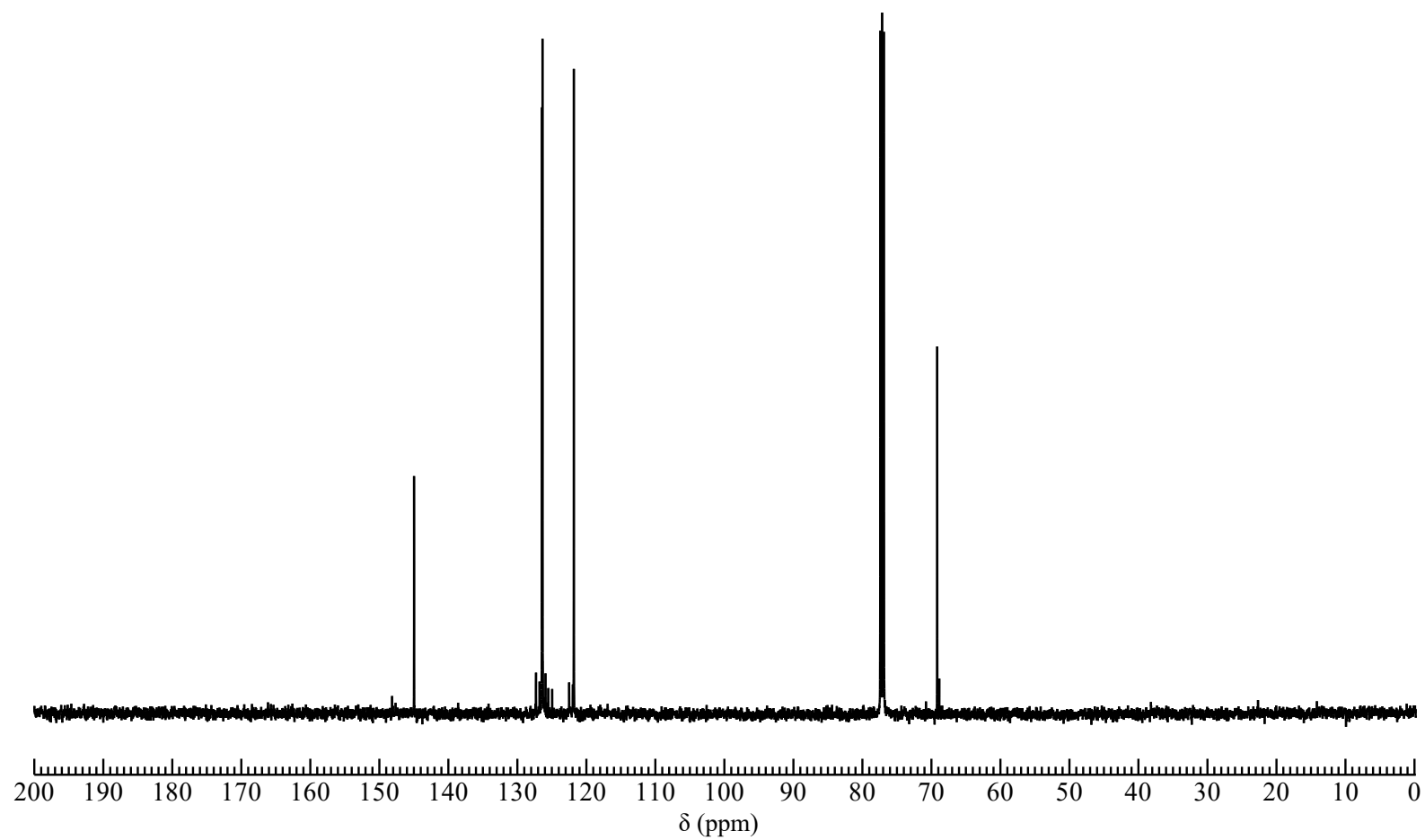


Figure 20. ^{13}C NMR spectrum of Di(3-thienyl)methanol (**7**) (CDCl_3)

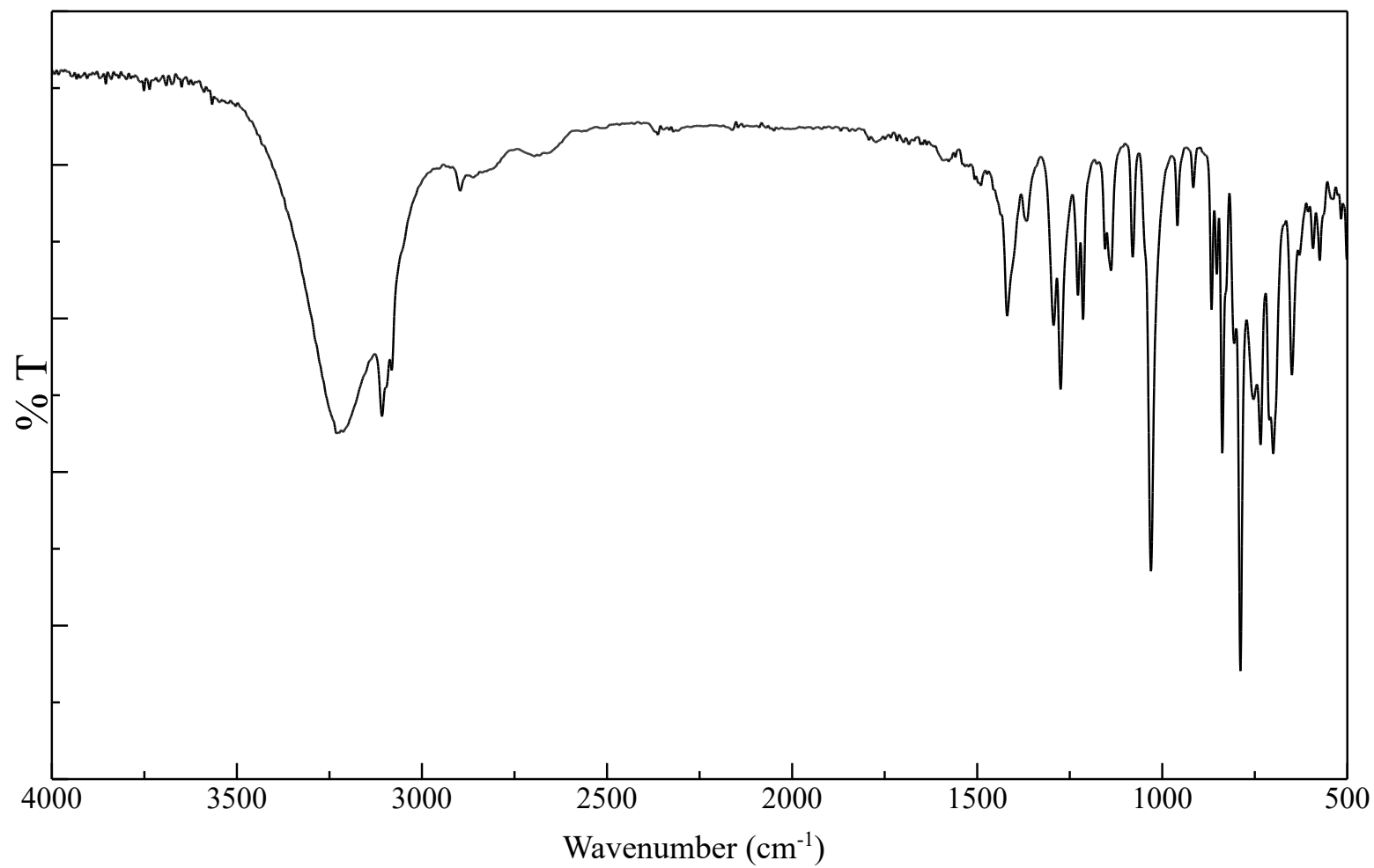


Figure 21. IR spectrum of Di(3-thienyl)methanol (**7**) (NaCl)

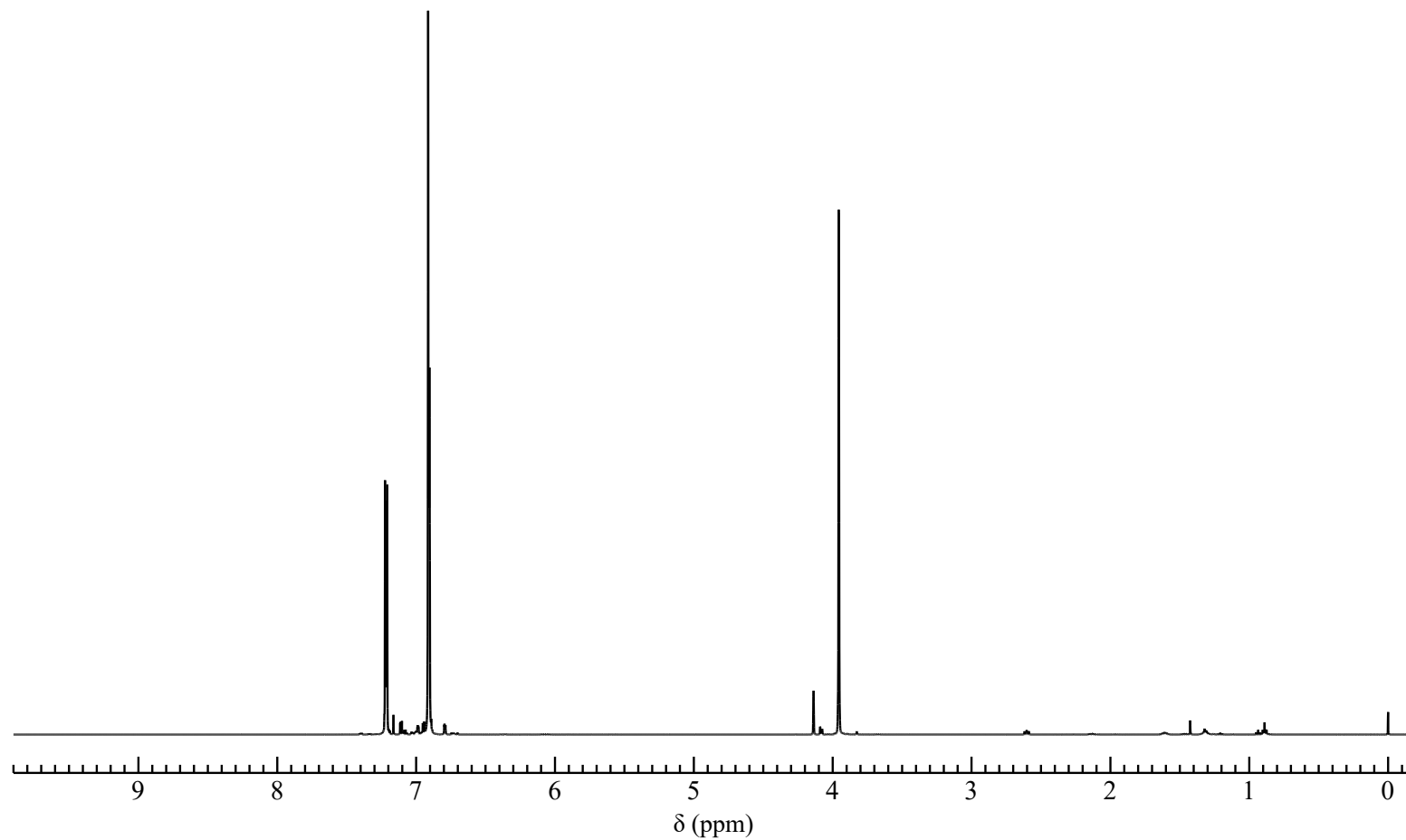


Figure 22. ^1H NMR spectrum of Di(3-thienyl)methane (**8**) (CDCl_3)

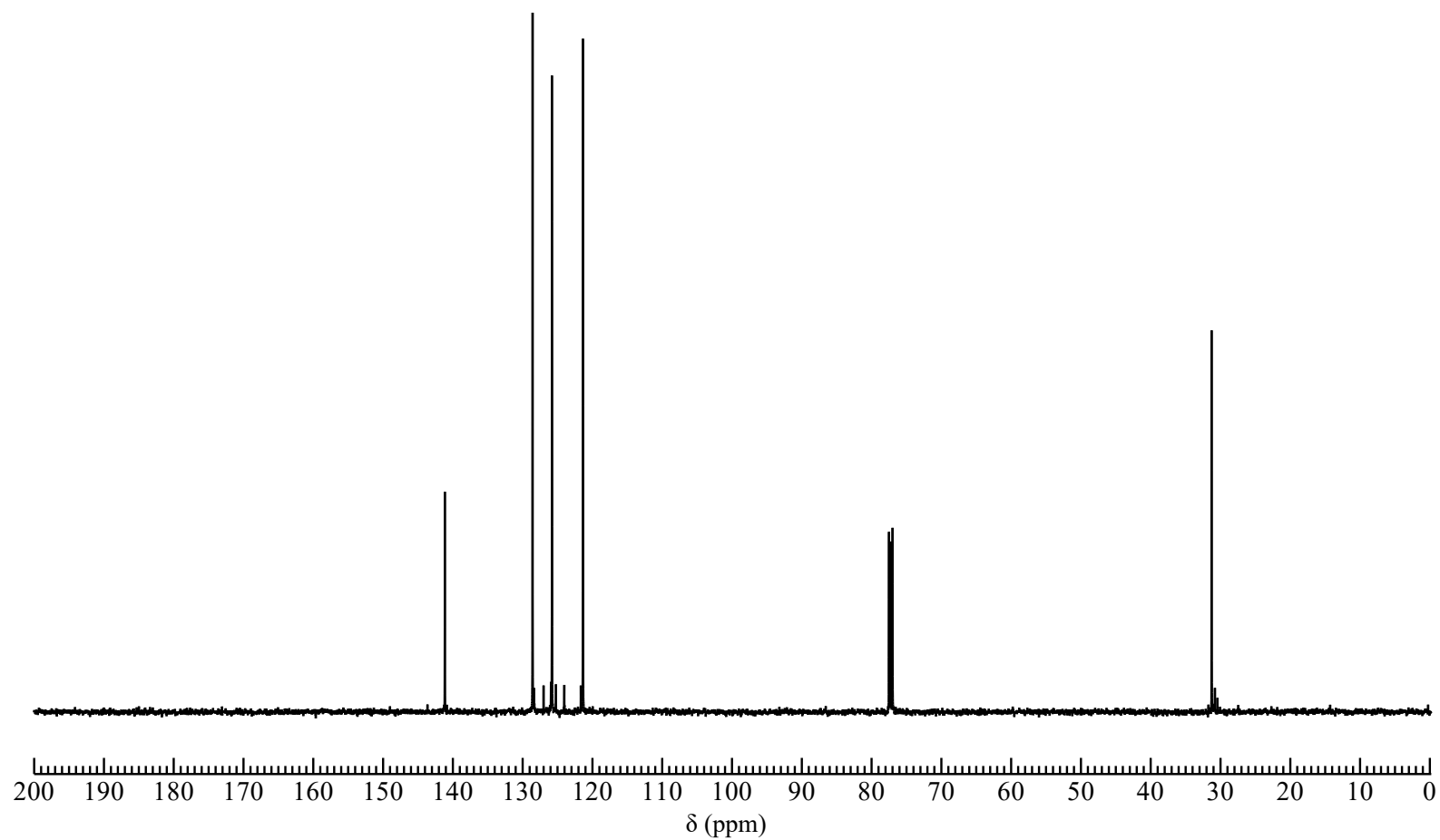


Figure 23. ^{13}C NMR spectrum of Di(3-thienyl)methane (**8**) (CDCl_3)

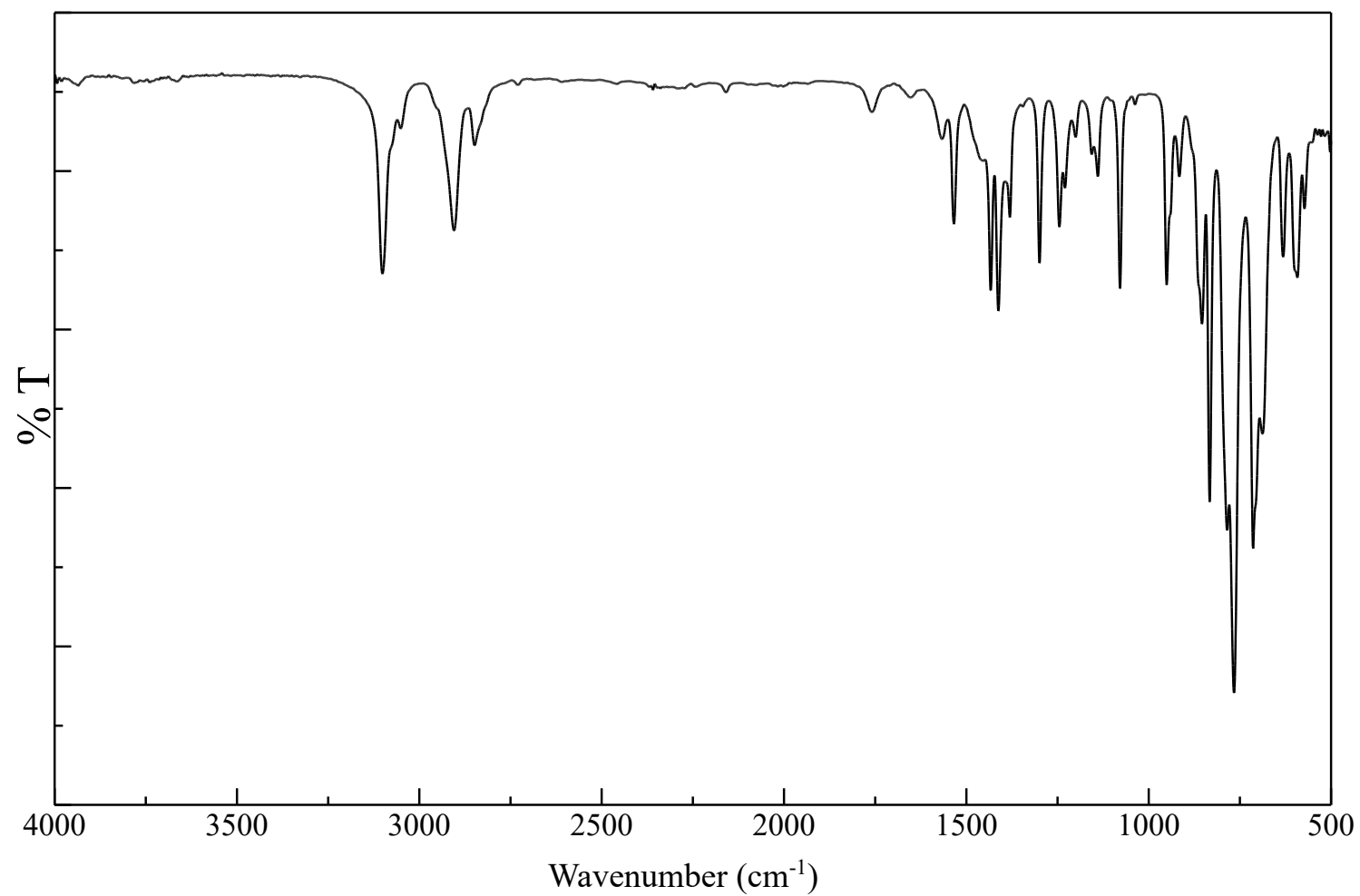


Figure 24. IR spectrum of Di(3-thienyl)methane (**8**) (NaCl)

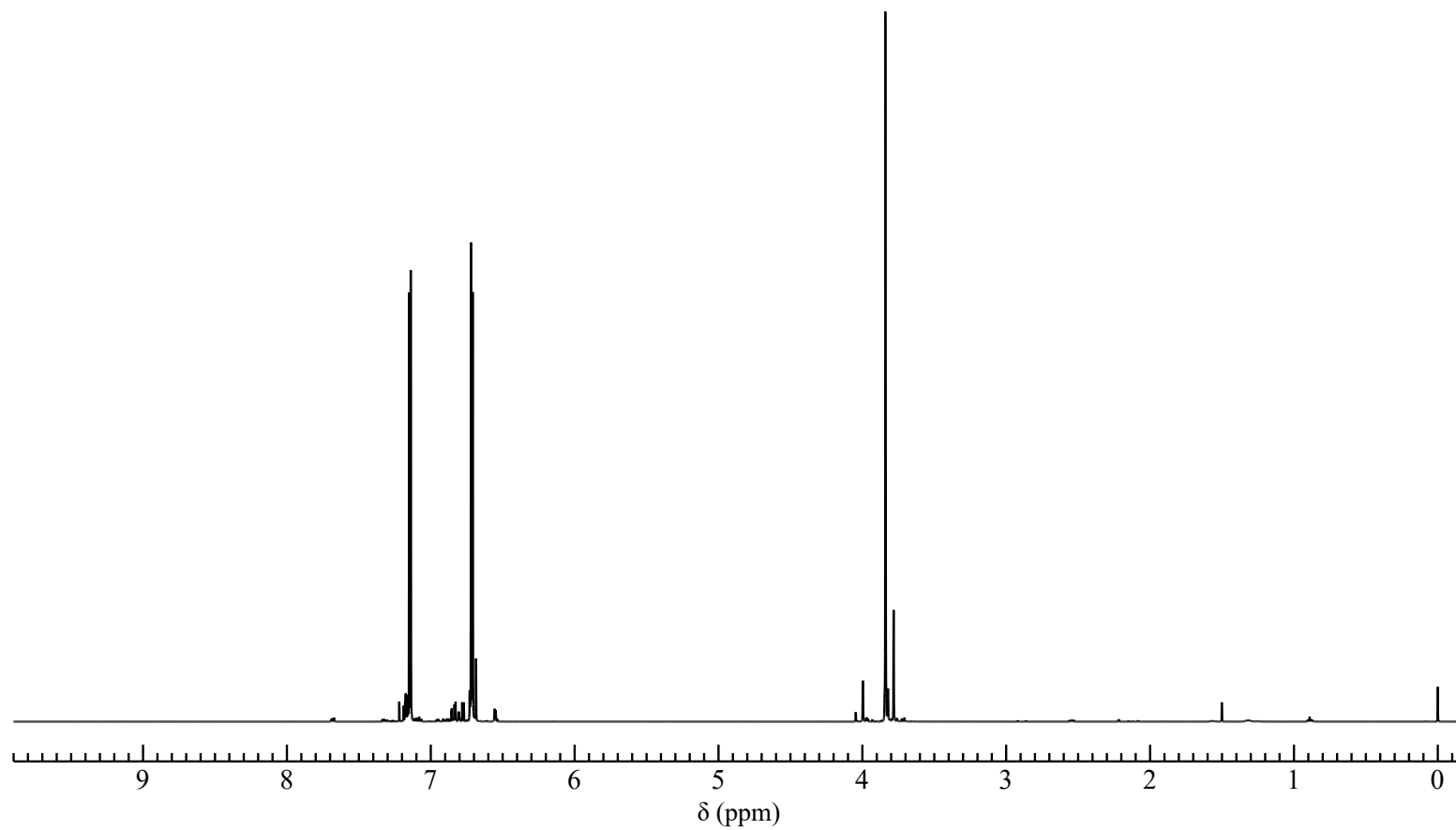


Figure 25. ^1H NMR spectrum of Di(2-bromo-3-thienyl)methane (**9**) (CDCl_3)

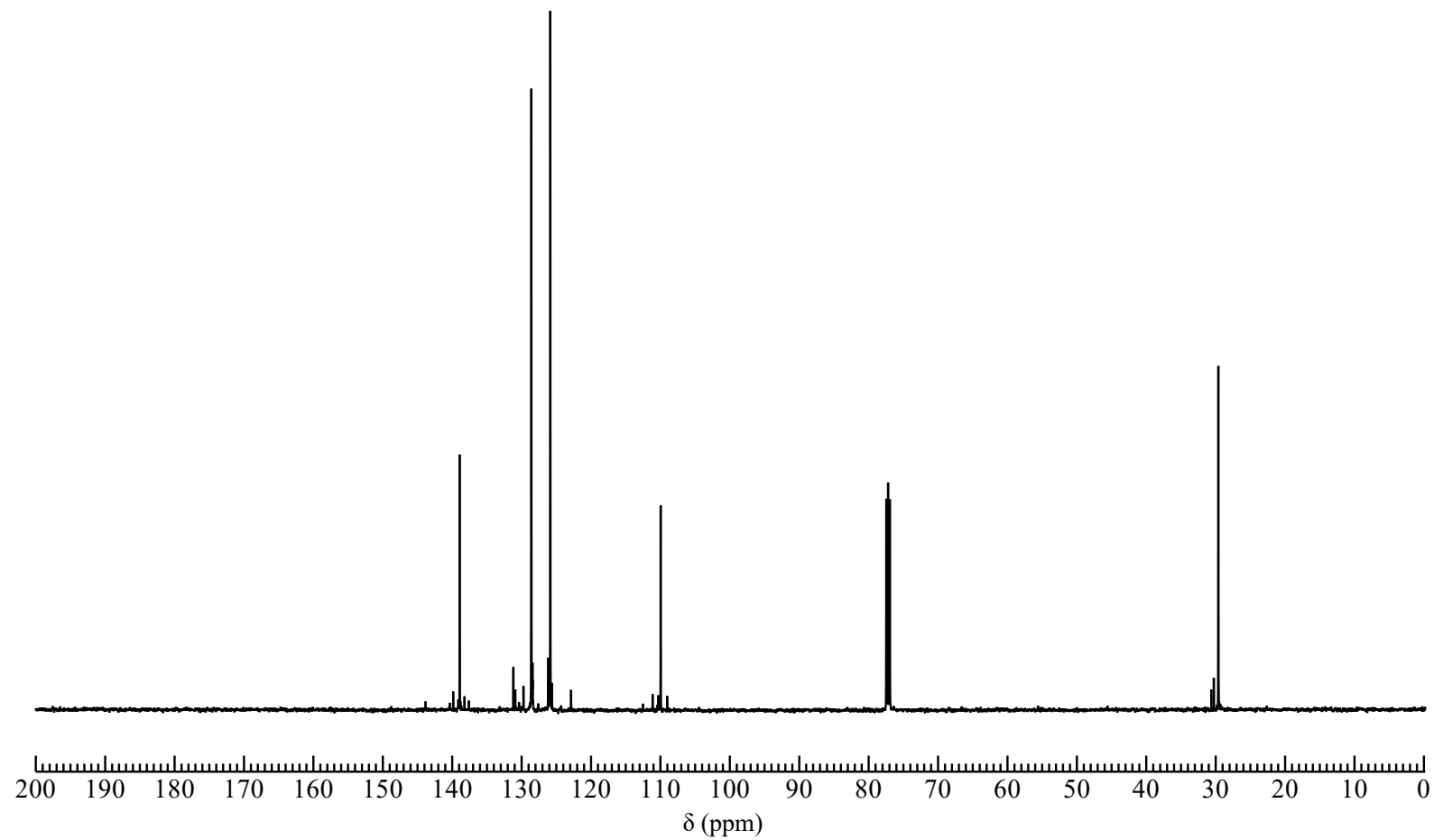


Figure 26. ^{13}C NMR spectrum of Di(2-bromo-3-thienyl)methane (9) (CDCl_3)

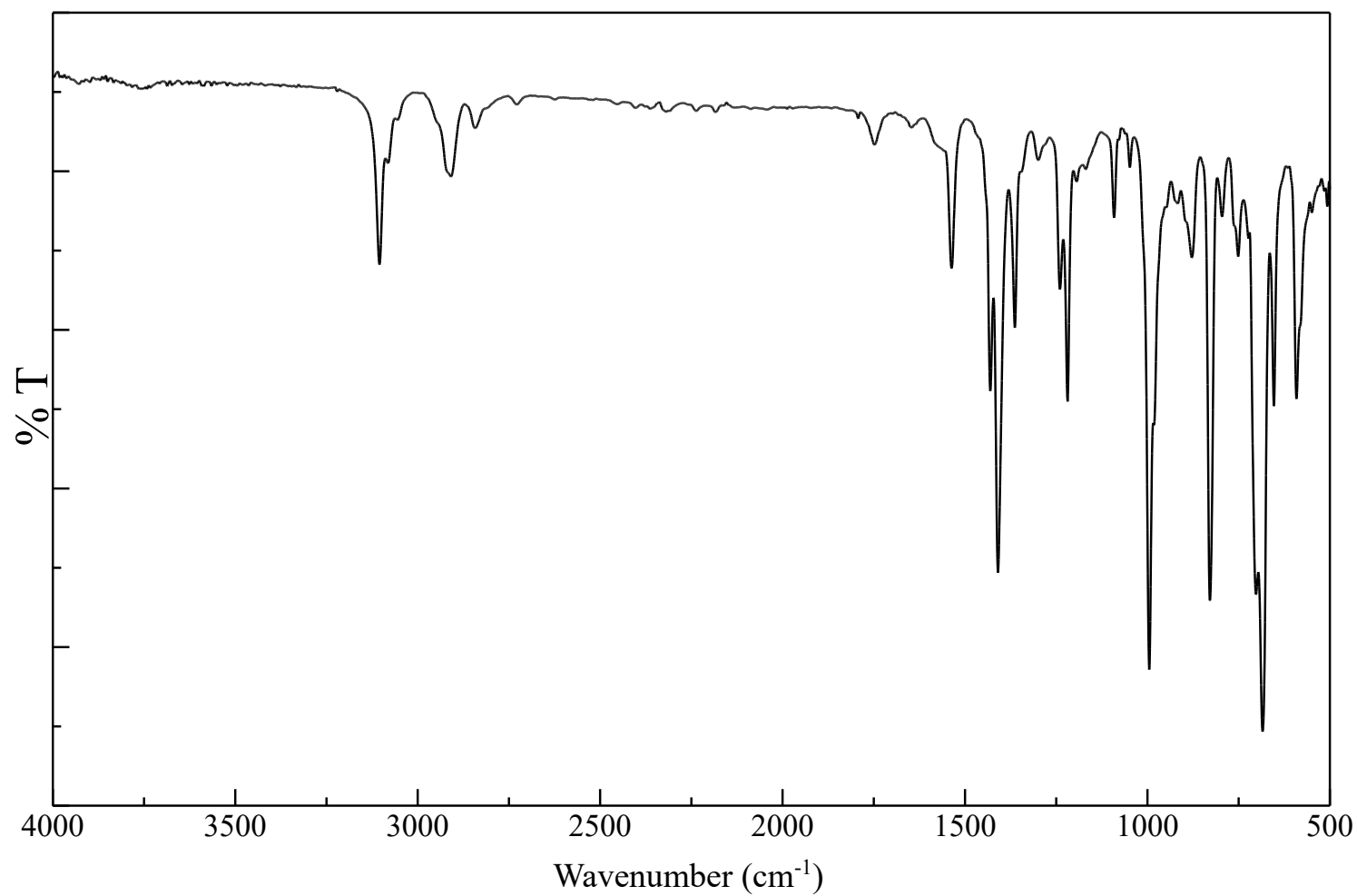


Figure 27. IR spectrum of Di(2-bromo-3-thienyl)methane (**9**) (NaCl)

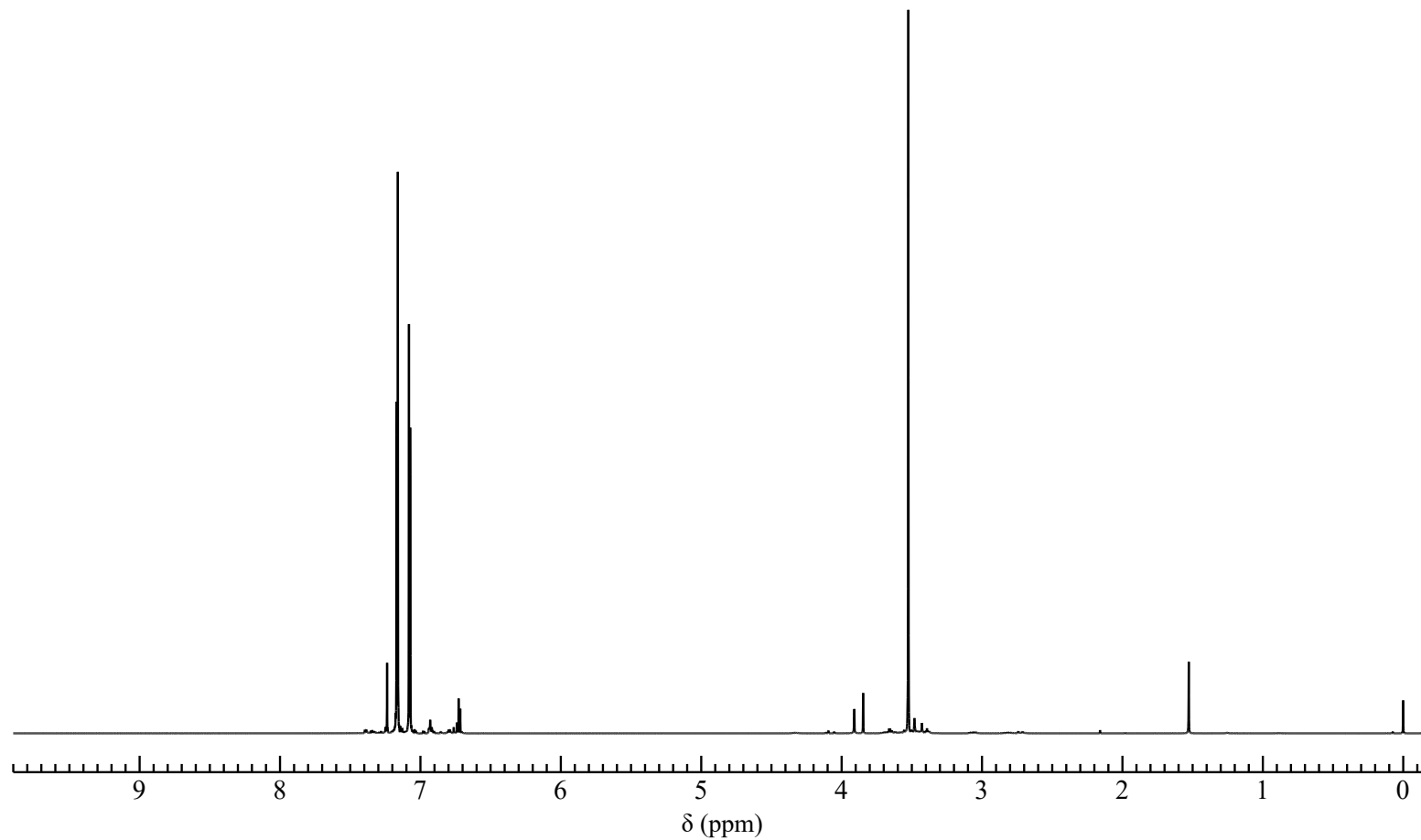


Figure 28. ^1H NMR spectrum of 4H-Cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophene (**6**) (CDCl_3)

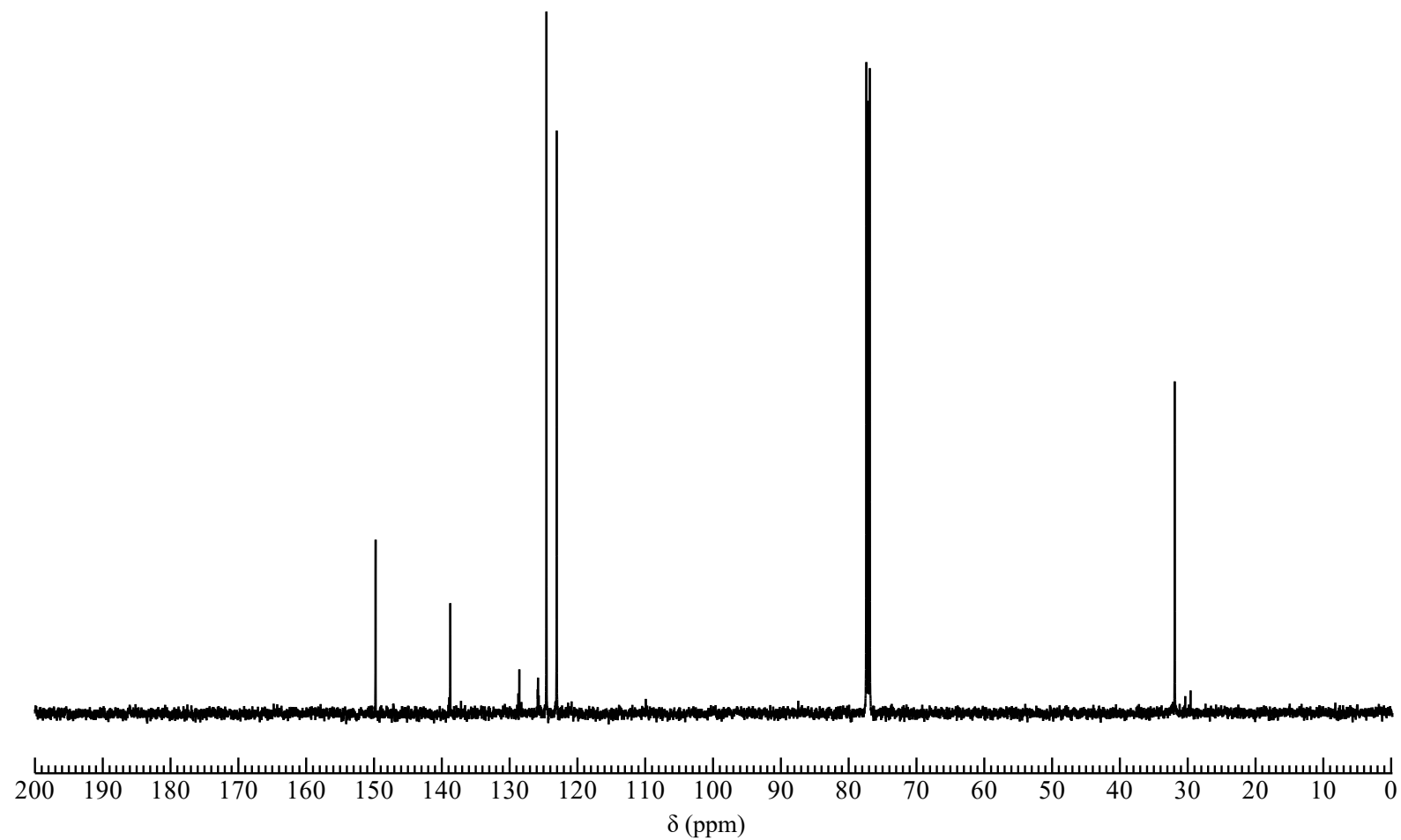


Figure 29. ^{13}C NMR spectrum of 4H-Cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (6) (CDCl_3)

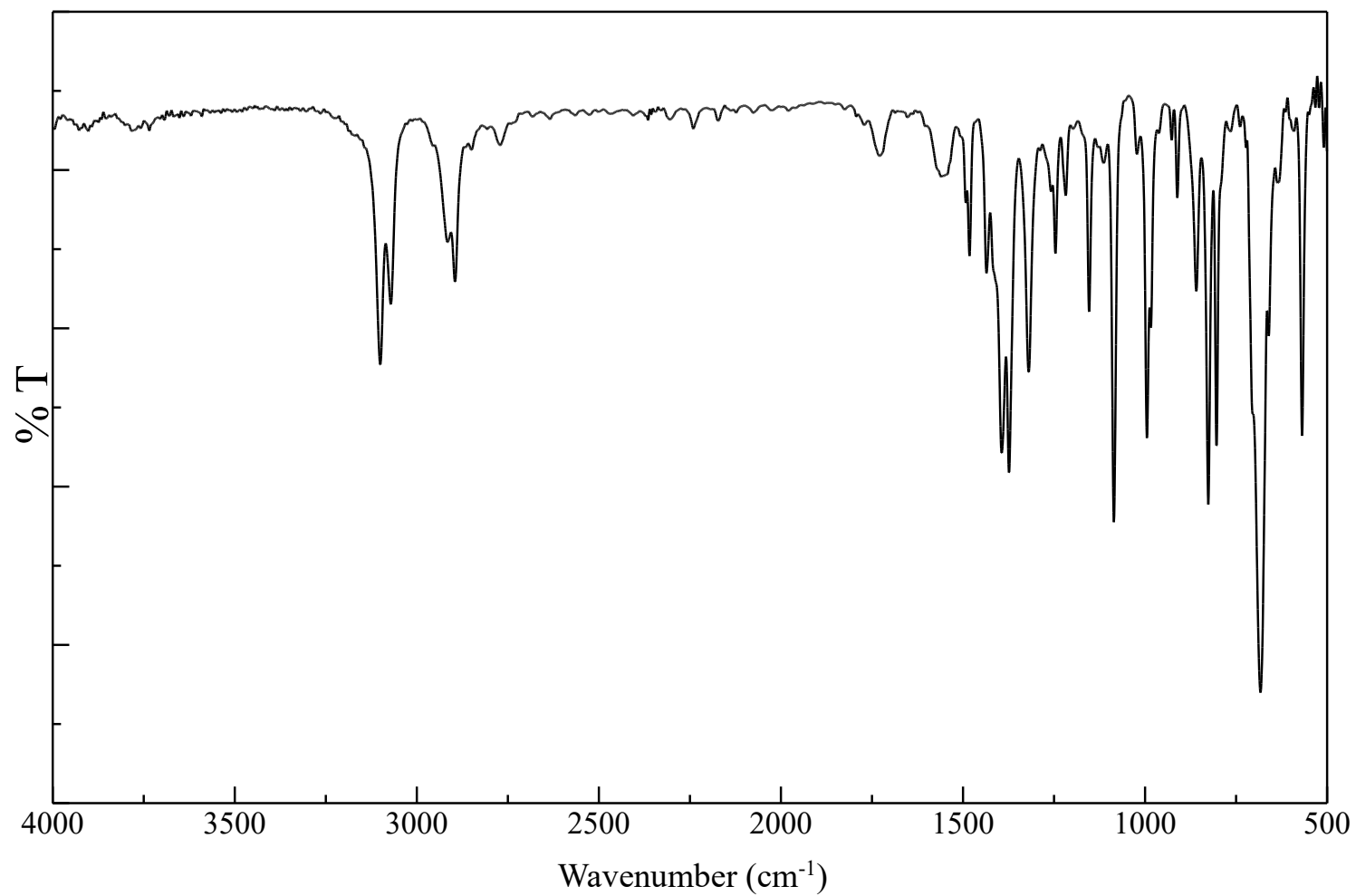


Figure 30. IR spectrum of 4*H*-Cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**6**) (NaCl)

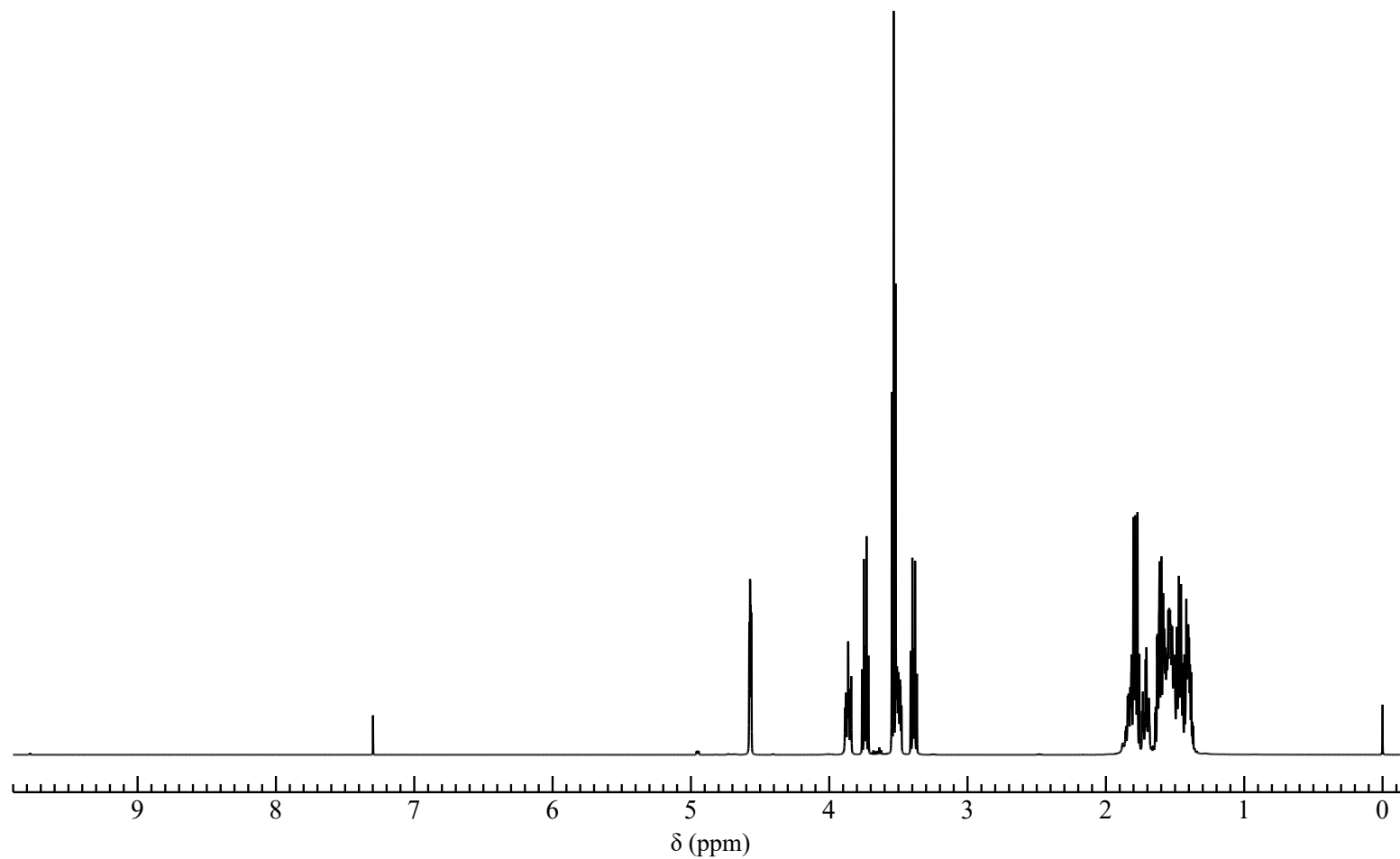


Figure 31. ^1H NMR spectrum of 2-(6-Chlorohexyloxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**11**) (CDCl_3)

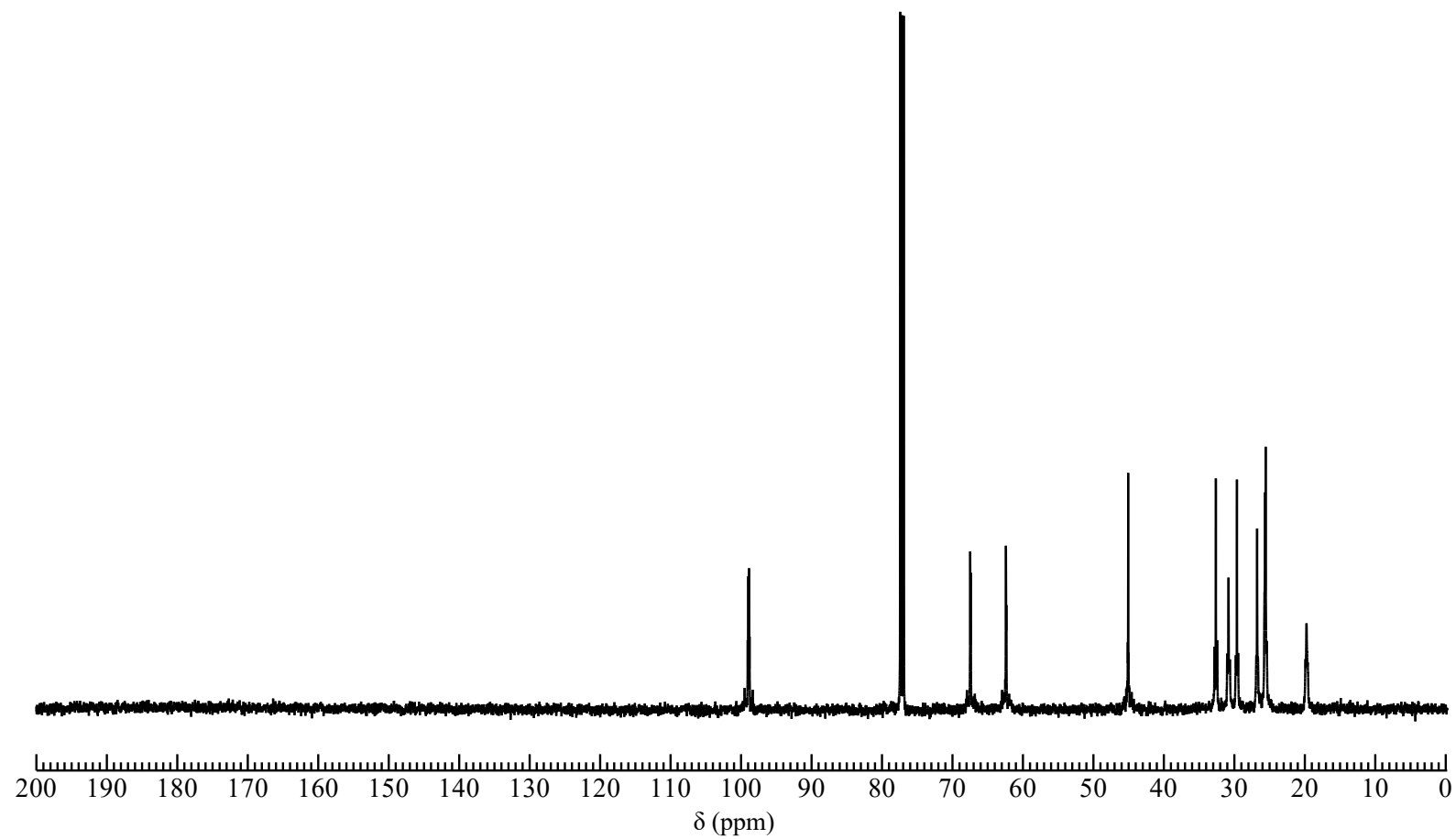


Figure 32. ^{13}C NMR spectrum of 2-(6-chlorohexyloxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**11**) (CDCl_3)

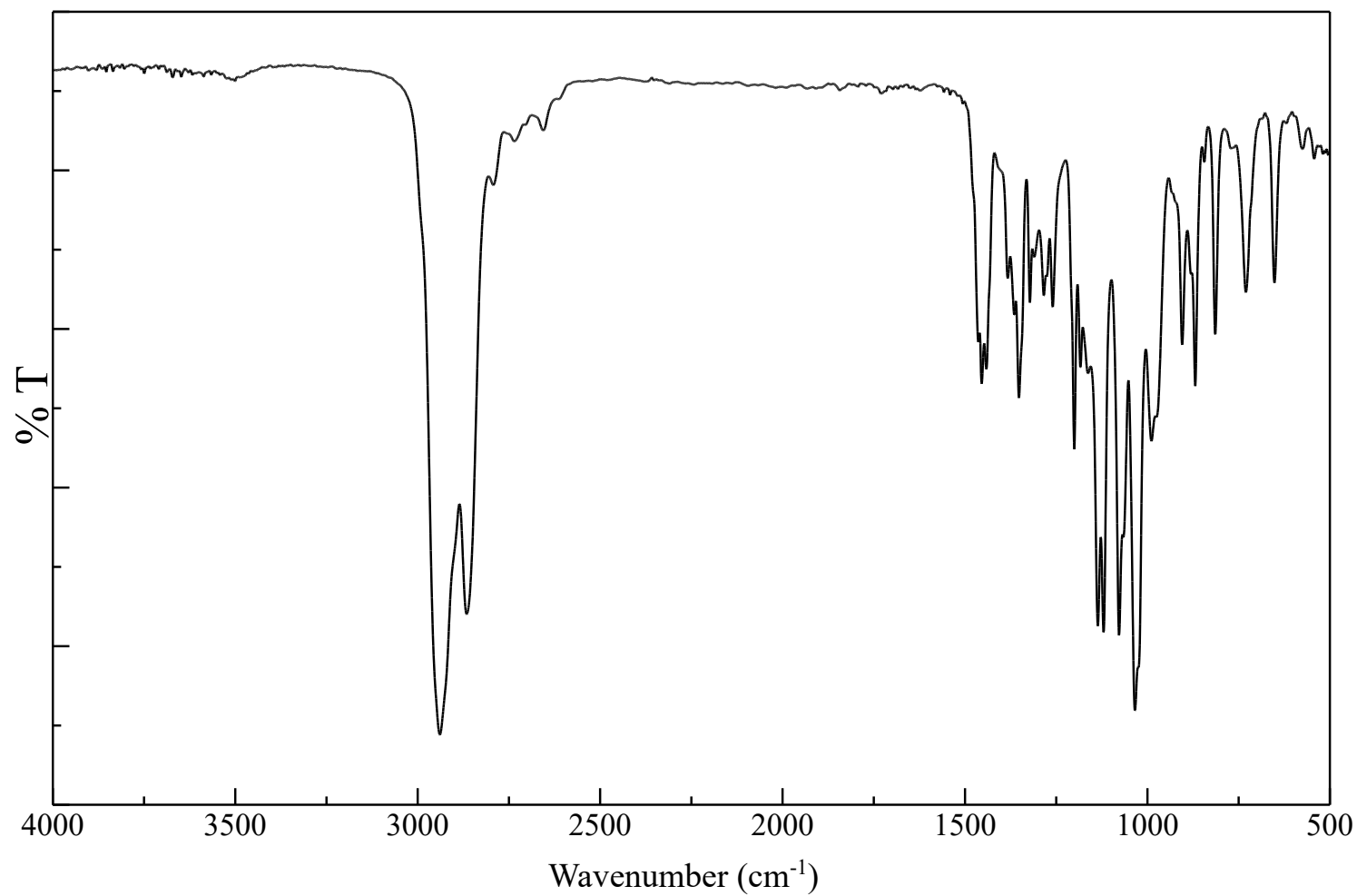


Figure 33. IR spectrum of 2-(6-Chlorohexyloxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**11**) (NaCl)

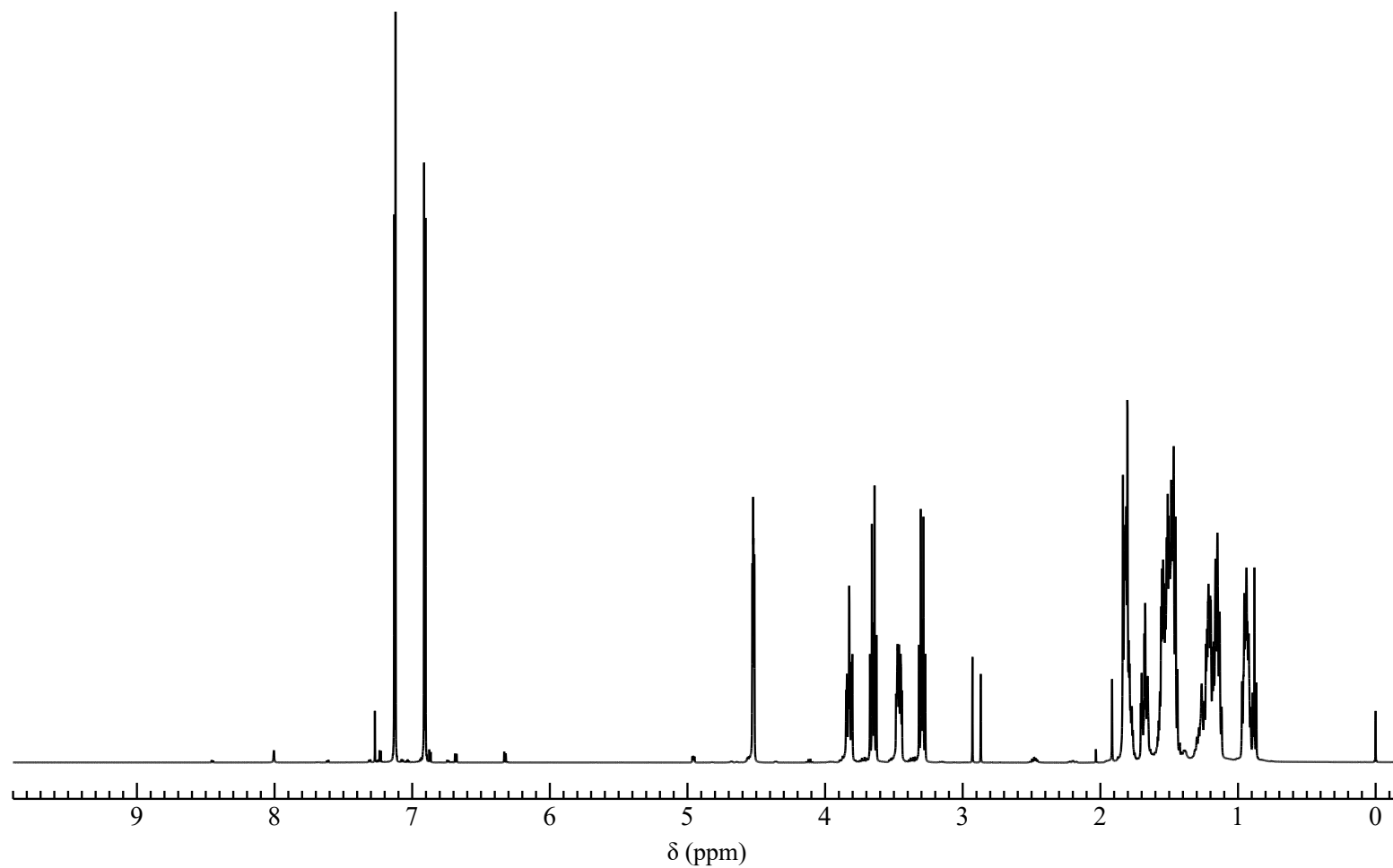


Figure 34. ^1H NMR spectrum of 4,4-bis(6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**12**) (CDCl_3)

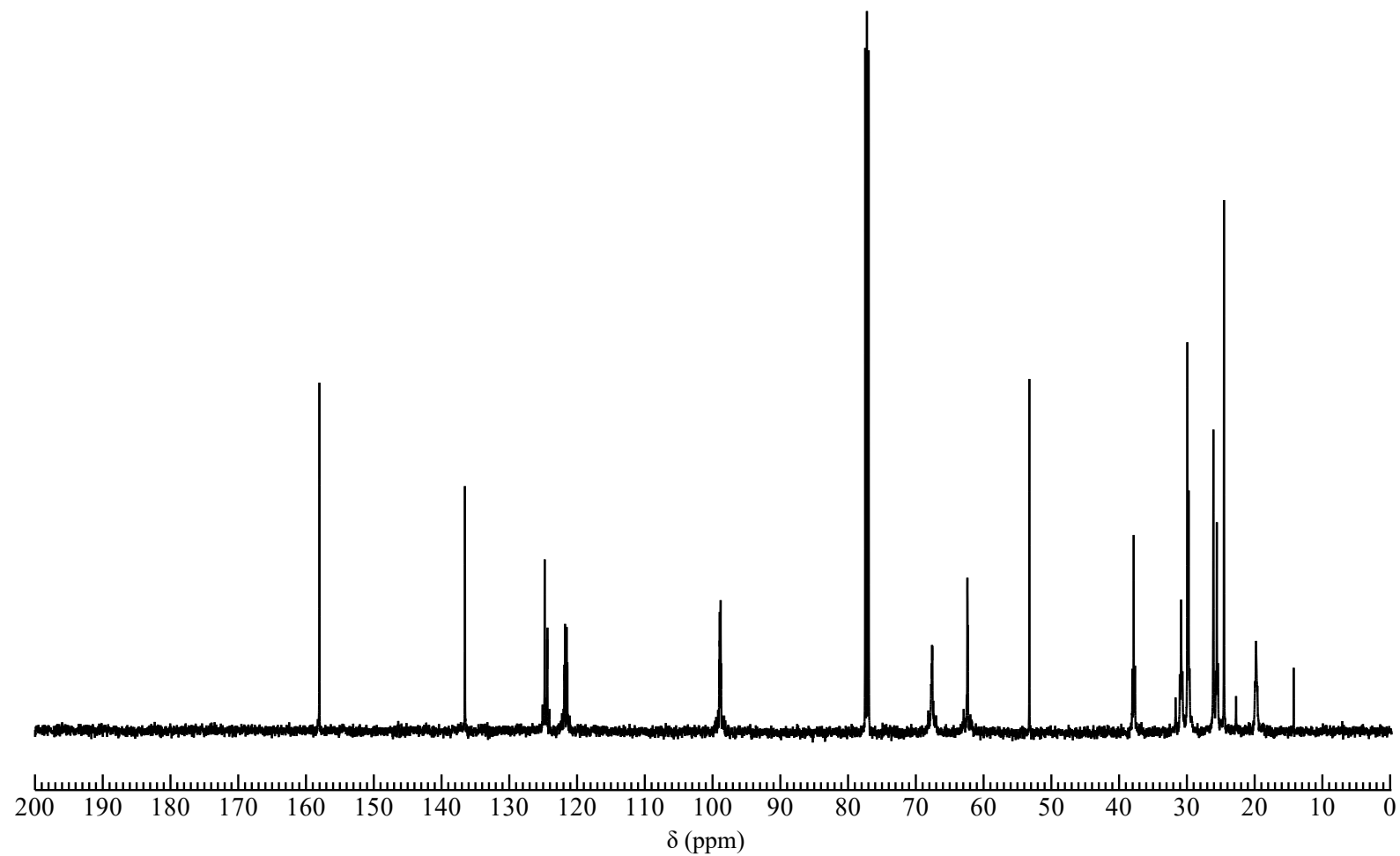


Figure 35. ^{13}C NMR spectrum of 4,4-bis(6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**12**) (CDCl_3)

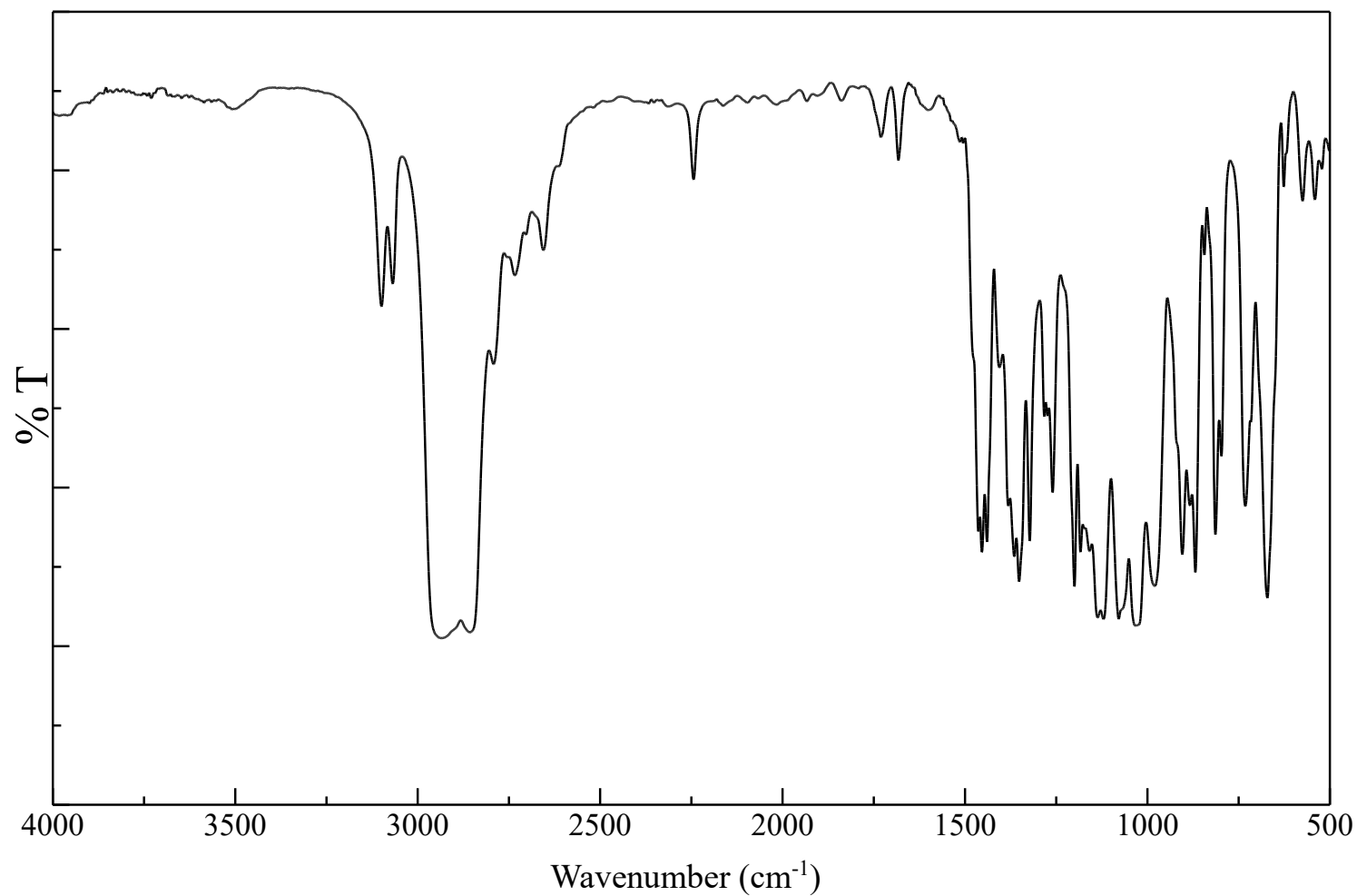


Figure 36. IR spectrum of 4,4-bis(6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**12**) (NaCl)

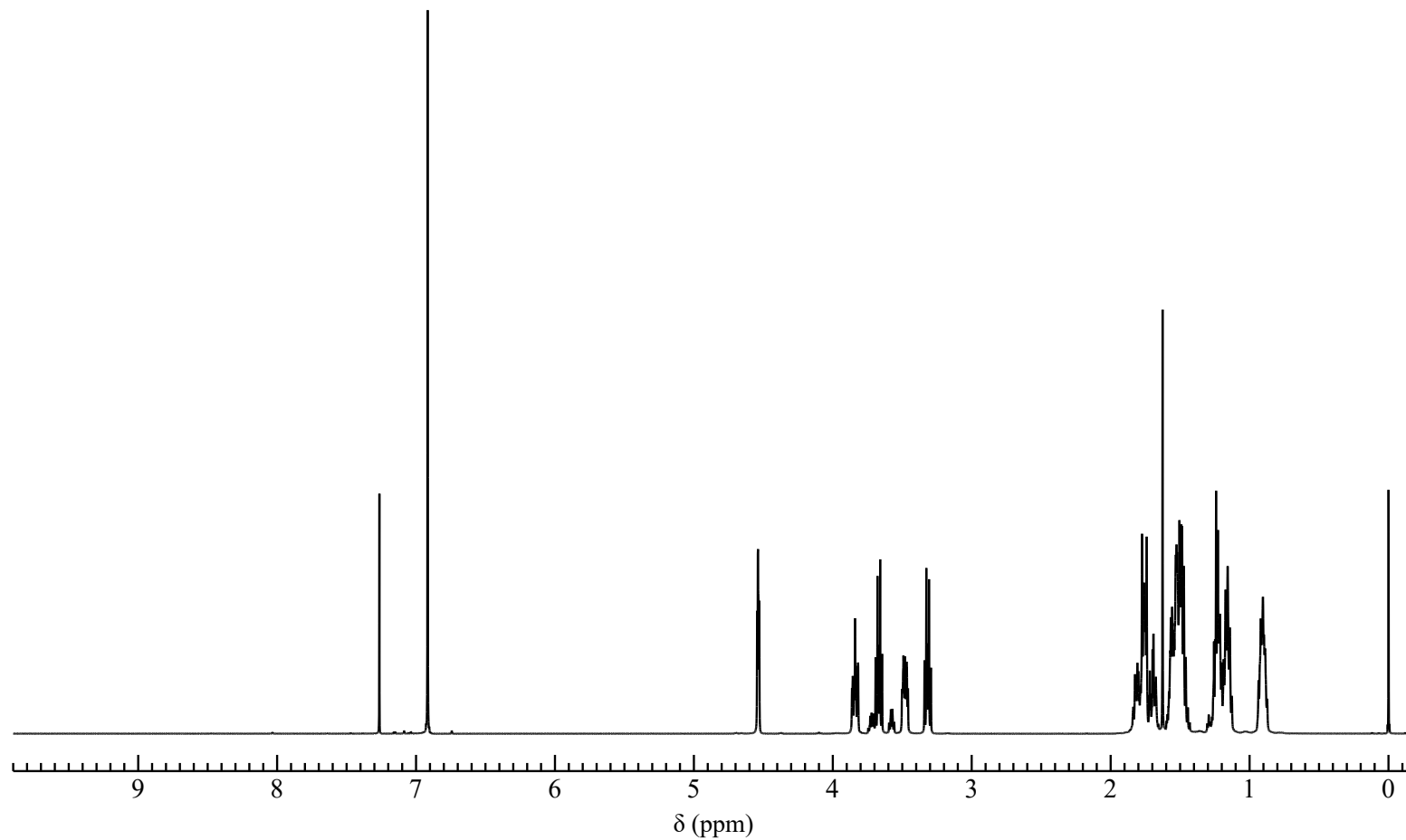


Figure 37. ^1H NMR spectrum of 2,6-dibromo-4,4-bis(6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**13**) (CDCl_3)

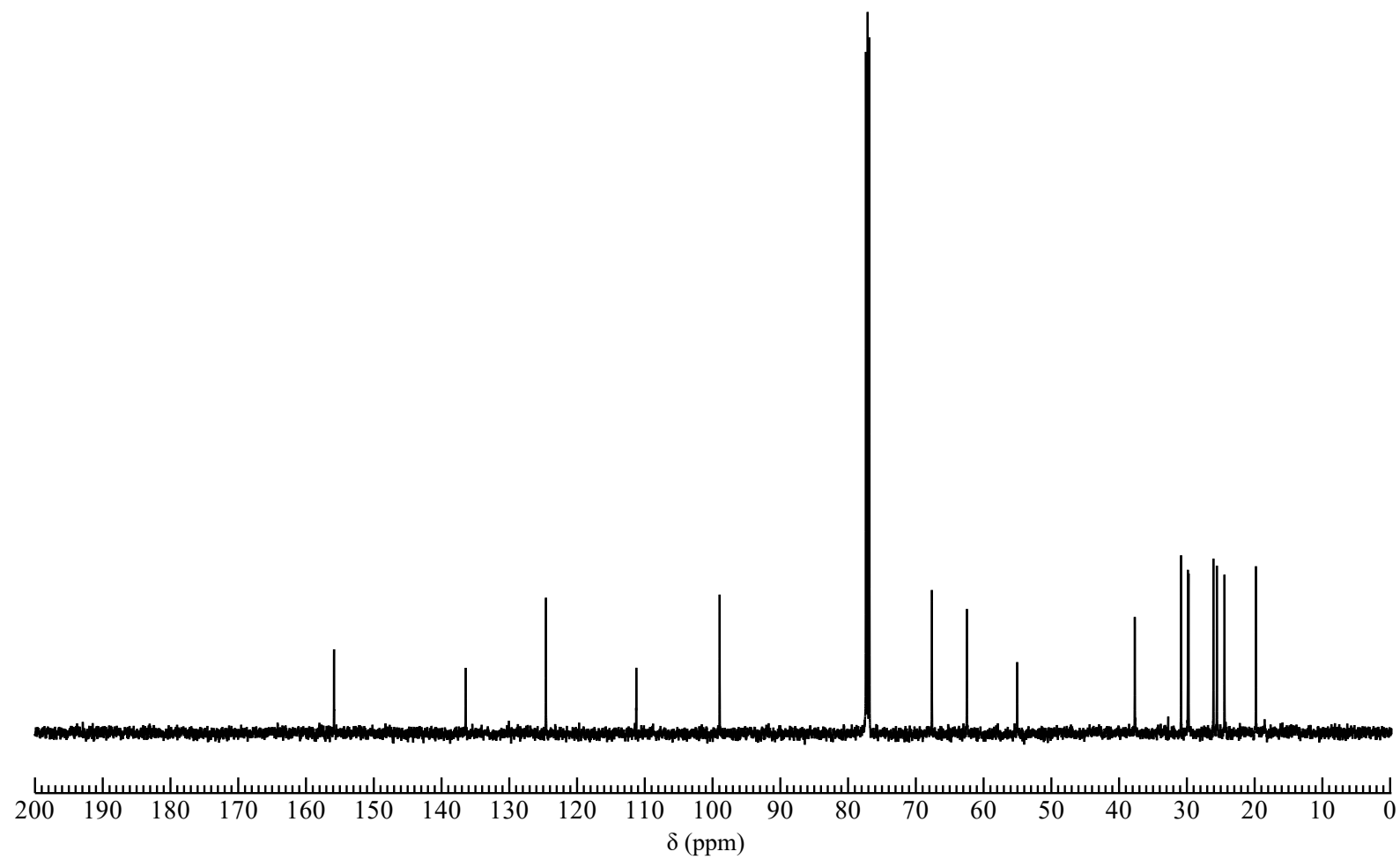


Figure 38. ^{13}C NMR spectrum of 2,6-dibromo-4,4-bis(6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**13**) (CDCl_3)

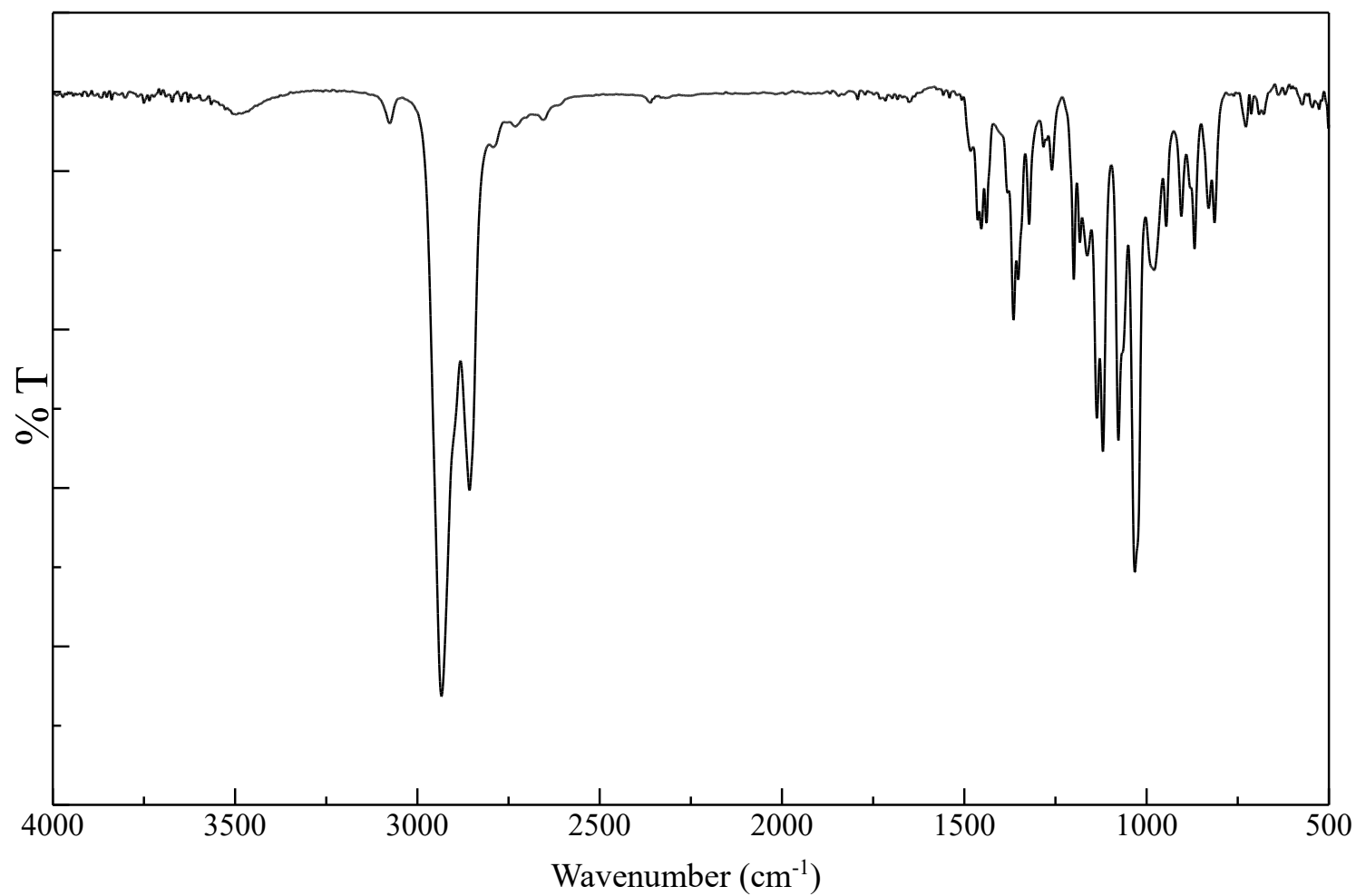


Figure 39. IR spectrum of 2,6-dibromo-4,4-bis(6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**13**) (NaCl)

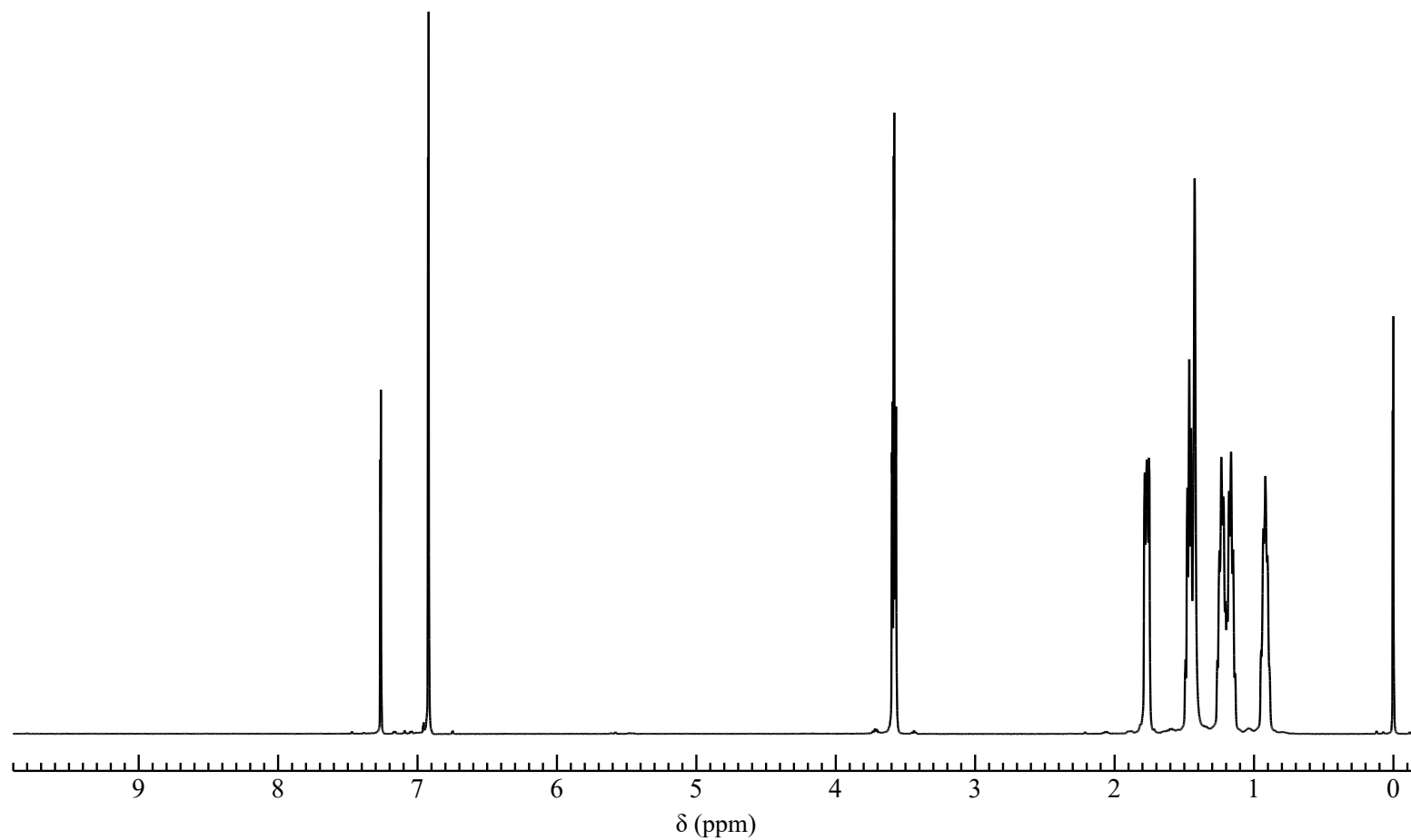


Figure 40. ^1H NMR spectrum of 2,6-dibromo-4,4-bis(6-hydroxyhexyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**14**) (CDCl_3)

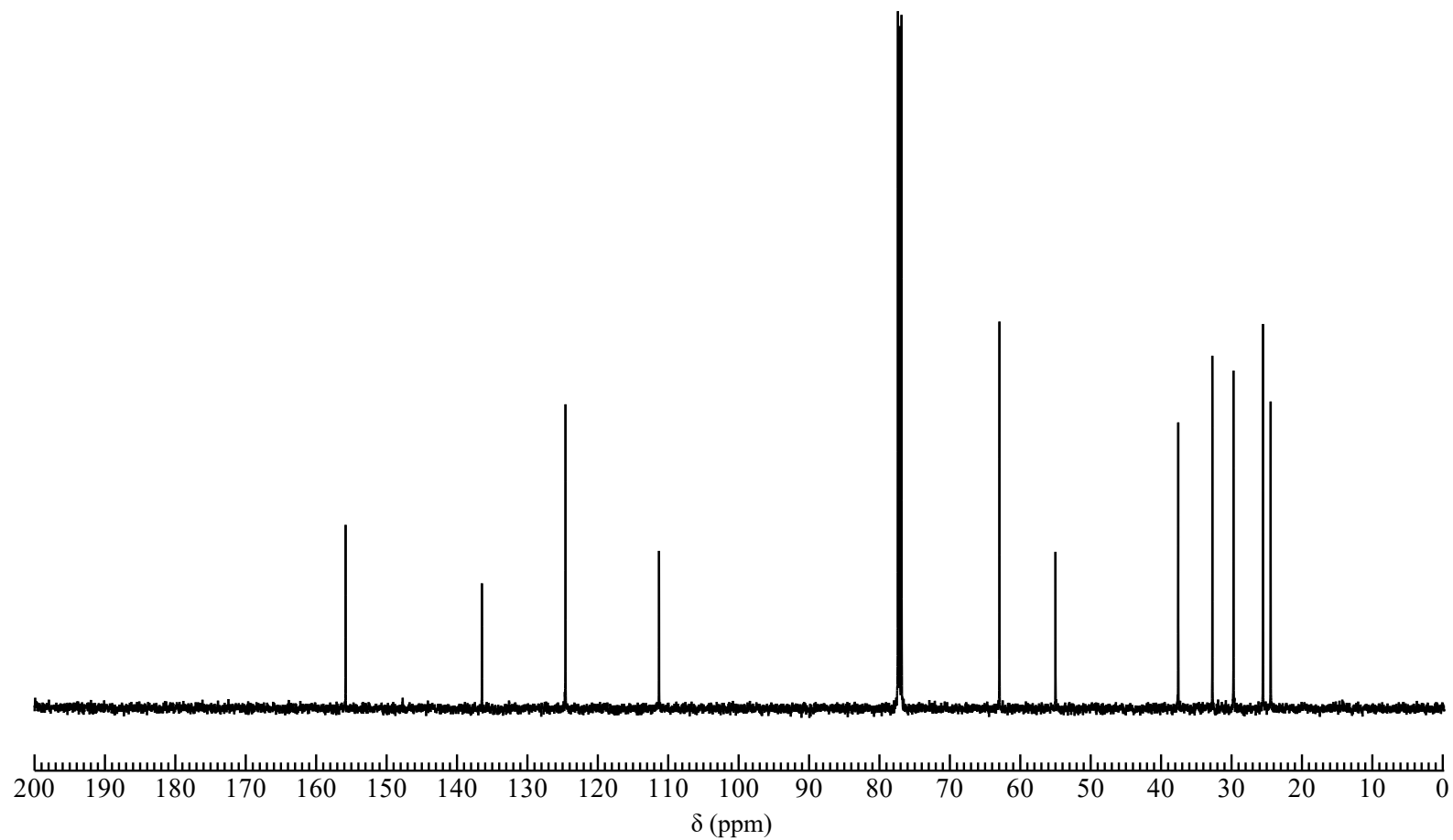


Figure 41. ^{13}C NMR spectrum of 2,6-dibromo-4,4-bis(6-hydroxyhexyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**14**) (CDCl_3)

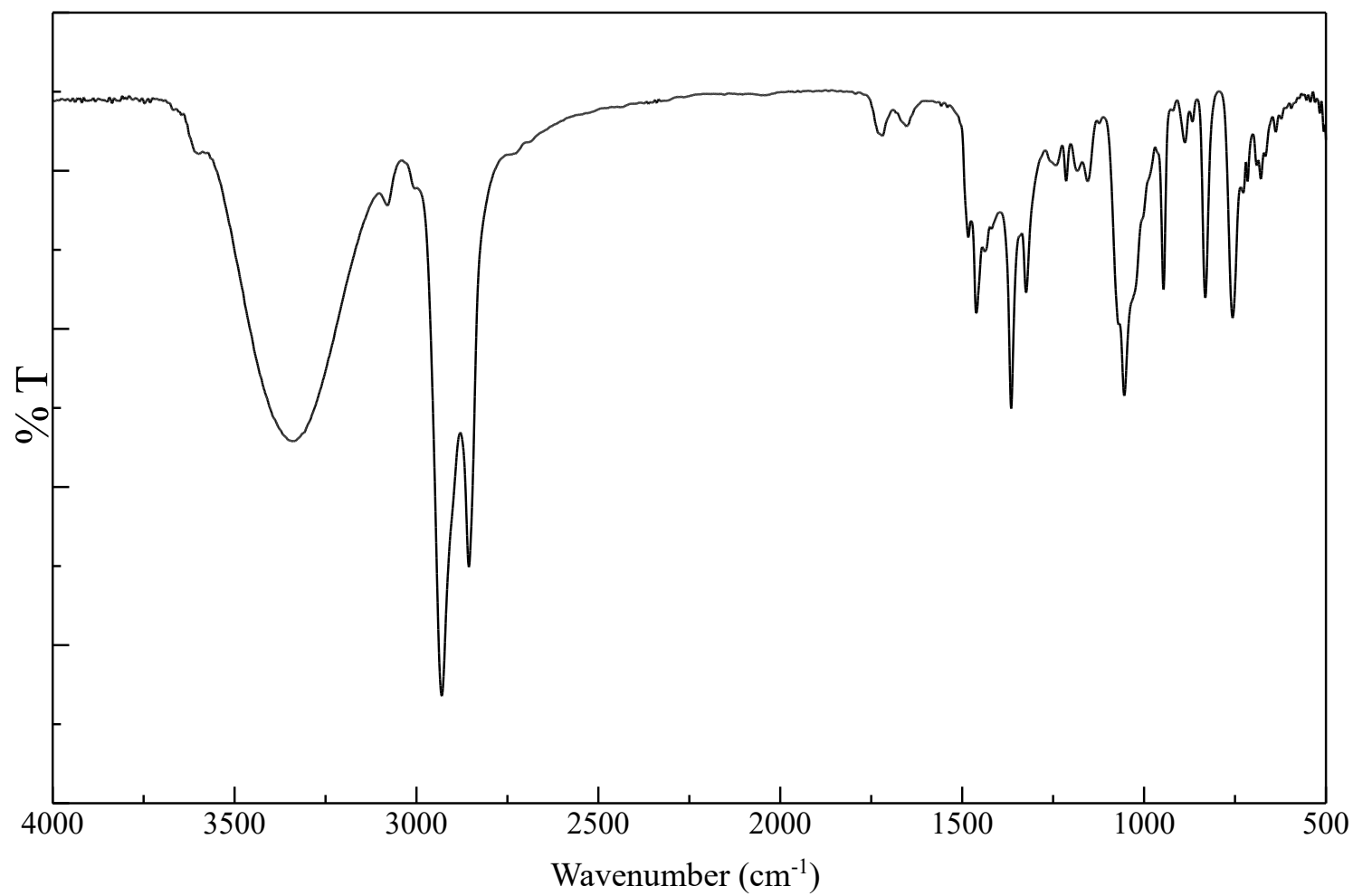


Figure 42. IR spectrum of 2,6-dibromo-4,4-bis(6-hydroxyhexyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**14**) (NaCl)

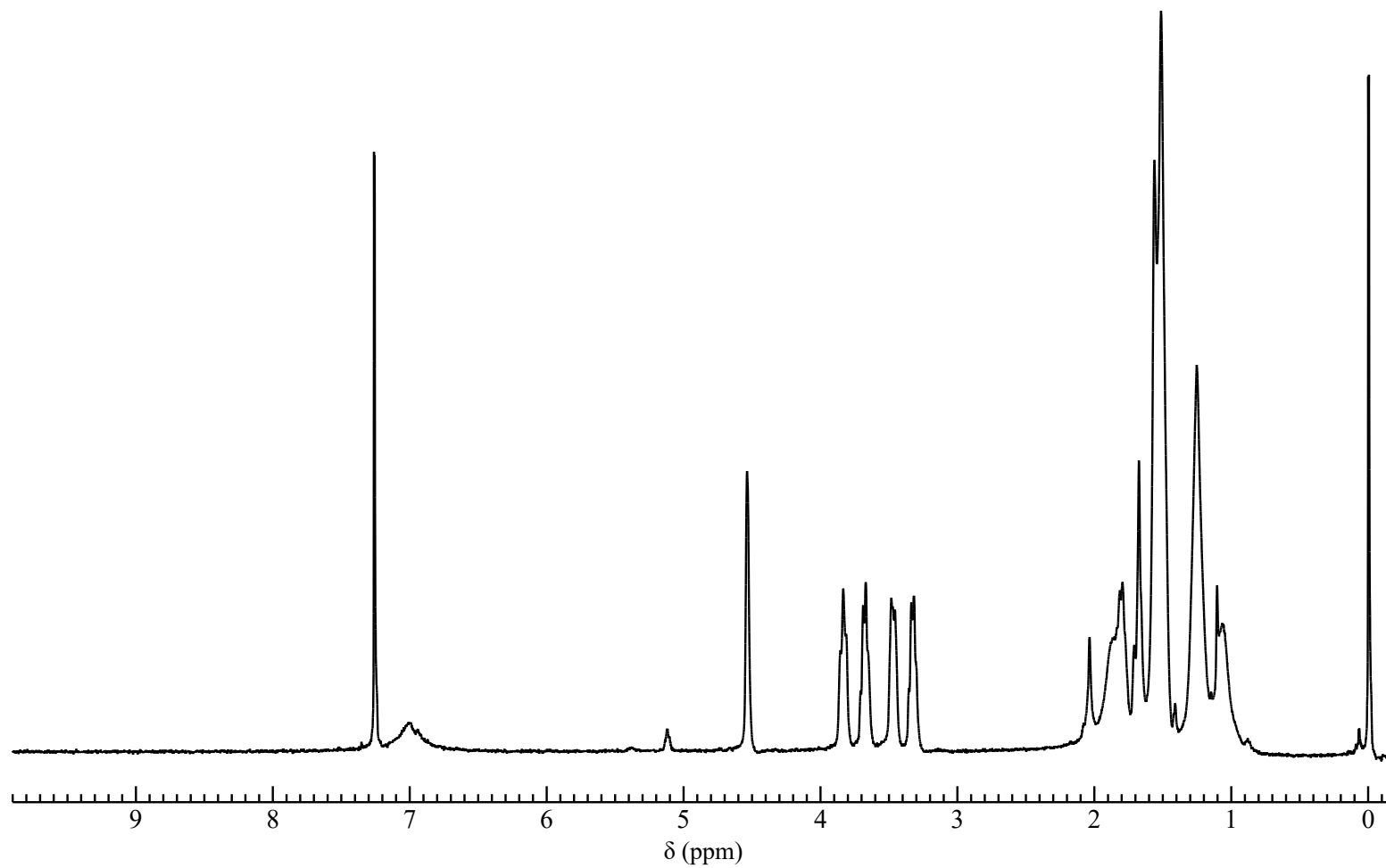


Figure 43. ^1H NMR spectrum of Poly(THPOHex₂CPDT) (**15**) (CDCl_3)

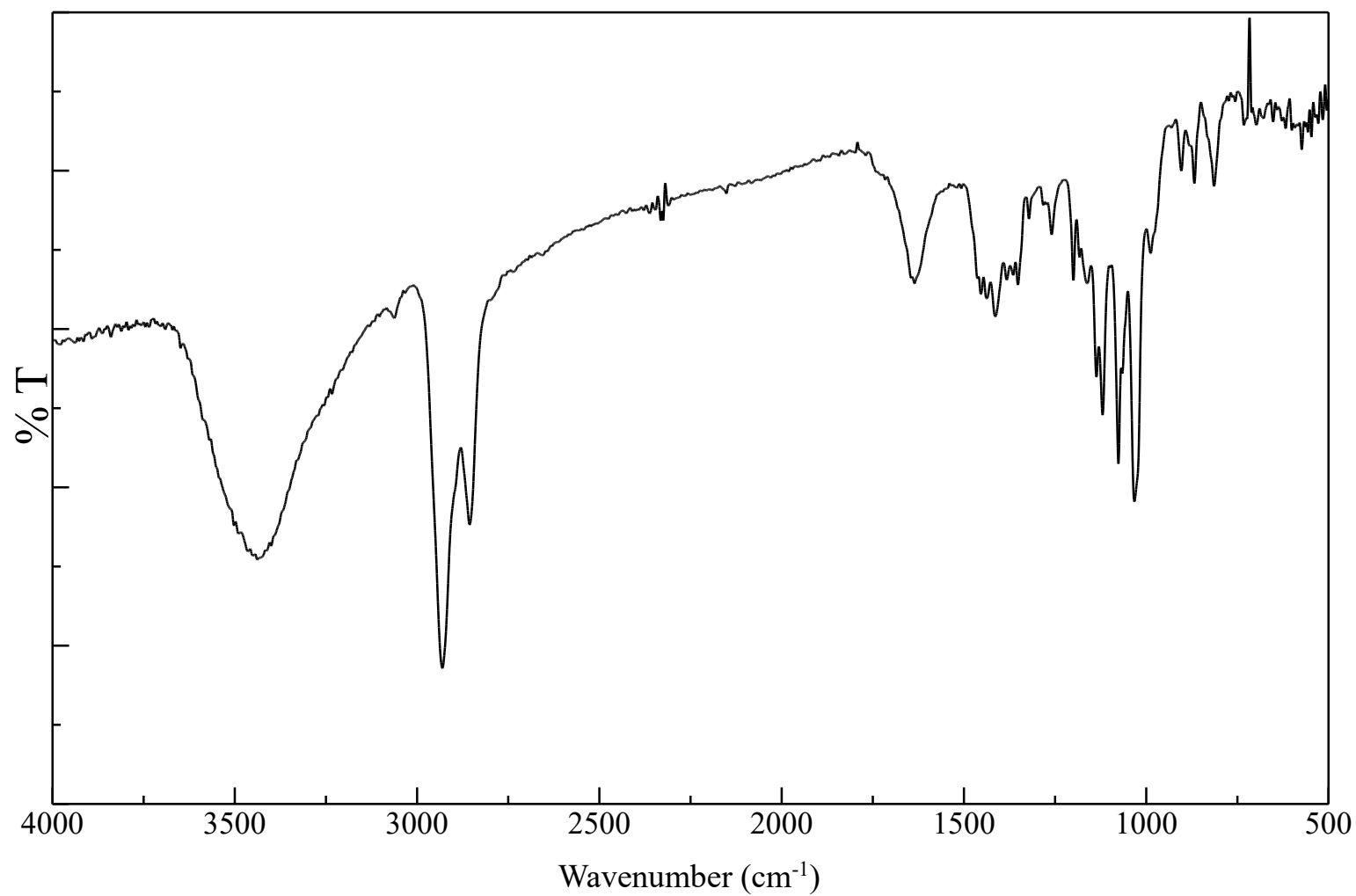


Figure 44. IR spectrum of Poly(THPOHex₂CPDT) (**15**) (KBr)

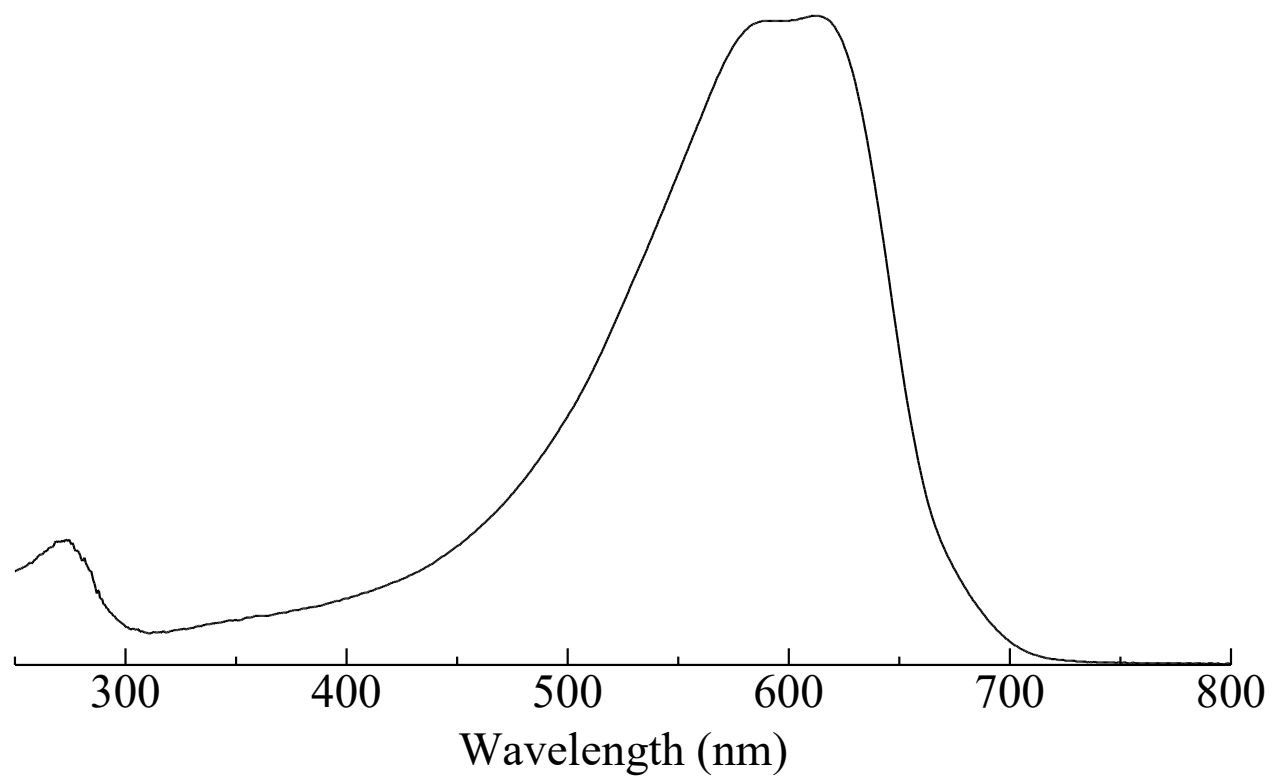


Figure 45. UV-vis spectrum of Poly(THPOHex₂CPDT) (**15**) (THF)

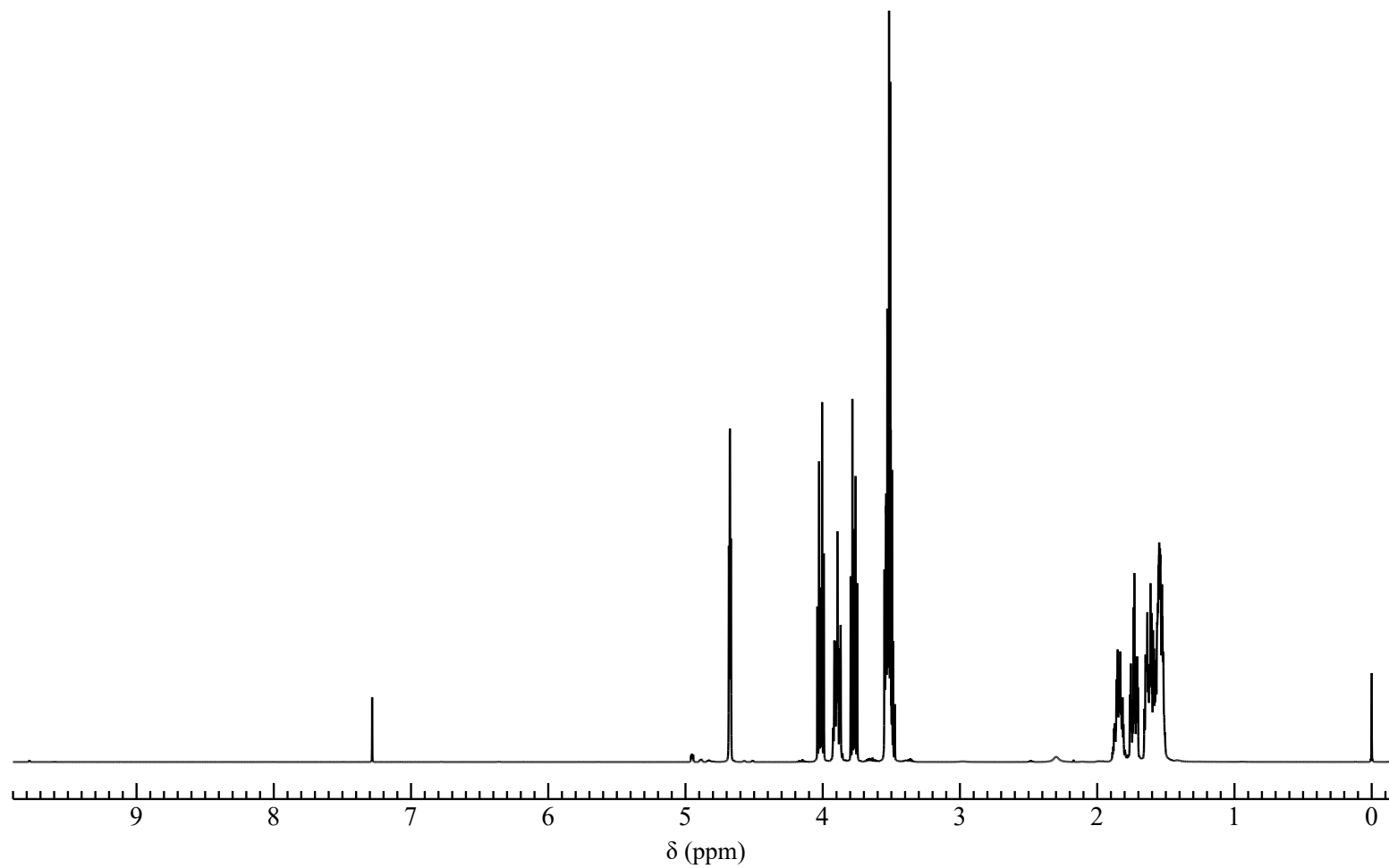


Figure 46. ^1H NMR spectrum of 2-(2-Bromoethoxy)tetrahydro-2H-pyran (17) (CDCl_3)

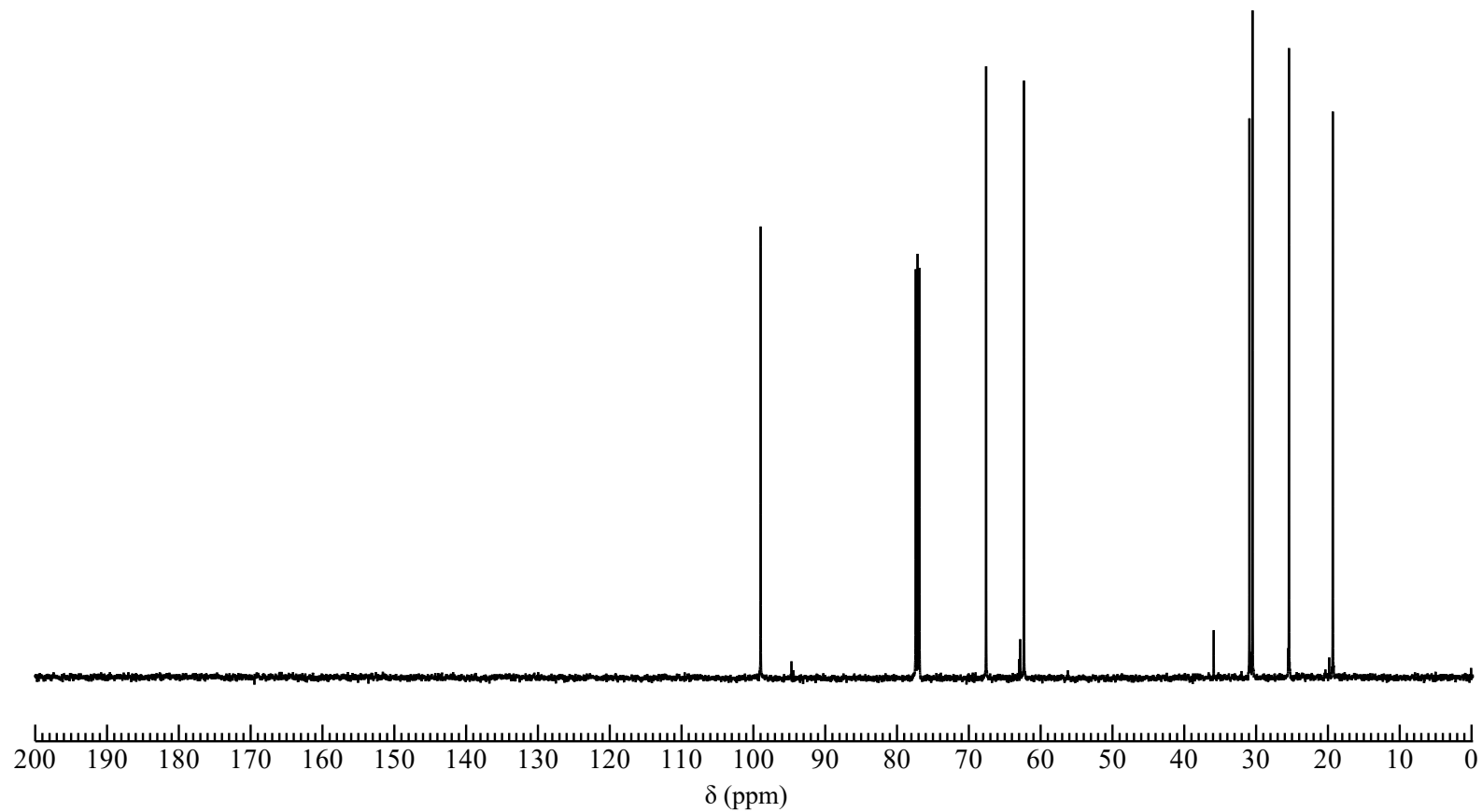


Figure 47. ^{13}C NMR spectrum of 2-(2-Bromoethoxy)tetrahydro-2H-pyran (**17**) (CDCl_3)

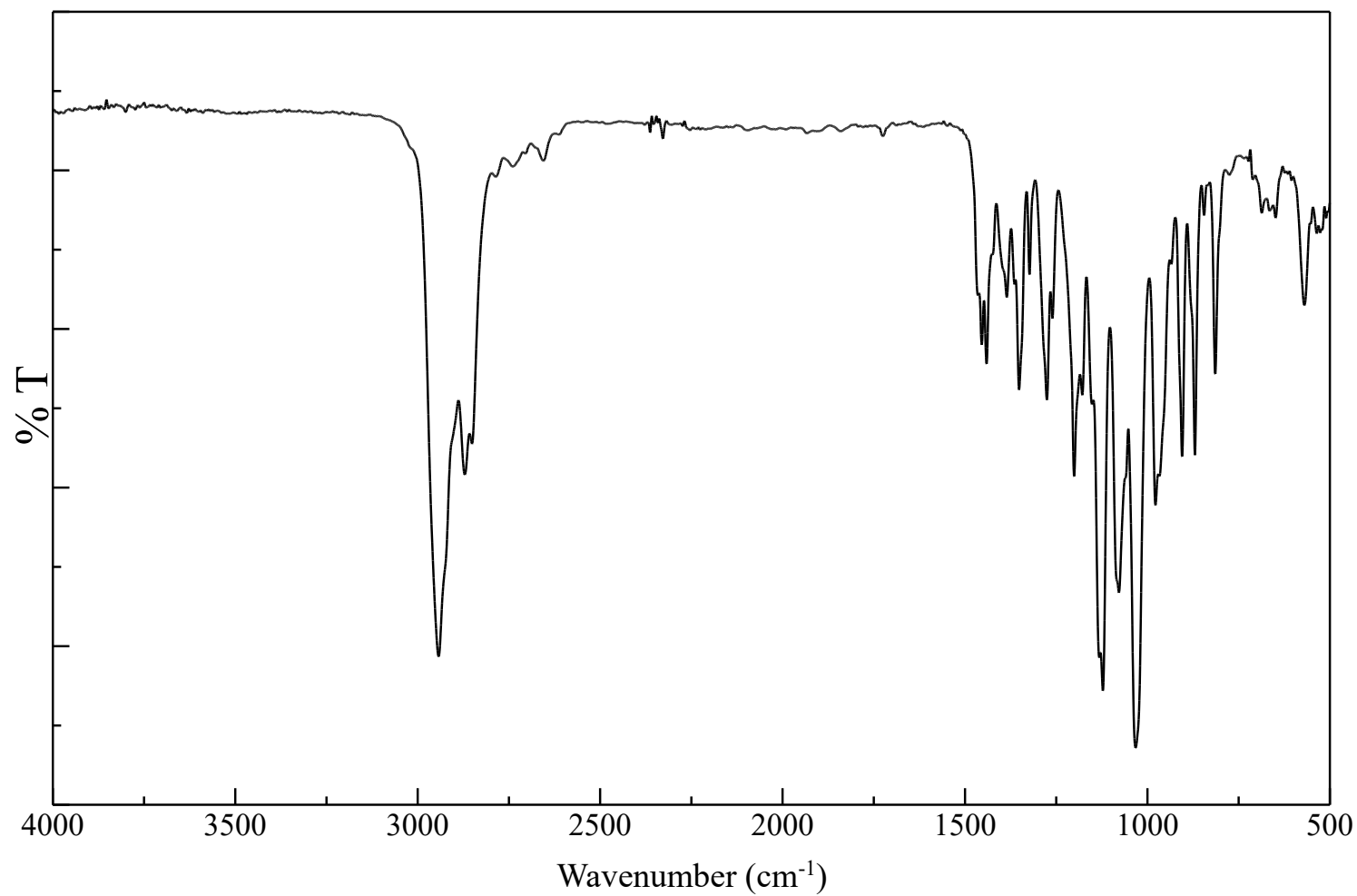


Figure 48. IR spectrum of 2-(2-Bromoethoxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**17**) (NaCl)

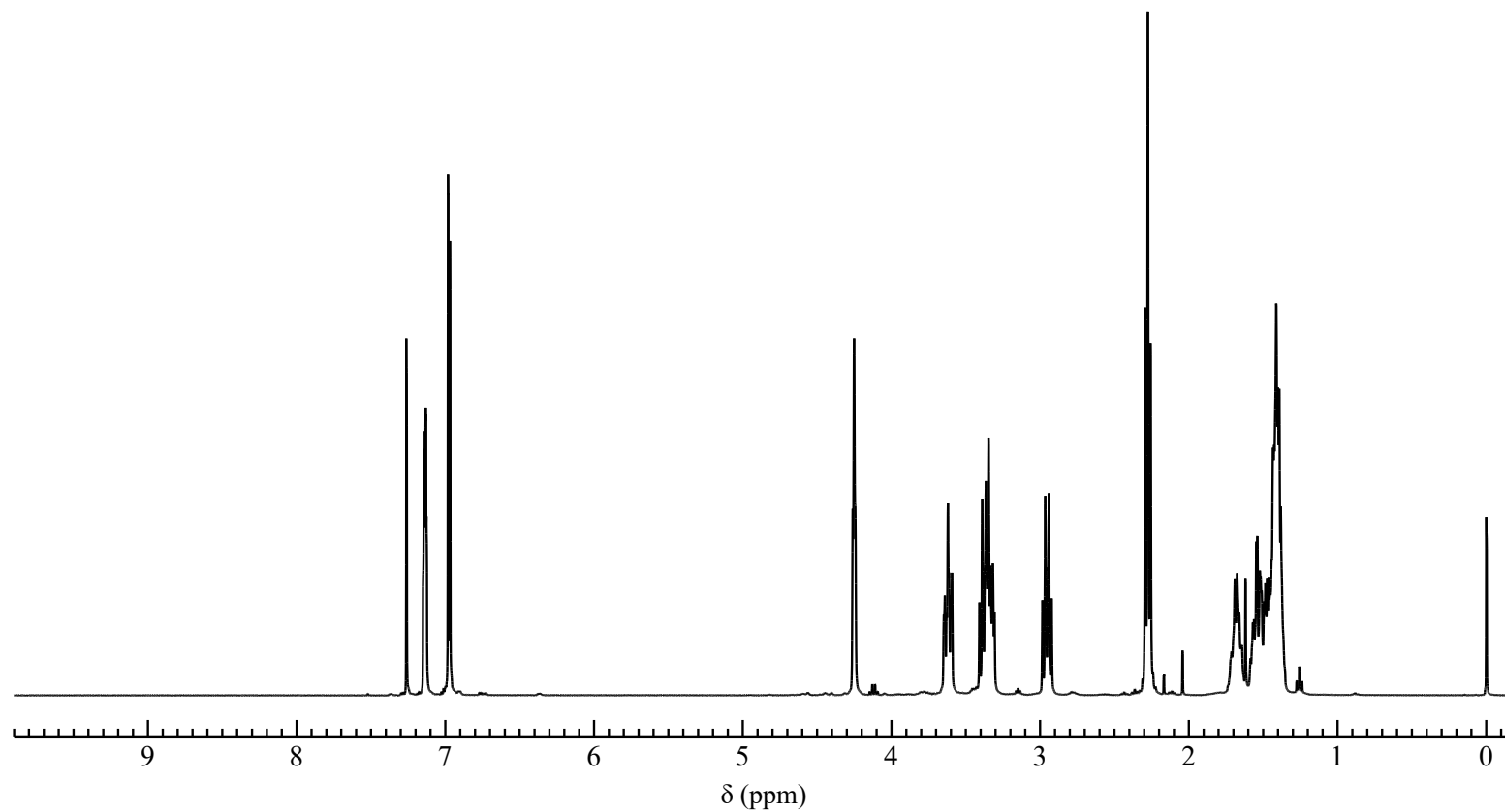


Figure 49. ^1H NMR spectrum of 4,4-bis(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**18**) (CDCl_3)

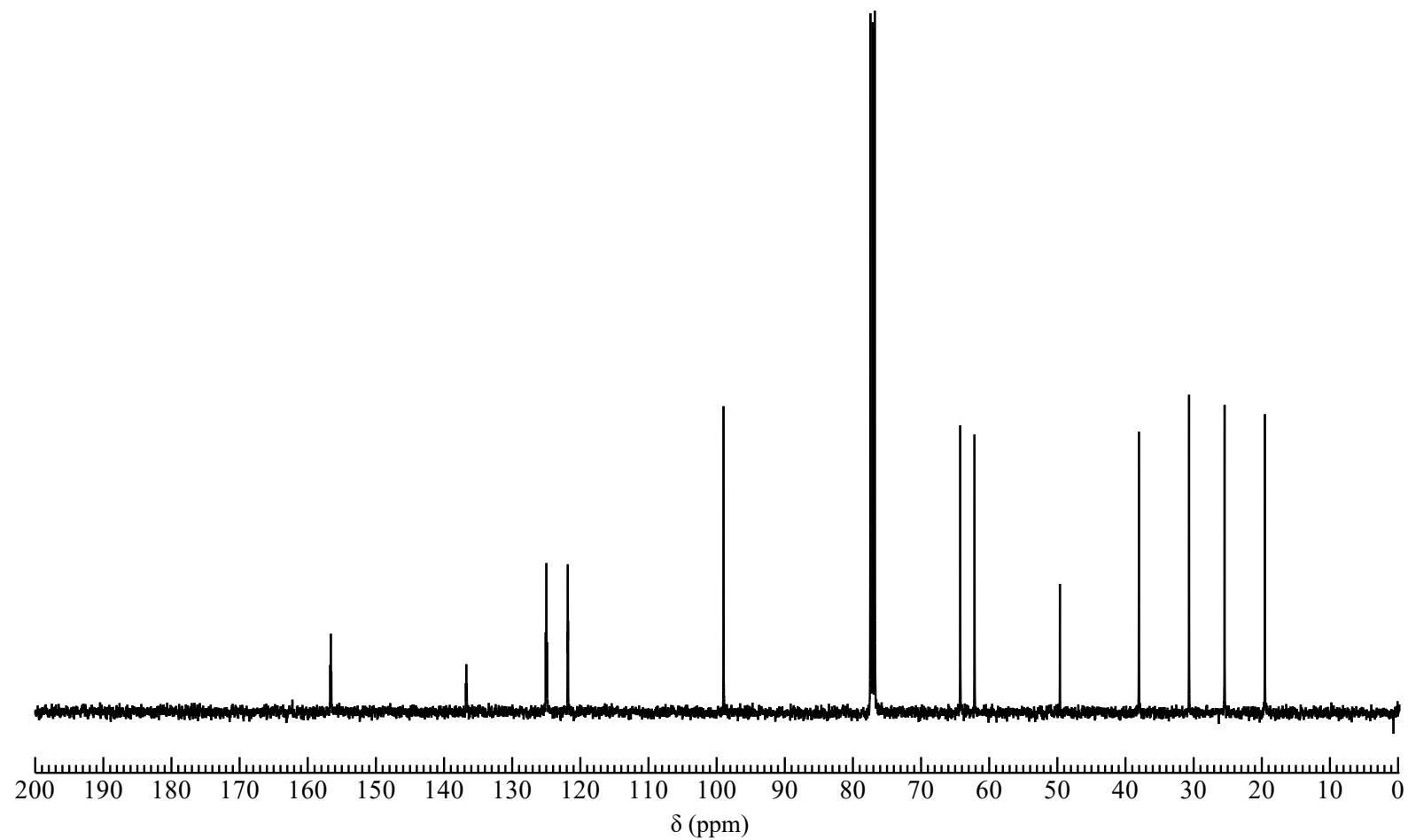


Figure 50. ^{13}C NMR spectrum of 4,4-bis(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**18**) (CDCl_3)

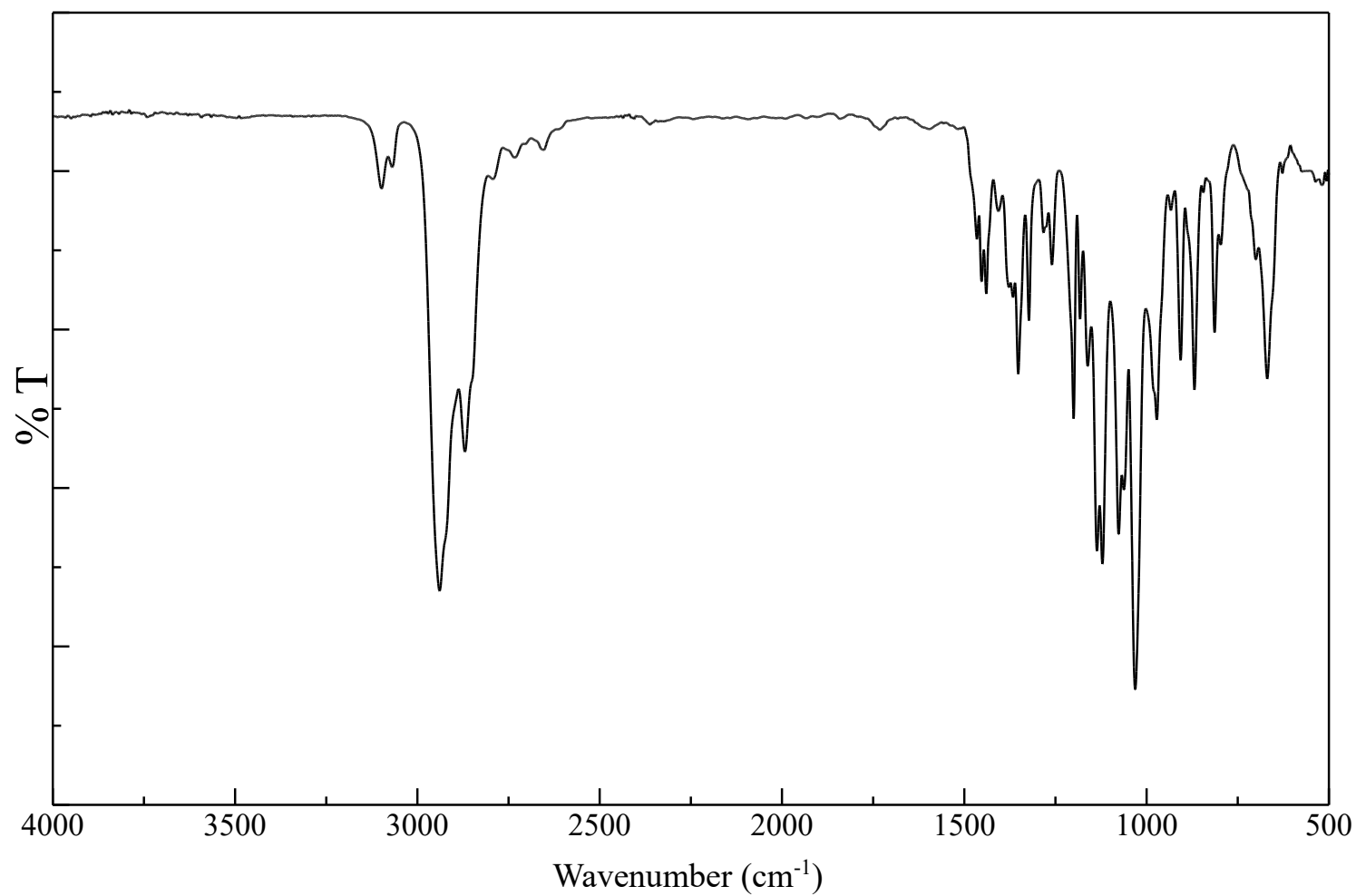


Figure 51. IR spectrum of 4,4-bis(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**18**) (NaCl)

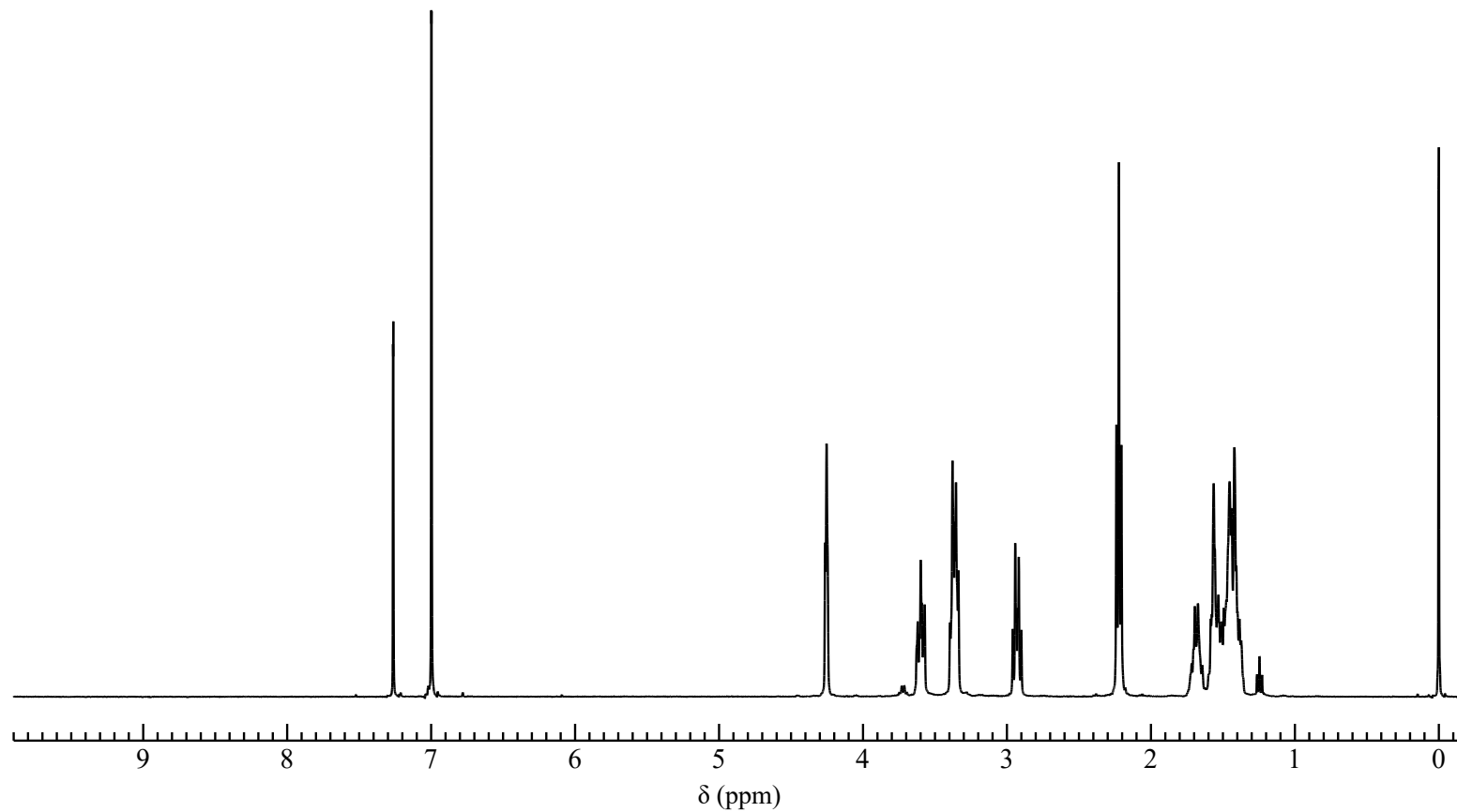


Figure 52. ^1H NMR spectrum of 2,6-dibromo-4,4-bis(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**19**) (CDCl_3)

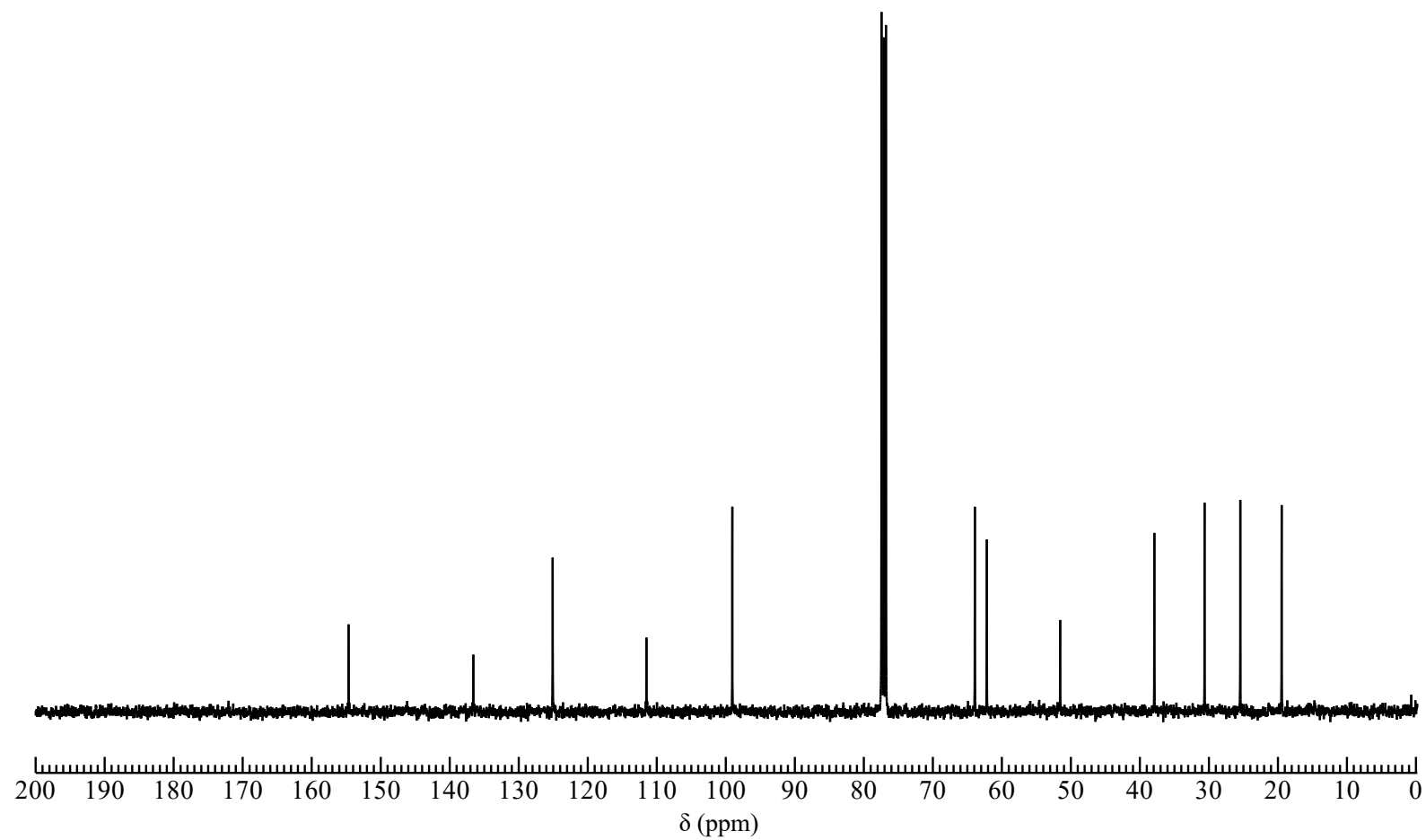


Figure 53. ^{13}C NMR spectrum of 2,6-dibromo-4,4-bis(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**19**) (CDCl_3)

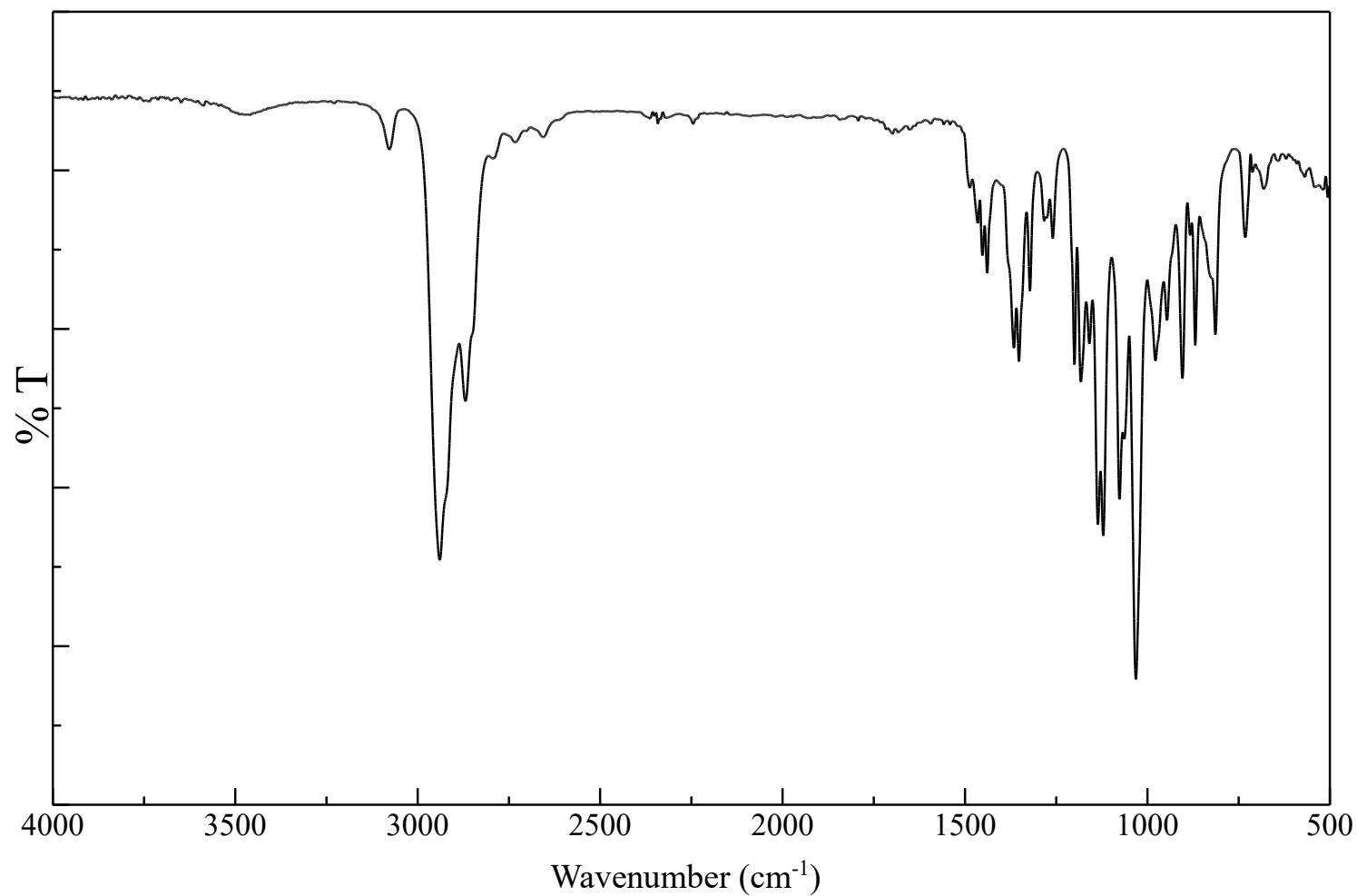


Figure 54. IR spectrum of 2,6-dibromo-4,4-bis(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**19**) (NaCl)

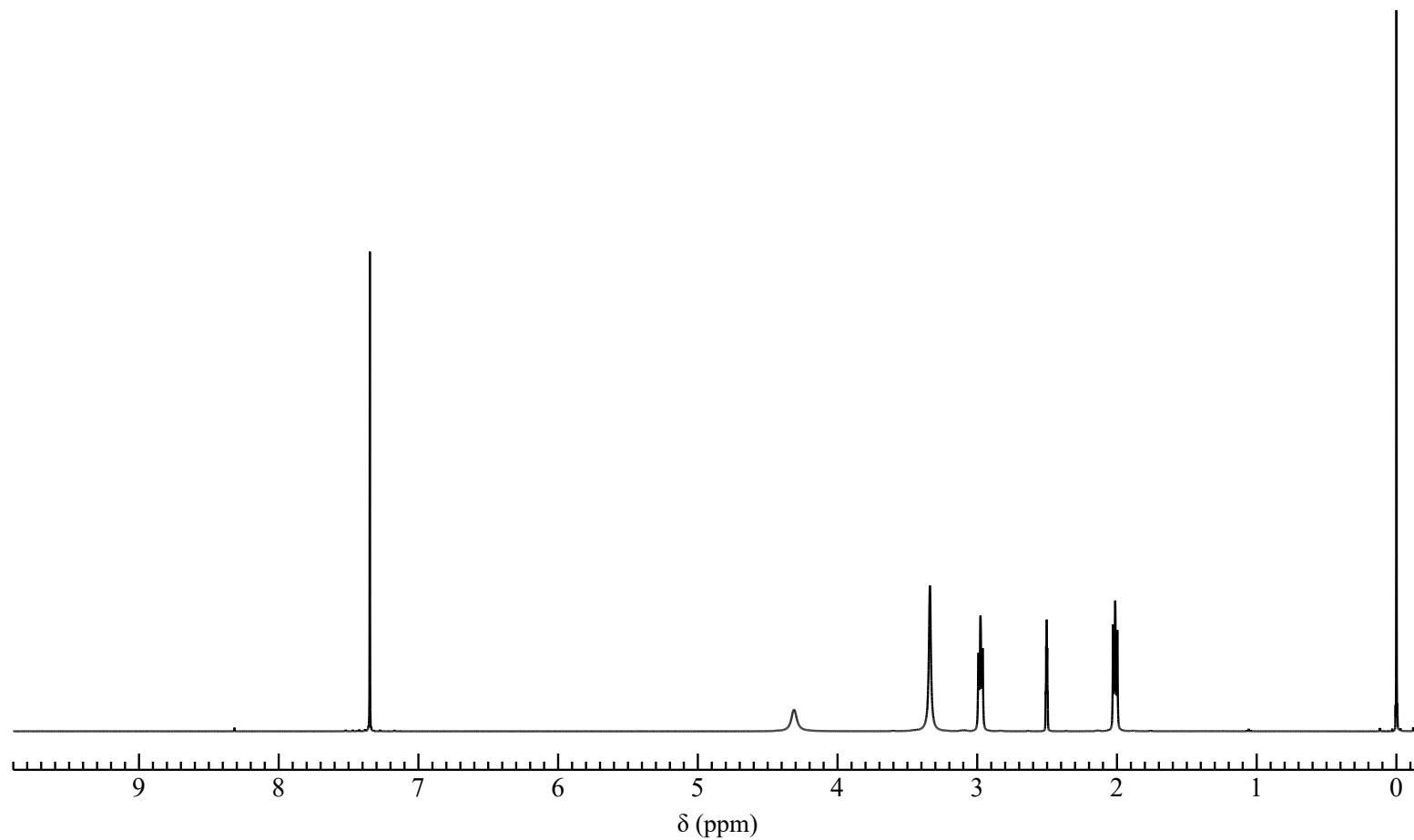


Figure 55. ^1H NMR spectrum of 2,6-dibromo-4,4-bis(2-hydroxyethyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**20**) (DMSO- D_6)

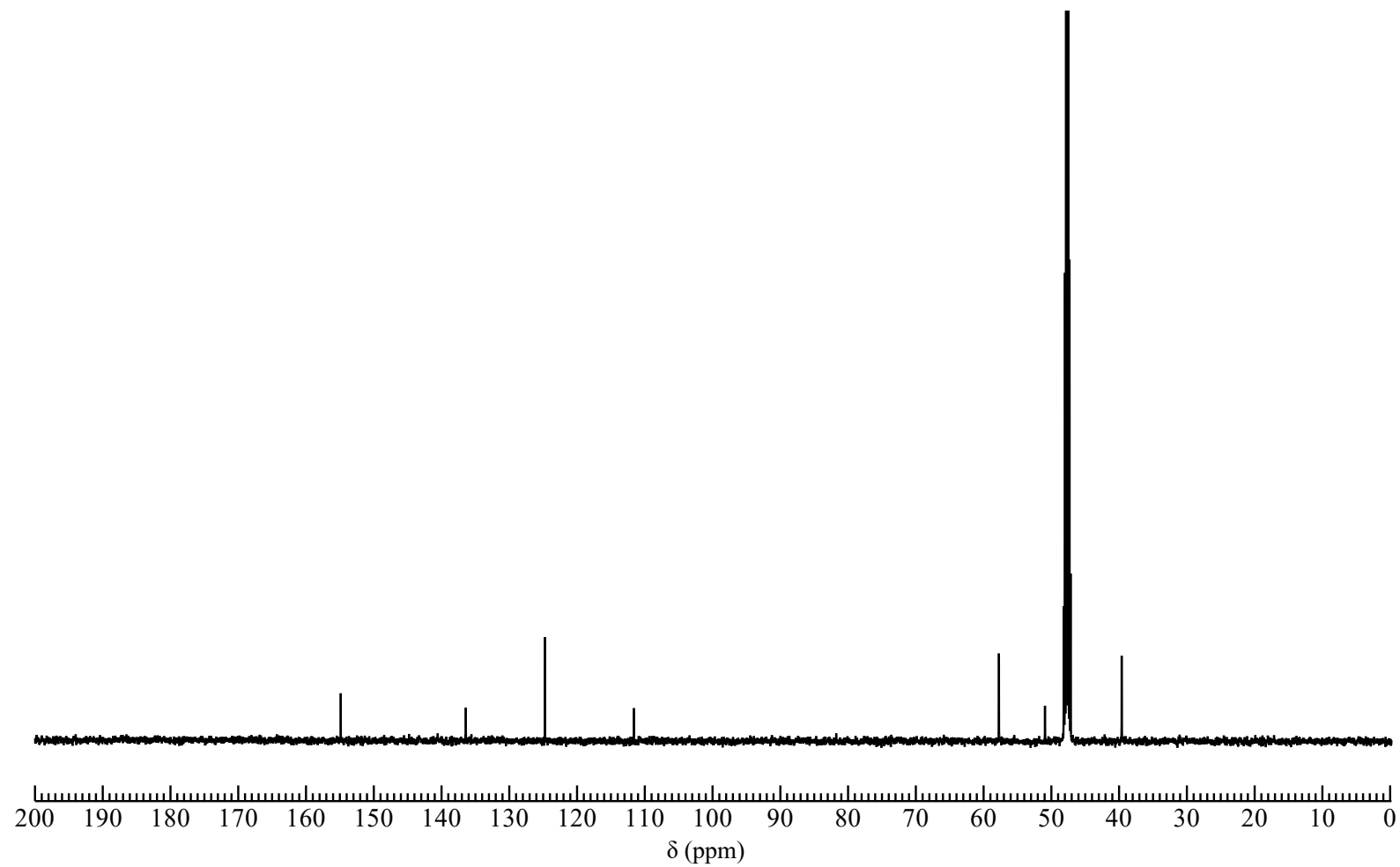


Figure 56. ^{13}C NMR spectrum of 2,6-dibromo-4,4-bis(2-hydroxyethyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**20**) (CD_3OD)

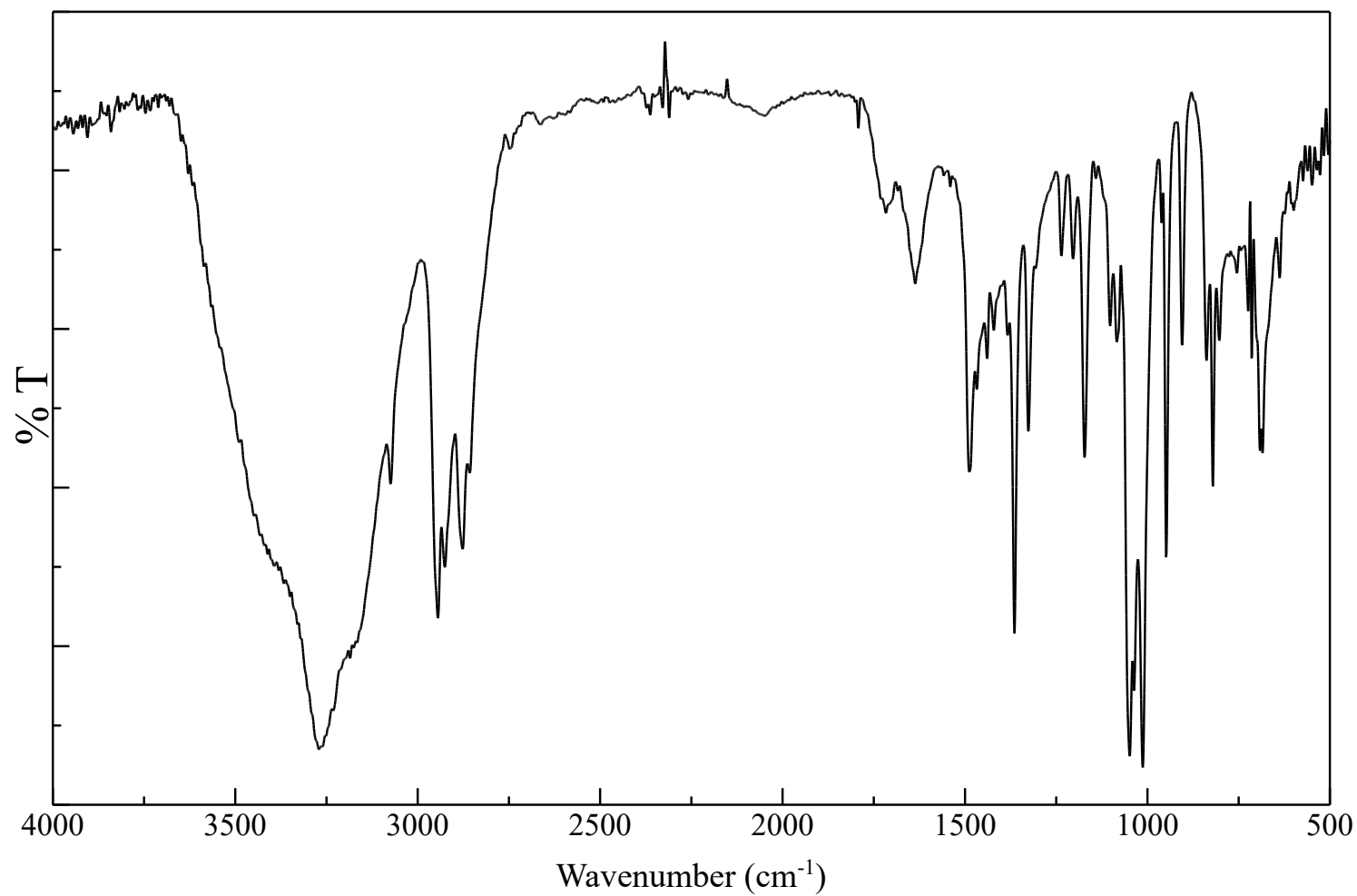


Figure 57. IR spectrum of 2,6-dibromo-4,4-bis(2-hydroxyethyl)cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**20**) (KBr)

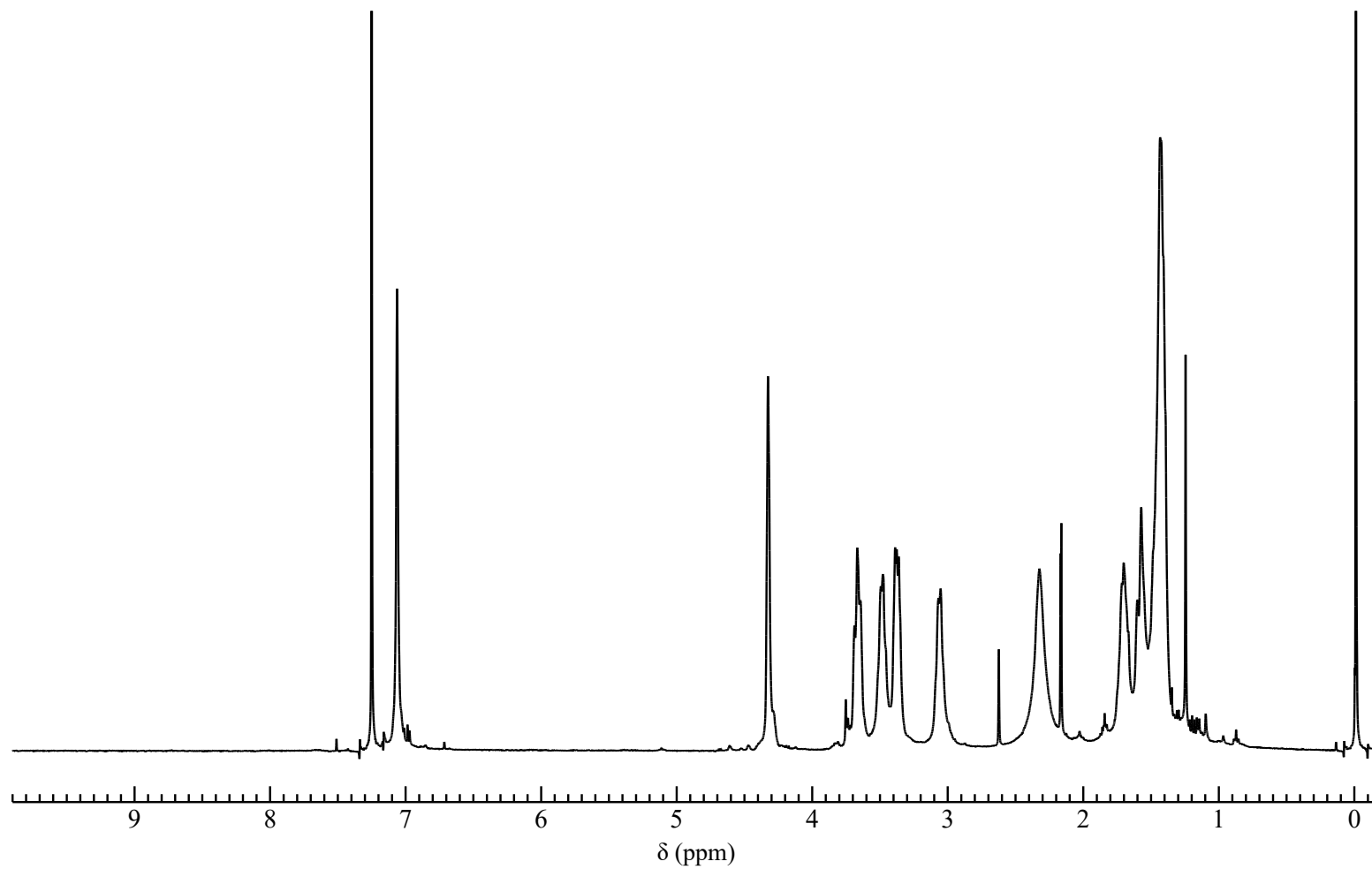


Figure 58. ^1H NMR spectrum of Poly(THPOEt₂CPDT) (21) (CDCl_3)

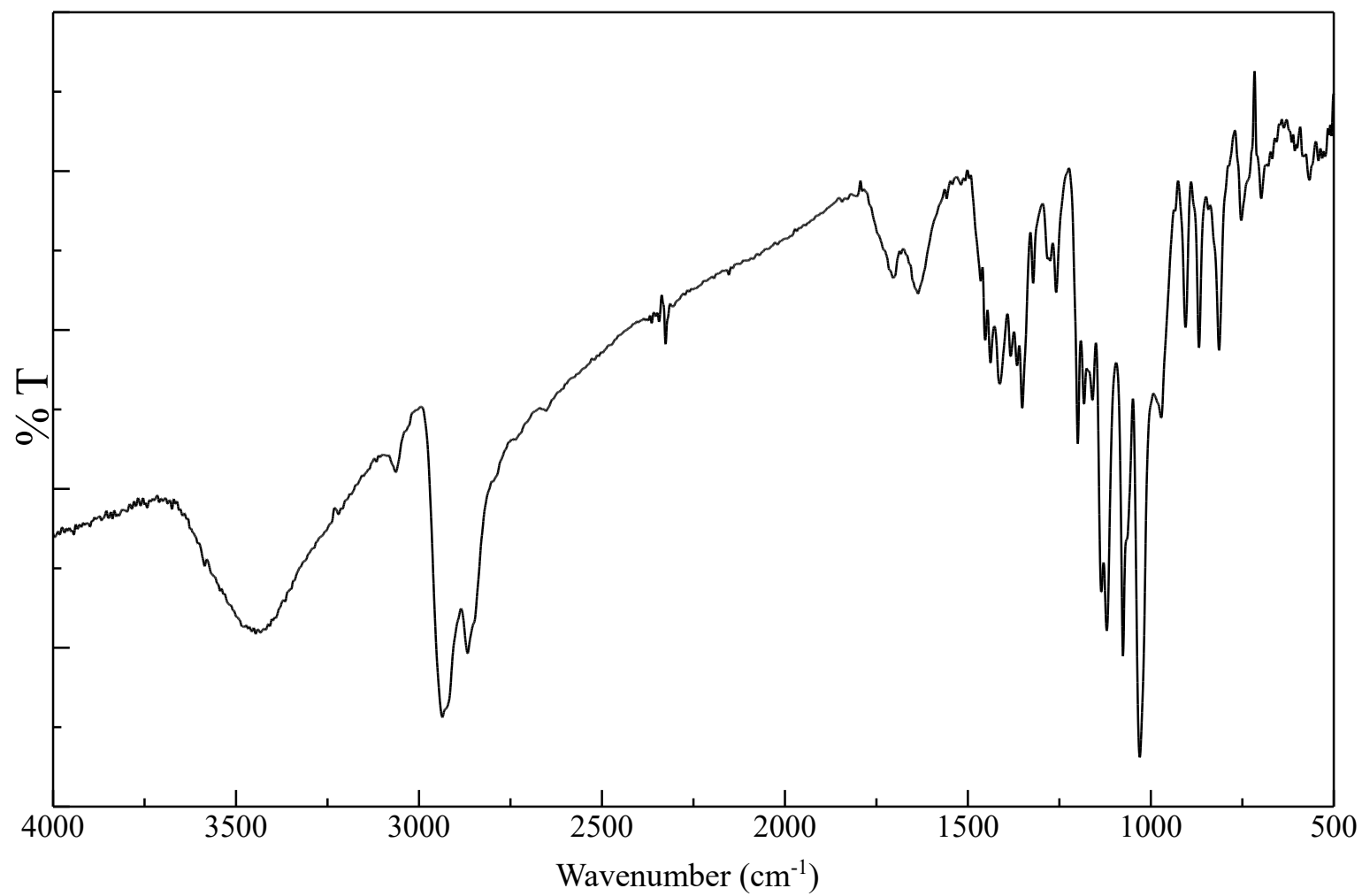


Figure 59. IR spectrum of Poly(THPOEt₂CPDT) (**21**) (KBr)

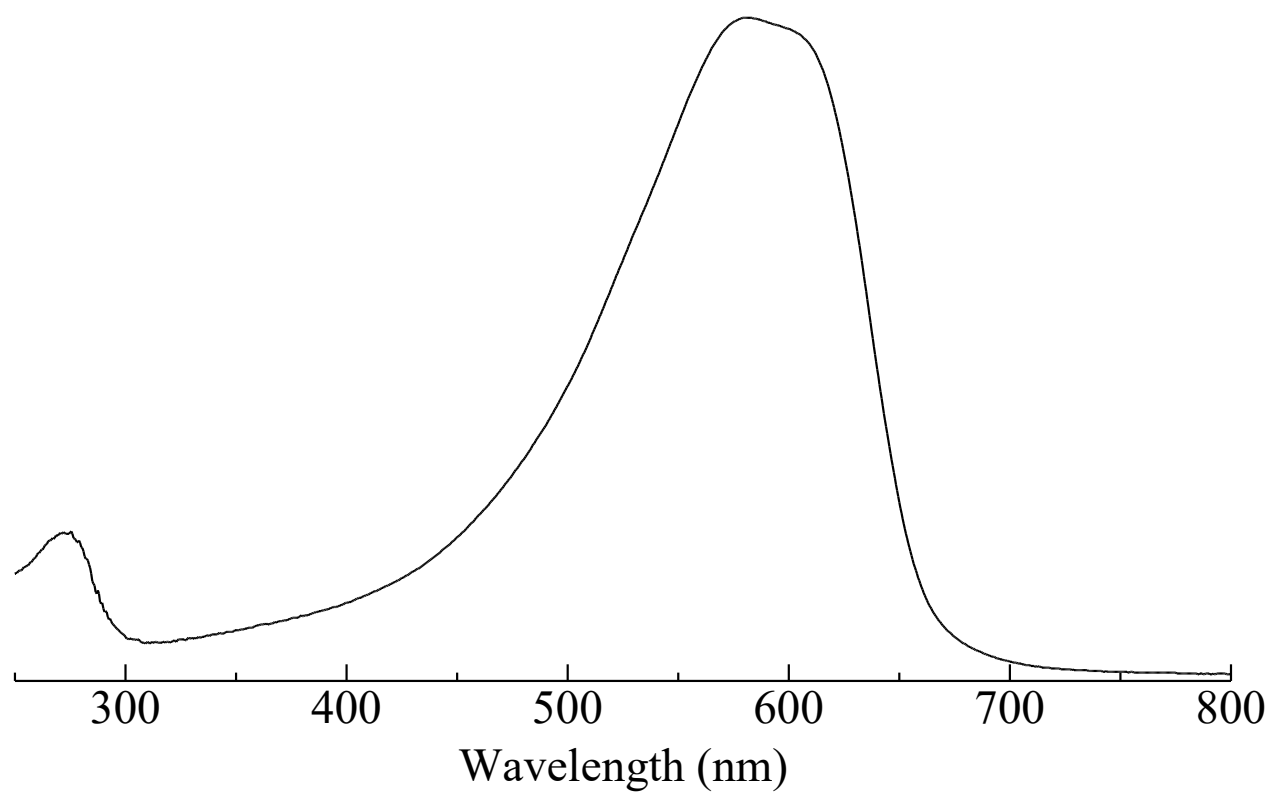


Figure 60. UV-vis spectrum of Poly(THPOEt₂CPDT) (**21**) (THF)

第 3 章

結果と考察

3-1 4*H*-Cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (6) の合成検討

Braunger らの文献記載の方法¹¹⁾である **Scheme 1, 2** に示す経路および Hanamura らの文献記載の方法¹³⁾を参考にした **Scheme 3, 4** に示す経路にて、本修士研究における基本骨格となる 4*H*-Cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (6) の合成検討を行った。

○ **Scheme 1, 2** の経路による合成について

1 段階目の Bis(2-iodo-3-thienyl)methanol (3) を合成する際、リチオ化反応に用いる *n*-BuLi の添加を 1 滴ずつゆっくり行うことに加え、反応系を室温に戻す際も温度変化を緩やかに行うことで、良好な収率で合成することができた。また、その後の 3 段階の反応はいずれも高収率で合成することができ、目的物である 4*H*-Cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (6) を白色結晶として得ることができた。構造は ¹H NMR、¹³C NMR、IR により確認した。

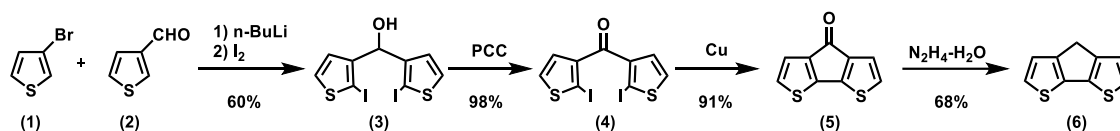


Figure 61. 4*H*-Cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (6) の合成経路 (**Scheme 1, 2**)

○ **Scheme 3, 4** の経路による合成について

Scheme 1, 2 の合成経路における収率低下の要因が脱離基として採用しているヨウ素にあると考え、脱離基としてヨウ素の代わりに臭素を利用した Hanamura らの文献記載の方法¹³⁾を参考にした 4*H*-Cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (6) の合成を試みた。その際、1 段階目の反応として同一化合物をより高収率で合成できる Chochos らの文献記載の方法¹²⁾に従い Di(3-thienyl)methanol (7) を合成した。全段階の反応において比較的高い収率で目的物を得ることができたが、総収率を比較すると **Scheme 1, 2** の合成経路に劣る結果となった。また、ウルマンカップリングにより 4*H*-Cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (6) を合成する 4 段階目の反応において、合成した物質を窒素充填し冷暗所で保管した際、1 週間程度で無色であった結晶が黒く着色し失活する現象が見られた。これは、得られた物質に含まれていた微量の未反応物によって副反応が生じたためであると考えられる。構造は ¹H NMR、¹³C NMR、IR により確認した。

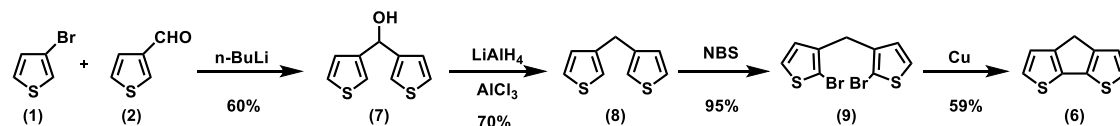


Figure 62. 4*H*-Cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (6) の合成経路 (**Scheme 3, 4**)

これらの結果を踏まえると、総収率の高さおよび精製の容易さを考慮し、4*H*-Cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (6) の合成には、Braunger らの文献記載の方法¹¹⁾である **Scheme 1, 2** に示す経路による合成が適していると考えられる。

3-2 THPOHex₂Br₂CPDT (13) シリーズの合成検討

3-2-1 THPOHex₂Br₂CPDT (13) の合成

当研究室所属、熊澤らの文献記載の方法¹⁴⁾に従い、テトラヒドロピラニルオキシヘキシル基を側鎖に有する 2,6-ジブロモシクロペンタジチオフェン (THPOHex₂Br₂CPDT) (13) の合成を行った。すなわち、2-(6-Chlorohexyloxy)tetrahydro-2H-pyran (11) を合成し、単離・精製した後、4H-Cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (6) との縮合反応を行い、続いて NBS を用いてブロモ基を導入することで、淡黄色鱗状結晶として THPOHex₂Br₂CPDT (13) を得た。

1, 2 段階目の合成は常に比較的高い収率で目的物を得ることができたが、3 段階目の NBS によるブロモ基の導入を行う反応の際、収率にばらつきが見られた。これは、Shimizu らの文献¹⁵⁾にて報告されている NBS と反応溶媒である DMF との副反応に起因するものであると考えられる。そこで、NBS が反応系内で高温・高濃度になること避けるために、遮光した状態で NBS を DMF に溶解させて 1 滴ずつゆっくり添加することに加え、反応系を氷浴で冷却しながら NBS を添加することで、良好な収率で合成することができた。構造は ¹H NMR、¹³C NMR、IR により確認した。

3-2-2 HexOH₂Br₂CPDT (14) の合成

THPOHex₂Br₂CPDT (13) の酸脱保護反応をエタノール中で行った。脱保護には PPTS を用いた。始めは不均一系であったが、加熱還流により反応が進行するにつれて均一系となり、反応溶液が黄色に変化した。分液およびシリカゲルカラムによる精製を経て、淡黄色粘性液体として HexOH₂Br₂CPDT (14) を得た。構造は ¹H NMR、¹³C NMR、IR により確認した。

3-2-3 Poly(THPOHex₂CPDT) (15) の合成

着色・不溶化した物質がポリマーであるか否かを調査するため、対照化合物として同じ構造を有すると考えられる Poly(THPOHex₂CPDT) (15) の合成を Grignard metathesis (GRIM) 重合法により行った。始めに *t*-Butyl MgCl を系内に添加し、2 時間加熱還流することで反応溶液は赤色に変化し、その後ニッケル触媒を加えると加えた瞬間に青紫色に変化した。反応は均一系で進行し、Poly(THPOHex₂CPDT) (15) を金色フィルム状固体として得ることができた。構造は ¹H NMR、UV-vis スペクトル、IR、GPC で確認した。また、得られた Poly(THPOHex₂CPDT) (15) は、クロロホルムや THF などの有機溶媒に対する溶解性が非常に高かった。

3-3 THPOHex₂Br₂CPDT (13) の固相重合反応の検討

3-3-1 固相重合条件の調査

一般に、固相重合は、加熱や光照射（放射線を含む）により反応が進行することが知られている。本修士研究では、熱源として電気炉、光源として分光分布の広いキセノンランプを用い、様々な反応条件を検討した（THPOHex₂Br₂CPDT (13) の融点が 90 °C であることから、加熱温度は 60 °C とし、不溶化調査の溶媒には THF を用いた）。

Table 1. 固相重合反応の反応条件

	周囲温度 (°C)	光源	時間	着色	不溶化	融点 (°C)
Run 1	20	暗所	3 年	○	○	-
Run 2	20, 60	暗所	2 日	×	×	89 - 94
Run 3	20	キセノンランプ	2 日	○	×	90 - 98
Run 4	60	キセノンランプ	2 日	○	○	-

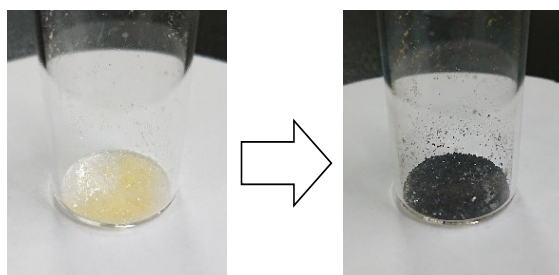


Figure 63. 固相重合反応による外見の変化（左：重合前、右：重合後）

室温で放置したものは時間の経過とともに、着色・不溶化が進行し、3 年以上放置したところ淡黄色結晶から黒色結晶へと変化した（Run 1）。一方、キセノンランプを照射しながら 60 °C に加熱することで、2 日程度という短い時間で Run 1 と同様の着色・不溶化が観測された（Run 4）。また、THPOHex₂Br₂CPDT (13) における着色・不溶化の進行には、熱と光の両方が寄与しており、室温でのキセノンランプ照射下では着色するものの不溶化は見られず、暗所条件では加熱した場合でも着色すら見られなかった（Run 2, 3）。

さらに、すべての条件において融点測定を行った結果、完全に不溶化したものについては THPOHex₂Br₂CPDT (13) の融点以上の温度（～200 °C）であっても融解することはない。このことから、着色・不溶化の前後で化学的構造に変化があると考え、以降では赤外吸収スペクトルおよび紫外・可視吸収スペクトルにて対照化合物である Poly(THPOHex₂CPDT) (15) との比較を行った。また、THPOHex₂Br₂CPDT (13) の高い結晶性を活かし、単結晶 X 線構造解析などの手法を用いて結晶構造の観点からその固相重合反応の調査を試みた。

3-3-2 得られたポリマーの物性比較

○ IR スペクトル

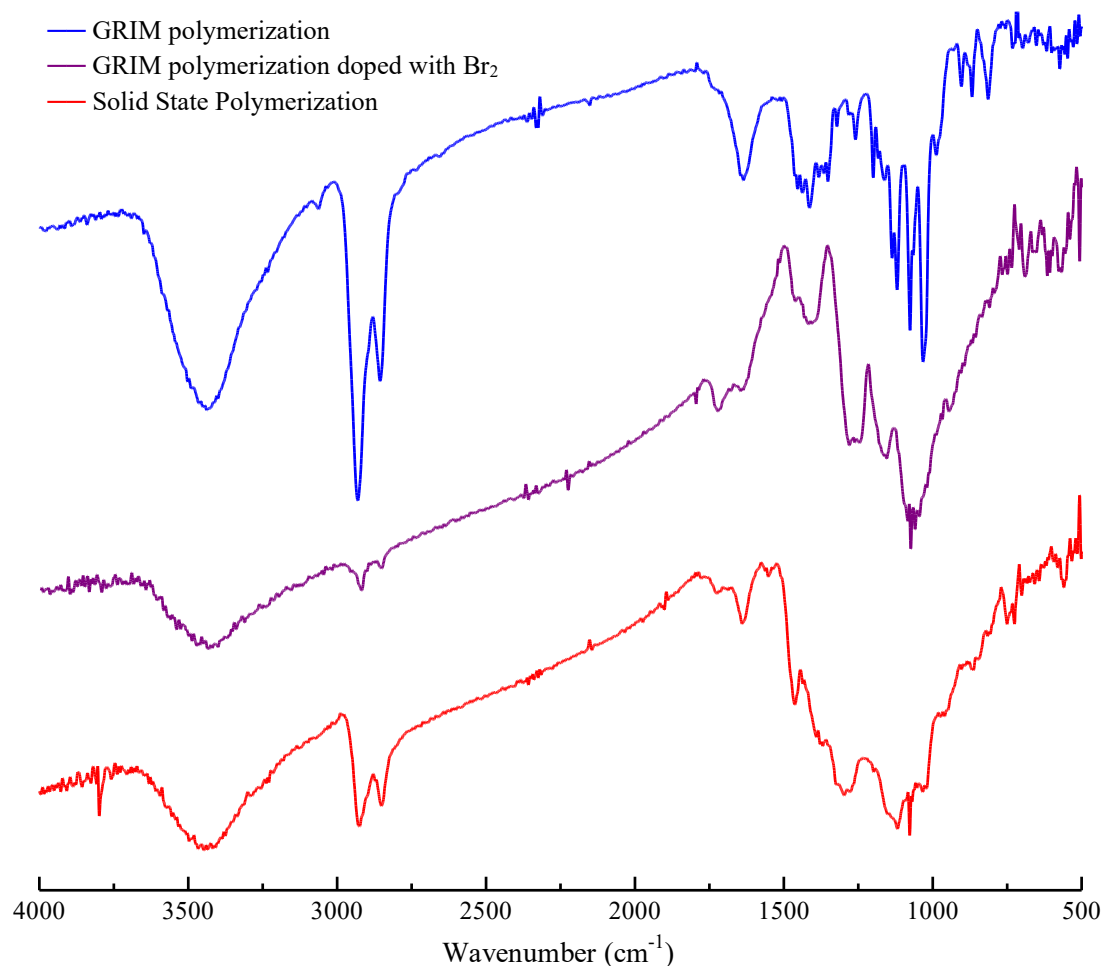


Figure 64. IR spectra of Polymer (15) obtained by GRIM polymerization and SSP.

Figure 64 は、各合成法によって得られた Poly(THPOHex₂CPDT) (15) の赤外吸収スペクトルの結果である。青い線はGRIM重合によって得られた対照化合物、紫の線はGRIM重合によって得られた対照化合物を臭素蒸気にさらしたもの、赤い線は固相重合反応によって得られた黒色結晶の赤外吸収スペクトルである。両者のスペクトルが類似していることから、固相重合反応によって得られた生成物は GRIM 重合によって得られた生成物が臭素によってドーピングされたものであることが示唆された。

○ UV-vis スペクトル

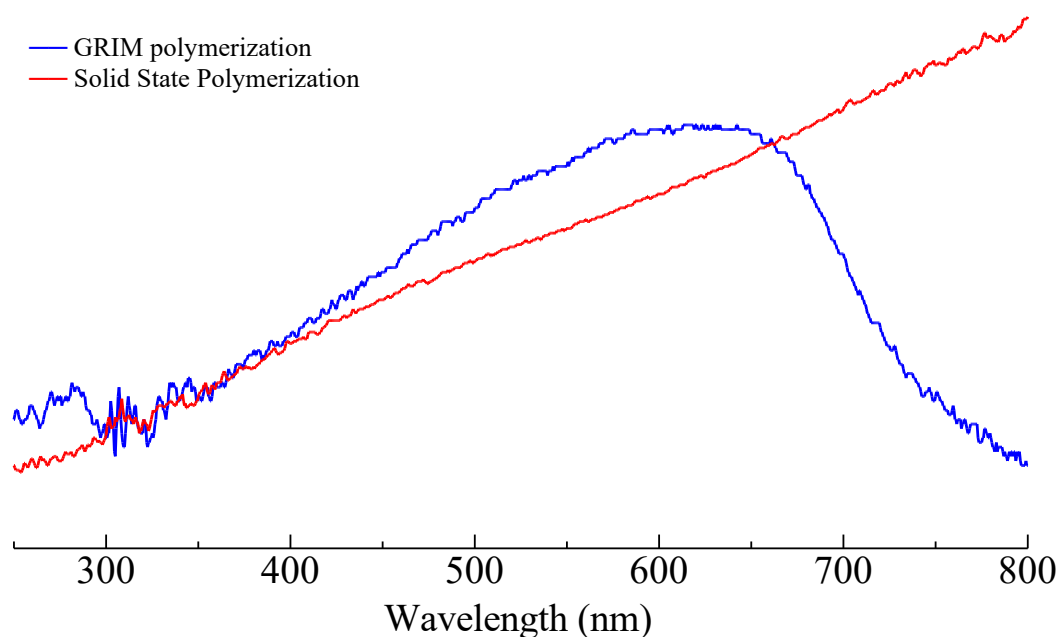


Figure 65. UV-vis spectra of Polymer (15) obtained by GRIM polymerization and SSP.

Figure 65 は、各合成法によって得られた Poly(THPOHex₂CPDT) (**15**) の固体状態における紫外・可視吸収スペクトルの結果である。青い線は GRIM 重合によって得られた対照化合物、赤い線は固相重合反応によって得られた黒色結晶のスペクトルである。赤外吸収スペクトルは類似していたのに対し、紫外・可視吸収スペクトルでは異なる結果となった。このことは、固相重合反応にて得られた生成物が脱離した臭素分子によってドーピングされ、主鎖にラジカルカチオン種が生成し、その電子構造が大きく変化したためであると考えられる。

3-3-3 推定される重合機構

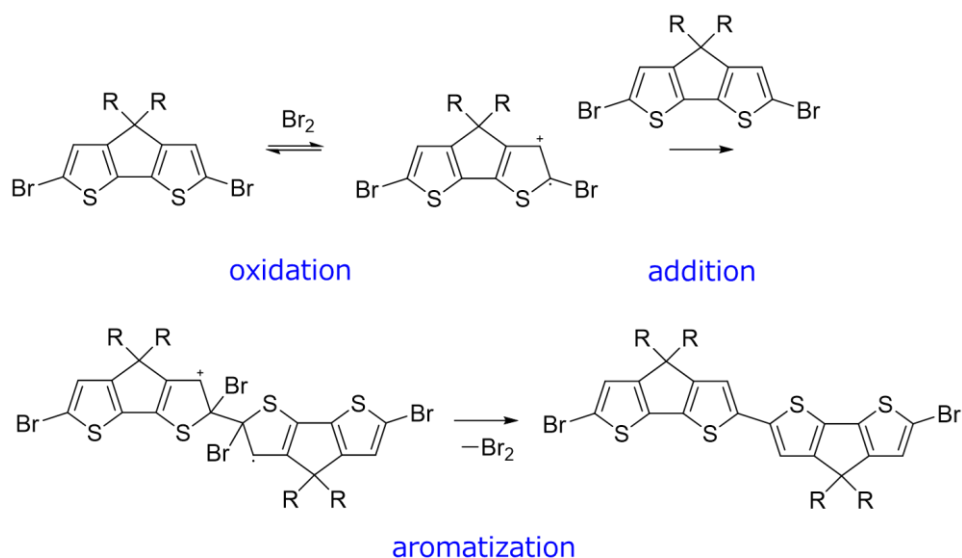


Figure 66. 推定されるシクロペンタジチオフェンにおける固相重合反応機構

赤外吸収スペクトルおよび紫外・可視吸収スペクトルの結果を踏まえ、考えられる固相重合反応機構を **Figure 66** に示す。系内に遊離して発生した極少量の臭素が触媒として働き、シクロペンタジチオフェン骨格の酸化によりラジカルカチオン種が生成される。そして、もう一分子のシクロペンタジチオフェンモノマーに付加反応を行った後、臭素分子が脱離して芳香族化が起こる。この過程を繰り返すことによって臭素分子によりドーピングされた重合体を得られたと考えられる。

3-3-4 結晶性に着目した固相重合反応の調査

○ 粉末 XRD 測定

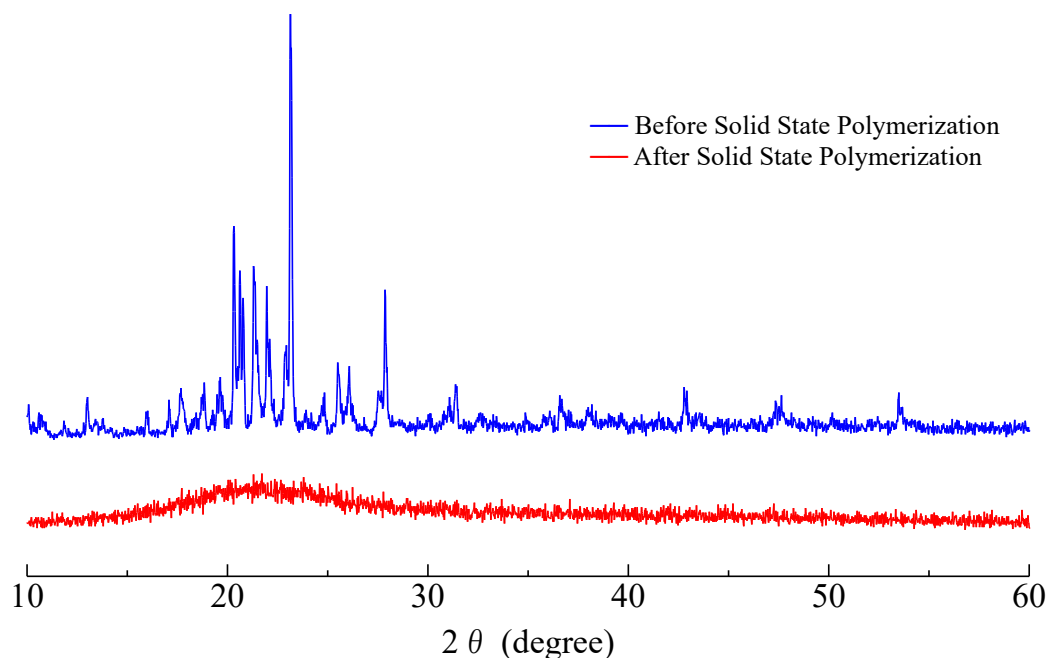


Figure 67. XRD spectra of THPOHex₂Br₂CPDT (**13**) before and after SSP.

Figure 67 は、固相重合反応前後の XRD 測定結果である。青い線は固相重合反応前、赤い線は固相重合反応後の XRD スペクトルである。固相重合反応前に見られていた良好な結晶性を示すシャープなピークが固相重合反応後では消失した。これは、Wudl らの文献 ⁴⁾にて報告された DBEDOT の固相重合反応にも見られる特徴であり、モノマーの付加反応とそれに伴う臭素分子の脱離による結晶構造の変化に起因するものであると考えられる。

○ 単結晶 X 線構造解析

重合機構をさらに明確なものにするため、単結晶 X 線構造解析による結晶内分子配列の決定を試みた。測定に用いた THPOHex₂Br₂CPDT (**13**) の単結晶は、下記に示す条件でヘキサンおよびヘプタンを用いた溶媒蒸発法により再結晶を行い、淡黄色柱状結晶として単結晶を得た。

Table 2. THPOHex₂Br₂CPDT (**13**) の単結晶の作製条件

THPOHex ₂ Br ₂ CPDT (13)	溶媒	蒸発速度 (蓋)	温度	蒸発時間
10 mg	4.0 mL	薬包紙×1	20-25 °C	12 日

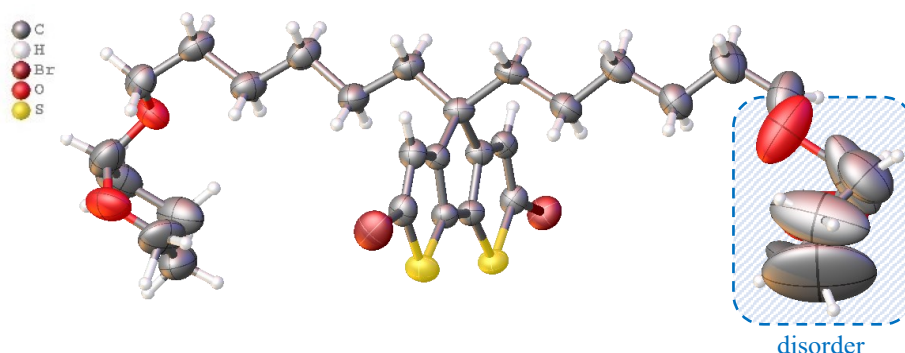


Figure 68. Model structure of compound (**13**) by single crystal X-ray structure analysis.

Figure 68 は、THPOHex₂Br₂CPDT (**13**) の単結晶 X 線構造解析の測定結果である。分子モデルにて表現されている電子密度分布の広がりから、基本骨格であるシクロペンタジチオフェン骨格は明確に原子位置の特定ができていたのに対し、側鎖末端に存在するテトラヒドロピラニル基が不明確であった。これは、テトラヒドロピラニル基が不斉炭素を有することから、側鎖の分子構造が複雑となり、ディスオーダー（構造の乱れ）が生じたためであると考えられる。

この問題を解決するため、分子振動による構造の乱れを軽減できる低温条件下での単結晶 X 線構造解析を試みた。しかしながら、全体的に分子構造の明確さが向上したものの、ディスオーダーの解消には至らなかった。また、ディスオーダーの原因となっているテトラヒドロピラニル基の脱保護を行い、より単純な分子構造にすることでディスオーダーの解消を試みたが、脱保護によって得られた HexOH₂Br₂CPDT (**14**) が淡黄色粘性液体であったことから、THPOHex₂Br₂CPDT (**13**) の単結晶 X 線構造解析による結晶内分子配列の決定は困難であると考えられる。

そこで、以降では、さらに単純な構造を有する THPOEt₂Br₂CPDT (**19**) の合成を検討し、単結晶 X 線構造解析による結晶内分子配列の決定を試みた。

3-4 THPOEt₂Br₂CPDT (19) シリーズの合成検討

3-4-1 THPOEt₂Br₂CPDT (19) の合成

当研究室所属、熊澤らの文献記載の方法¹⁴⁾を参考に、テトラヒドロピラニルオキシエチル基を側鎖に有する 2,6-ジブロモシクロペンタジチオフェン (THPOEt₂Br₂CPDT) (19) の合成を行った。すなわち、2-(2-Bromoethoxy)tetrahydro-2H-pyran (17) を合成し、単離・精製した後、4H-Cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (6) との縮合反応を行い、続いて NBS を用いてブロモ基を導入することで、淡黄色鱗状結晶として THPOEt₂Br₂CPDT (19) を得た。

1, 2 段階目の合成は常に比較的高い収率で目的物を得ることができたが、3 段階目の NBS によるブロモ基の導入を行う反応の際、収率にばらつきが見られた。これは、Shimizu らの文献¹⁵⁾にて報告されている NBS と反応溶媒である DMF との副反応に起因するものであると考えられる。そこで、NBS が反応系内で高温・高濃度になること避けるために、遮光した状態で NBS を DMF に溶解させて 1 滴ずつゆっくり添加することに加え、反応系を氷浴で冷却しながら NBS を添加することで、良好な収率で合成することができた。構造は ¹H NMR、¹³C NMR、IR により確認した。

3-4-2 EtOH₂Br₂CPDT (20) の合成

THPOEt₂Br₂CPDT (19) の酸脱保護反応をエタノール中で行った。脱保護には PPTS を用いた。始めは不均一系であったが、加熱還流により反応が進行するにつれて均一系となり、反応溶液が黄色に変化した。分液およびクロロホルムを用いた再結晶による精製を経て、黄色結晶性粉末として EtOH₂Br₂CPDT (20) を得た。構造は ¹H NMR、¹³C NMR、IR により確認した。

3-4-3 Poly(THPOEt₂CPDT) (21) の合成

着色・不溶化した物質がポリマーであるか否かを調査するため、対照化合物として同じ構造を有すると考えられる Poly(THPOEt₂CPDT) (21) の合成を GRIM 重合法により行った。始めに *t*-Butyl MgCl を系内に添加し、2 時間加熱還流することで反応溶液は赤色に変化し、その後ニッケル触媒を加えると加えた瞬間に青紫色に変化した。反応は均一系で進行し、Poly(THPOEt₂CPDT) (21) を金色フィルム状固体として得ることができた。構造は ¹H NMR、UV-vis スペクトル、IR、GPC で確認した。また、得られた Poly(THPOEt₂CPDT) (21) は、クロロホルムや THF などの有機溶媒に対する溶解性が非常に高かった。

3-5 THPOEt₂Br₂CPDT (19) の固相重合反応の検討

3-5-1 固相重合条件の調査

THPOHex₂Br₂CPDT (13) の固相重合条件の調査と同様に、熱源として電気炉、光源として分光分布の広いキセノンランプを用い、様々な反応条件を検討した (THPOEt₂Br₂CPDT (19) の融点は 126 °C であるが THPOHex₂Br₂CPDT (13) の場合と条件を揃えるため、加熱温度は 60 °C とし、不溶化調査の溶媒には THF を用いた)。

Table 3. 固相重合反応の反応条件

	周囲温度 (°C)	光源	時間	着色	不溶化	融点 (°C)
Run 1	20	暗所	2 年	○	○	-
Run 2	20	暗所	2 日	×	×	123 - 126
Run 3	20	キセノンランプ	2 日	○	×	121 - 126
Run 4	60	暗所	2 日	○	×	123 - 129
Run 5	60	暗所	5 日	○	○	-

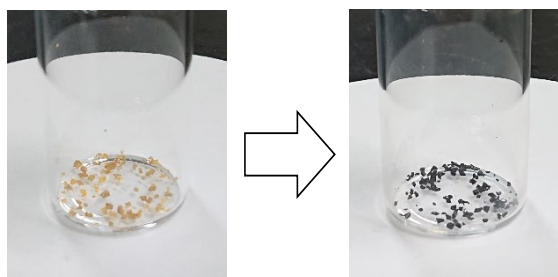


Figure 69. 固相重合反応による外見の変化 (左：重合前、右：重合後)

THPOHex₂Br₂CPDT (13) の場合と同様に、室温で放置したものは時間の経過とともに、着色・不溶化が進行し、2 年以上放置したところ淡黄色結晶から黒色結晶へと変化した (Run 1)。また、室温でのキセノンランプ照射下では着色するものの不溶化は見られなかった (Run 3)。一方、THPOEt₂Br₂CPDT (19) の加熱による反応性は、THPOHex₂Br₂CPDT (13) と異なり、光照射を必要とせず 60 °C で 2 日間加熱するだけで着色が見られ、さらに加熱を継続すると 5 日程度という短い時間で Run 1 と同様の着色・不溶化が観測された (Run 5)。そのため、THPOEt₂Br₂CPDT (19) における着色・不溶化の進行には、着色・不溶化ともに光よりも熱の寄与が大きいと考えられる。

さらに、すべての条件において融点測定を行った結果、完全に不溶化したものについては THPOEt₂Br₂CPDT (19) の融点以上の温度 (～200 °C) であっても融解することはない。このことから、着色・不溶化の前後で化学的構造に変化があると考え、以降では赤外吸収スペクトルおよび紫外・可視吸収スペクトルにて対照化合物である Poly(THPOEt₂CPDT) (21) との比較を行った。また、THPOEt₂Br₂CPDT (19) の高い結晶性を活かし、単結晶 X 線構造解析などの手法を用いて結晶構造の観点からその固相重合反応の詳細を調査した。

3-5-2 得られたポリマーの物性比較

○ IR スペクトル

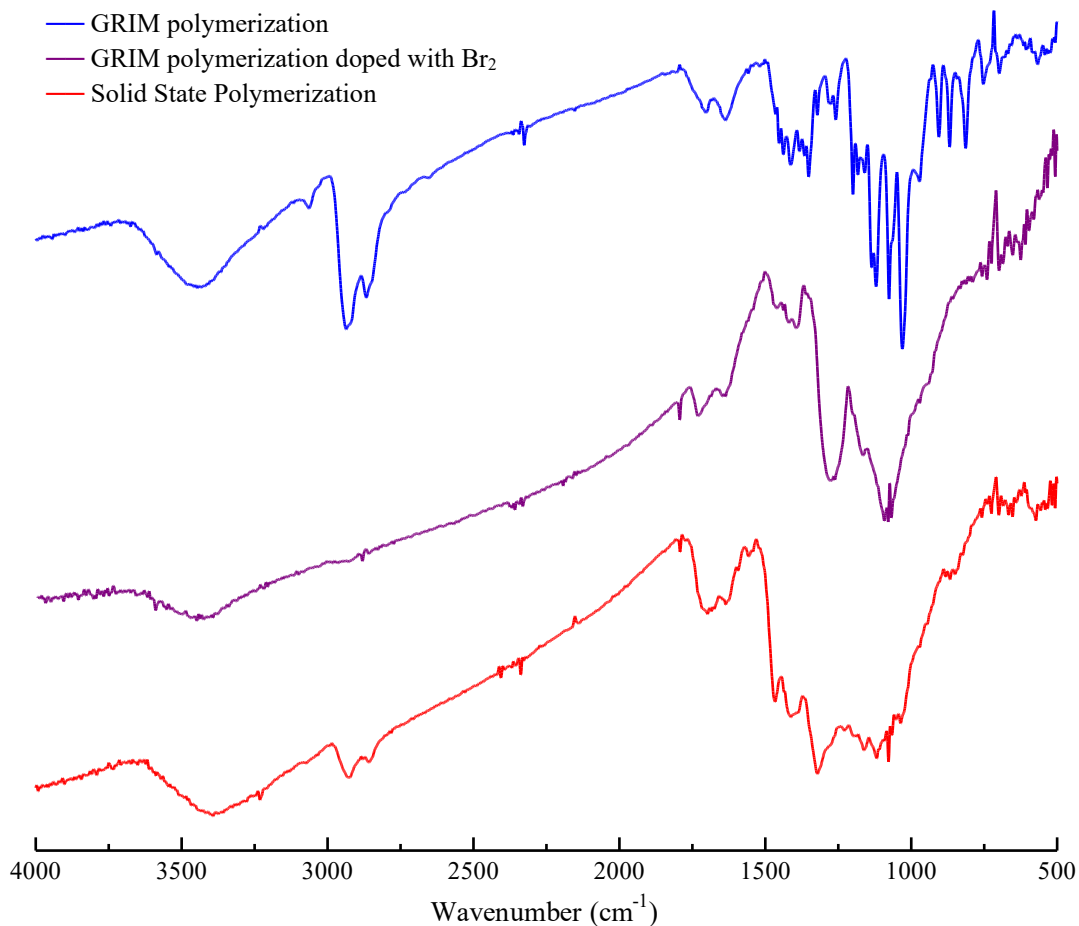


Figure 70. IR spectra of Polymer (21) obtained by GRIM polymerization and SSP.

Figure 70 は、各合成法によって得られた Poly(THPOEt₂CPDT) (21) の赤外吸収スペクトルの結果である。青い線は GRIM 重合によって得られた対照化合物、紫の線は GRIM 重合によって得られた対照化合物を臭素蒸気にさらしたもの、赤い線は固相重合反応によって得られた黒色結晶の赤外吸収スペクトルである。THPOHex₂Br₂CPDT (13) の場合と同様に、両者のスペクトルが類似していることから、固相重合反応によって得られた生成物は GRIM 重合によって得られた生成物が臭素によってドーピングされたものであることが示唆された。

○ UV-vis スペクトル

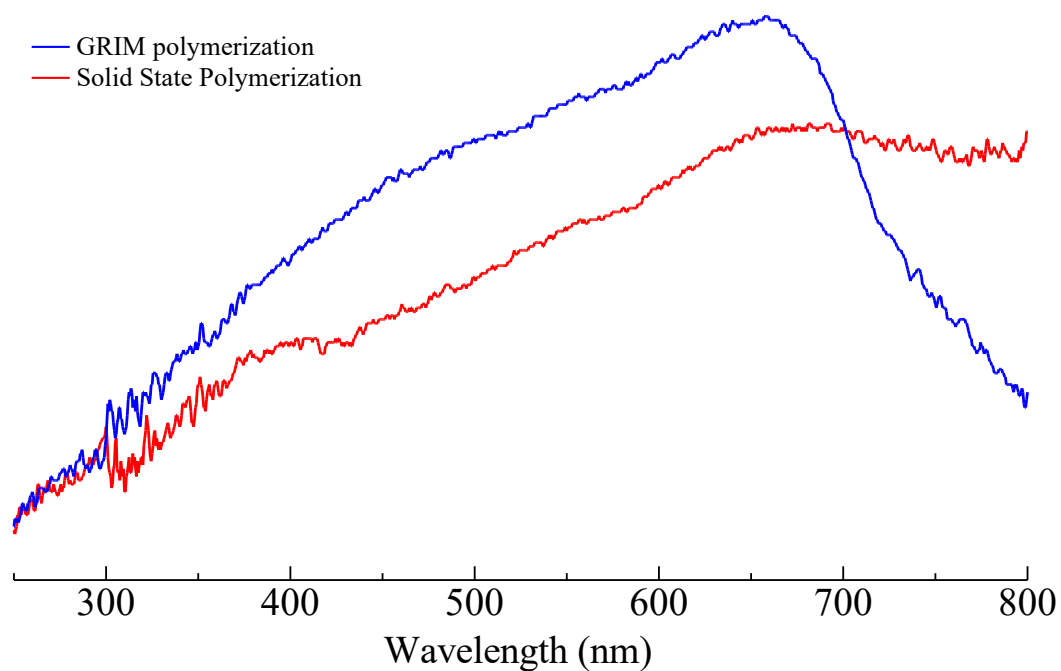


Figure 71. UV-vis spectra of Polymer (21) obtained by GRIM polymerization and SSP.

Figure 71 は、各合成法によって得られた Poly(THPOEt₂CPDT) (**21**) の固体状態における紫外・可視吸収スペクトルの結果である。青い線は GRIM 重合によって得られた対照化合物、赤い線は固相重合反応によって得られた黒色結晶のスペクトルである。両者は大きく異なっており、固相重合によって得られた生成物は近赤外領域の光を吸収していることが分かる。このことは、固相重合反応にて得られた生成物が脱離した臭素分子によってドーピングされ、主鎖にラジカルカチオン種が生成し、その電子構造が大きく変化したためであると考えられる。

3-5-3 結晶性に着目した固相重合反応の調査

○ 粉末 XRD 測定

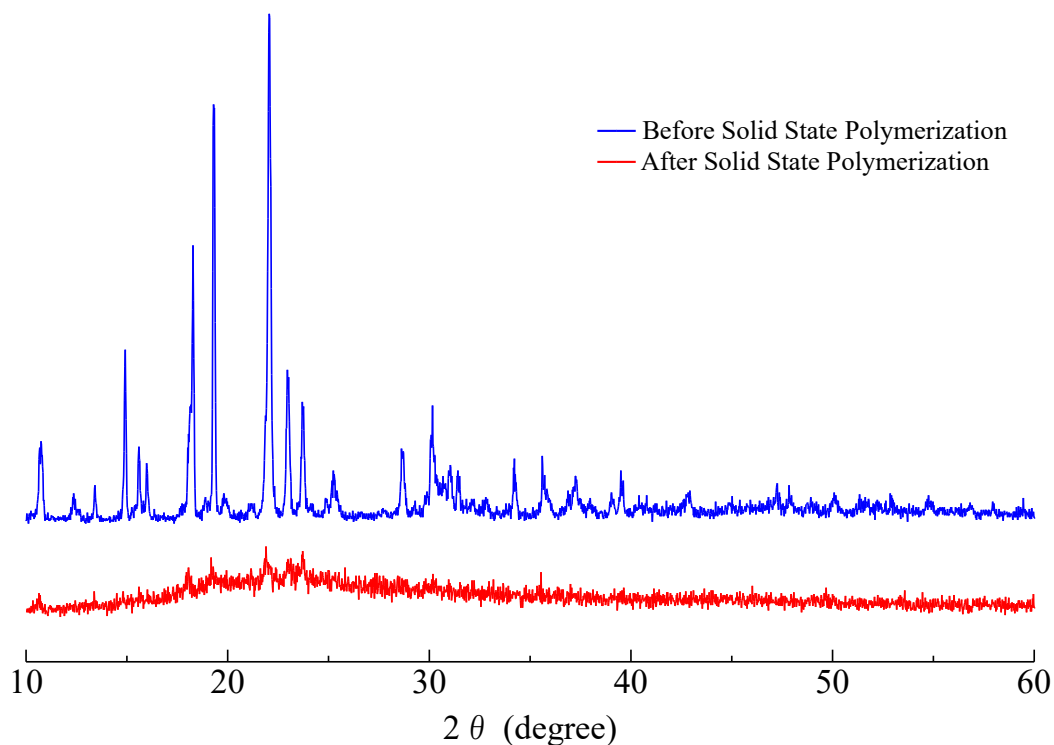


Figure 72. XRD spectra of THPOEt₂Br₂CPDT (**19**) before and after SSP.

Figure 72 は、固相重合反応前後の XRD 測定結果である。青い線は固相重合反応前、赤い線は固相重合反応後の XRD スペクトルである。THPOHex₂Br₂CPDT (**13**) の場合と同様に、固相重合反応前に見られていた良好な結晶性を示すシャープなピークが固相重合反応後では消失した。これは、Wudl らの文献⁴⁾にて報告された DBEDOT の固相重合反応にも見られる特徴であり、モノマーの付加反応とそれに伴う臭素分子の脱離による結晶構造の変化に起因するものと考えられる。

○ 単結晶 X 線構造解析

重合機構をさらに明確なものにするため、単結晶 X 線構造解析による結晶内分子配列の決定を試みた。測定に用いた THPOEt₂Br₂CPDT (**19**) の単結晶は、エタノールを用いて再結晶し、淡黄色柱状結晶として単結晶を得た。

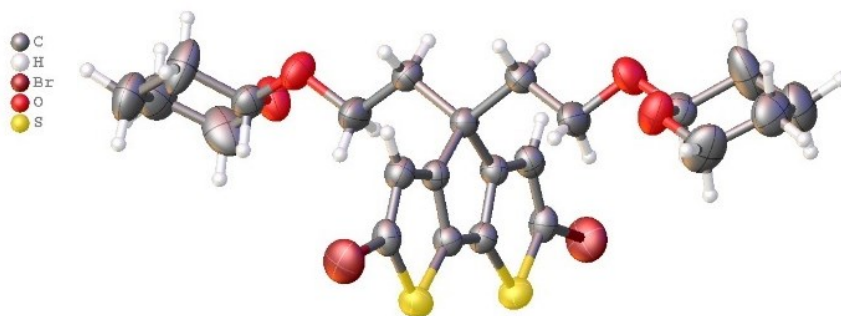
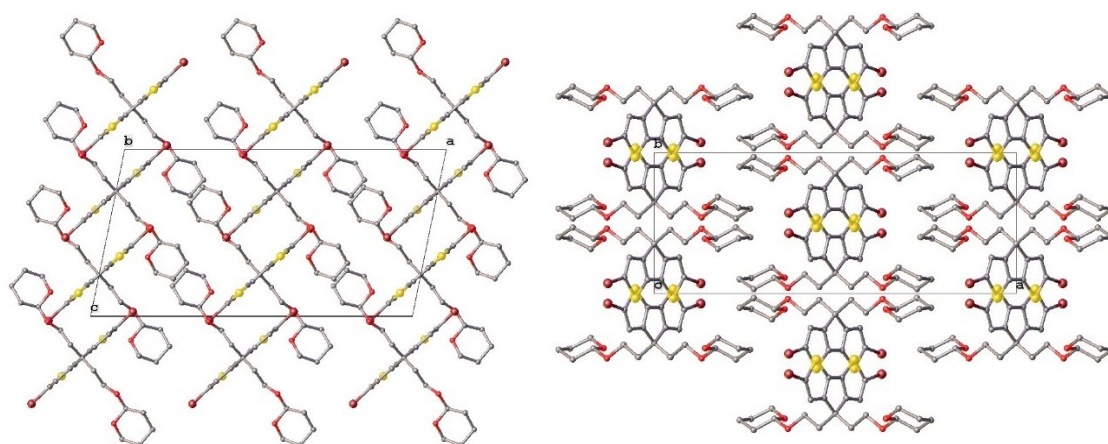


Figure 73. Model structure of compound (**19**) by single crystal X-ray structure analysis.

Figure 73 は、THPOEt₂Br₂CPDT (**19**) の単結晶 X 線構造解析の測定結果である。分子モデルにて表現されている電子密度分布の広がりから、基本骨格であるシクロペンタジチオフェン骨格から側鎖末端に存在するテトラヒドロピラニル基まで明確に原子位置の特定ができた。これは、THPOHex₂Br₂CPDT (**13**) と比較して側鎖が短くなったことから分子構造が単純になり、ディスオーダー（構造の乱れ）が抑制されたためであると考えられる。また、解析の結果、THPOEt₂Br₂CPDT (**19**) の炭素－臭素結合距離 (C-Br = 1.86 Å) は通常の炭素－臭素単結合と同等の長さであり、分子単位には固体状態での反応性を説明できるような特別な特徴はなかった。



(晶系 monoclinic, 空間群 C2/c, $a = 23.2829$, $b = 8.8678$, $c = 12.2895$, $\alpha = 90.000$, $\beta = 101.518$, $\gamma = 90.000$)

Figure 74. Crystal packing of THPOEt₂Br₂CPDT (**19**) (left : from *b* axis, right : from *c* axis)

Figure 74 は、単結晶 X 線構造解析により得られた THPOEt₂Br₂CPDT (**19**) の結晶充填構造の解析結果である。この結果から THPOEt₂Br₂CPDT (**19**) は、硫黄原子を交互に向い合わせたシクロペンタジチオフェン分子が結晶学的 *c* 軸に沿って一列に並んだ積層構造を形成していることが分かる。また、そのシクロペンタジチオフェン分子は法線から大きく傾いており、この傾きにより隣接する分子がかなりずれている。そのため、積層構造内の π - π 相互作用が妨げられ、積層構造内の相互作用は隣接分子の芳香環上に位置する臭素原子を介して起こると考えられる。

しかしながら、THPOEt₂Br₂CPDT (**19**) の結晶充填構造には、Wudl らの文献⁴⁾にて報告された固体状態での反応性を支配する特徴的なハロゲン原子接触は見られなかった。これは、側鎖であるテトラヒドロピラニルオキシエチル基がスペーサーとして働くために、隣接する列との距離が長くなったためであると考えられる。実際に、隣接するシクロペンタジチオフェン内の臭素原子との距離は 6.27 Å および 6.28 Å であり、隣接する列内の臭素原子との最短距離は 6.41 Å であったことから、この側鎖の影響により、THPOEt₂Br₂CPDT (**19**) は結晶内に存在する臭素原子がほぼ等間隔に位置する積層構造を形成していると考えられる。

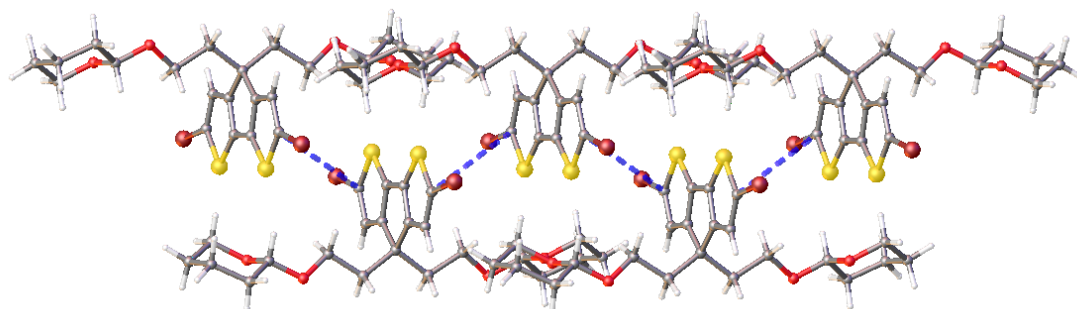


Figure 75. Plausible Polymerization direction of THPOEt₂Br₂CPDT (**19**)

Figure 75 は、単結晶 X 線構造解析により得られた THPOEt₂Br₂CPDT (**19**) の積層構造を一系列のみ抽出したものである。側鎖の立体障害の影響を考慮した結果、最も可能性の高い重合方向は、硫黄原子が対向した隣接するシクロペンタジチオフェン分子の C-2 原子間および C-6 原子間に C-C 結合が形成され、同じ列の隣接する積層構造の分子間に生じる臭素原子間相互作用によって促進されと考えられる。しかしながら、対応する分子間 C-C 距離が 4.42 Å と長いため、観測された固相重合反応は積層構造に沿って生じるが、分子のかかなりの回転と動きを伴うと考えられる。この結果は、THPOEt₂Br₂CPDT (**19**) の固相重合反応が元の結晶構造を維持できないことを意味しており、**Figure 72** に示した固相重合反応前後の XRD 測定が示す固相重合反応に伴う結晶性の消失とも一致する。

第 4 章

総括

総括

本研究では、当研究室でさまざまな自己ドーピング型ポリシクロペンタジチオフェンを合成する過程で試料保管中に見出された固相重合に類似した着色・不溶化現象、その固相重合反応の詳細を明らかにすることを目的とし、テトラヒドロピラニルオキシヘキシル基を有する 2,6-ジブロモシクロペンタジチオフェン (THPOHex₂Br₂CPDT) およびテトラヒドロピラニルオキシエチル基を有する 2,6-ジブロモシクロペンタジチオフェン (THPOEt₂Br₂CPDT) を合成した。

上記の Br₂CPDT 誘導体はいずれも室温に数年間放置すると、淡黄色の結晶から溶媒に不溶な黒色結晶へと変化することが確認された。また、キセノンランプ等の光照射や 60 °C 程度の加熱により反応が促進され、数日程度の短い時間で同様の着色・不溶化現象が観測された。

続いて、Grignard metathesis (GRIM) 重合により、上記の Br₂CPDT 誘導体の重合体を対照化合物として合成し、固相反応により得られた黒色結晶が重合体であるかを調査した。得られた重合体は種々の有機溶媒に可溶であったため、固相反応により着色・不溶化した Br₂CPDT 誘導体は GRIM 重合で合成した重合体が臭素によってドーピングされたものだと考えられる。また、吸収スペクトルを測定した結果、赤外吸収スペクトルは類似していたのに対し、紫外可視吸収スペクトルでは全く異なっていることがわかった。このことも、固相反応で得られた生成物が脱離した臭素分子によってドーピングされ、主鎖にラジカルカチオン種が生成し、その電子構造が大きく変化したためと考えられる。

最後に、結晶性の観点から固相重合反応を調査した。粉末 X 線回折測定の結果、上記の Br₂CPDT 誘導体はいずれも固相重合反応に伴い結晶性が失われることが分かった。また、単結晶 X 線構造解析を用いたより詳細な分析を試みた結果、THPOHex₂Br₂CPDT はその構造の複雑さゆえにディスオーダーが生じて精密化できなかったものの、THPOEt₂Br₂CPDT については結晶充填構造を決定することができた。その結果、THPOEt₂Br₂CPDT の固相重合反応には分子のかんりの回転と動きを伴うことが示唆された。

参考文献

- 1) H. Shirakawa and K. Hiroki, *Material Matters Basics*, **8**, (2012).
- 2) S. Yamaguchi and K. Tamao, *化学と工業*, **55**, 550 (2002).
- 3) K. Akiyama, クロスカップリング入門ー基本的な考え方と応用, *ATOMOS*, **53**, 35 (2011).
- 4) H. Meng, D. F. Perepichka, M. Bendikov, F. Wudl, G. Z. Pan, W. Yu, W. Dong, and S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 15151 (2003).
- 5) A. Patra, Y. H. Wijsboom, S. S. Zade, M. Li, Y. Sheynin, G. Leitun, and M. Bendikov, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6734 (2008).
- 6) A. Patra, Y. H. Wijsboom, G. Leitun, and M. Bendikov, *Chem. Mater.* **23**, 896 (2011).
- 7) N. Gulprasertrat, J. Chapromma, T. Aree, and Y. Sritana-anant, *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, 42233 (2015).
- 8) 伊藤萌香, 平成 30 年度三重大学 卒業論文.
- 9) G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, A. Berlin, G. Pagani, and A. Canavesi, *Chem. Mater.*, **9**, 2940 (1997).
- 10) P. Coppo, D. C. Cupertino, S. G. Yeates, and M. L. Turner, *Macromolecules*, **36**, 2705 (2003).
- 11) M. L. Braunger, E. Assunção da Silva, H. Awada, V. JR de Oliveira, H. Santos Silva, D. Bégué, and R. C. Hiorns, *Polymer international*, **67**, 1028 (2018).
- 12) C. L. Chochos, S. P. Economopoulos, V. Deimede, V. G. Gregoriou, M. T. Lloyd, G. G. Malliaras, and J. K. Kallitsis, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 10732 (2007).
- 13) H. Hanamura, R. Haneishi, and N. Nemoto, *Tetrahedron Letters*, **52**, 4039 (2011).
- 14) 熊澤信昭, 平成 25 年度三重大学大学院 修士論文.
- 15) S. Shimizu, Y. Imamura, and T. Ueki, *Org. Process Res. Dev.* **18**, 354 (2014).

謝辞

本研究を行うにあたりご指導、ご鞭撻頂いた久保雅敬教授、宇野貴浩准教授、田村技術長に心から感謝致します。特に、直接ご指導いただいた久保先生には、常に適切な助言をいただき感謝の言葉に尽きます。また、宇野先生には単結晶の作製から解析に至るまで単結晶 X 線構造解析に関する相談に乗って頂き、技術長の田村さんには測定機器の使用法やメンテナンスの仕方を教えて頂き、大変感謝しております。