

シクロペンタジチオフェンに基づいた 新規自己ドーピング型ポリマーの合成

平成 22 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
高分子設計化学講座
唐渡 誠

目次

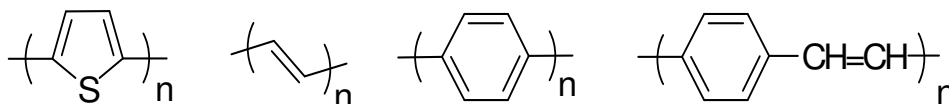
第1章 緒言	1
第2章 実験項	6
合成スキーム	7
合成	
2.1 4 <i>H</i> -Cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophene (6) の合成	18
2.2 poly(3-[4-(3-sulfo-propyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen-4-yl]-propane-1-sulfonic acid (10) の合成	22
2.3 poly(4-(2-{4-[2-(4-Sulfo-butoxy)-ethyl]-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen-4-yl}-ethoxy)-butane-1-sulfonic acid) (16) の合成	25
2.4 poly(4-(2-{4-[2-(4-Sulfo-butoxy)-ethyl]-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen-4-yl}-ethoxy)-butane-1-sulfonic acid disodium salt) (20) の合成	31
2.5 poly(thiophene- <i>alt</i> -4-(2-{4-[2-(4-Sulfo-butoxy)-ethyl]-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen)}) (22) の合成	34
2.6 使用した溶媒の精製	35
2.7 使用装置	36
スペクトル集	37
第3章 結果と考察	86
第一部 新規自己ドーブ型ポリマーの合成及び合成検討とその性質	87
3-1 4 <i>H</i> -Cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophene (6)の合成及び重合	87
3-1-1 4 <i>H</i> -Cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophene (6)の合成検討	87
3-1-2 モノマー (8) の合成	87
3-1-3 化学的酸化重合によるポリマー (9) の合成	88
3-1-4 イオン交換反応 (ポリマー (10)の合成)	88
3-1-5 化学的酸化重合によるポリマー (15) の合成	88
3-1-6 イオン交換反応 (ポリマー (10)の合成)	88
3-2 ポリマー物性	89
3-2-1 ポリマー (10) の構造変化	89
3-2-2 ポリマー (16) の構造変化	90
3-2-3 ポリマーの UV-vis スペクトルの比較	91
3-2-4 ポリマー (10)、(16) の溶解性	91
3-2-5 ポリマー (10)、(16) の電導度測定	92
3.3 ポリマー (20) の合成	93
3.4 poly(thiophene- <i>alt</i> -4-(2-{2-4-[2-(4-sulfo-butoxy)-ethyl]-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen-4-yl}-ethoxy)-butane-sulfonic acid) (A) の合成	95

第二部 自己ドーブ型ポリマーとシリカとのハイブリッド	98
3.5 ゼルーゲル実験	
3.5.1 (10) を用いたゼルーゲル実験－I	98
3.5.2 (10) を用いたゼルーゲル実験－II	98
3.5.3 (10) を用いたゼルーゲル実験－III	99
3.5.4 (10) を用いたゼルーゲル実験－IV (コーティング液の作製)	100
3.5.5 (10) を用いたゼルーゲル実験－V	100
3.5.6 (10) を用いたゼルーゲル実験－VI (コーティング)	101
3.5.7 (15)、(16)を用いたゼルーゲル実験－VII	101
3.5.8 (16) を用いたゼルーゲル実験－VIII	102
第4章 総括	103
参考文献	105
謝辞	106

第 1 章

緒言

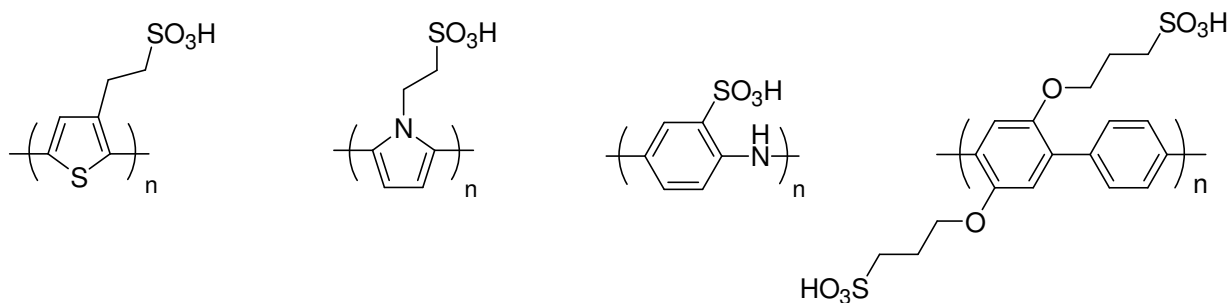
電導性高分子は、 π 共役構造を有する高分子であり、ドーパントを用いてドーピングすることで電導性が発現するものである。1970年代に白川らがフィルム状のポリアセチレンをヨウ素でドーピングすることによって、電導性が生じることを見出して以来、電導性高分子に関する研究が飛躍的に増加した。今日までに、ポリチオフェンやポリパラフェニレンをはじめ、多くの電導性高分子が開発されている。



代表的な電導性高分子

前述したように、これらの高分子が電導性を発現するためには、ドーピングの操作が必要であり、通常は、ドーパント分子としてヨウ素ガスと接触させることで、高分子の一部を酸化することが行われている。したがって、時間の経過とともに、フィルム表面から外部へドーパント分子が拡散していくので、電導度は徐々に低下していく。

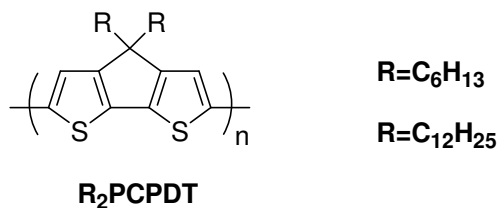
一方、最近になって、外部ドーパントによるドーピング操作をすることなく電導性が発現する自己ドーピング型電導性高分子が出現した。この場合、高分子側鎖にドーパントとなる官能基が存在しているのが構造上の特徴である。ドーパントとなる官能基としては、カルボキシル基、スルホ基、アンモニウム塩などが報告されている¹⁾。このような高分子の最初の例は、スルホ基を有するポリチオフェンである²⁾。現在はポリチオフェンの他に、ポリピロール系、ポリアニリン系、ポリフェニレン系など、広範囲な骨格を有する自己ドーピング型電導性高分子が報告されている³⁾。自己ドーピング型電導性高分子は、帯電防止膜、タッチパネル、分子線、電磁シールド材、有機トランジスタなどへの応用が考えられているので、今日、良好な溶解性、高い透明性、高い電気伝導性を兼ね備えた自己ドーピング型高分子の開発が進められている。



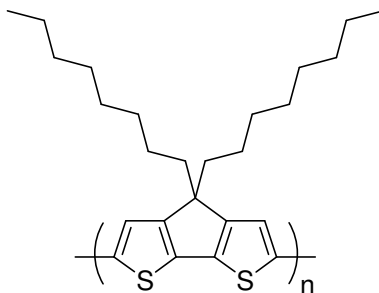
代表的な自己ドーピング型電導性高分子

本研究では、自己ドーブ型高分子の基本骨格としてポリシクロペンタジチオフェン (PCPDT) に着目した。

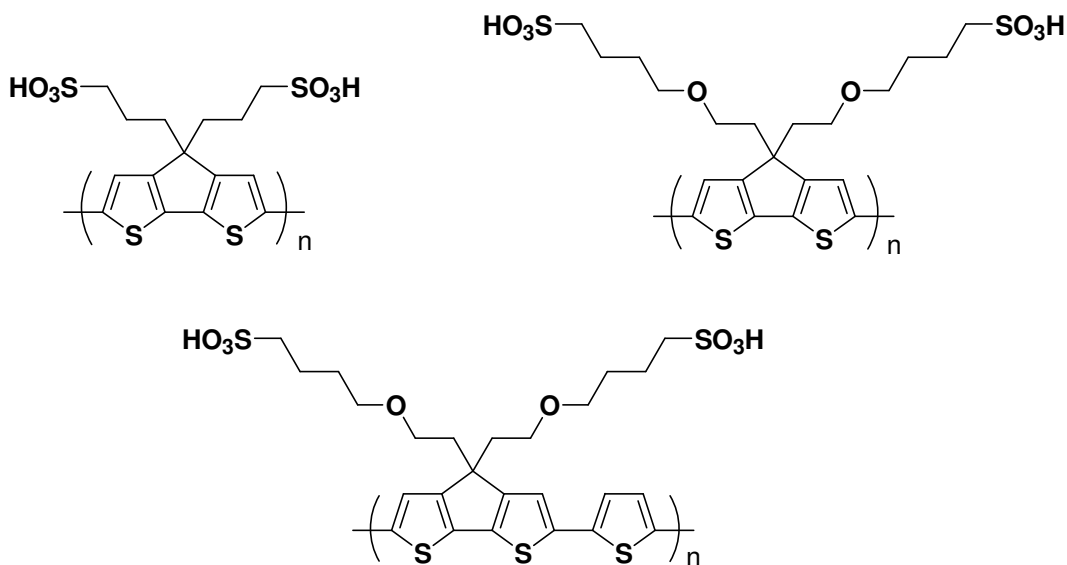
Zotti らは、PCPDT に長鎖のアルキル基を導入することで、得られる PCPDT が、有機溶媒に対して高い溶解性を有していることを見出した¹⁵⁾。また有機酸化物であるジクロロジシアノベンズキノン (DDQ) によってドーピングを行うと、1.0 S/cm 以上の安定した電導度を示すことも明らかにした。



また、Coppo らは、種々のアルキル鎖を有する CPDT モノマーを合成し、化学的酸化重合やグリニャールメタセシス重合により溶解性に優れるポリシクロペンタジチオフェンを調製した⁴⁾。



本修士論文の第一部では、PCPDT を基本骨格、分子内ドーパントとしてスルホ基を持つ新規自己ドーブ型電導性高分子の合成及び合成検討を行い、比較を行った。



本研究で合成及び検討を行った自己ドーブ型電導性高分子

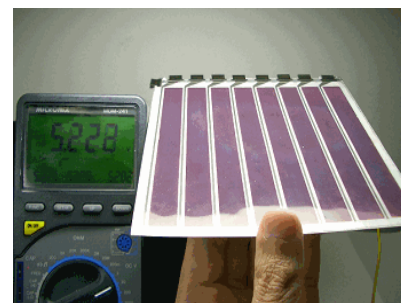
また自己ドープ型電導性高分子のさらなる応用例として、透明導電ガラス（TCO ガラス）への展開が考えられる。TCO ガラスは液晶ディスプレイ、有機EL、色素増感太陽電池などの高機能デバイスにとって必要不可欠な電子材料である。特に、錫添加インジウム酸化物をガラス基板上にスパッタしたものはITO ガラスとして知られ、今日、多くの分野で使用されている。



液晶ディスプレイ



有機 EL



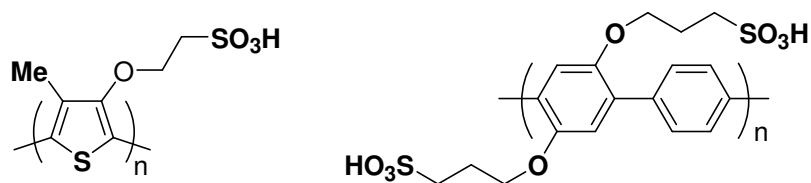
色素増感太陽電池

現在、液晶モニターの大形化や新規用途開拓が日々進展しており、TCO ガラスの需要はさらに拡大していくことが予想される。しかも、有機ELや太陽電池などの将来を担うデバイスに関してもTCO ガラスが必須の材料である。しかし、TCO ガラスの需要拡大に対応して、ITO の主成分であるインジウムが希少金属であることから、資源枯渇問題が深刻化してきた。そのため、インジウムの価格が高騰し、その製造コストが高くなっている。また、インジウムの多くは、中国からの輸入に頼らなければならないので、将来の安定供給という点でも懸念されている。TCO ガラスは今後も多くの需要が見込まれているので、近年は、ITO に代わるものとして、酸化亜鉛膜や窒化チタン膜などのITO 代替に関する研究開発が急速に行われている。

TCO ガラスへの応用展開として、自己ドープ型電導性高分子をゾルーゲル法によりシリカとハイブリッド化し薄膜を作製することである。外的環境への耐性や強度的に十分でない自己ドープ型電導性高分子をシリカとハイブリッド化することで、薄膜の物理的・機械的な強度が向上すると考えられる。しかも、有機溶媒に不溶となるので、有機薄膜層の積層塗布が可能となり、種々のデバイスを作製することが可能になる。さらに、将来的には、有機EL素子、有機薄膜太陽電池、あるいは有機TFTなどのように、機能性有機化合物を利用したデバイスが普及することが予想され、このような場合に、電極物質として有

機分子を用いた方が、エネルギー移動がスムーズに進行し、金属酸化物を用いたものに比較して優れた性能を発揮することも期待される。

すでに当研究室では、自己ドープ型 π 共役高分子のスルホ基とシリカ中のシラノール官能基との間で極性相互作用や水素結合が働き、結果として、シリカとの均一な複合体が得られることを見出している⁶⁾。そのため高濃度で自己ドープ型電導性高分子をシリカ中に混和することが可能であると考えられる。

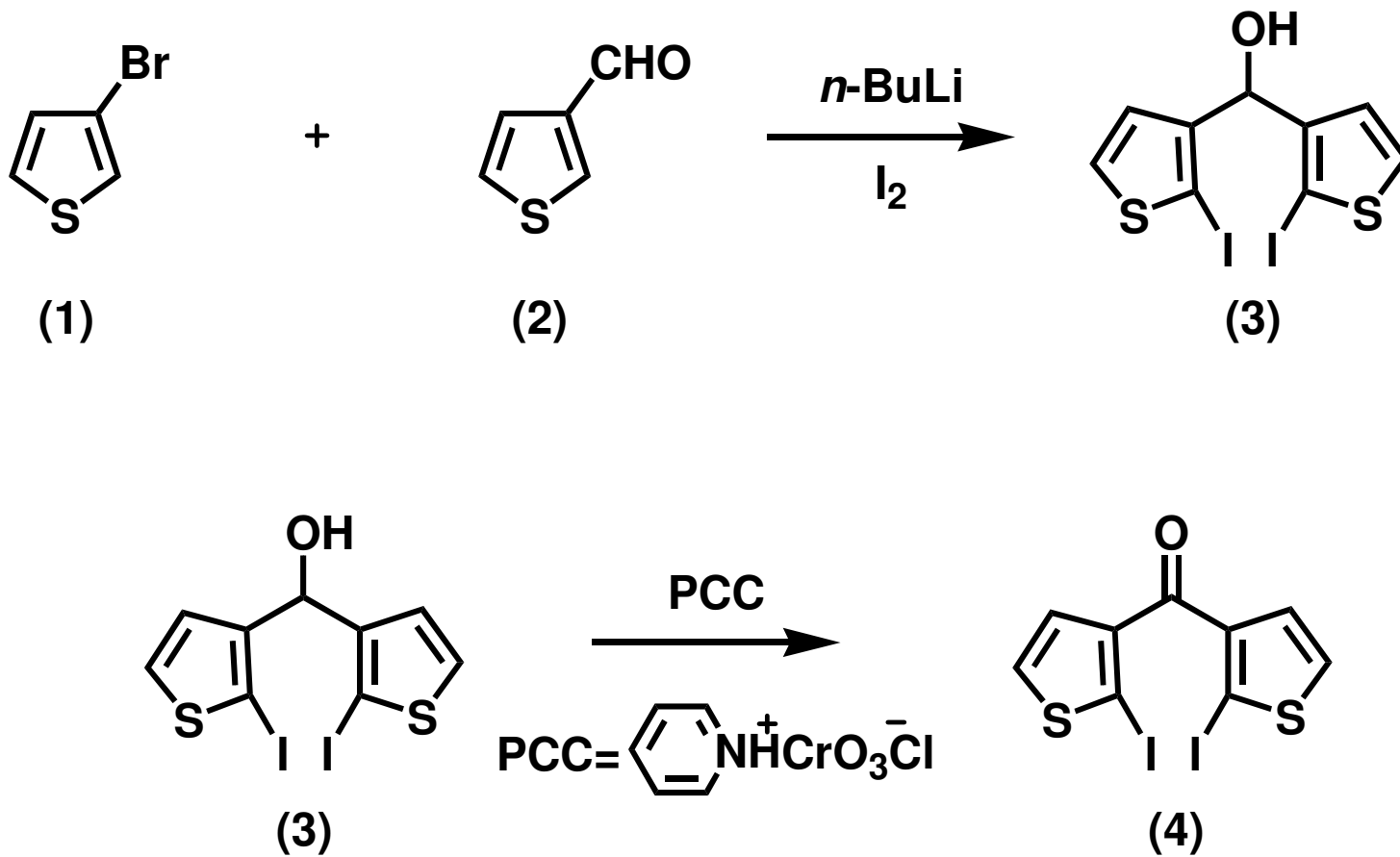


ゾルーゲル法可能な自己ドープ型 π 共役高分子の例

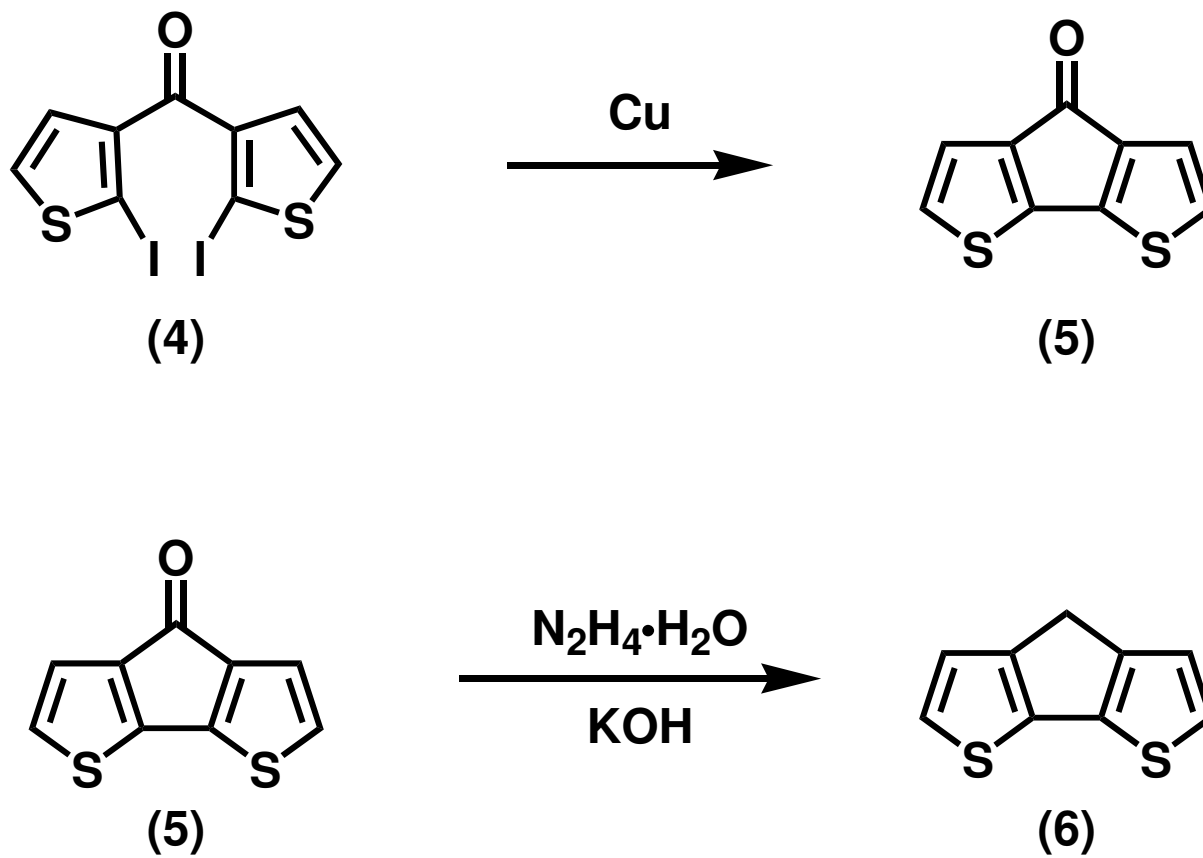
本修士論文第二部では、スルホ基を側鎖に有する π 共役高分子を、ゾルーゲル反応を用いることでシリカとの有機無機ハイブリッドを調製した。またハイブリッドをガラス基板上にコーティングし、有機電導性物質から構成される TCO ガラスとしての応用検討を行った。

第 2 章

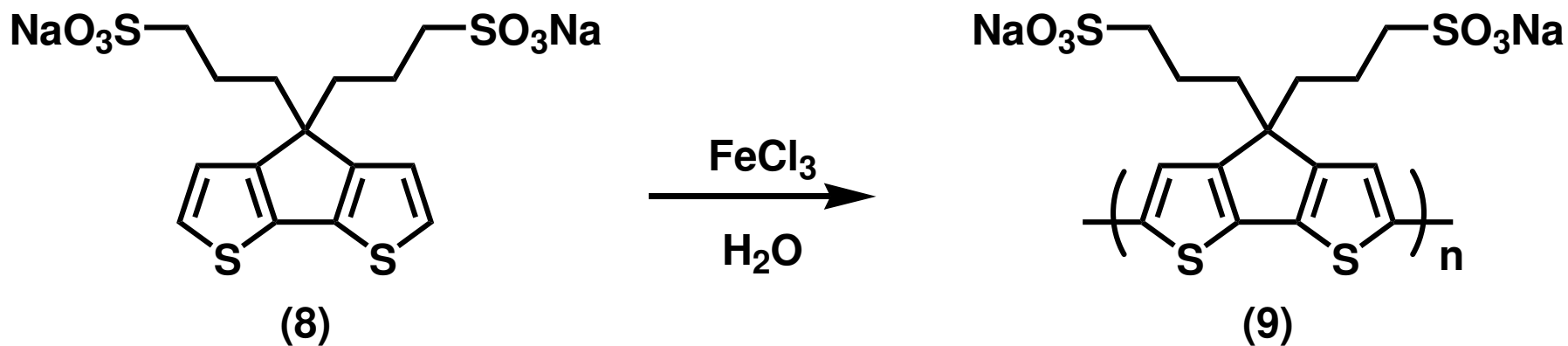
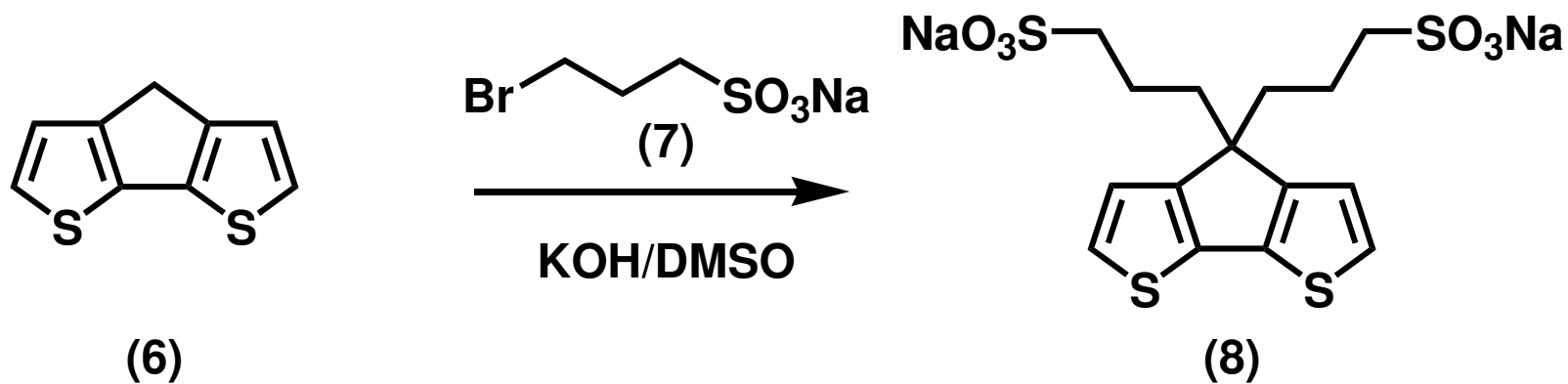
実験項



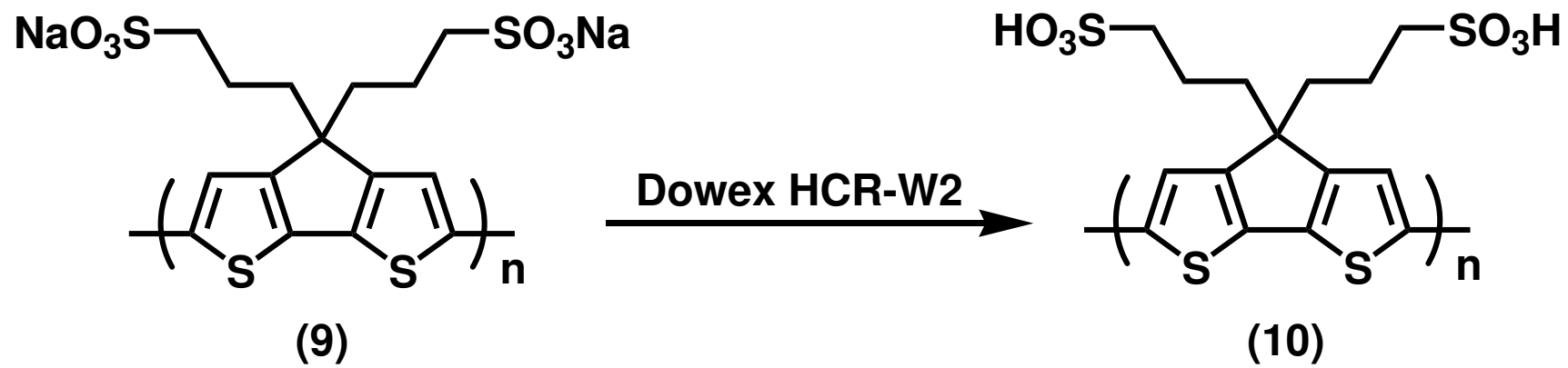
Scheme 1



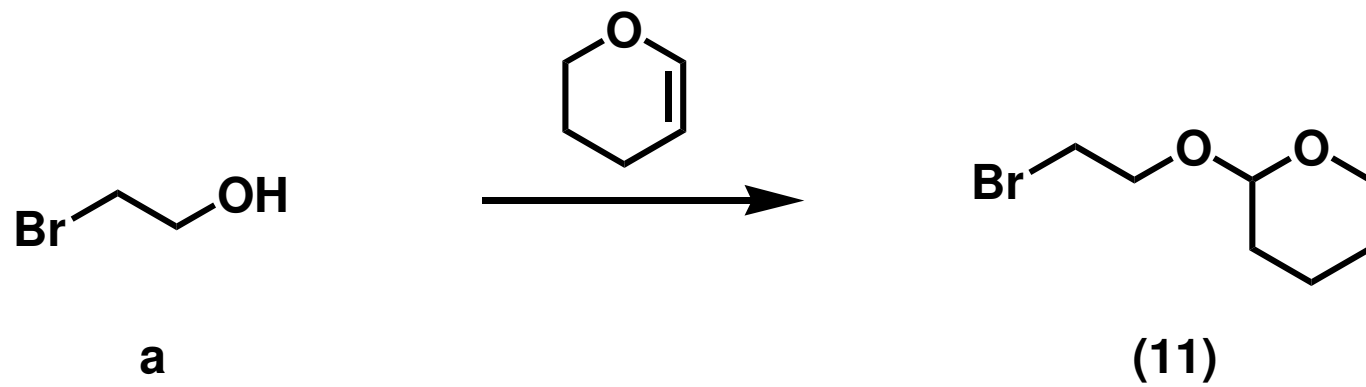
Scheme 2



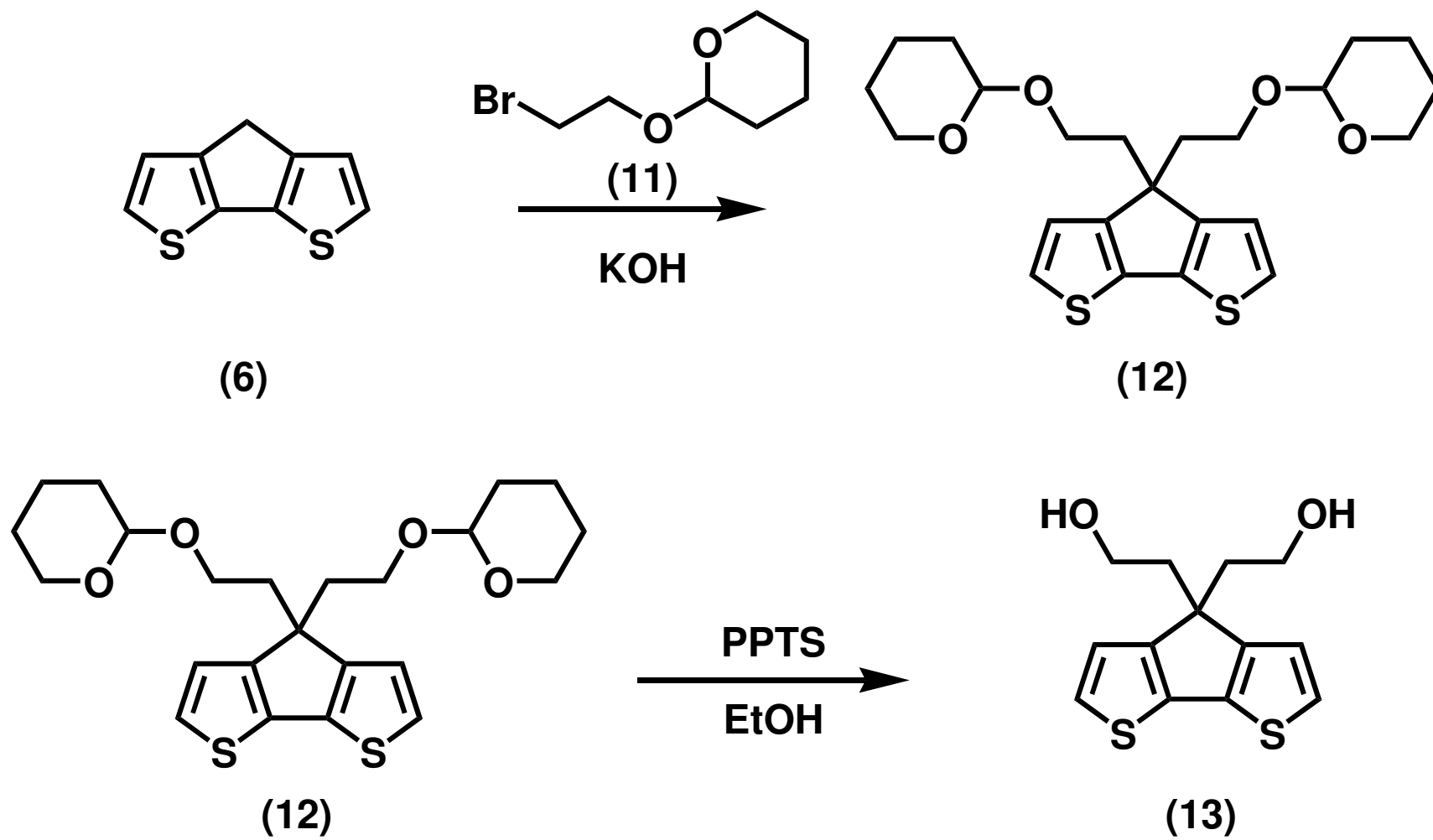
Scheme 3



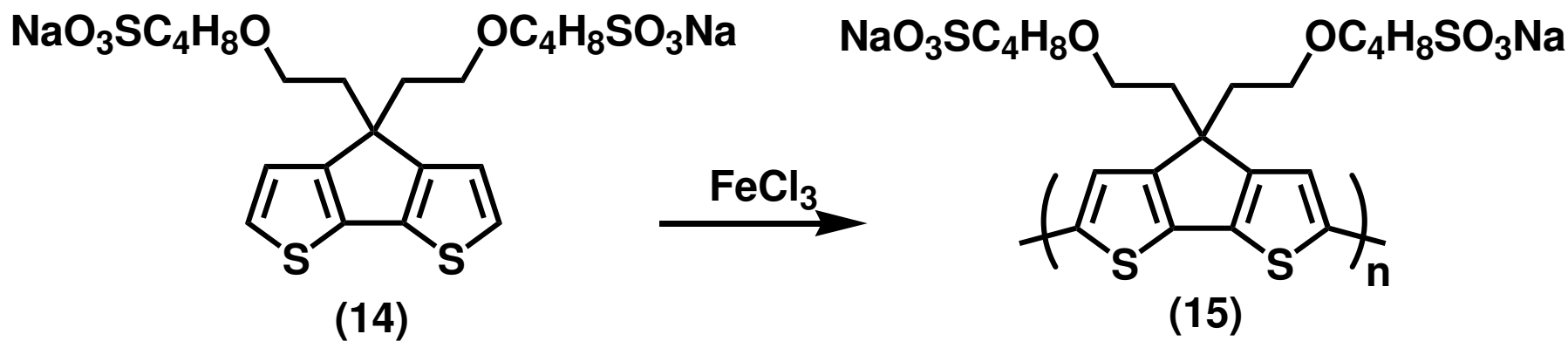
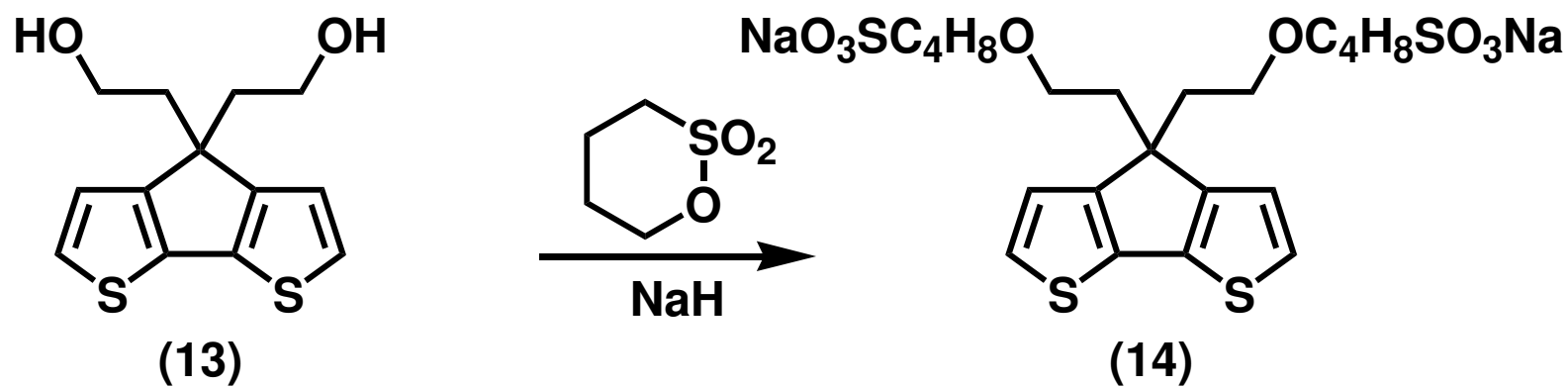
Scheme 4



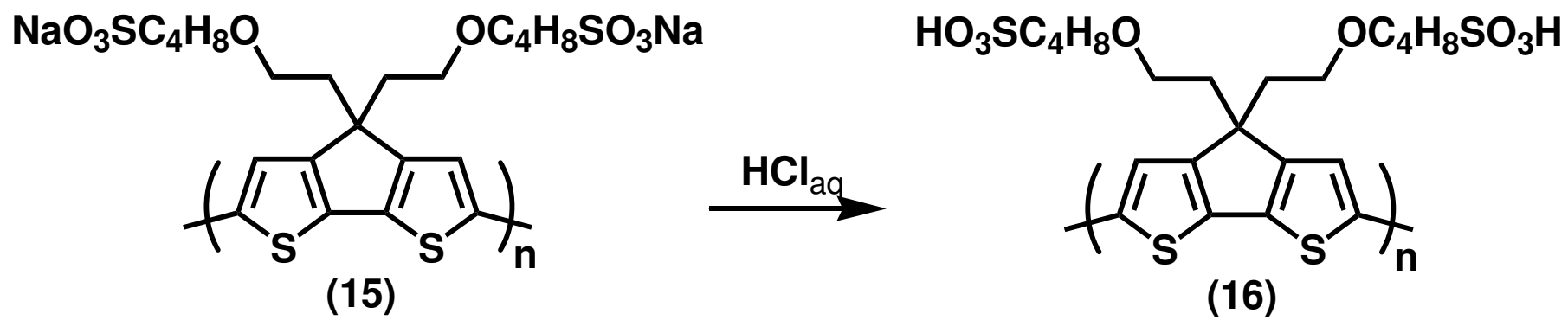
Scheme 5



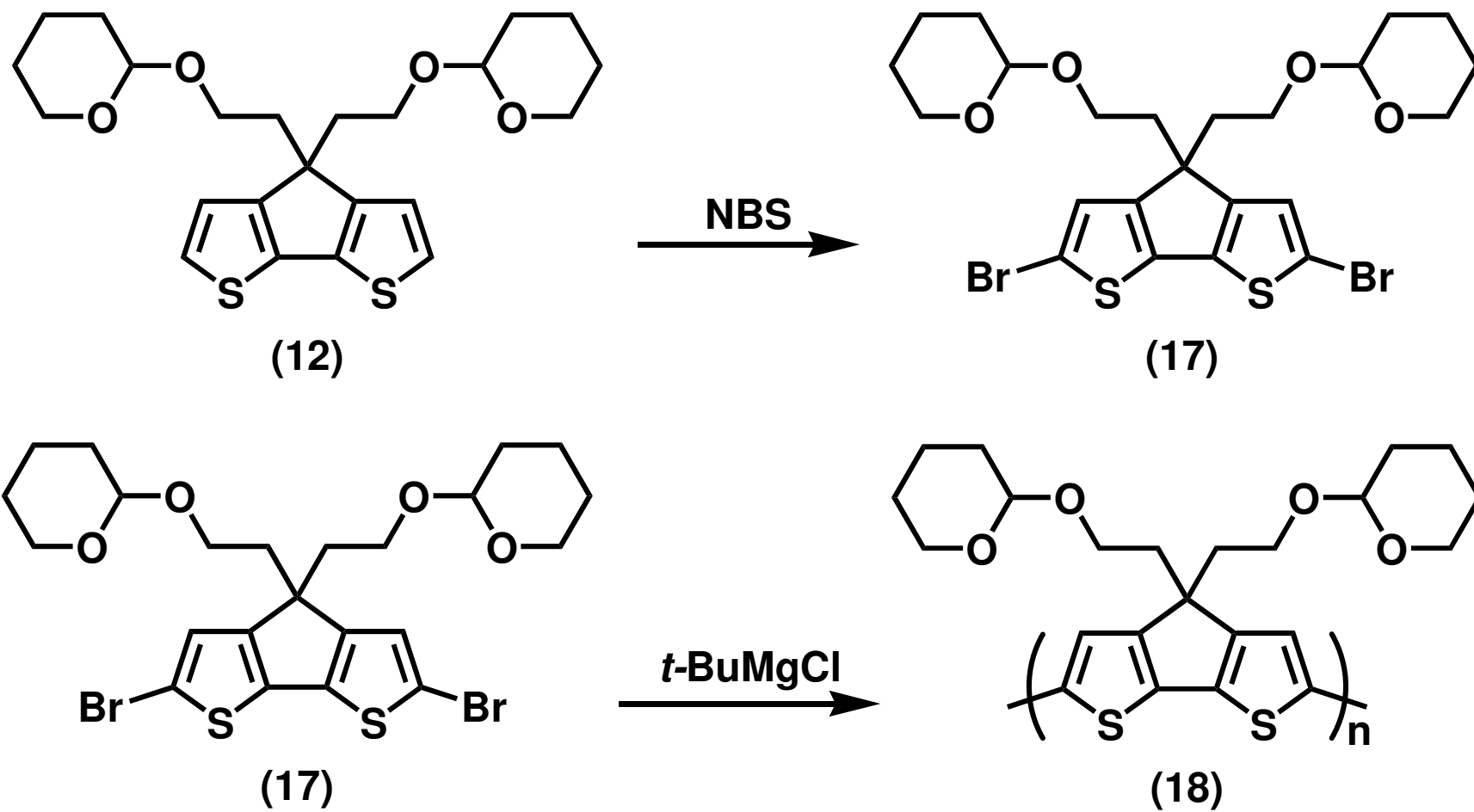
Scheme 6



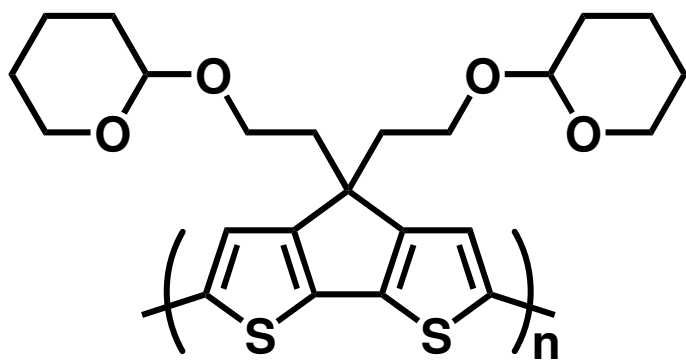
Scheme 7



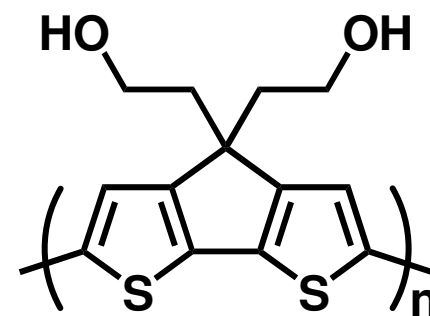
Scheme 8



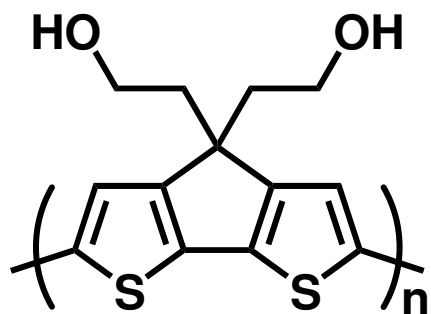
Scheme 9



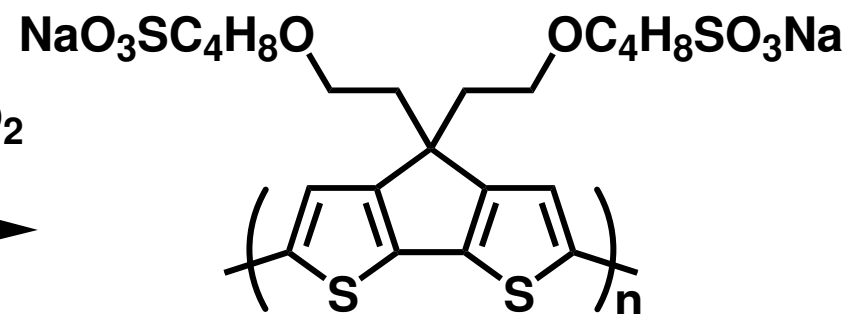
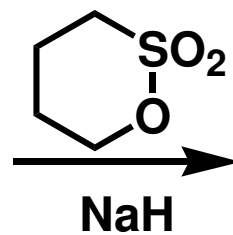
(18)



(19)

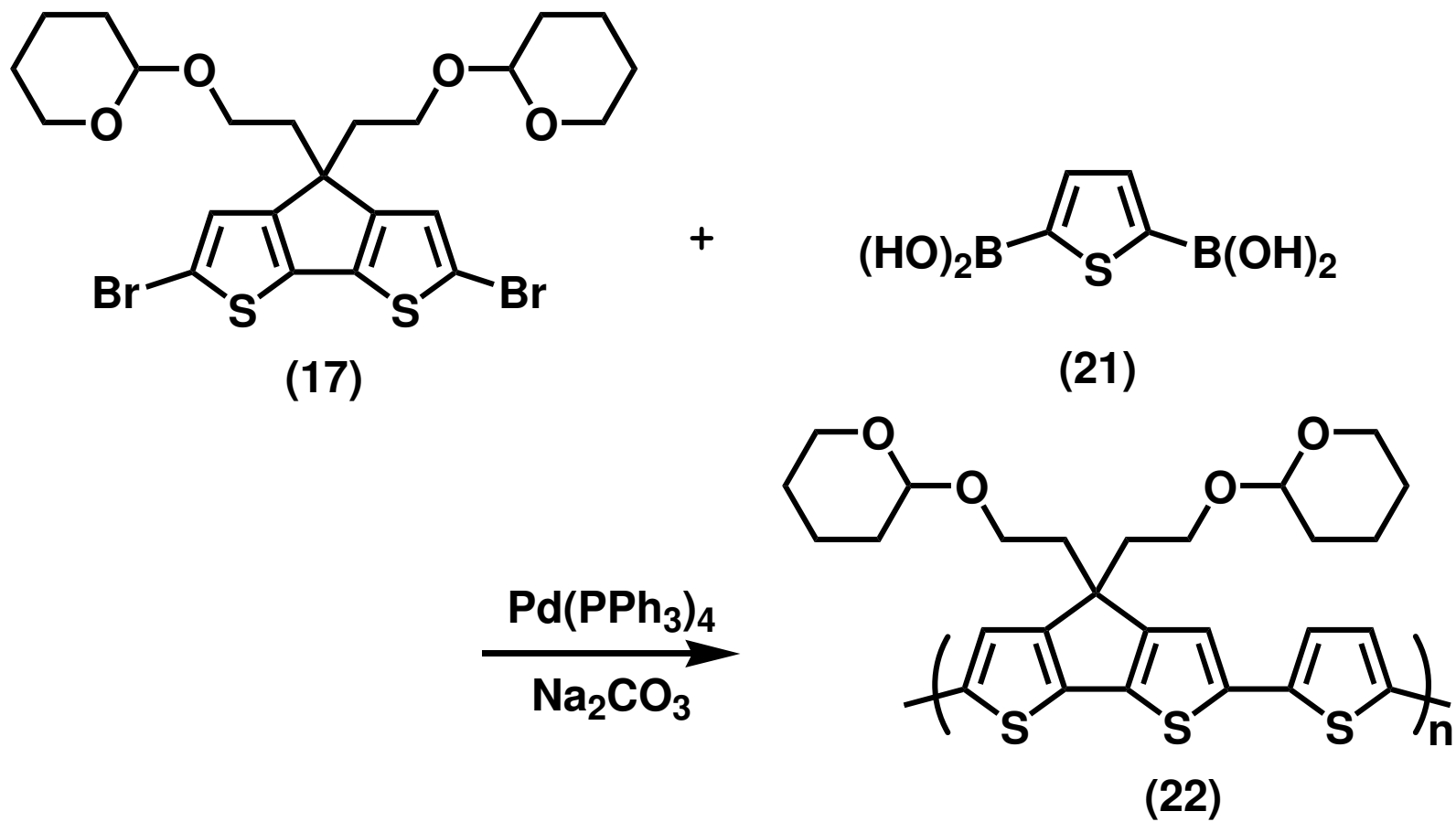


(19)



(20)

Scheme 10



Scheme 11

2.1 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**6**)⁷の合成

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

3-bromothiophene (**1**) 6.5 g (40 mmol) が入った N₂ 玉を備え付けた 500 ml ナスフラスコに、dry ether 40 ml を加え、マグネティックスターラー付き低温恒温水槽に移し、-78°C に設定した。冷却後、1.57 M *n*-BuLi 25.5 ml (40 mmol) をシリンジで加え 3h 攪拌し、所定時間後、thiophene-3-carboxaldehyde (**2**) 4.5 g (40 mmol) と dry ether 40 ml の混合液を反応系へシリンジを用いて加え、0.5 h 攪拌した。その後、室温で 0.5 h 攪拌し、-23°C に設定したマグネティックスターラー付き低温恒温水槽に移し、冷却した。冷却後、1.57 M *n*-BuLi 51 ml (80 mmol) をシリンジで加え、2h 攪拌し、室温に戻し、さらに 1h 攪拌した。再度 -23°C に設定したマグネティックスターラー付き低温恒温水槽に移し、冷却し、I₂ 32 g (126 mmol) を dry ether 200 ml に溶解させた混合液をキャヌラーで反応系へ加え、添加後、室温に戻し 14h 攪拌した。反応終了後、ether で抽出を行い、蒸留水で 1 度、Na₂S₂O_{3aq} で 3 度洗浄を行い、無水 MgSO₄ で乾燥後、溶媒を減圧留去することで茶色固体を得た。CCl₄ でほぐし洗いを行うことで、目的物 (**3**) を淡茶色固体として得た。

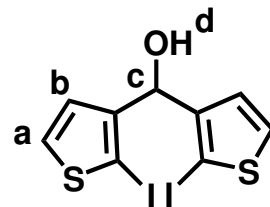
収量 (収率) 12.6 g (70%)

mp 115~117°C (lit : 103~110°C)

¹H NMR (CDCl₃) δ, ppm

- a) 7.45 (d, *J* = 5.67 Hz, 2H)
- b) 6.94 (d, *J* = 5.67 Hz, 2H)
- c) 5.78 (d, *J* = 3.51 Hz, 1H)
- d) 2.25 (d, *J* = 3.24 Hz, 1H)

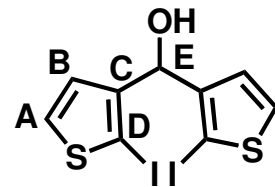
Figure 1



¹³C NMR (CDCl₃) δ, ppm

- A) 146.6
- B) 131.4
- C) 126.9
- D) 75.3
- E) 71.7

Figure 2



IR (KBr, cm⁻¹)

- 3343 (ν_{OH})
- 3099 (ν_{C-H})

Figure 3

1511 (ν_{C=C})

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

マグネティックスターラーを備え付けた 500 ml ナスフラスコに bis(2-iodo-3-thienyl)methanol (3) 12.6 g (28 mmol)、CH₂Cl₂ 300 ml、PCC (pyridinium chlorochromate) 9.1 g (42 mmol)を加え、窒素雰囲気下、室温で 16h 攪拌した。反応終了後、ショートシリカゲルカラム (CH₂Cl₂) にかけて固体を取り除き、溶媒を減圧留去することで目的物 (4) を黄色固体として得た。

収量 (収率) 12.5 g (99%)

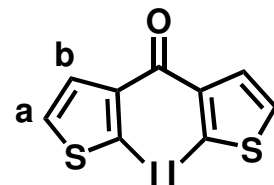
mp 96~97°C (lit : 96~98°C)

¹H NMR (CDCl₃) δ, ppm

a) 7.48 (d, *J* = 5.67 Hz, 2H)

b) 7.09 (d, *J* = 5.67 Hz, 2H)

Figure 4



¹³C NMR (CDCl₃) δ, ppm

A) 185.3

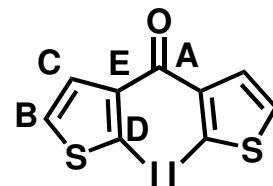
B) 143.1

C) 131.6

D) 129.7

E) 81.3

Figure 5



IR (KBr,cm⁻¹)

3099 (ν_{C-H})

1709 (ν_{C=O})

1511 (ν_{C=C})

Figure 6

2.1.3 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene-4-one (**5**) の合成 (Scheme 2)

マグネティックスターラーを備え付けた 300 ml ナスフラスコに bis(2-iodo-3-thienyl)ketone (**4**) 12.5 g (28 mmol)、DMF 85 ml、Cu powder 5.3 g (84 mmol) を加え、窒素雰囲気下で 4h 加熱還流した。室温に戻し、Cu をろ過により取り除き、ろ液を ether で抽出し、蒸留水で洗浄後、無水 MgSO₄ で乾燥後、溶媒を減圧留去することで目的物 (**5**) を赤紫色固体として得た。

収量 (収率) 5.1 g (95%)

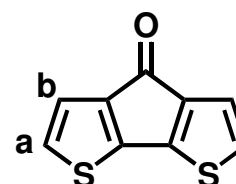
mp 133~135°C (lit: 138~140°C)

¹H NMR (CDCl₃) δ, ppm

a) 7.05 (d, *J* = 4.59 Hz, 2H)

b) 7.00 (d, *J* = 4.86 Hz, 2H)

Figure 7



¹³C NMR (CDCl₃) δ, ppm

A) 182.3

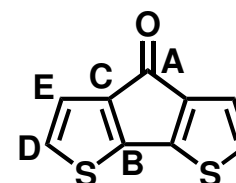
B) 148.9

C) 142.1

D) 127.0

E) 121.4

Figure 8



IR (KBr, cm⁻¹)

3102 (ν_{C-H})

1703 (ν_{C=O})

1508 (ν_{C=C})

Figure 9

2.1.4 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**6**) の合成 (Scheme 2)

300 ml ナスフラスコに 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene-4-one (**5**) 2.9 g (15 mmol)、ethylene glycol 40 ml、 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 9.5 ml、粉末 KOH 2.94 g + ethylene glycol 20 ml を加え、窒素雰囲気下、180°C で 24h 攪拌した。反応終了後、室温に戻し、蒸留水を 60 ml 加えた。 CH_2Cl_2 で抽出を行い、蒸留水、飽和食塩水、飽和 NH_4Cl_{aq} の順で洗浄し、無水 $MgSO_4$ で乾燥後、溶媒を減圧留去することで茶色固体を得た。シリカゲルカラム (Hexane) により精製を行い、目的物 (**6**) を白色固体として得た。

収量 (収率) 2.2 g (82%)

mp 41~42°C

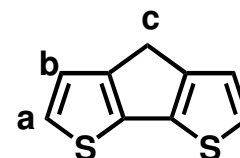
1H NMR ($CDCl_3$) δ , ppm

a) 7.18 (d, $J = 4.86$ Hz, 2H)

b) 7.09 (d, $J = 4.59$ Hz, 2H)

c) 3.54 (s, 2H)

Figure 10



^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ , ppm

A) 149.6

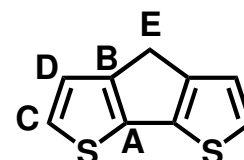
B) 138.6

C) 124.4

D) 122.9

E) 31.7

Figure 11



IR (KBr, cm^{-1})

3084 (ν_{C-H})

1551 ($\nu_{C=C}$)

Figure 12

2.2 Poly(3-[4-(3-sulfo-propyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen-4-yl]-propane-1-sulfonic acid (**10**)¹ ⁴⁾ の合成

2.2.1 3-[4-(3-sulfo-propyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen-4-yl]-propane-1-sulfonic acid disodium salt (**8**) の合成 (Scheme 3)

マグネティックスターラーを備え付けた 50 ml ナスフラスコに (**6**) 0.2 g (1.1 mmol)、DMSO 10 ml、KI 5.0 mg、3-bromopropanesulfonic acid sodium salt (**7**) 0.5 g (2.4 mmol) を加え、完全に溶解させた。氷浴中で粉末 KOH 0.33 g を加えた後、室温に戻し、窒素雰囲気下で 16h 激しく攪拌した。所定時間後、反応系を水浴で冷やし、蒸留水を反応系が変色するまで加えた。その後、蒸留水で抽出、ether で洗浄し、溶媒を減圧留去することで茶色液体を得た。加熱真空乾燥を行うことで残留 DMSO を留除去し、得られる黒色固体を再沈殿 (H₂O/EtOH) により精製することで白色固体を得た。

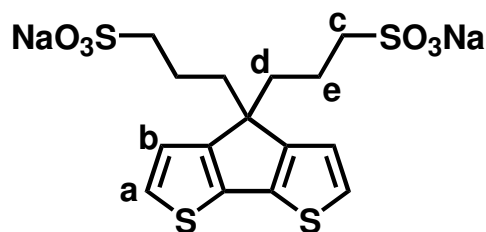
収量 (収率) 0.40 g (78%)

mp > 300°C

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ, ppm

- a) 7.40 (d, *J* = 4.86 Hz, 2H)
- b) 7.06 (d, *J* = 4.59 Hz, 2H)
- c) 2.20 (t, *J* = 8.37 Hz, 4H)
- d) 1.85 (t, *J* = 8.10 Hz, 4H)
- e) 1.07 (m, 4H)

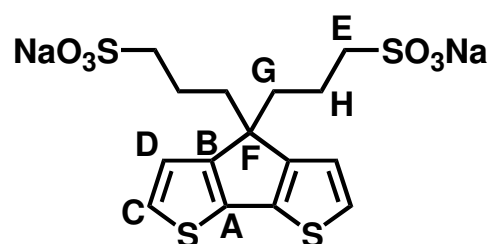
Figure 13



¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ, ppm

- | | |
|----------|----------|
| A) 157.6 | B) 135.5 |
| C) 125.6 | D) 122.0 |
| E) 52.6 | F) 51.7 |
| G) 36.7 | H) 20.3 |

Figure 14



IR (KBr, cm⁻¹)

- 2955 (ν C-H)
- 1570 (ν C=C)
- 1184 (ν S=O)
- 1052 (ν S=O)

Figure 15

Elemental Analysis	C%	H%	X%
calcd	41.10	3.65	55.25
found	31.09	3.29	65.62

2.2.2 Poly(3-[4-(3-sulfo-propyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen-4-yl]-propane-1-sulfonic acid sodium salt) (**9**) の合成 (Scheme 3)

マグネティックスターラーを備え付けた 50 ml ナスフラスコに (**8**) 0.30 g (0.64 mmol)、蒸留水 10 ml、FeCl₃ 0.39 g (2.4 mmol) を加え、窒素雰囲気下、室温で 24h 攪拌した。所定時間後、反応系を N₂H₄・H₂O を数滴含む MeOH 250 ml にゆっくり加え 2h 攪拌することで反応を停止させた。そこへ 1.0 M NaOH_{aq} (in MeOH) を加え、さらに 2h 攪拌した。沈殿物を遠心分離により回収し、3 日間透析 (透析膜 = 3500 MWCO) を行いポリマーの精製をした。透析後、溶媒を減圧留去し、真空乾燥することで目的物 (**9**) を紫色固体として得た。

収量 (収率) 0.23 g (67%)

UV-vis (H₂O solution, nm)

Figure 16

$\lambda_{\max} = 545$

PL (H₂O solution, nm, excited at 365 nm)

Figure 17

$\lambda_{\text{em}} = 444$

2.2.3 Poly(3-[4-(3-sulfo-propyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen-4-yl]-propane-1-sulfonic acid (**10**) の合成 (Scheme 4)

マグネティックスターラーを備え付けた 300 ml ナスフラスコに (**9**) 0.23 g、蒸留水 120 ml、イオン交換樹脂 (Dowex HCR-W2) 7.0 g を加え、室温で 2h 攪拌した。反応の経過を UV-vis スペクトルのピークが変化したこと、及び pH 試験紙が酸性を示したことより確認した。反応終了後、ろ過によりイオン交換樹脂を取り除き、溶媒を減圧留去することでフィルム状黒色固体を得た。さらに凍結乾燥を行うことで、目的物 (**10**) を繊維状黒色固体として得た。

収量 (収率) 0.16 g (70%)

UV-vis (H₂O solution, nm)

$\lambda_{\text{max}} = < 350\text{nm}, >800 \text{ nm}$

Figure 18

PL (H₂O solution, nm, excited at 365 nm)

$\lambda_{\text{em}} = 444$

Figure 19

2.3 Poly(4-(2-{4-[2-(4-Sulfo-butoxy)-ethyl]-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen-4-yl}-ethoxy)-butane-1-sulfonic acid) (16) の合成

2.3.1 2-(2-bromo ethoxy)tetrahydropyran (11)⁸⁾の合成(Scheme 5)

マグネティックスターラー、塩化カルシウム管を備え付けた 200 ml ナスフラスコに 3,4-dihydro-2H-pyran 24.4 g (290 mmol)、CH₂Cl₂ 100 ml を加えた後、攪拌しながら 1-bromo ethanol 25.0 g (200 mmol) を加えた。PPTS 5.5 g (22 mmol) を 0°C 下に加え、室温に戻してから 13h 攪拌した。反応終了後、CH₂Cl₂ で抽出し、蒸留水、飽和食塩水の順で洗浄をした。有機層を無水 MgSO₄ で乾燥後、溶媒を減圧留去することで淡黄色液体を得た。減圧蒸留で精製し、目的物 (11) を無色油状物質として得た。

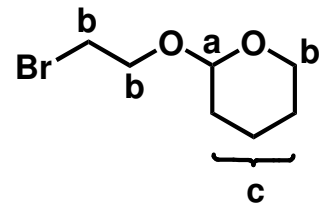
収量 (収率) 36.0 g (86%)

bp 71~72°C (0.1mmHg)

¹H NMR (CDCl₃) δ, ppm

- a) 4.67 (t, *J* = 10.8 Hz 1H)
- b) 4.05~3.41 (m, 6H)
- c) 1.96~1.45 (m, 6H)

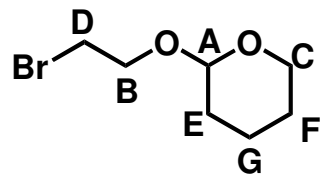
Figure 20



¹³C NMR (CDCl₃) δ, ppm

- A) 98.7
- B) 67.4
- C) 62.1
- D) 30.7
- E) 30.3
- F) 25.3
- G) 19.1

Figure 21



2.3.2 4,4'-(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen (**12**)⁴⁾ の合成(Scheme 6)

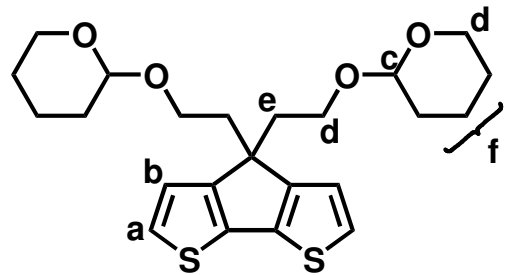
マグネティックスターラーを備え付けた 50 ml ナスフラスコに、(**6**) 0.5 g (2.8 mmol)、DMSO 10 ml (**11**) 1.2 g (5.6 mmol)、KI 10 mg を加え、溶解させた。反応系を氷浴で冷やしながら粉末 KOH 0.5 g を加え、窒素雰囲気下にした後、室温で 14 h 攪拌した。所定時間後、反応系を水浴で冷やししながら蒸留水を系内の色が変わるまで加えた。ether で抽出し、蒸留水、飽和食塩水、飽和 NH₄Cl_{aq} の順で洗浄し、有機層を無水 MgSO₄ で乾燥させ、溶媒を減圧留去することで茶色液体を得た。シリカゲルカラム (AcOEt:Hex = 1:4) に通し、第一成分を回収することで、目的物 (**12**) を淡黄色粘性液体として得た。

収量 (収率) 1.1 g (90%)

¹H NMR (CDCl₃) δ, ppm

- a) 7.16 (d, *J* = 5.94 Hz, 2H)
- b) 7.00 (d, *J* = 5.67 Hz, 2H)
- c) 4.26 (t, *J* = 5.94 Hz, 2H)
- d) 3.66~2.91 (m, 8H)
- e) 2.25 (d, *J* = 7.29 Hz, 4H)
- f) 1.76~1.30 (m, 12H)

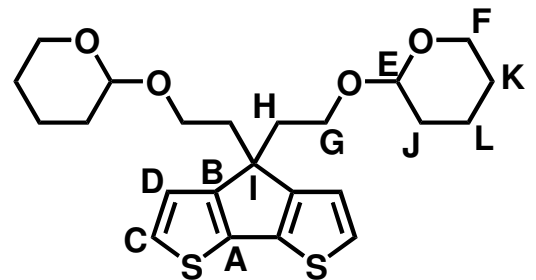
Figure 22



¹³C NMR (CDCl₃) δ, ppm

- | | |
|----------|---------|
| A) 156.5 | G) 64.1 |
| B) 136.6 | H) 49.5 |
| C) 124.8 | I) 37.8 |
| D) 121.7 | J) 30.5 |
| E) 98.8 | K) 25.3 |
| F) 62.0 | L) 19.4 |

Figure 23



IR (NaCl cm⁻¹)

- 2938,2869 (ν_{C-H})
- 1123,1030 (ν_{C-O-C})

Figure 24

2.3.3 2-[4-(2-Hydroxy-ethyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen-4-yl]-ethanol (**13**)⁹⁾ の合成 (Scheme 6)

マグネティックスターラー、ジムロート冷却器、塩化カルシウム管を備え付けた 100 ml ナスフラスコに、(**12**) 1.0 g (2.3 mmol)、PPTS 0.19 g (0.8 mmol)、EtOH 21ml を加え 60°C で 4h 攪拌した。反応終了後、ether で 2 回抽出、蒸留水で二回洗浄し、有機層を無水 MgSO₄ で乾燥し、溶媒を減圧留去することで、茶褐色固体を得た。粗生成物に CCl₄ を加え不溶部をろ別回収することで目的物 (**13**) を黄土色固体として得た。

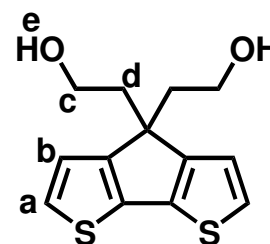
収量 (収率) 0.37 g (60%)

mp 143~144°C

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ, ppm

- a) 7.22 (d, *J* = 4.86 Hz, 2H)
- b) 7.01 (d, *J* = 5.13 Hz, 2H)
- c) 3.25 (t, *J* = 6.75 Hz, 4H)
- d) 2.27 (t, *J* = 6.75 Hz, 4H)
- e) 0.97 (br, 2H)

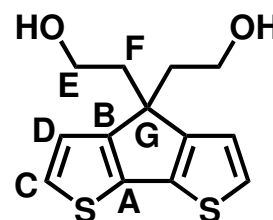
Figure 25



¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ, ppm

- A) 155.3
- B) 136.1
- C) 125.9
- D) 121.4
- E) 59.5
- F) 49.1
- G) 41.0

Figure 26



IR (NaCl cm⁻¹)

- 3270 (ν_{OH})
- 2938, 2869 (ν_{C-H})

Figure 27

2.3.4 4-(2-{4-[2-(4-Sulfo-butoxy)-ethyl]-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen-4-yl}-ethoxy)-butane-1-sulfonic acid disodium salt (**14**)¹⁰ の合成 (Scheme 7)

マグネティックスターラー、ジムロート冷却器、三方コック、N₂玉を備え付けた 50 ml 二口ナスフラスコに 60% NaH 114 mg (2.9 mmol) を加え、真空ポンプで系内を真空にした後、窒素を充填し窒素雰囲気下とした。シリンジを用いて dry THF 3.0 ml を加え、攪拌し、氷浴で冷やししながら dry THF 10 ml に (**13**) 0.35 g (1.3 mmol) を溶解させたものをシリンジでゆっくり加えた。その後室温で 1h 攪拌した後、氷浴で冷やししながら、dry THF 1.0 ml に 1,4-butane sultone 0.46 g (3.4 mmol) を溶解させたものをゆっくり加え、室温に戻した後、加熱還流しながら 13h 反応させた。反応終了後、固体を吸引ろ過により回収し、acetone で洗浄を行い、真空乾燥を行った。乾燥後、黄色固体を再沈殿 (H₂O / acetone) により精製を行うことで、目的物 (**14**) を白色固体として得た。

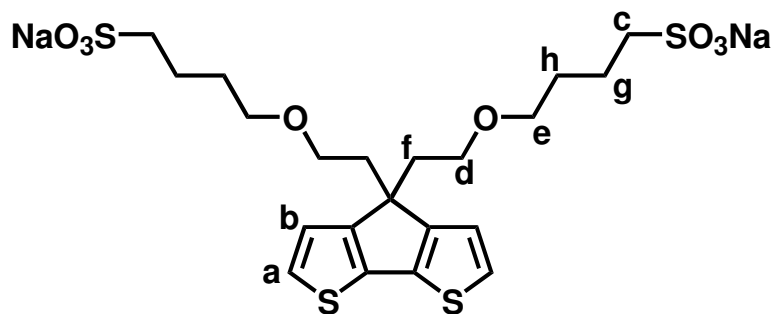
収量 (収率) 0.48 g (63%)

mp 234~236°C

¹H NMR (D₂O) δ, ppm

- a) 7.28 (d, *J* = 4.86 Hz, 2H)
- b) 7.09 (d, *J* = 5.13 Hz, 2H)
- c) 3.09 (t, *J* = 6.48 Hz, 4H)
- d) 2.95 (t, *J* = 7.29 Hz, 4H)
- e) 2.80 (t, *J* = 7.56 Hz, 4H)
- f) 2.25 (t, *J* = 4.86 Hz, 4H)
- g) 1.65 (m, 4H)
- h) 1.47 (m, 4H)

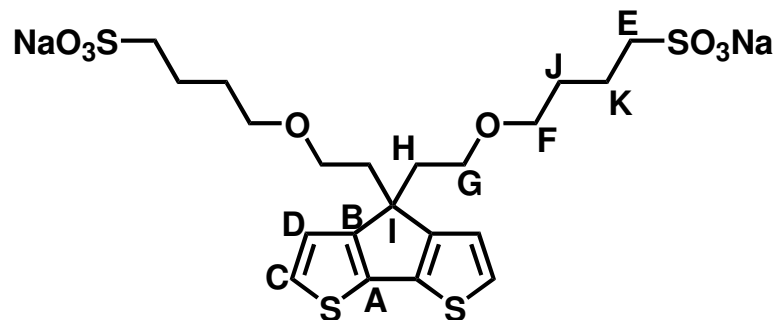
Figure 28



¹³C NMR (D₂O) δ, ppm

- | | |
|----------|----------|
| A) 157.0 | B) 137.4 |
| C) 126.5 | D) 122.6 |
| E) 70.7 | F) 67.7 |
| G) 51.4 | H) 49.7 |
| I) 37.3 | J) 28.2 |
| K) 21.5 | |

Figure 29



IR (KBr cm⁻¹)

- | | |
|-------------------------|-------------------------------|
| 3270 (ν _{OH}) | 2938,2869 (ν _{C-H}) |
|-------------------------|-------------------------------|

Figure 30

Elemental Analysis	C%	H%	X%
calcd	43.30	4.81	51.89
found	39.31	4.70	55.28

2.3.5 Poly(4-(2-{4-[2-(4-Sulfo-butoxy)-ethyl]-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen-4-yl}-ethoxy)-butane-1-sulfonic acid disodium salt) (**15**)¹⁾ の合成 (Scheme 7)

マグネティックスターラー、N₂ 玉を備え付けた 100 ml ナスフラスコに H₂O 7.0 ml を入れて、攪拌しながら (**14**) 0.43 g (0.5 mmol) と 塩化鉄(III) 0.28 g (1.7 mmol) を入れ室温で 24 時間攪拌した。反応終了後、メタノール 250 ml にヒドラジン-1 水和物を数滴加えた溶液に反応混合物を入れ、2 時間攪拌した後、1M NaOH (in MeOH) 125 ml を加え、3 時間攪拌し、遠心分離を行い、ポリマーを回収した。ポリマーを蒸留水に溶解させ、5 日間の透析を行い、溶媒を減圧留去することで目的物 (**15**) をフィルム状紫色固体として得た。

収量 0.30 g (100%)

UV-vis (H₂O solution, nm)

Figure 31

$\lambda_{\max} = 574$

PL (H₂O solution, nm, excited at 365 nm)

Figure 32

発光：ほとんど観測されず

2.3.6 Poly(4-(2-{4-[2-(4-Sulfo-butoxy)-ethyl]-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen-4-yl}-ethoxy)-butane-1-sulfonic acid) (**16**)¹⁾ の合成 (Scheme 8)

マグネティックスターラーを備え付けた 500 ml ナスフラスコに (**15**) 0.30 g と蒸留水 150 ml を入れ、溶解させた後、イオン交換樹脂 (Dowex HCR-W2) を 10g 入れ、2 時間攪拌した。反応の経過を UV-vis スペクトルのピークが変化したこと、及び pH 試験紙が酸性を示したことより確認した。反応終了後、ろ過によりイオン交換樹脂を取り除き、溶媒を減圧留去することでフィルム状黒色固体を得た。さらに凍結乾燥を行うことで、目的物 (**16**) を繊維状黒色固体として得た。

収量 0.17 g (85%)

UV-vis (H₂O solution, nm)

$\lambda_{\text{max}} = 574$

Figure 33

PL (H₂O solution, nm, excited at 365 nm)

$\lambda_{\text{max}} = 470$

Figure 34

2.4 Poly(4-(2-{4-[2-(4-Sulfo-butoxy)-ethyl]-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen-4-yl}-ethoxy)-butane-1-sulfonic acid disodium salt) (**20**)¹¹⁾ の合成 (Scheme 10)

2.4.1 2,6-dibromo-4,4-(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen (**17**)⁴⁾ の合成 (Scheme 9)

マグネティックスターラー、滴下ロート、N₂ 玉を備え付けた 100 ml ナスフラスコに、(**12**) 1.5 g (3.3 mmol)、DMF 33 ml を加え室温で攪拌した。系内をアルミ箔で覆い暗幕条件下とした後、NBS 1.2 g (6.7 mmol) を DMF 33 ml で溶解させ、反応系を氷浴で冷やしながらかゆり滴下し、室温に戻した後、16h 攪拌した。反応終了後、ether で抽出、蒸留水で三回、飽和 NaHCO_{3aq} で洗浄を行い、有機層を無水 MgSO₄ で乾燥後、溶媒を減圧留去することで茶色固体を得た。粗生成物を CHCl₃ に溶解させ、シリカゲルカラム (AcOEt : Hex = 1:4) により第 2 成分を分取することで白色固体を得た。EtOH により再結晶することで、目的物 (**17**) を白色結晶として得た。

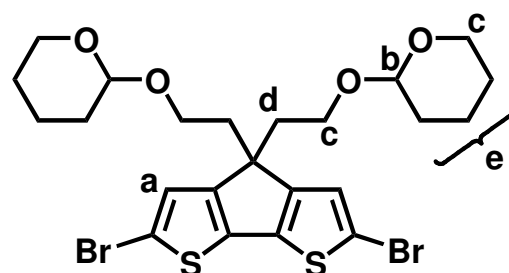
収量 (収率) 1.2 g (60%)

mp 126~127°C

¹H NMR (CDCl₃) δ, ppm

- a) 6.99 (s, 2H)
- b) 4.25 (t, *J* = 3.78 Hz, 2H)
- c) 3.64~2.89 (m, 8H)
- d) 2.21 (t, *J* = 6.48, 4H)
- e) 1.74~1.33 (m, 12H)

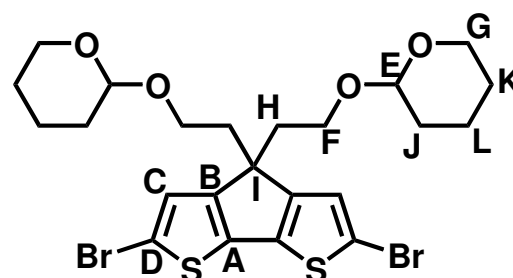
Figure 35



¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ, ppm

155.3	136.1
125.9	121.4
98.9	63.8
62.0	51.2
37.8	30.5
25.3	19.3

Figure 36



IR (NaCl cm⁻¹)

- 3073, 2938 (ν_{C-H})
- 1123, 1029 (ν_{C-O-C})

Figure 37

Elemental Analysis	C%	H%	X%
calcd	46.59	4.73	48.68
found	45.38	4.57	50.05

2.4.2 Poly(4-4-(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen) (**18**) の合成¹¹⁾ (Scheme 9)

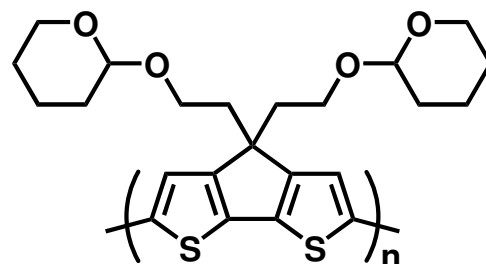
マグネティックスターラー、ジムロート冷却器、N₂ 玉を備え付けた 50 ml 三口ナスフラスコを真空ポンプとヒートガンを用いて系内乾燥を行った。(17) 0.592 g (1.0 mmol) を dry THF 10 ml で溶解させ、シリンジを用いて加え、攪拌しているところへ 2M *t*-BuMgCl in ether 0.5 ml (1.0 mmol) をシリンジでゆっくり加え、2 時間加熱還流した。室温に戻し、Ni(dppp)Cl₂ 22mg (0.04 mmol) と dry THF 1 ml の懸濁液をシリンジで加え、14 時間加熱還流した。所定時間後、室温に戻し、MeOH で反応を停止した。再沈殿 (THF/MeOH) により低分子を取り除き、さらにソックスレー抽出 (Acetone/CHCl₃) により精製を行うことで、目的物 (**18**) をフィルム状紫色固体として得た。

収量 (収率) 0.328 g (76%)

¹H NMR (CDCl₃), ppm

7.07
4.33
3.67
3.50
3.38
3.08
2.33
1.71~1.30

Figure 38



IR (NaCl)

Figure 39

UV-vis (THF solution, nm)

Figure 40

λ_{\max} = 588、608

PL (THF solution, nm, excited at 365 nm)

Figure 41

発光：ほとんど観測されず

GPC (TSKgel Multipore_{XL}-M)

M_n = 19100 (ポリスチレン換算)

2.4.3 Poly(2-[4-(2-Hydroxy-ethyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene-4-yl]-ethanol) (**19**)¹³⁾の合成 (Scheme 10)

マグネティックスターラー、塩化カルシウム管を備え付けた 200 ml ナスフラスコに (**18**) 0.328 g、THF 60 ml、20 % HCl_{aq} 5 ml を加え室温で 24 h 攪拌した。所定時間後、溶媒を減圧留去し、再沈殿 (THF/MeOH) を行うことで目的物 (**19**) を紫色固体として得た。

収量 (収率) 0.19 (95%)

IR (KBr)

Figure 42

2.4.4 Poly(4-(2-{4-[2-(4-Sulfo-butoxy)-ethyl]-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen-4-yl}-ethoxy)-butane-1-sulfonic acid disodiumu salt) (**20**) の合成 (Scheme 10)

マグネティックスターラー、ジムロート冷却器、三方コック、N₂ 玉を備え付けた 50 ml 二口フラスコに、(**19**) 79 mg (0.3 mmol)、NaH 29mg (0.7 mmol)、dry DMSO 15 ml を加え、窒素雰囲気下とした後、室温で 3h 攪拌した。そこへ dry DMSO 1.0 ml に 1,4-butane sultone 0.09 g (0.7 mmol) を溶解させたものをシリンジでゆっくり加え、60°C で 43h 攪拌した。所定時間後、MeOH を加え反応を停止、不溶物を濾過し、ろ液を濃縮した。再沈殿 (DMSO/Acetone) を行い、さらに再沈殿 (H₂O/Acetone) により精製することで目的物 (**20**) を紫色固体として得た。

収量 (収率) 88 mg (51%)

IR (KBr)

Figure 43

UV-vis(H₂O solution, nm)

Figure 44

$\lambda_{\max} = 574$

2.5 poly(thioohene-*alt*-(4-4-(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen)) (**22**)
 8) の合成 (Scheme 11)

マグネティックスターラー、ジムロート冷却器、三方コック、N₂玉を備え付けた 50 ml 二口フラスコに、**(17)** 0.474 g (0.8 mmol)、2,5-thiophenediylbisboronic acid (**21**) 0.137 (0.8 mmol)、dry toluene 25 ml を加え、攪拌しながら脱気を 10 分行った。Aliquat 336 を 3 滴、Pd(PPh₃)₄ を 28 mg (3 mol%) 加え 30 分脱気した。そこへシリンジを用いて 2M Na₂CO_{3(aq)} 4ml 添加し、90°C で 3 日間攪拌した。所定時間後、CHCl₃ で抽出、蒸留水、飽和 NaCl_{aq} で洗浄、有機層を無水 MgSO₄ で乾燥後、溶媒を減圧留去することで茶色固体を得た。再沈殿 (CHCl₃/MeOH) を行い、さらにソックスレー抽出 (MeOH→CHCl₃) による精製を行うことで目的物 (**22**) をフィルム状赤紫色固体として得た。

収量 (収率) 14 mg (3%)

¹H NMR (CDCl₃), ppm

Figure 45

7.11
 7.01
 4.23
 3.57
 3.39
 3.27
 3.00
 2.23
 1.70~1.03

IR (NaCl)

Figure 46

UV-vis (THF solution, nm)

Figure 47

$\lambda_{\max} = 519$

PL (THF solution, nm, excited at 365 nm)

Figure 58

$\lambda_{\max} = 632$

GPC (TSKgel Multipore_{XL}-M)

$M_n = 2900$ (ポリスチレン換算)

2.6 使用した溶媒の精製

・エーテル (ether)

市販の ether に金属ナトリウム、及びベンゾフェノンを加えて窒素雰囲気下で数時間還流した後、蒸留した。

bp 35°C

・テトラヒドロフラン (THF)

市販の THF に金属ナトリウム、及びベンゾフェノンを加えて窒素雰囲気下で数時間還流した後、蒸留した。

bp 65.4°C

・トルエン

市販のトルエンを濃硫酸で分液した後、蒸留水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。金属ナトリウムとベンゾフェノンを加えて数時間還流した後、蒸留した。

bp 110°C

・N-ブロモスクシンイミド (NBS)

市販の NBS に沸騰させた蒸留水に飽和状態になるまで加え、直ちにろ過し、ろ液を冷却し結晶を取り出した。

2.7 使用装置

^1H NMR、 ^{13}C NMR スペクトル測定

JEOL JNM-EX270 型 高分解能核磁気共鳴装置

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

1 回反射測定装置 : JASCO ATR PRO410-S 型

GPC 測定

ポンプ : JASCO PU-1580

UV 検出器 : TOSOH UV-8011

RI 検出器 : JASCO RI-930

カラム : TOSOH TSK gel MultiporeH_{XL}-M

eluent : THF

standard : Polystyrene

UV-vis スペクトル測定

SHIMADZU UV-2550 型 紫外可視分光光度計

蛍光スペクトル測定

HAMAMATSU PMA-11 マルチチャンネル検出器

美館 MSPT-UV LED 集光照明装置

定温乾燥機

Yamato DS-600 型

スペクトル集

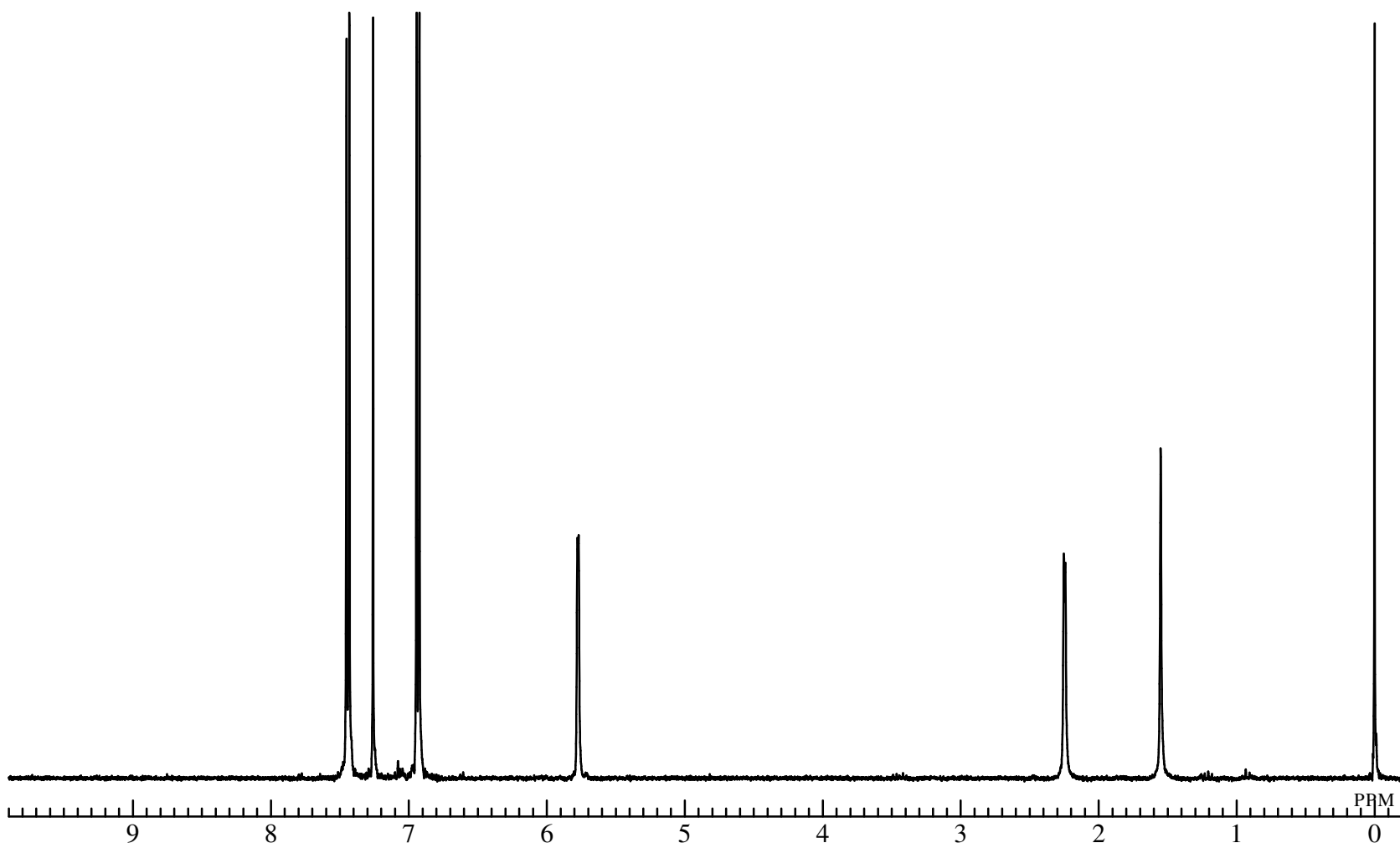


Fig. 1 ^1H NMR spectrum of bis(2-iodo-3-thienyl)methanol (**3**) (CDCl_3)

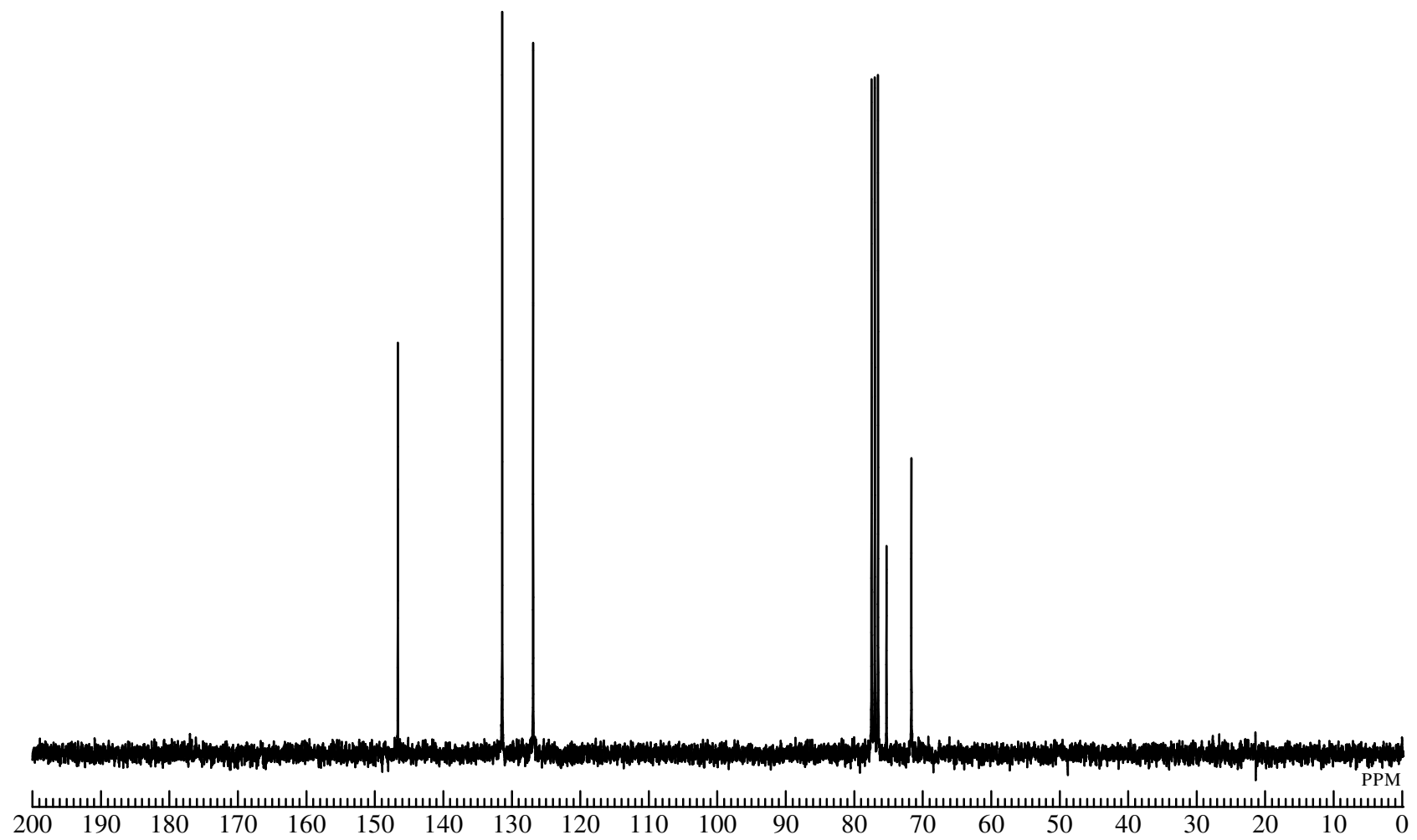


Fig. 2 ^{13}C NMR spectrum of bis(2-iodo-3-thienyl)methanol (**3**) (CDCl_3)

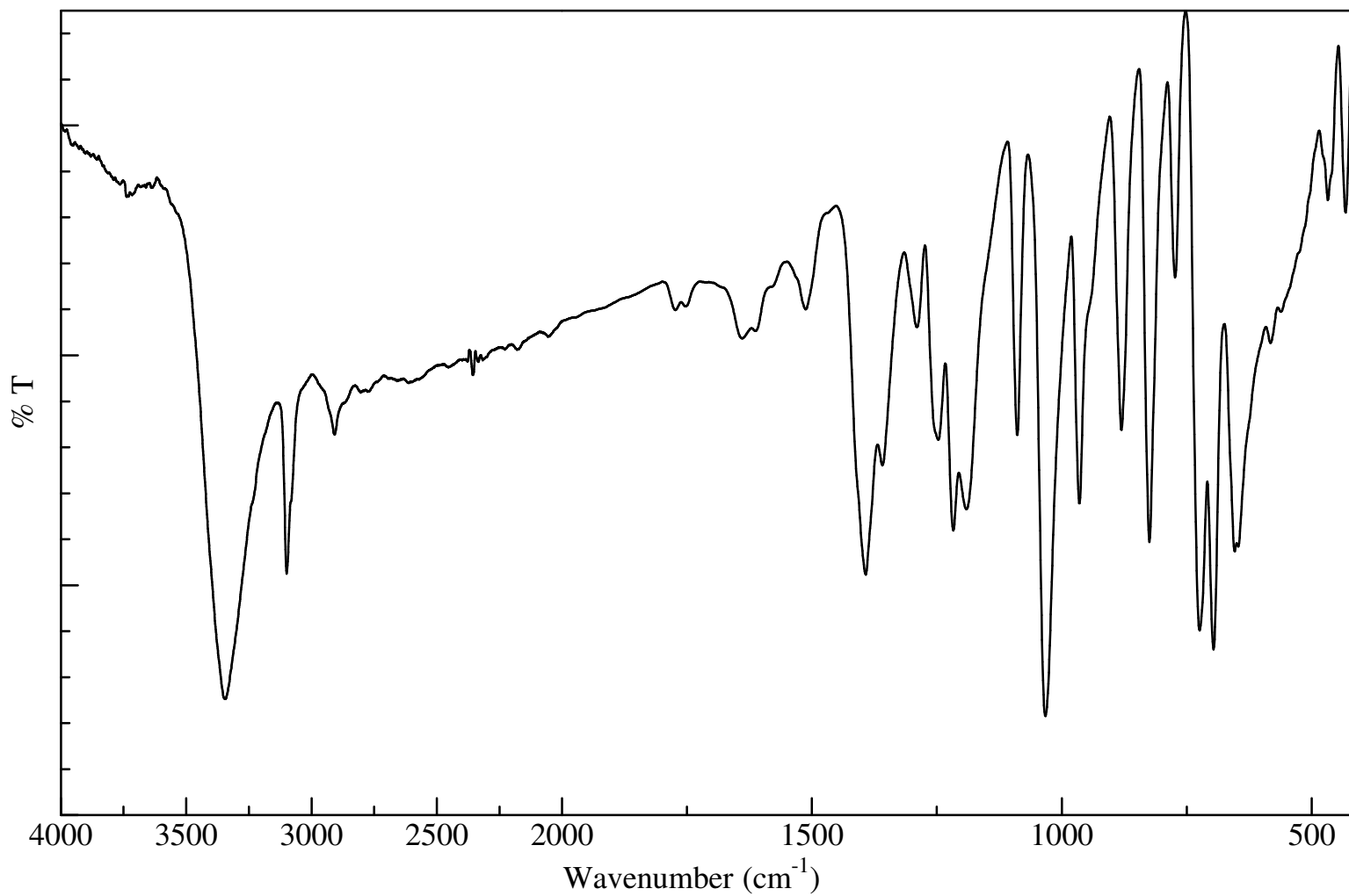


Fig. 3 IR spectrum of bis(2-iodo-3-thienyl)methanol (**3**) (KBr)

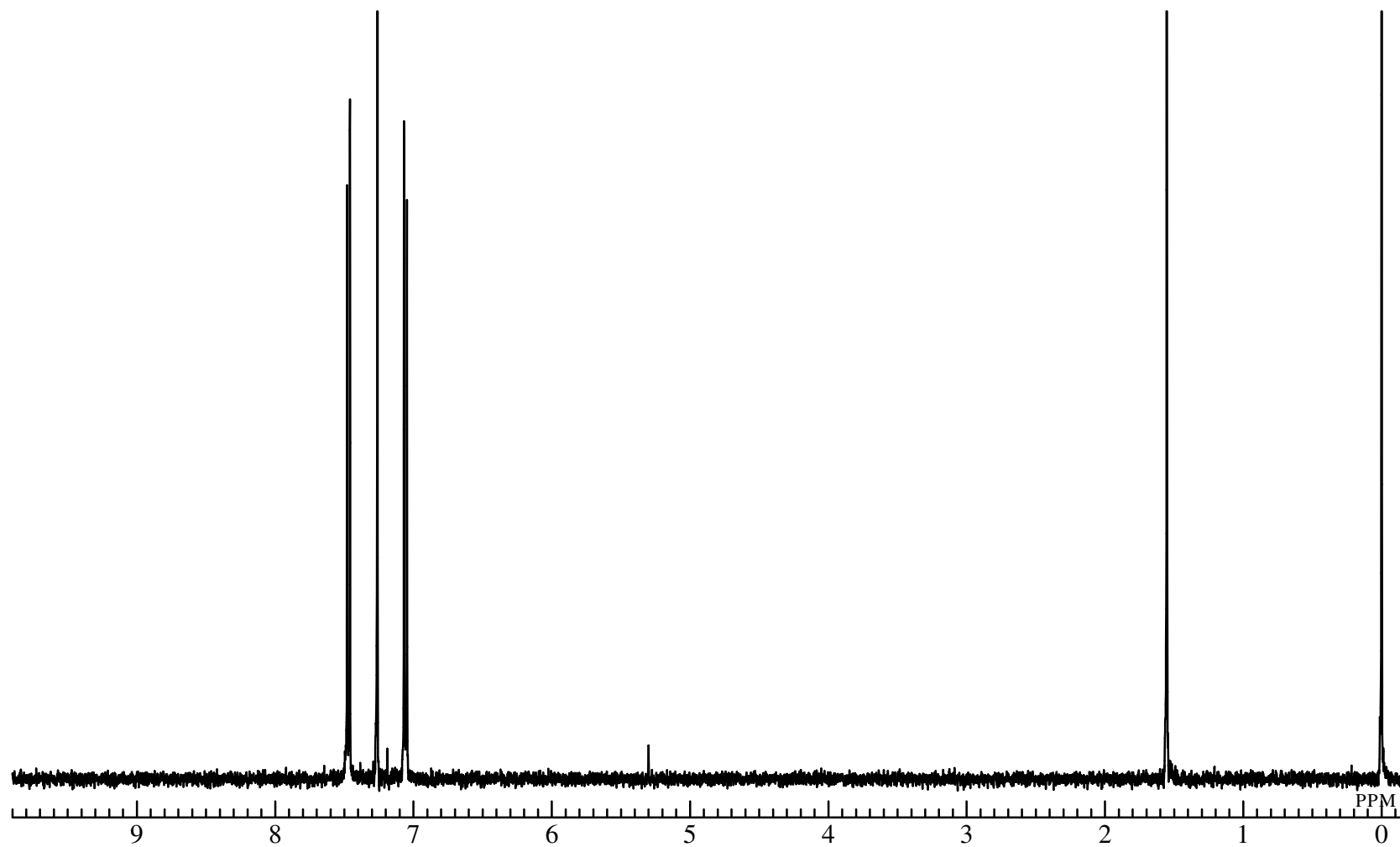


Fig. 4 ^1H NMR spectrum of bis(2-iodo-3-thienyl)ketone (**4**) (CDCl_3)

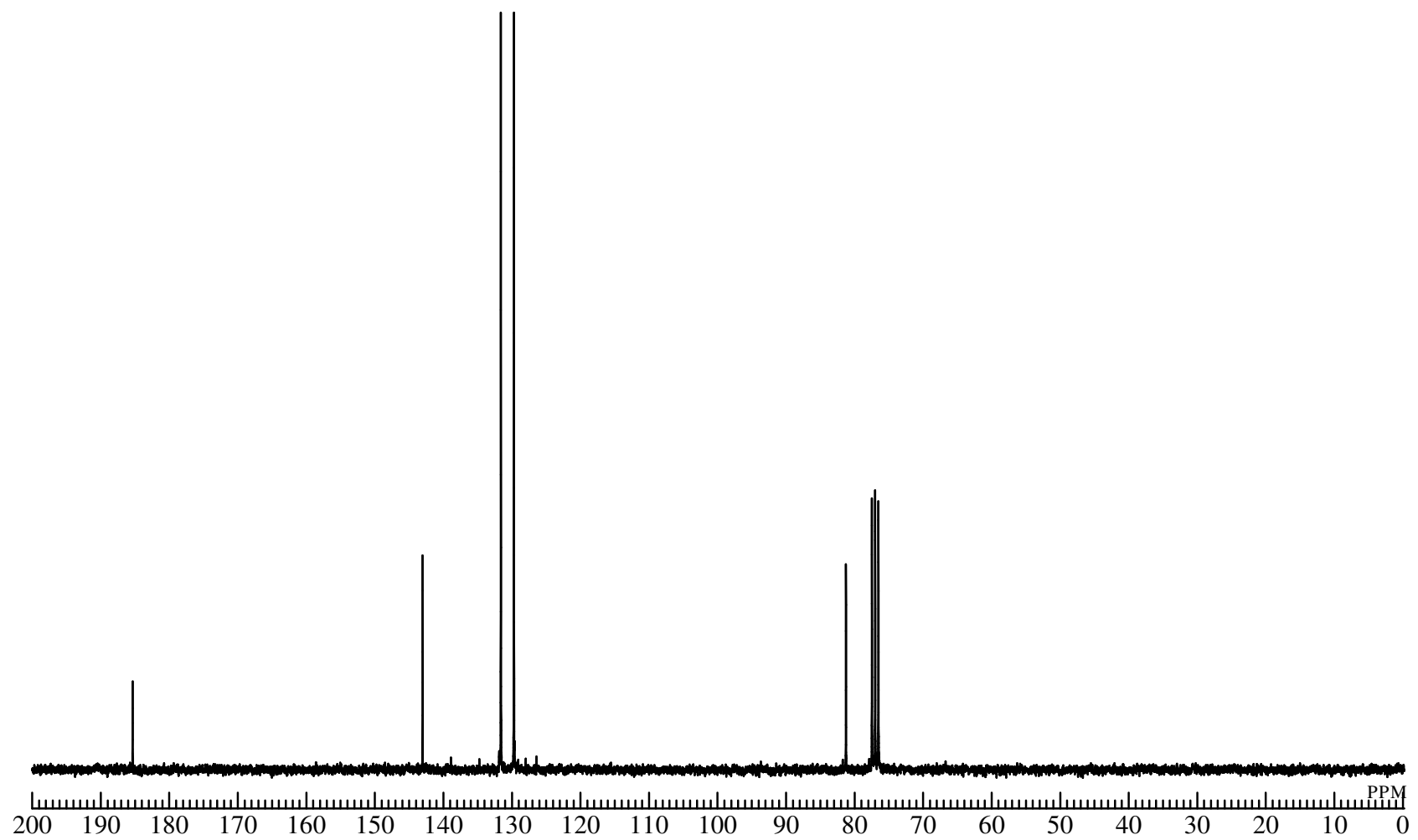


Fig. 5 ^{13}C NMR spectrum of bis(2-iodo-3-thienyl) ketone (**4**) (CDCl_3)

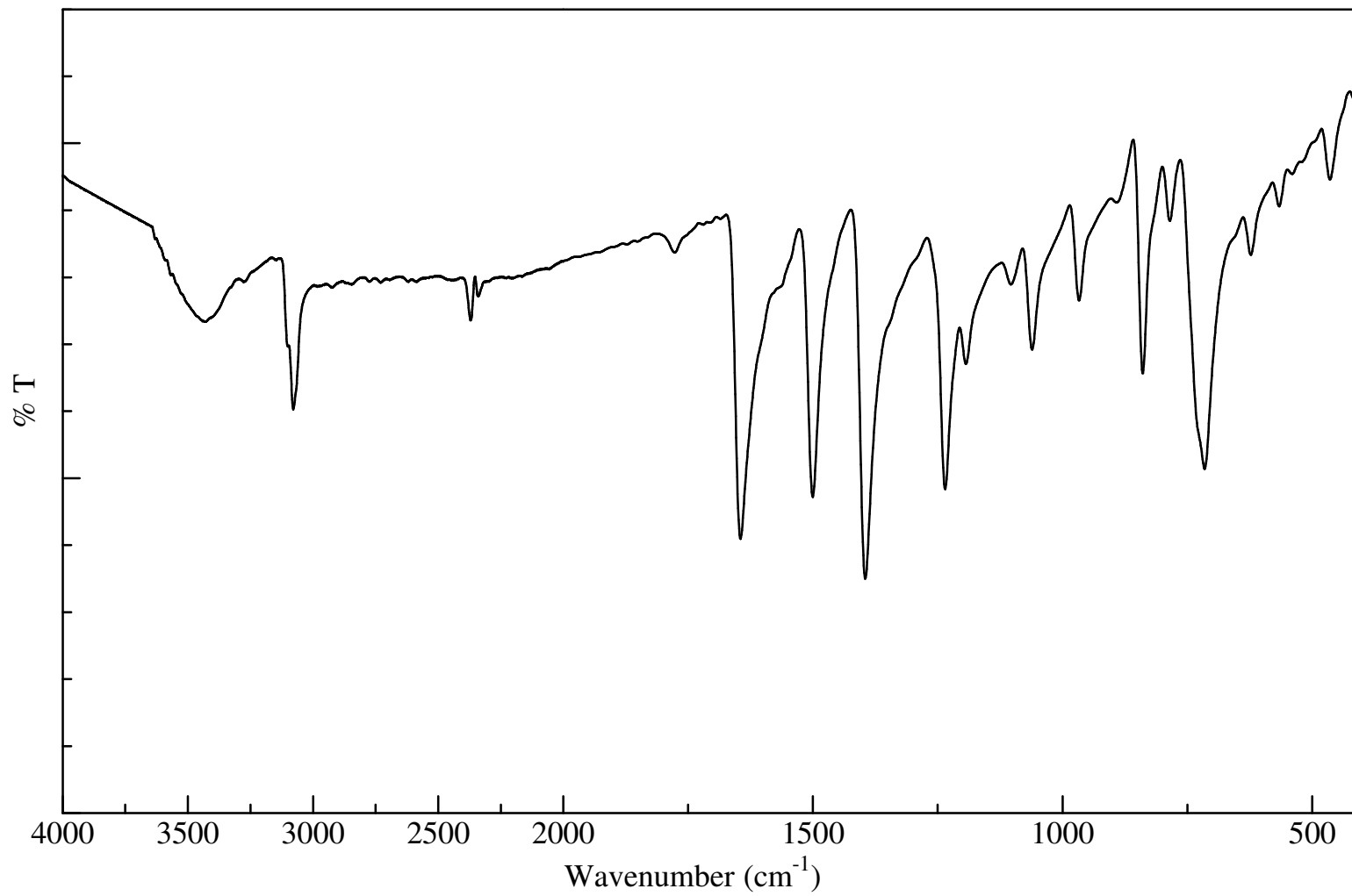


Fig. 6 IR spectrum of bis(2-iodo-3-thienyl)ketone (**4**) (KBr)

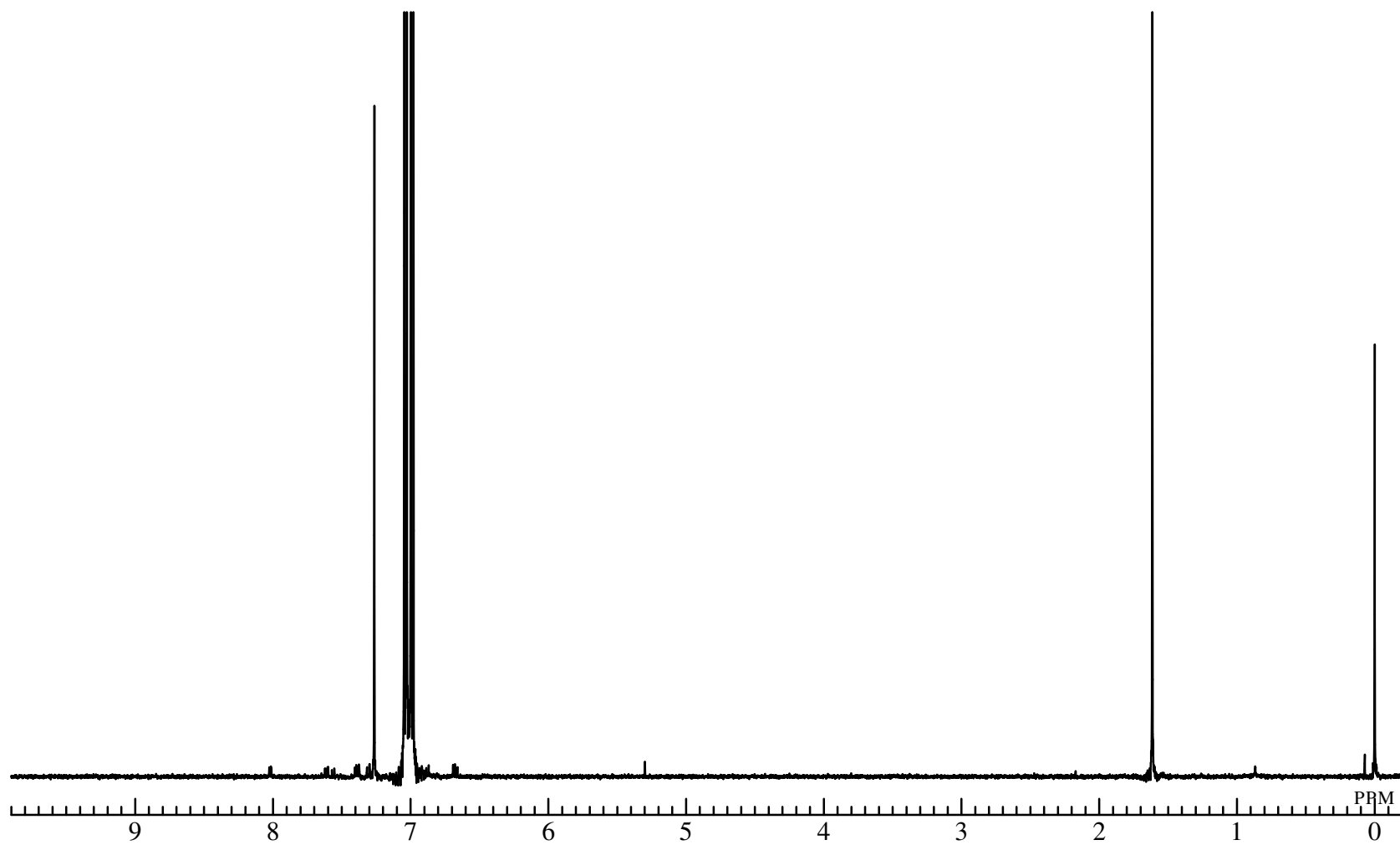


Fig. 7 ^1H NMR spectrum of 4H-Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4-one (**5**) (CDCl_3)

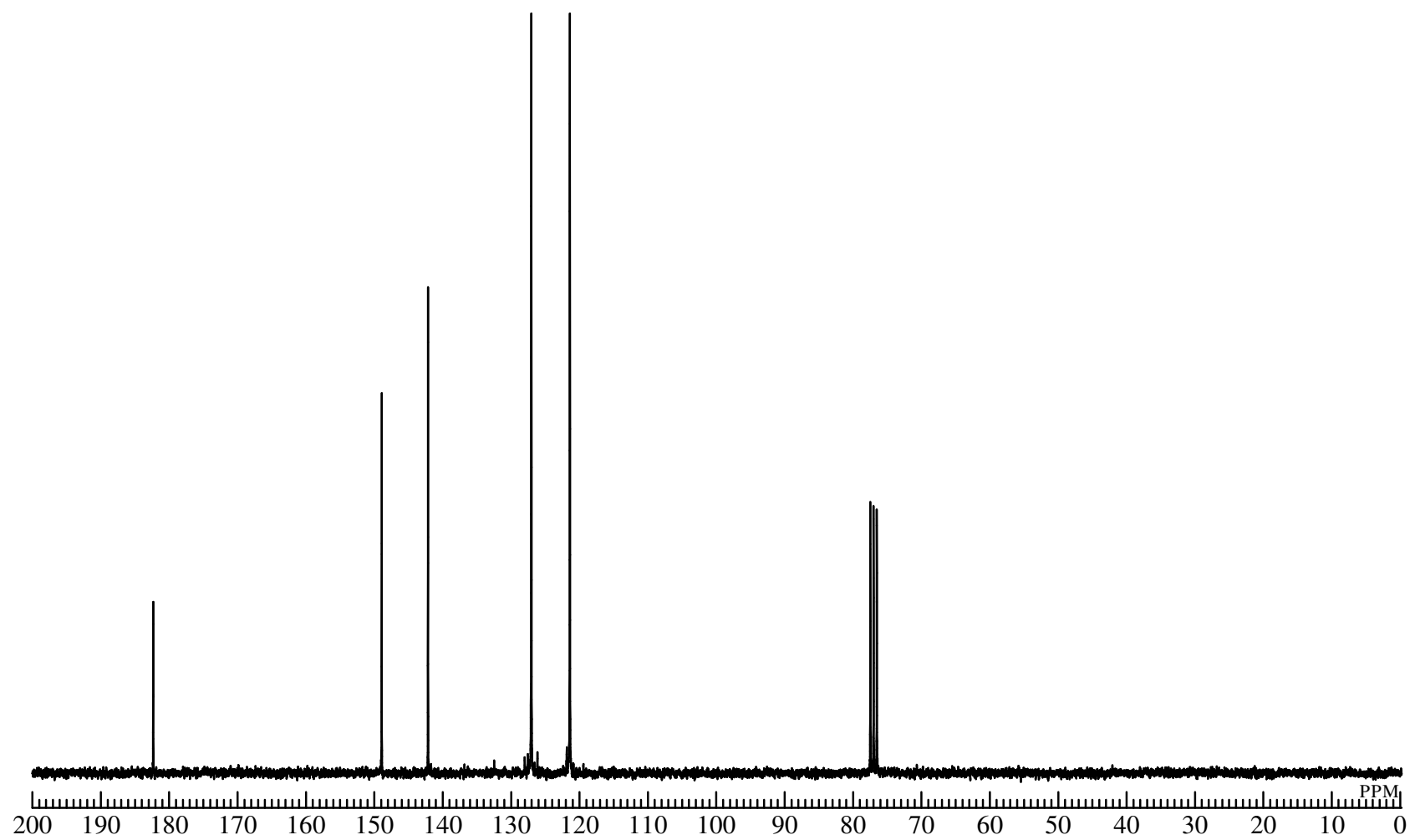


Fig. 8 ^{13}C NMR spectrum of 4H-Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4-one (5) (CDCl_3)

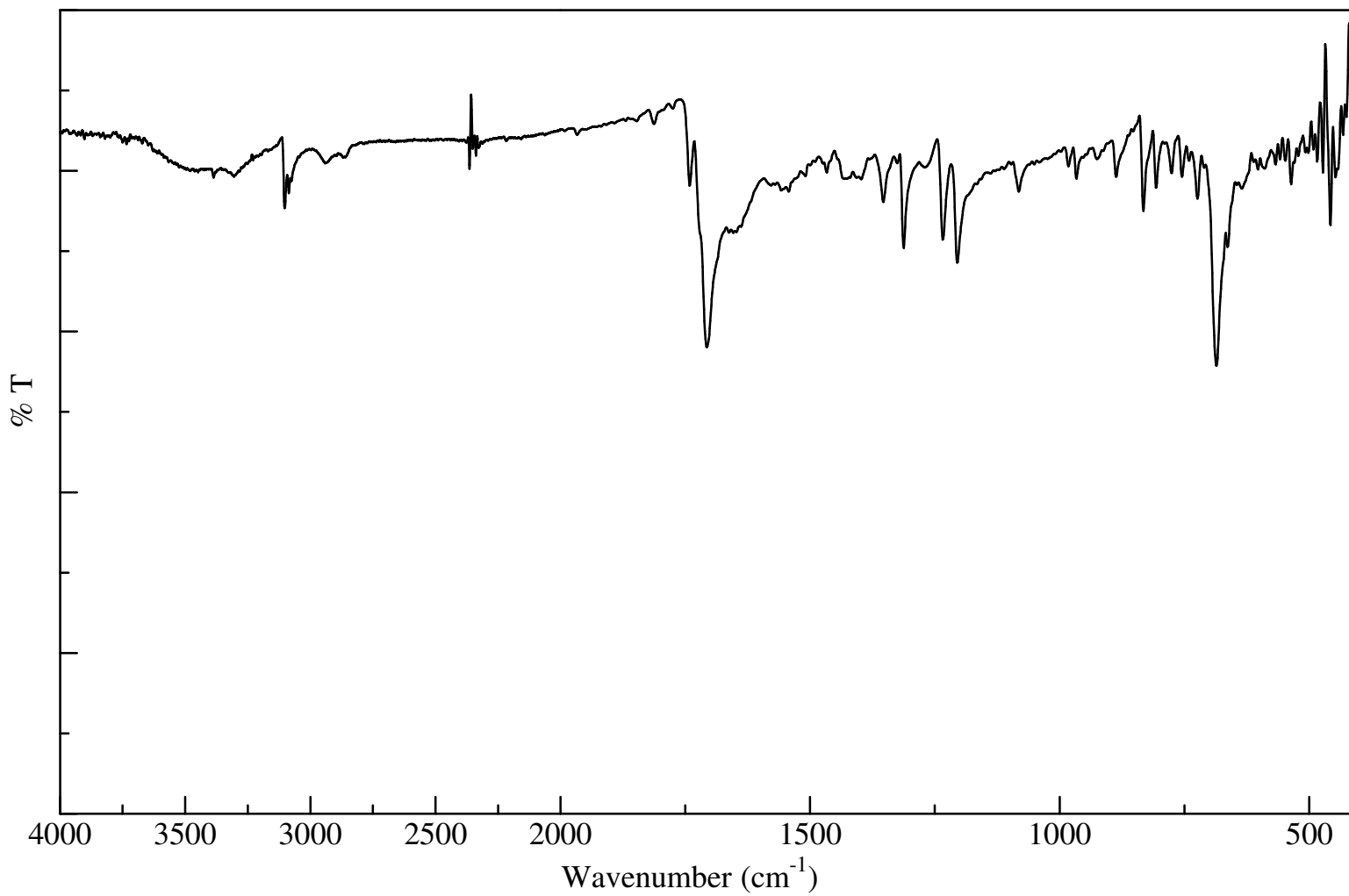


Fig. 9 IR spectrum of 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene-4-one (**5**) (KBr)

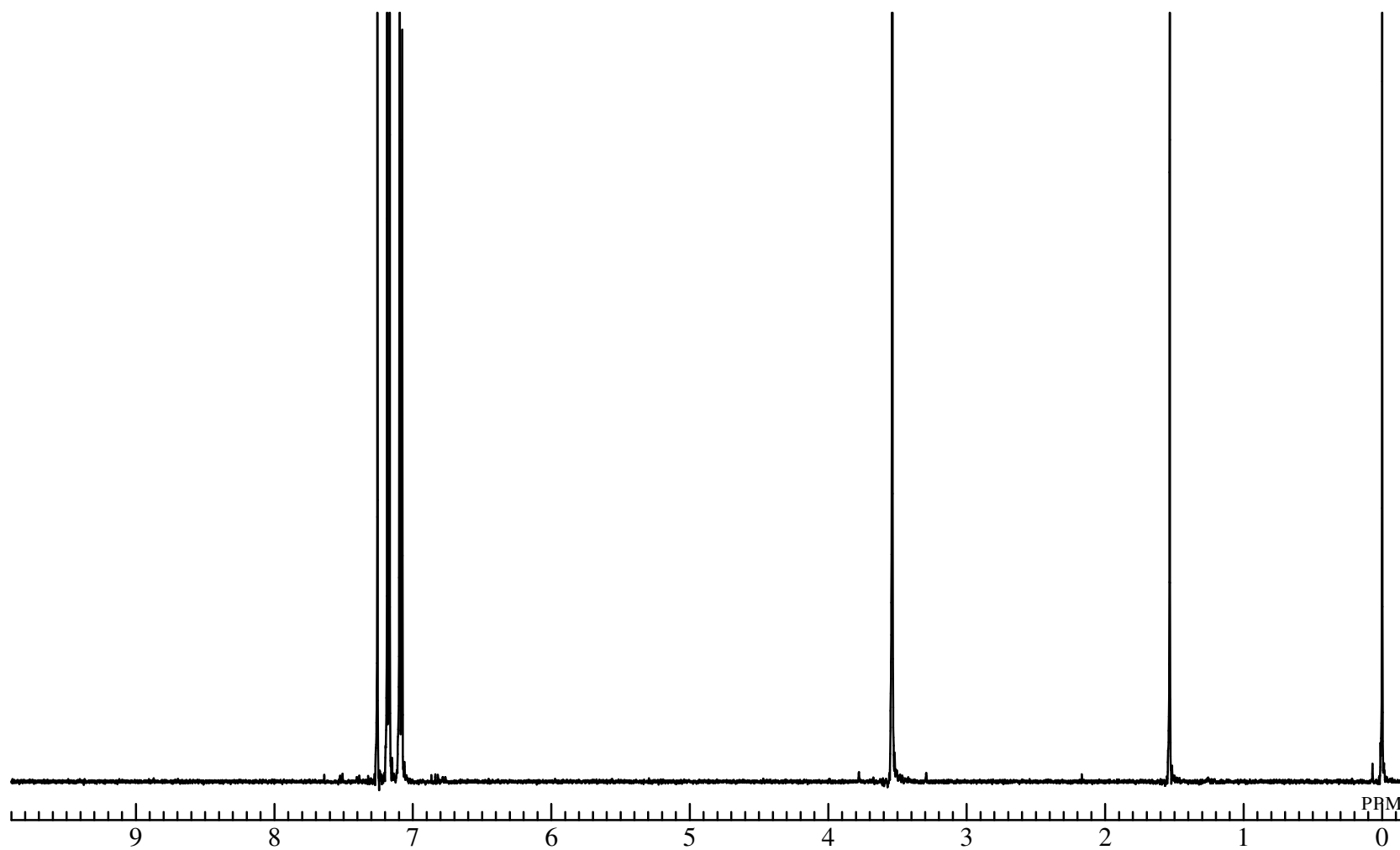


Fig. 10 ¹H NMR spectrum of 4*H*-Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene (**6**) (CDCl₃)

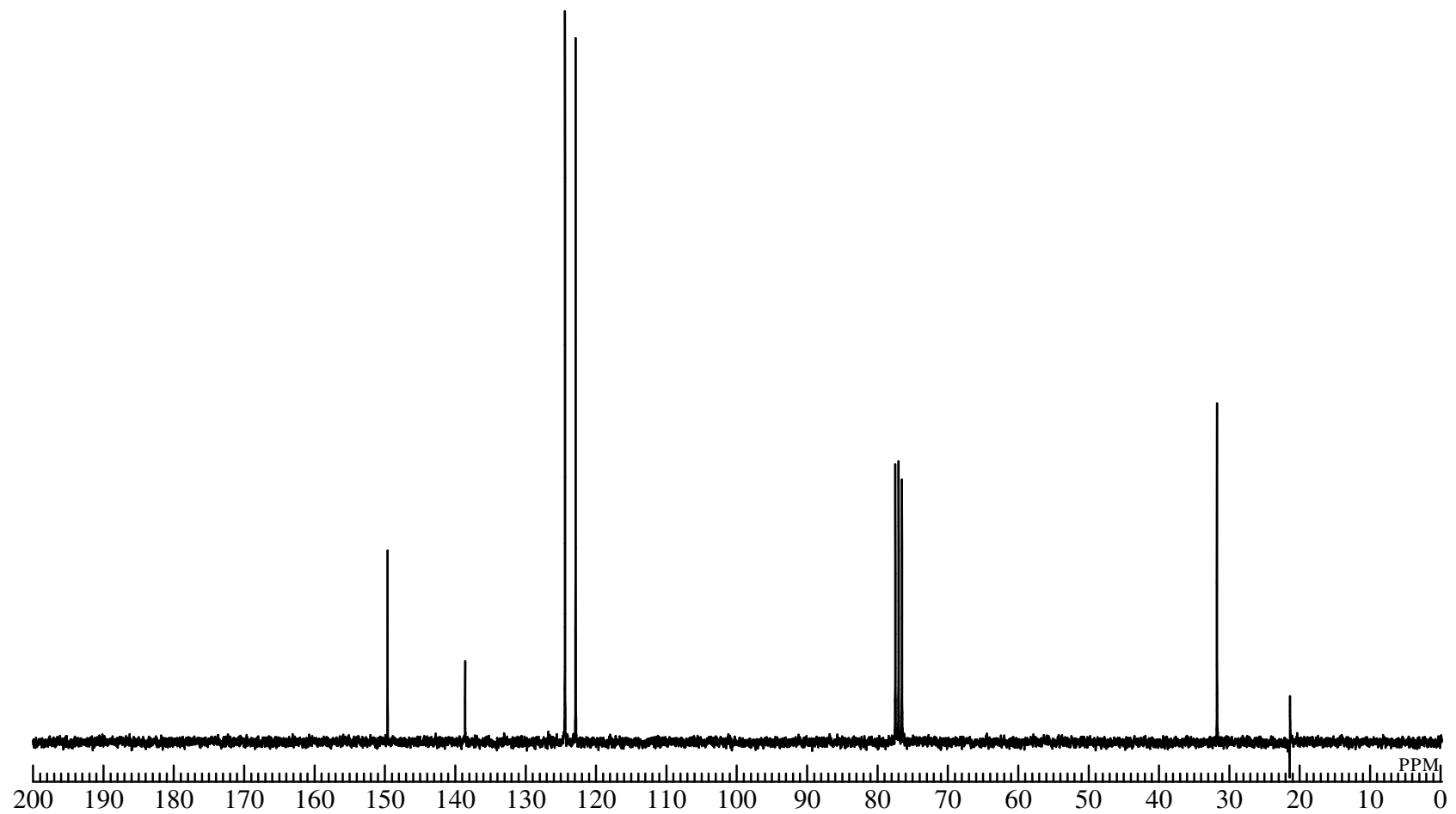


Fig. 11 ^{13}C NMR spectrum of 4H-Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene (6) (CDCl_3)

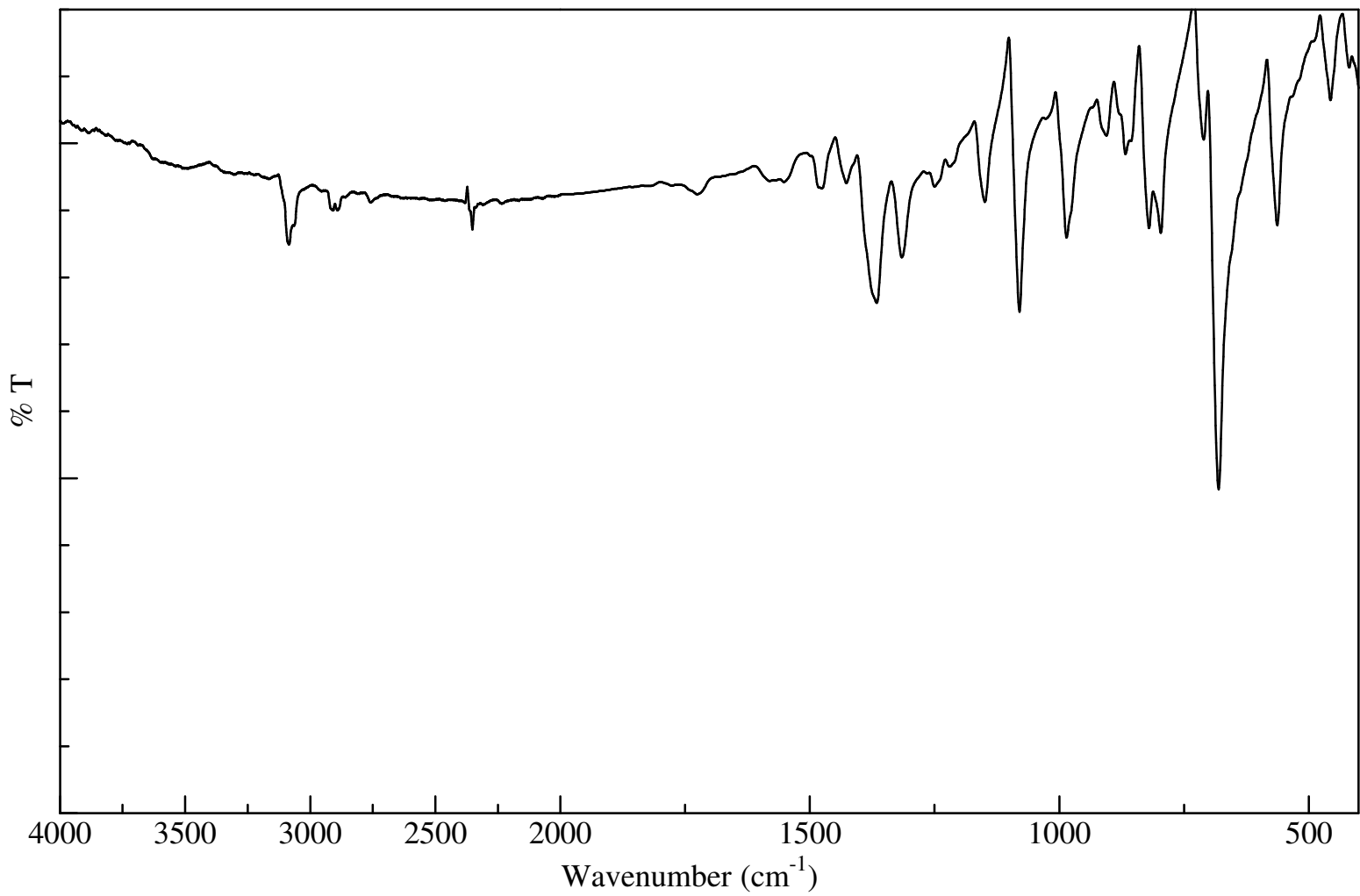


Fig. 12 IR spectrum of 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**6**) (KBr)

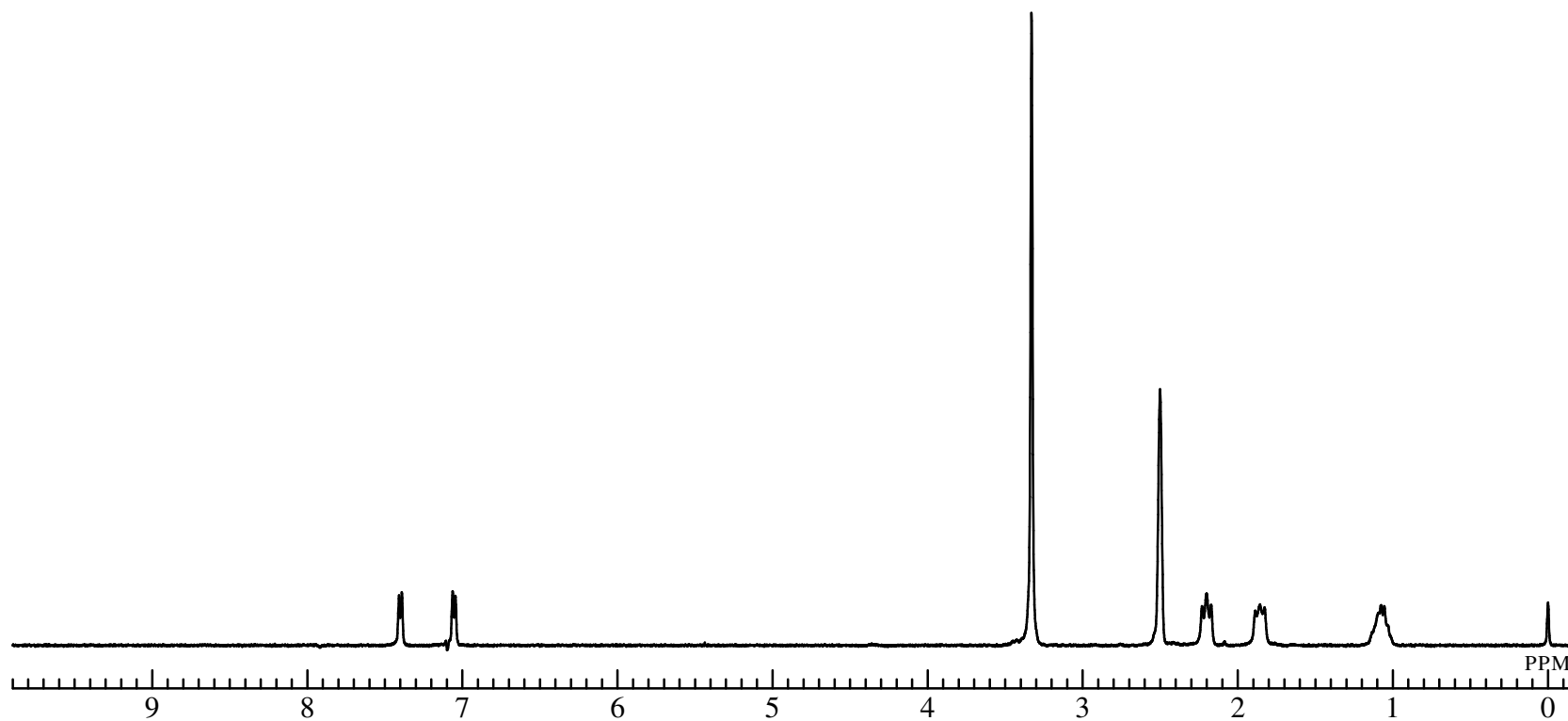


Fig. 13 ^1H NMR spectrum of 3-[4-(3-sulfo-propyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen-4-yl]-propane-1-sulfonic acid disodium salt (**8**) ($\text{DMSO-}d_6$)

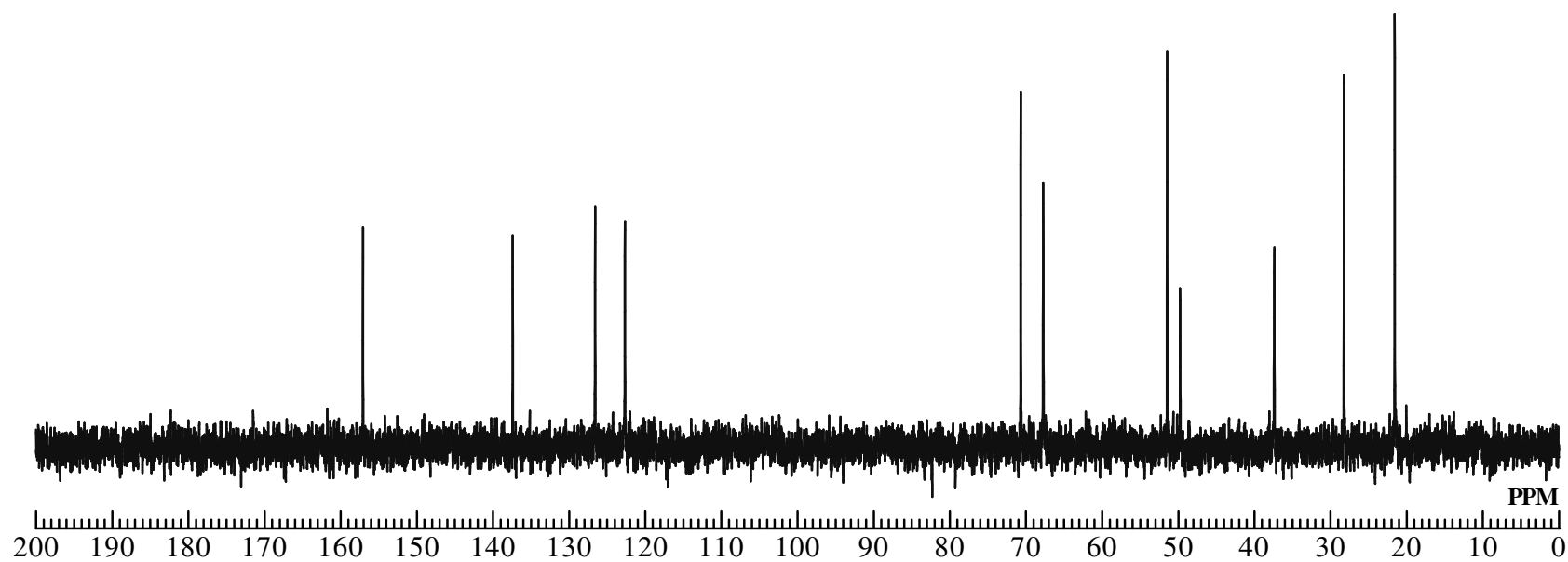


Fig. 14 ^{13}C NMR spectrum of 3-[4-(3-sulfo-propyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen-4-yl]-propane-1-sulfonic acid disodium salt (**8**) ($\text{DMSO-}d_6$)

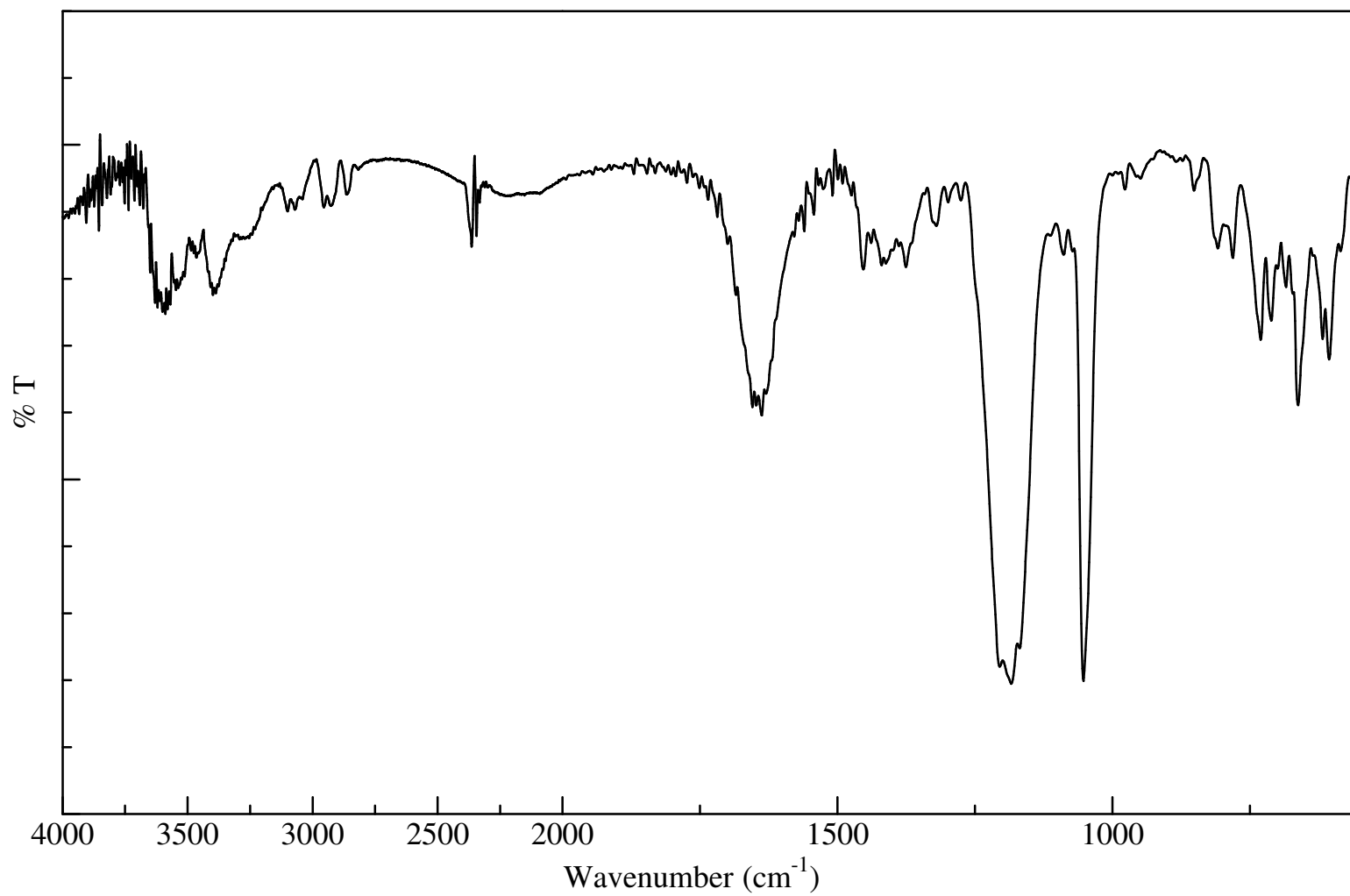


Fig. 15 IR spectrum of 3-[4-(3-sulfo-propyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen-4-yl]-propane-1-sulfonic acid disodium salt (**8**) (KBr)

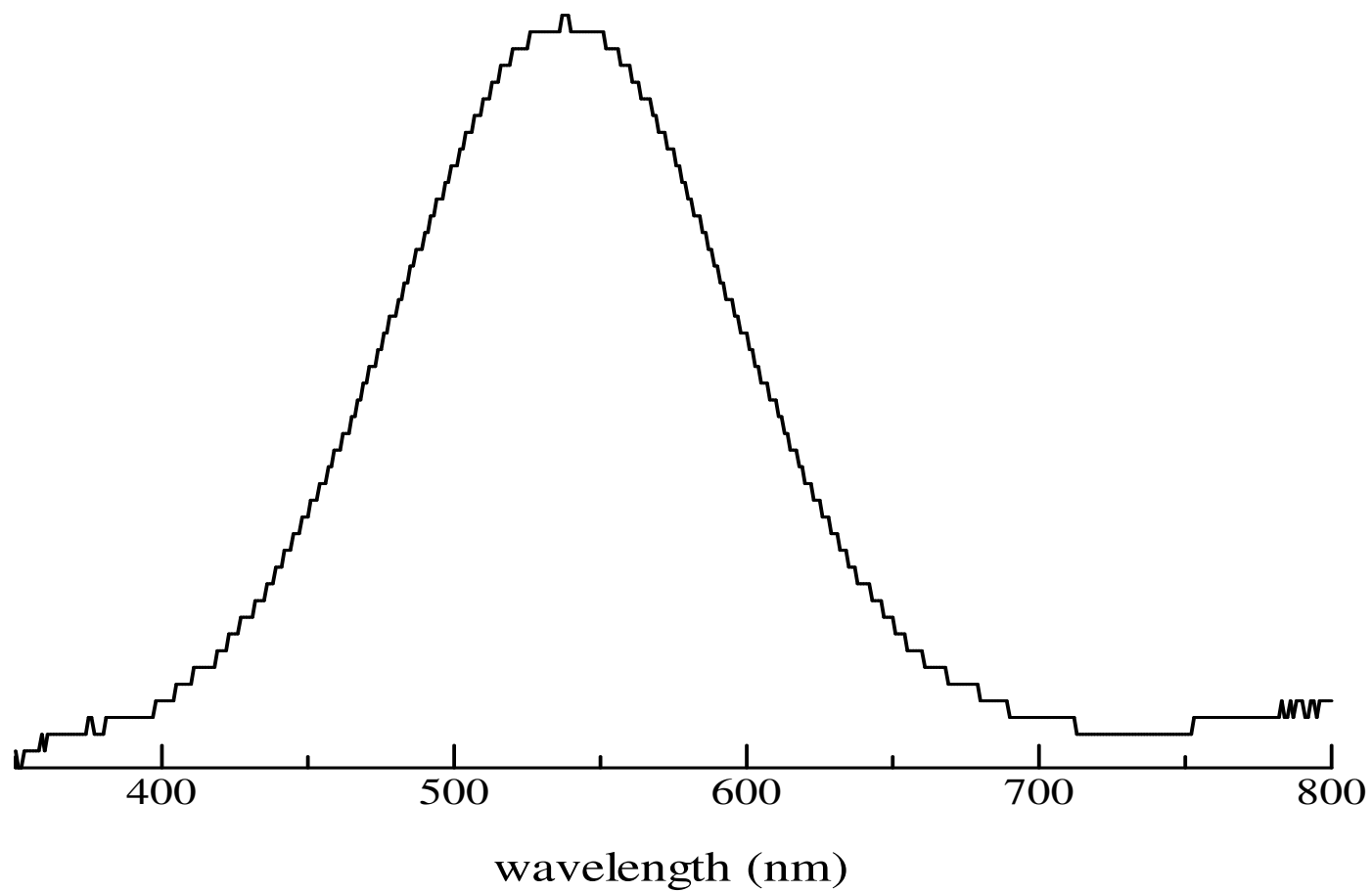


Figure 16 UV-vis spectrum of polymer (9) (in H₂O)

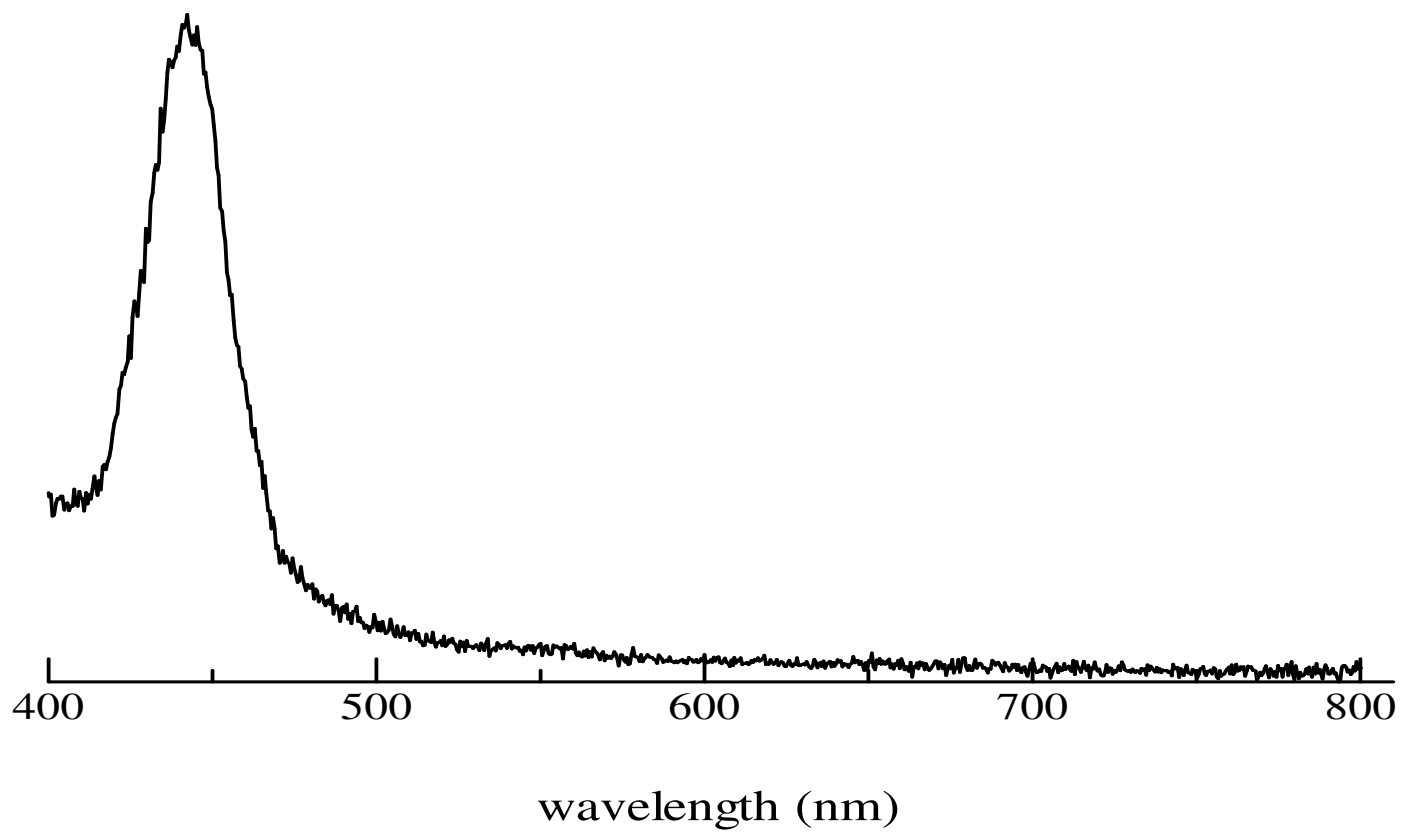


Figure 17 PL spectrum of polymer (9) (in H₂O / excited at 365nm)

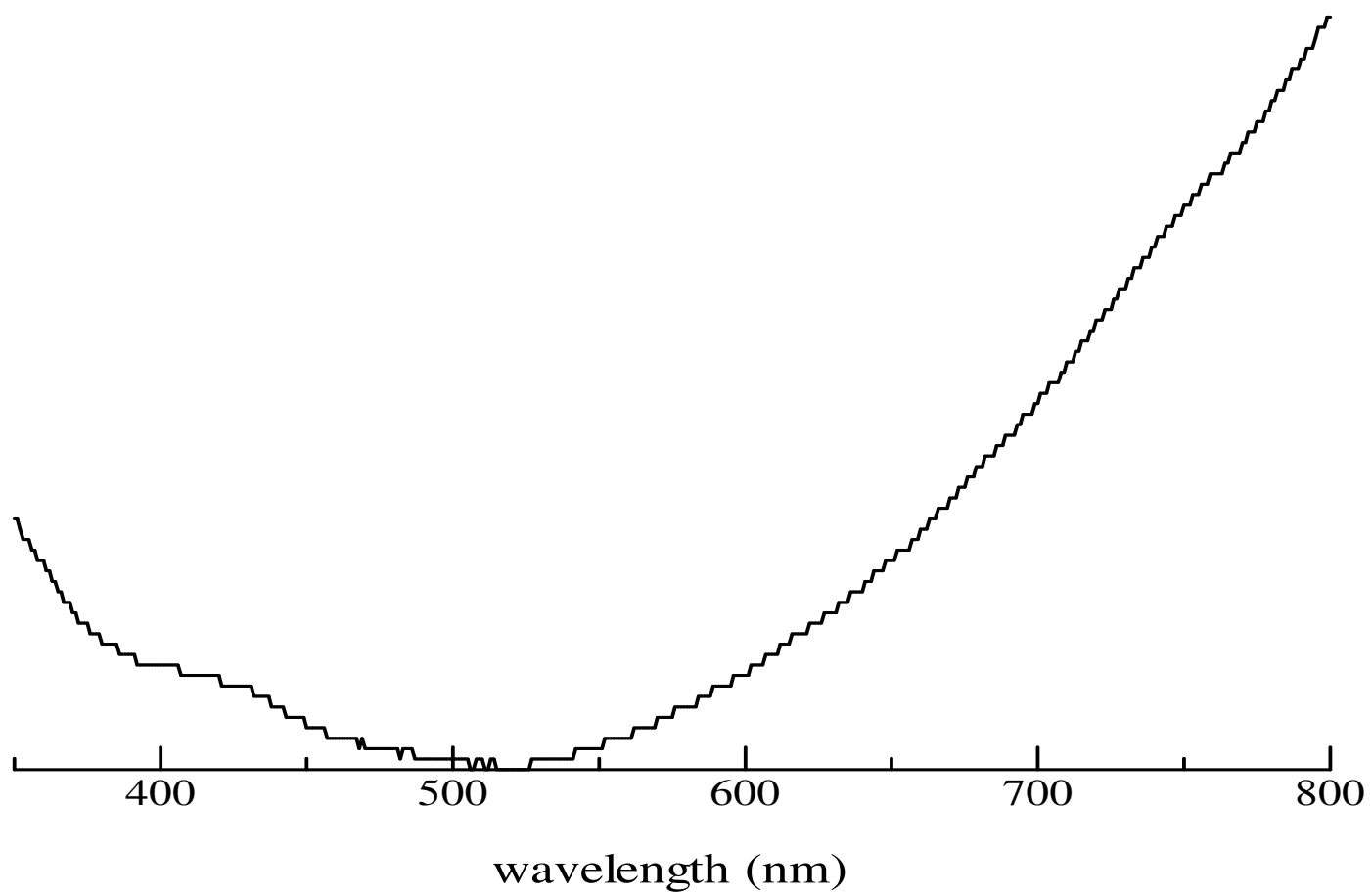


Figure 18 UV-vis spectrum of polymer (10) (in H₂O)

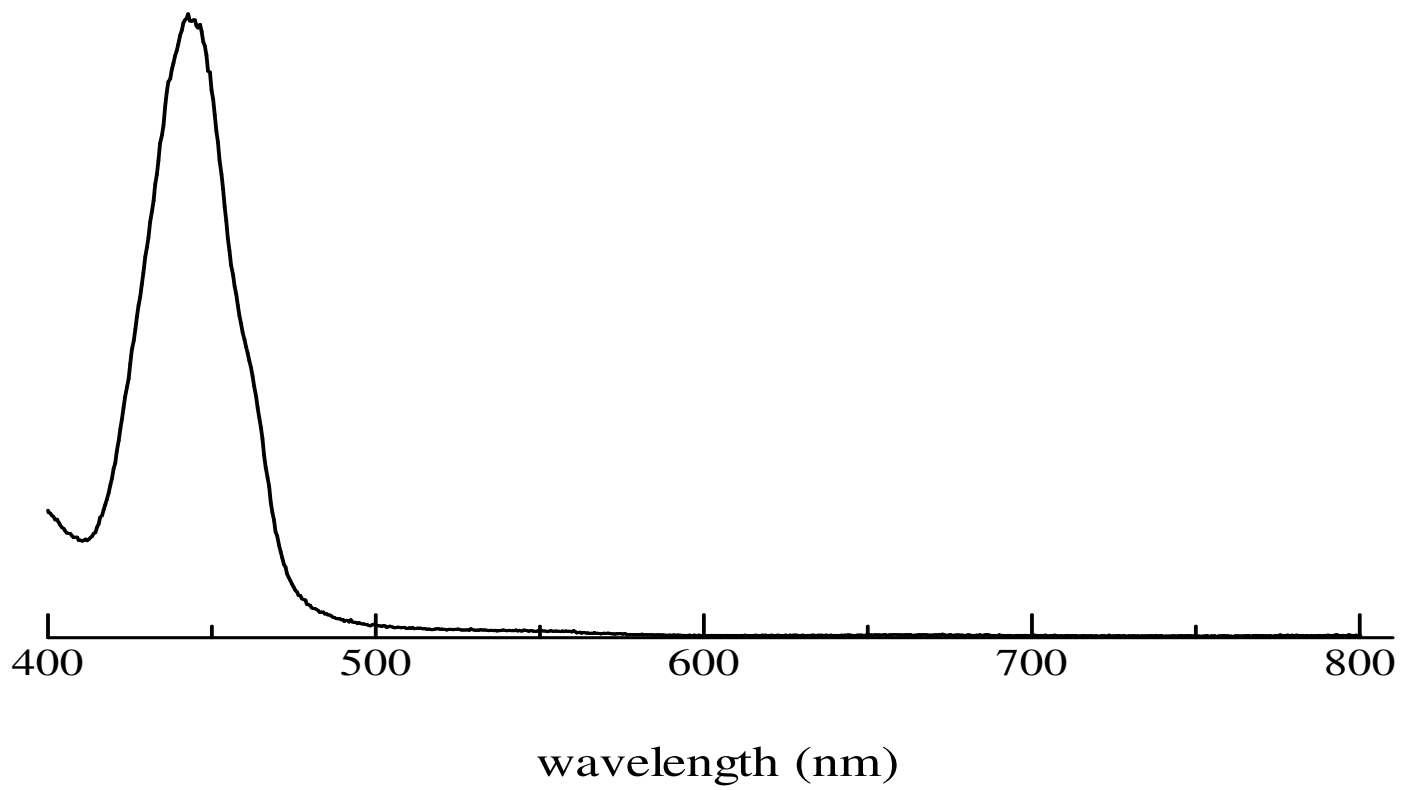


Figure 19 PL spectrum of polymer (10) (in H₂O / excited at 365nm)

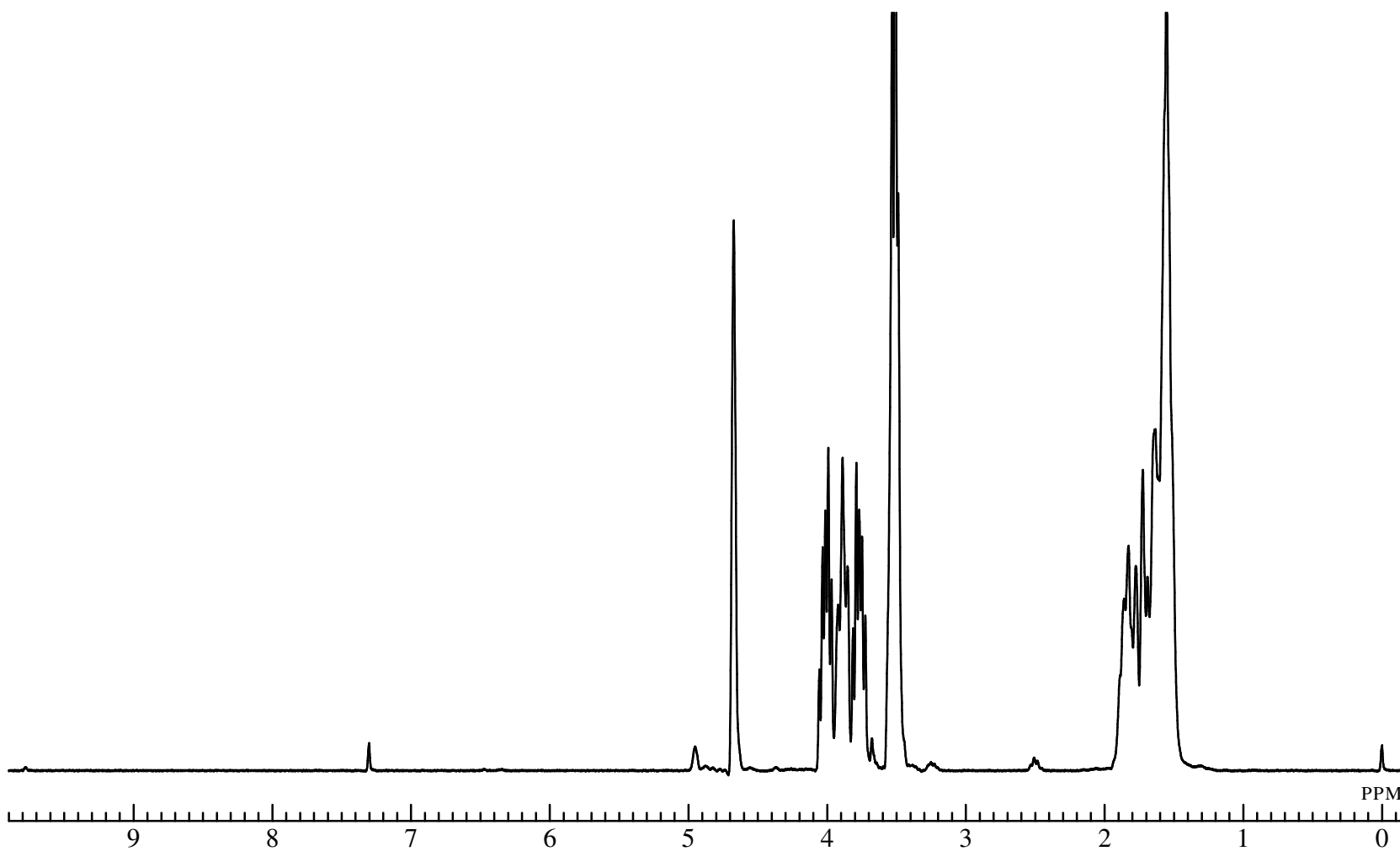


Fig. 20 ^1H NMR spectrum of 2-(2-bromo ethoxy)tetrahydropyran (**11**) (CDCl_3)

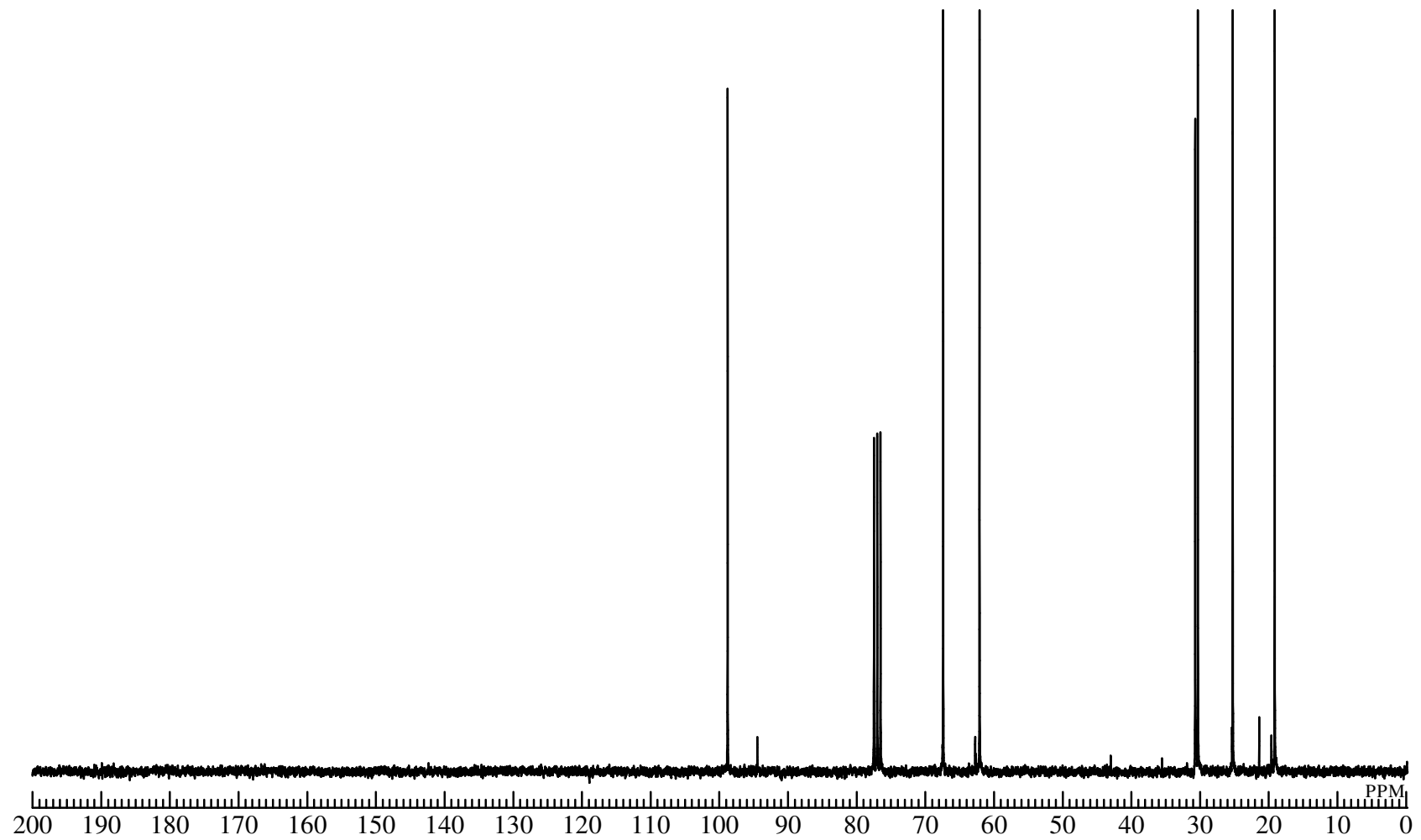


Fig. 21 ^{13}C NMR spectrum of 2-(2-bromo ethoxy)tetrahydropyran (**11**) (CDCl_3)

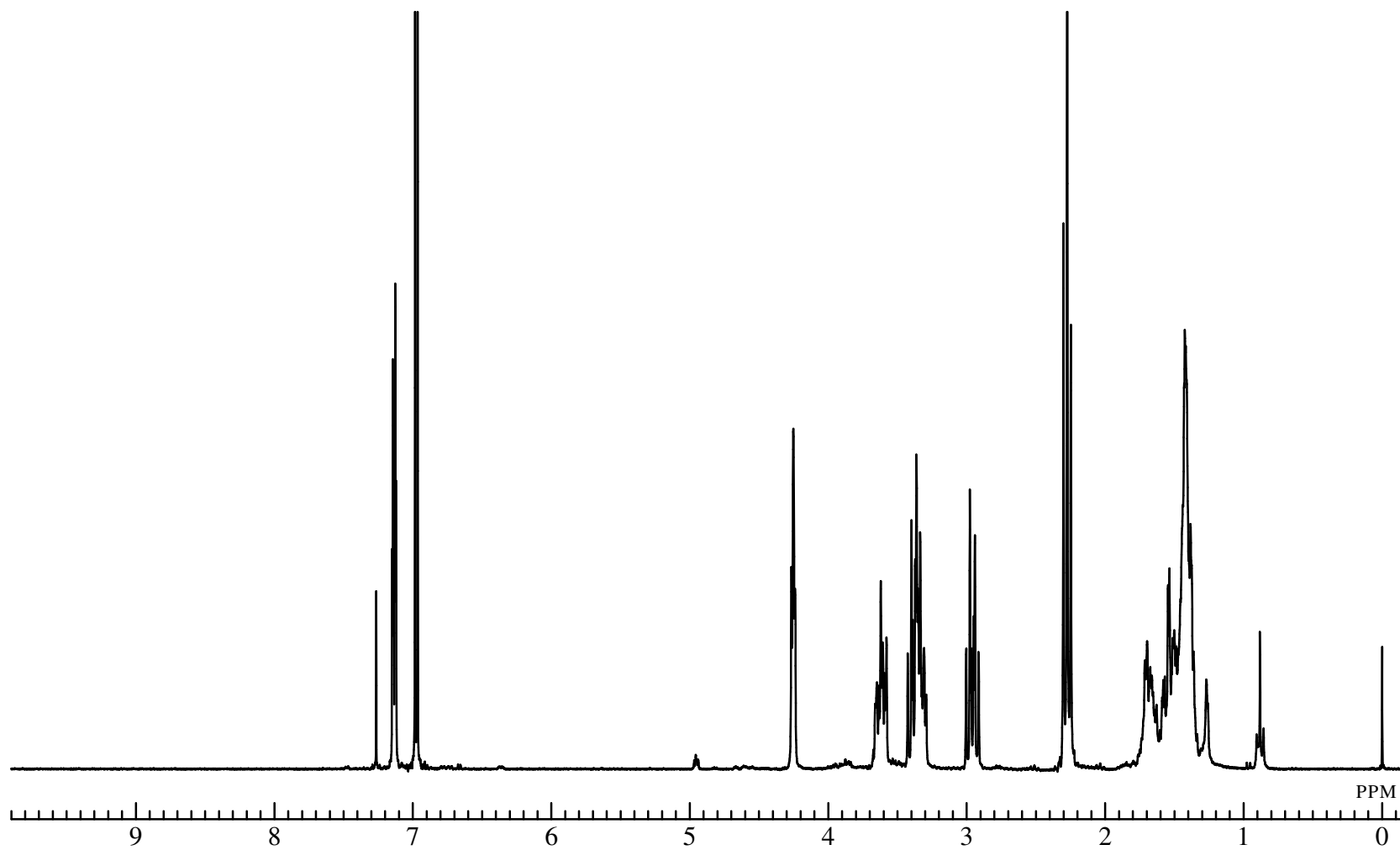


Fig. 22 ^1H NMR spectrum of 4,4'-(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen (**12**) (CDCl_3)

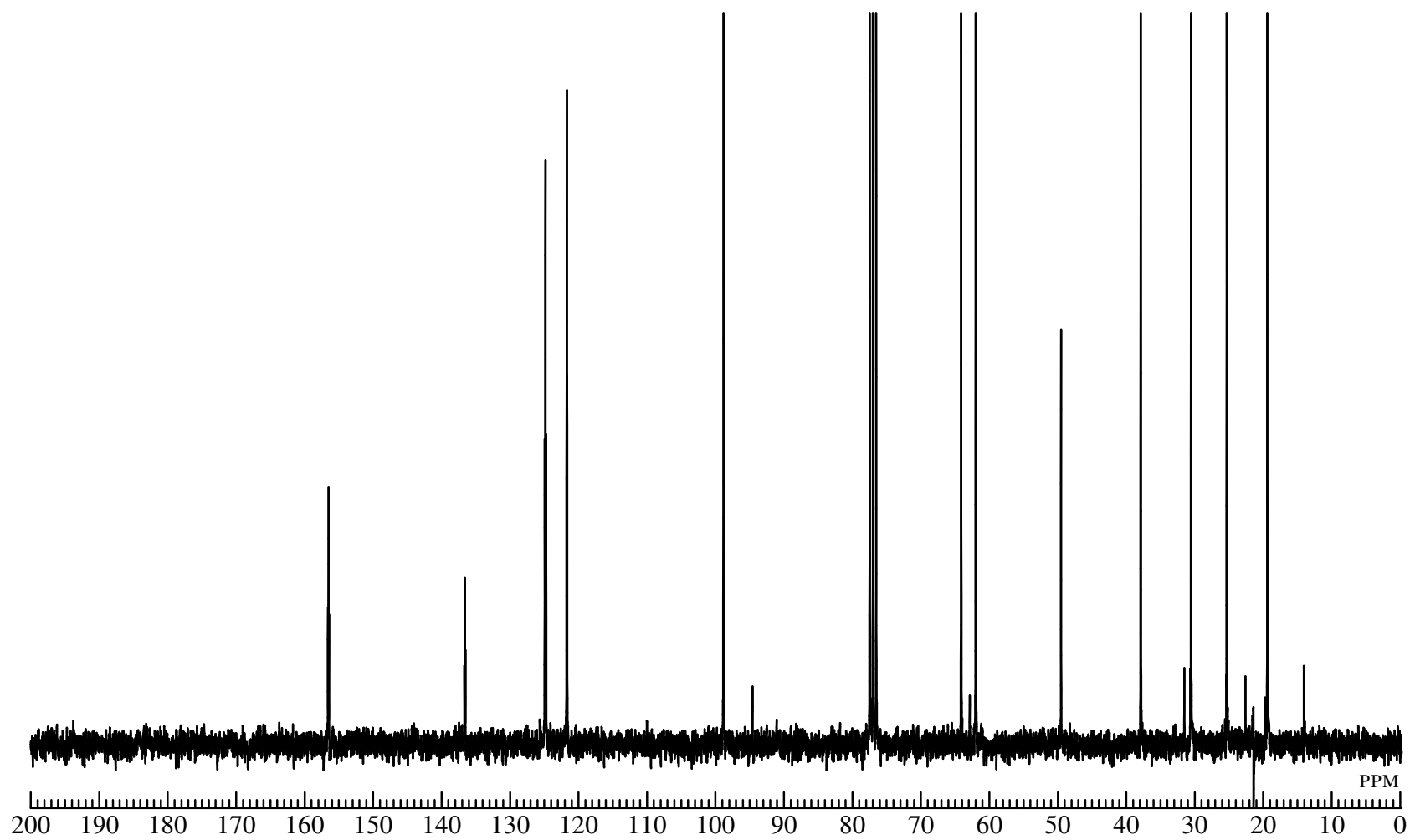


Fig. 23 ^{13}C NMR spectrum of 4,4'-(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen (**12**) (CDCl_3)

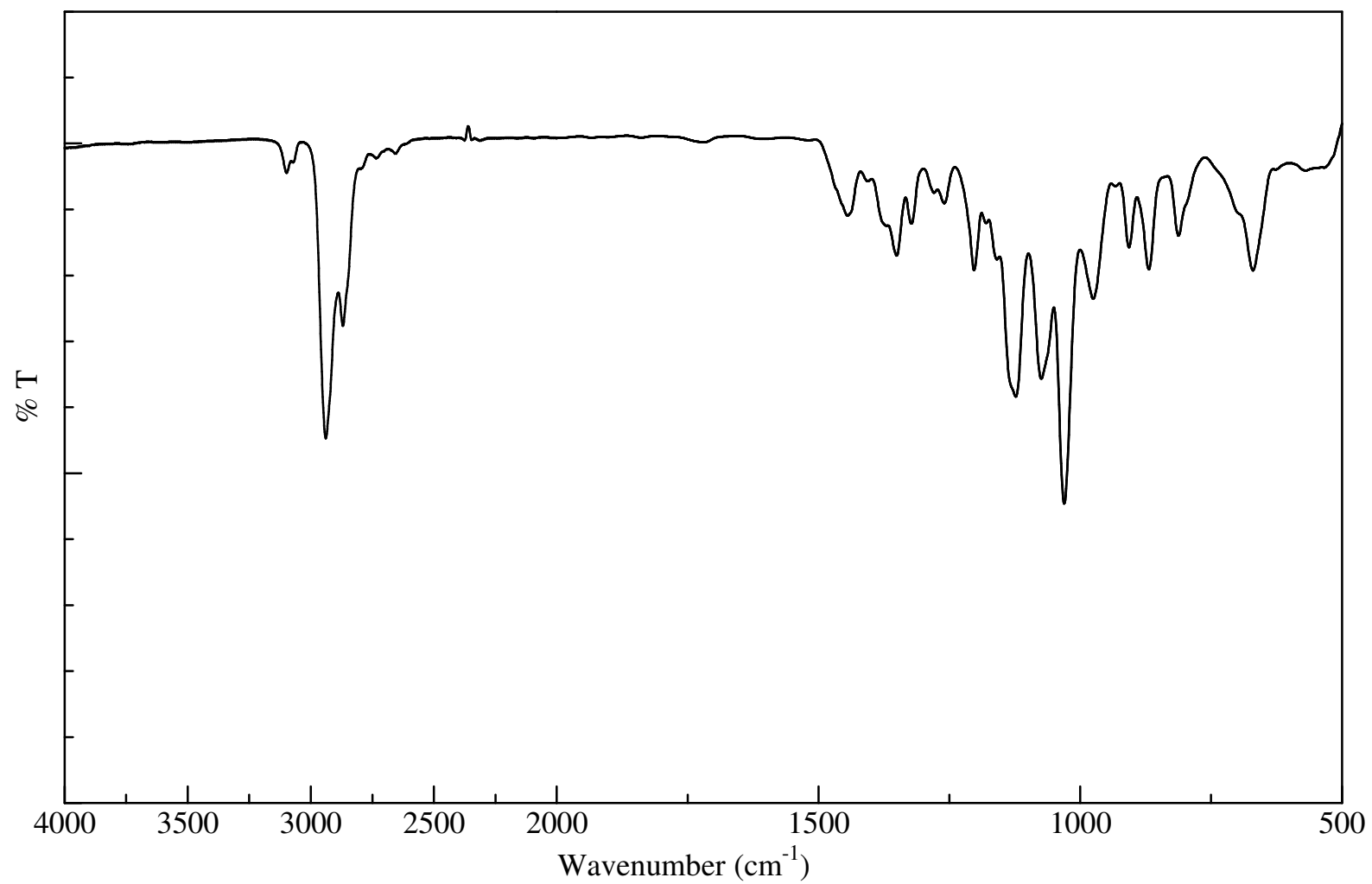


Fig. 24 IR spectrum of 4,4'-(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen (**12**) (KBr)

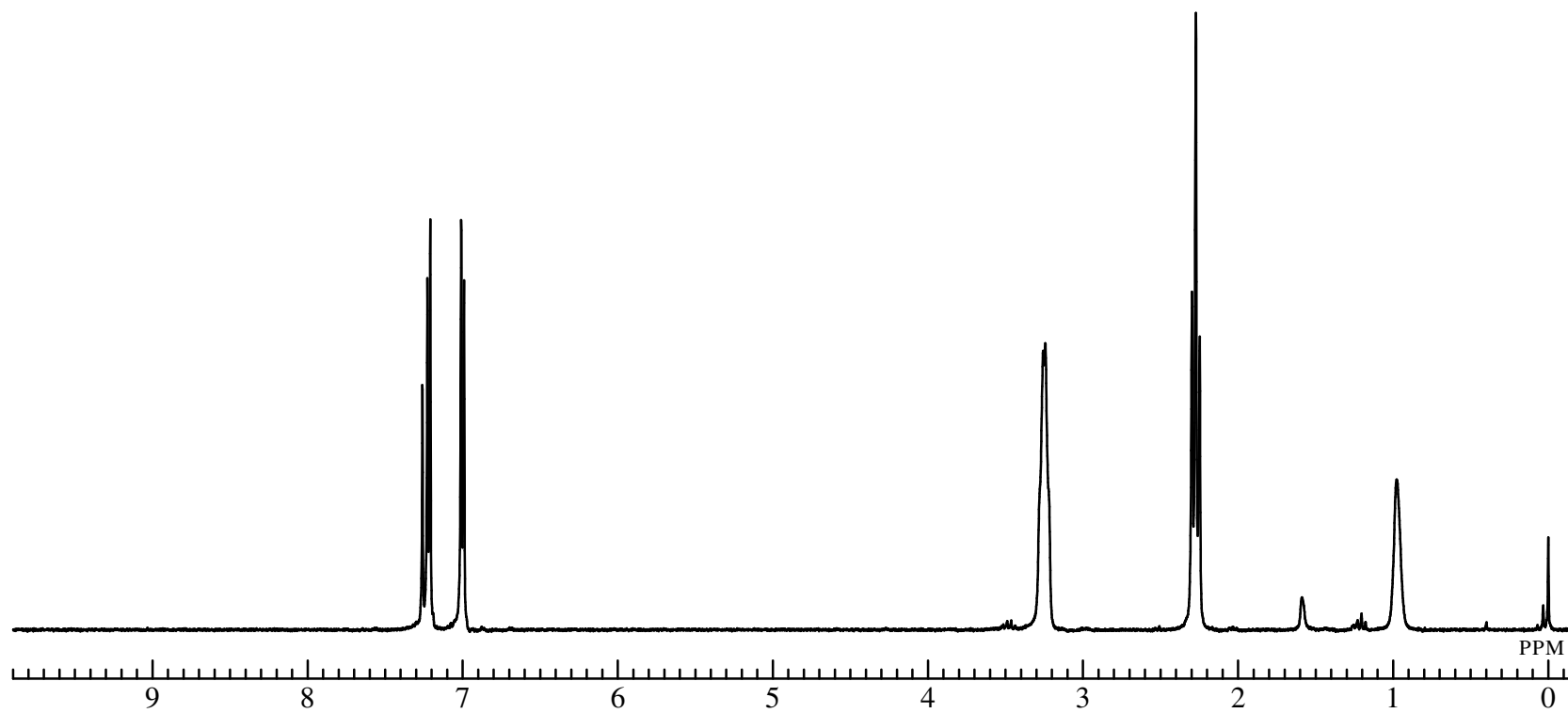


Fig. 25 ^1H NMR spectrum of 2-[4-(2-Hydroxy-ethyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen-4-yl]-ethanol (**13**) (CDCl_3)

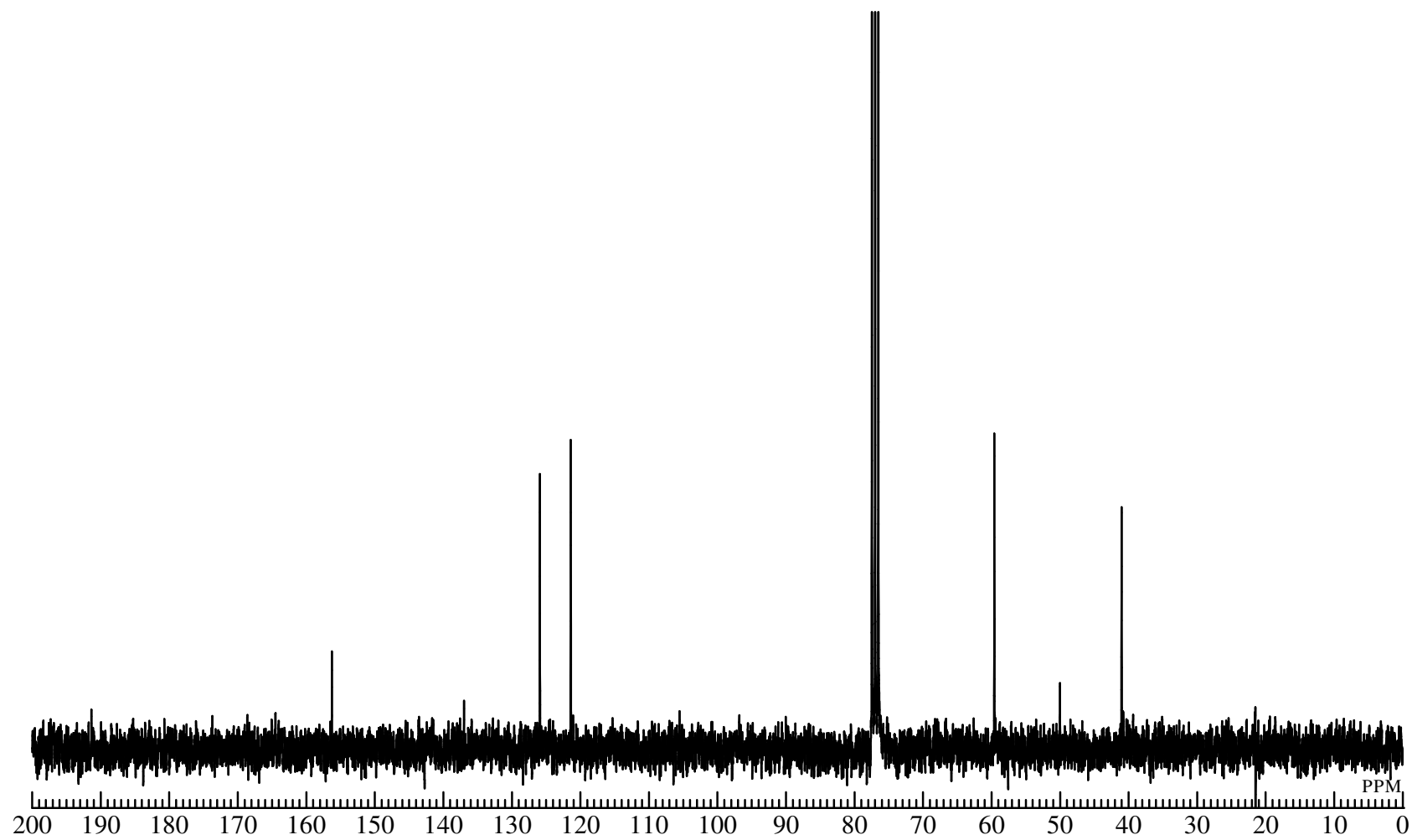


Fig. 26 ^{13}C NMR spectrum of 2-[4-(2-Hydroxy-ethyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen-4-yl]-ethanol (**13**) (CDCl_3)

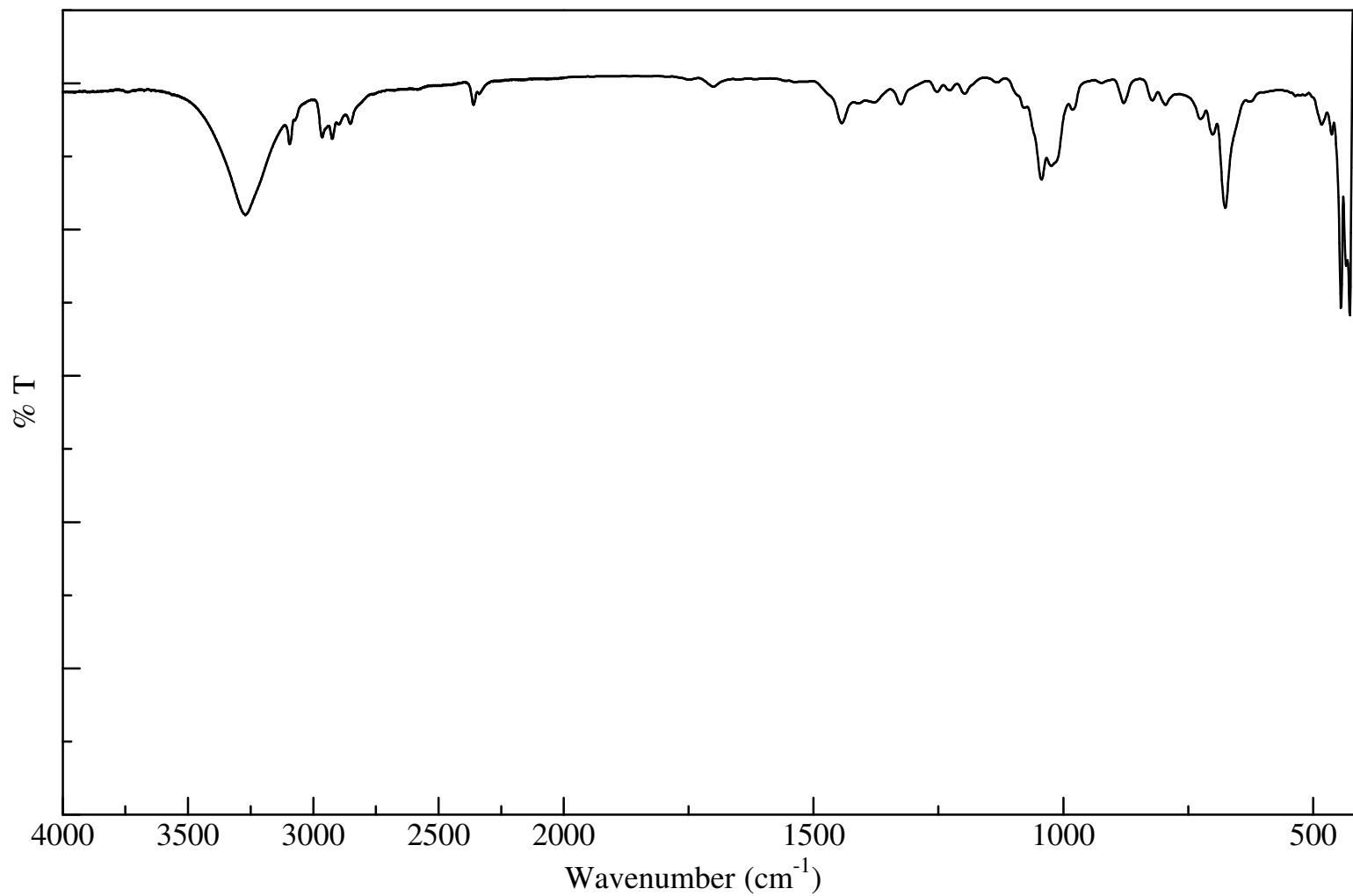


Fig. 27 IR spectrum of 2-[4-(2-Hydroxy-ethyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen-4-yl]-ethanol (**13**) (NaCl)

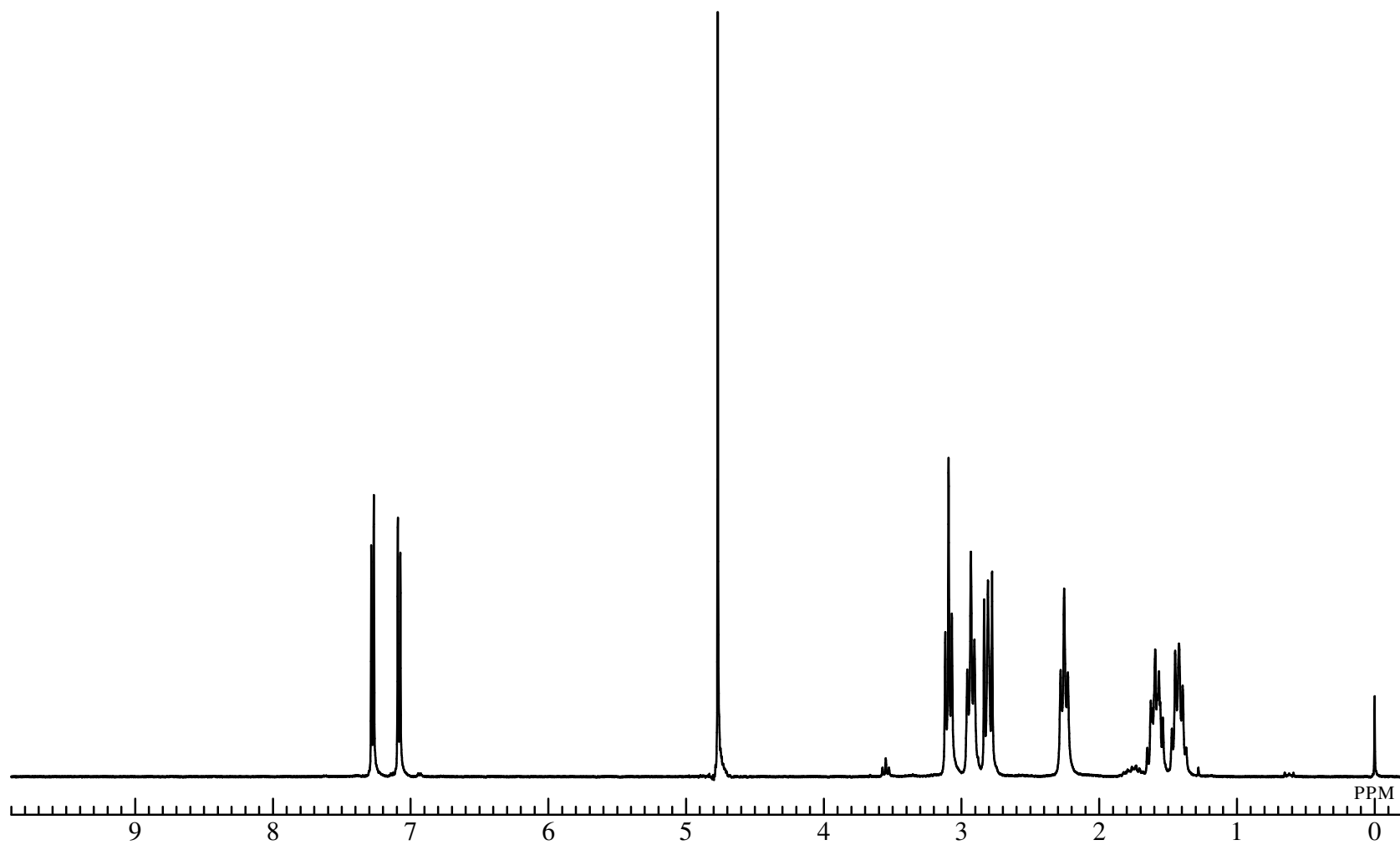


Fig. 28 ^1H NMR spectrum of 4-(2-{4-[2-(4-Sulfo-butoxy)-ethyl]-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen-4-yl}-ethoxy)-butane-1-sulfonic acid disodium salt (**14**) (D_2O)

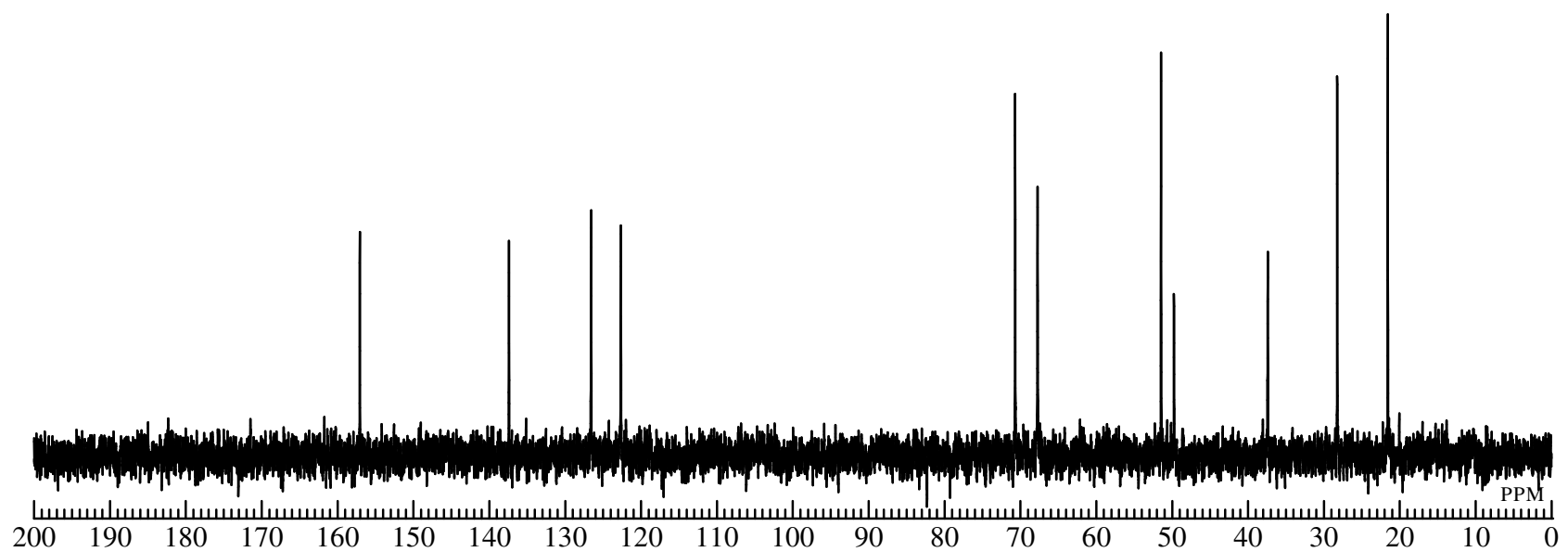


Fig. 29 ^{13}C NMR spectrum of 4-(2-{4-[2-(4-Sulfo-butoxy)-ethyl]-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen-4-yl}-ethoxy)-butane-1-sulfonic acid disodium salt (**14**) (D_2O)

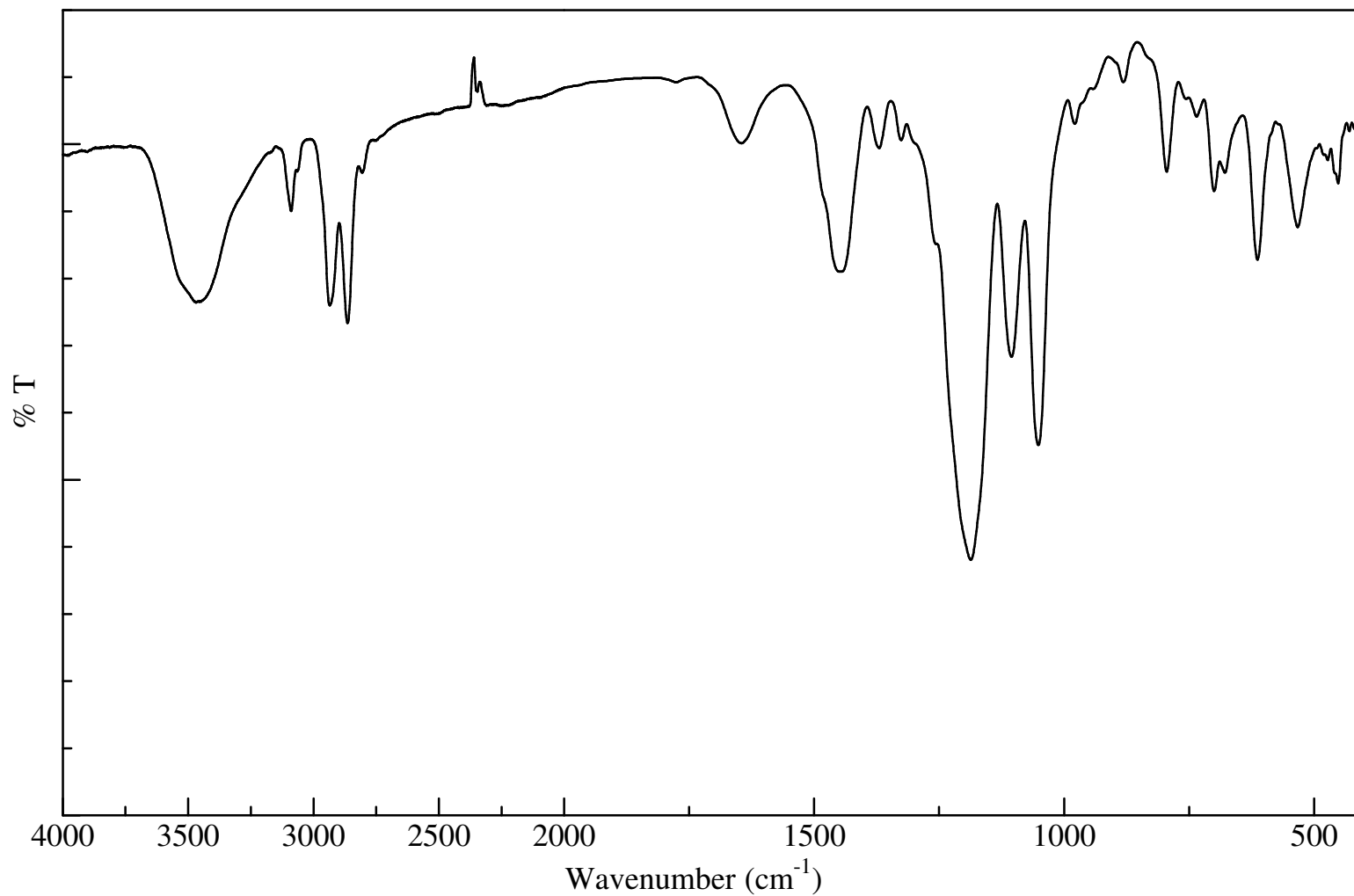


Fig. 30 IR spectrum of 4-(2-{4-[2-(4-Sulfo-butoxy)-ethyl]-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen-4-yl]-ethoxy)-butane-1-sulfonic acid disodium salt (**14**) (KBr)

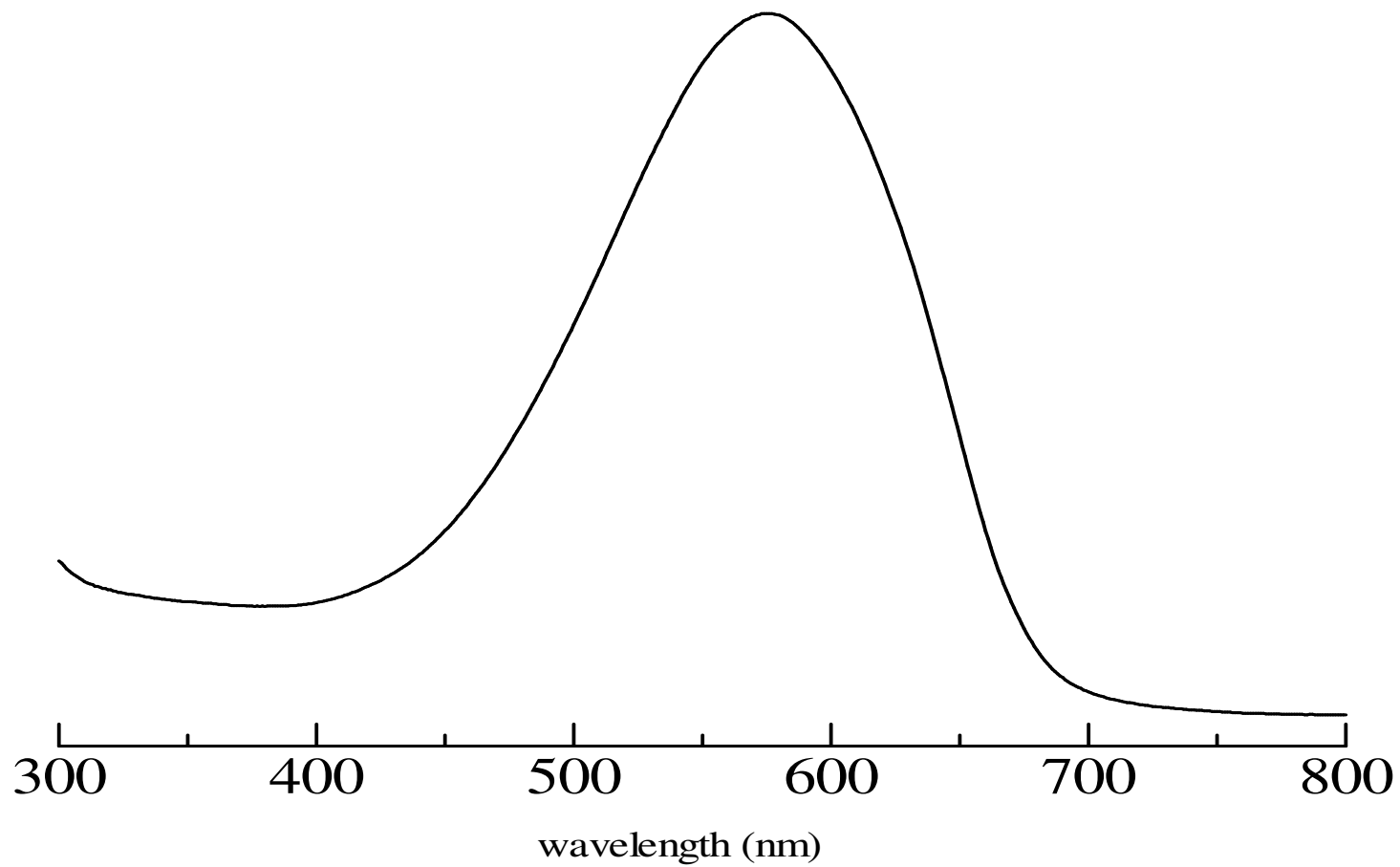


Figure 31 UV-vis spectrum of polymer (**15**) (in H₂O)

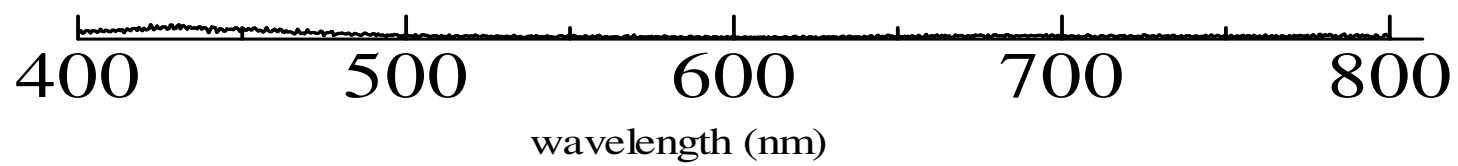


Figure 32 PL spectrum of polymer (15) (in H₂O)

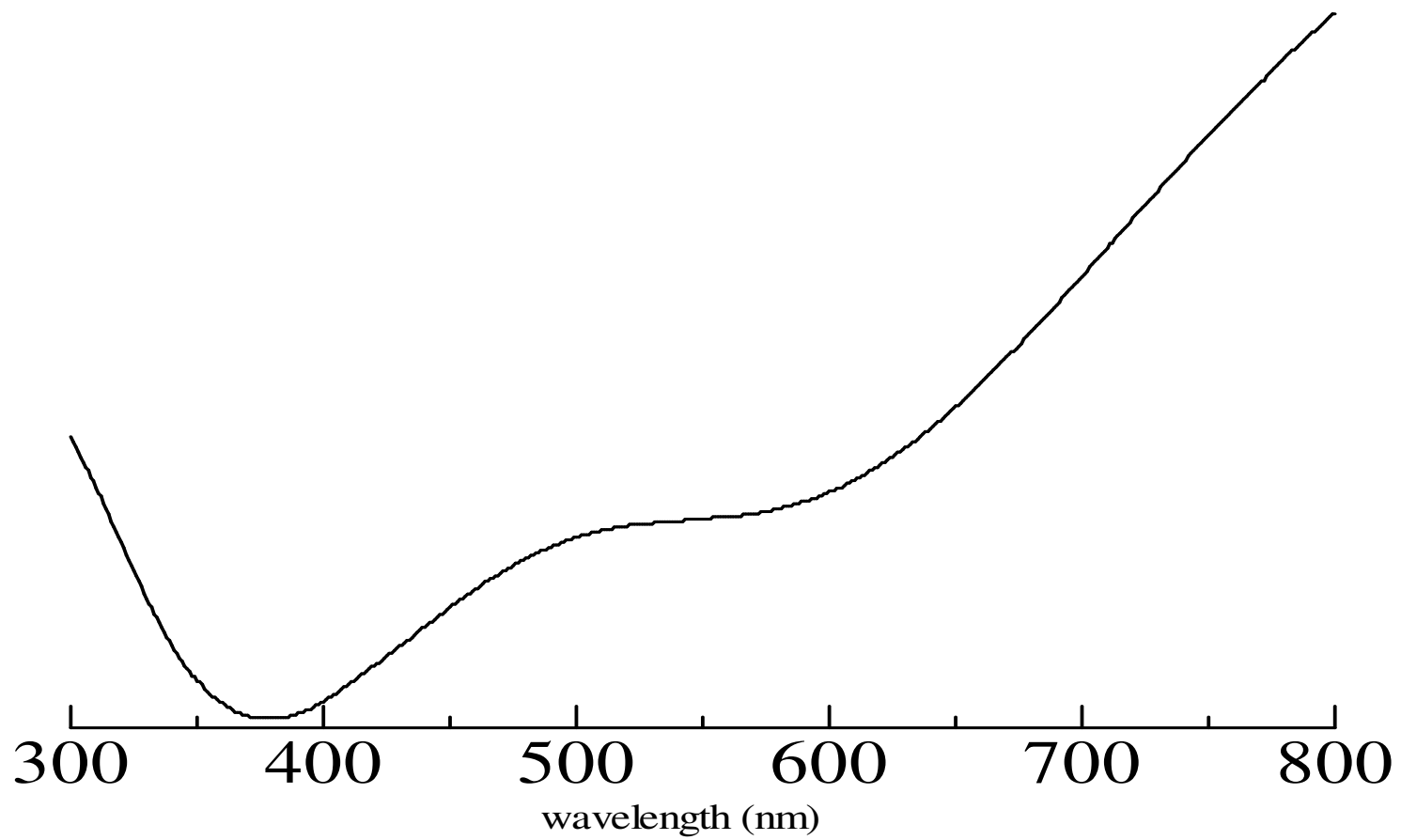


Figure 33 UV-vis spectrum of polymer (**16**) (in H₂O)

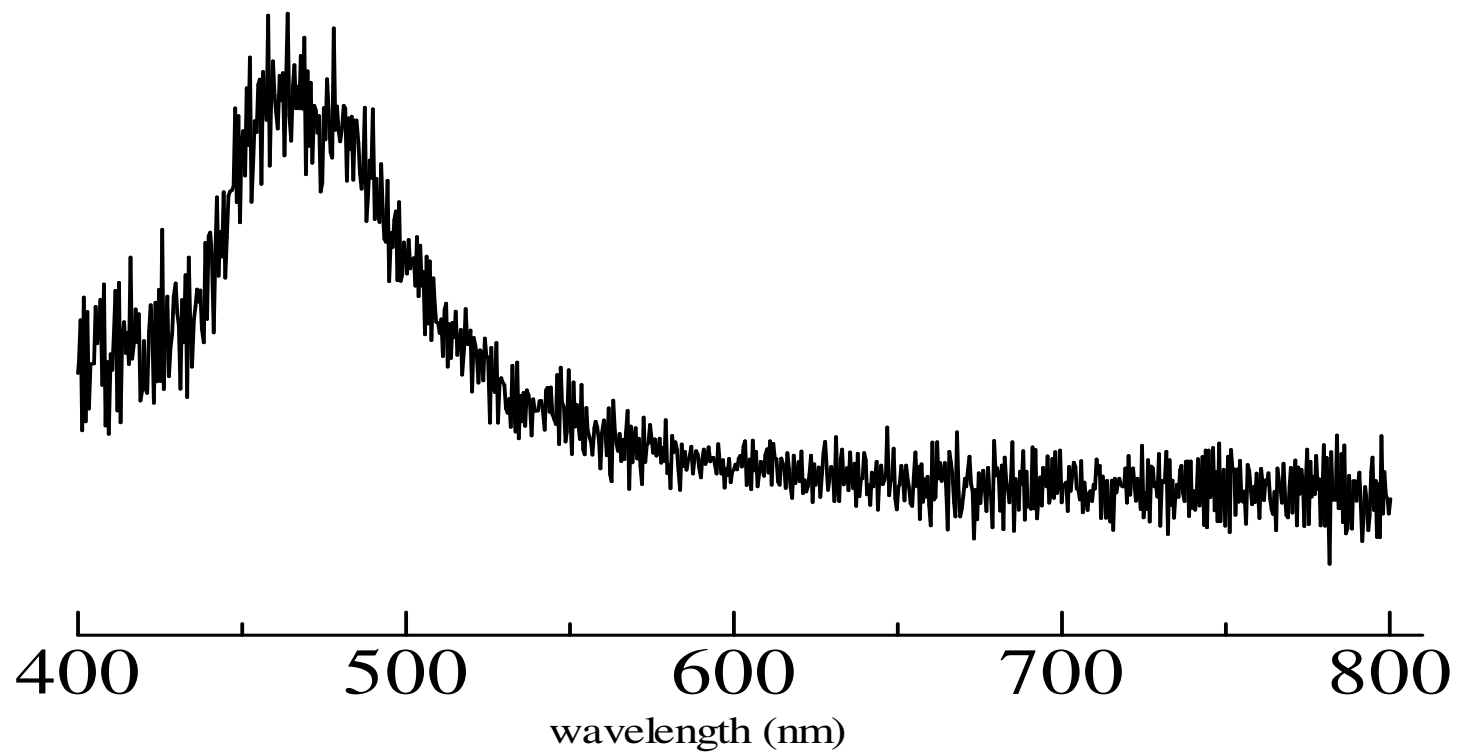


Figure 34 PL spectrum of polymer (16) (in H₂O)

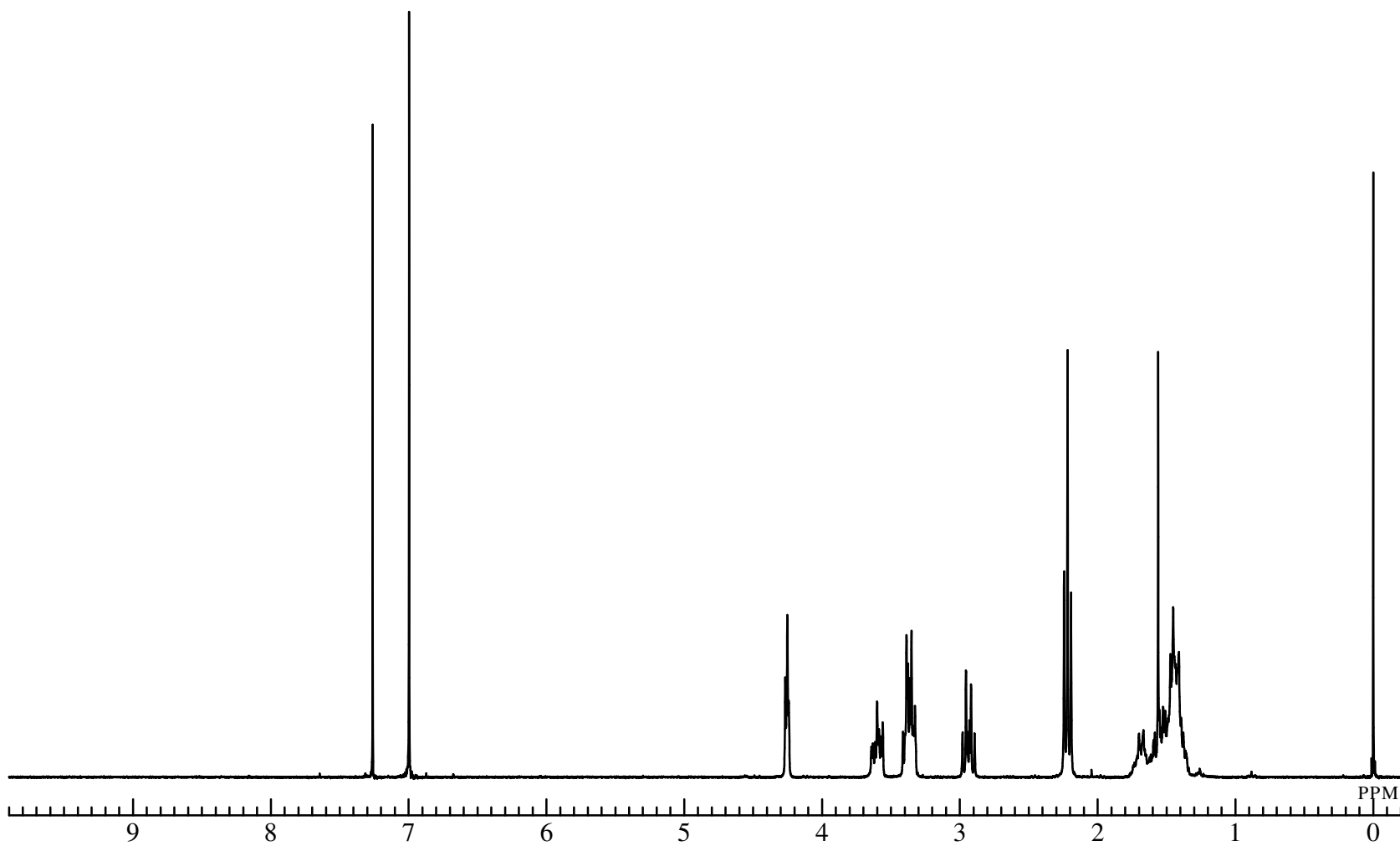


Fig. 35 ¹H NMR spectrum of 2,6-dibromo-4-4-(2-(2-tetrahydropyran-2-yl)oxy)ethyl)-4H-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen (**17**) (CDCl₃)

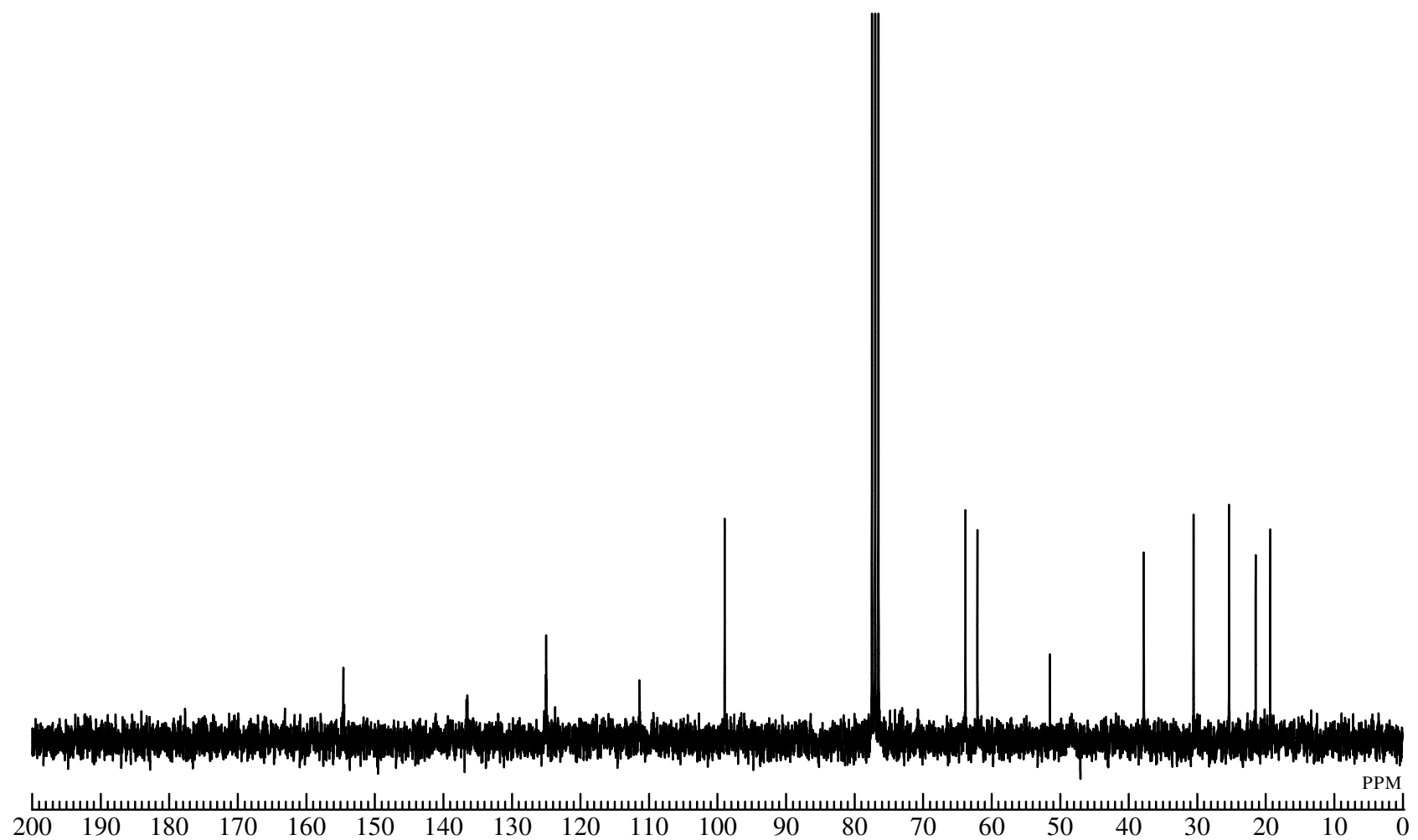


Fig. 36 ^{13}C NMR spectrum of 2,6-dibromo-4-4-(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen (**17**) (CDCl_3)

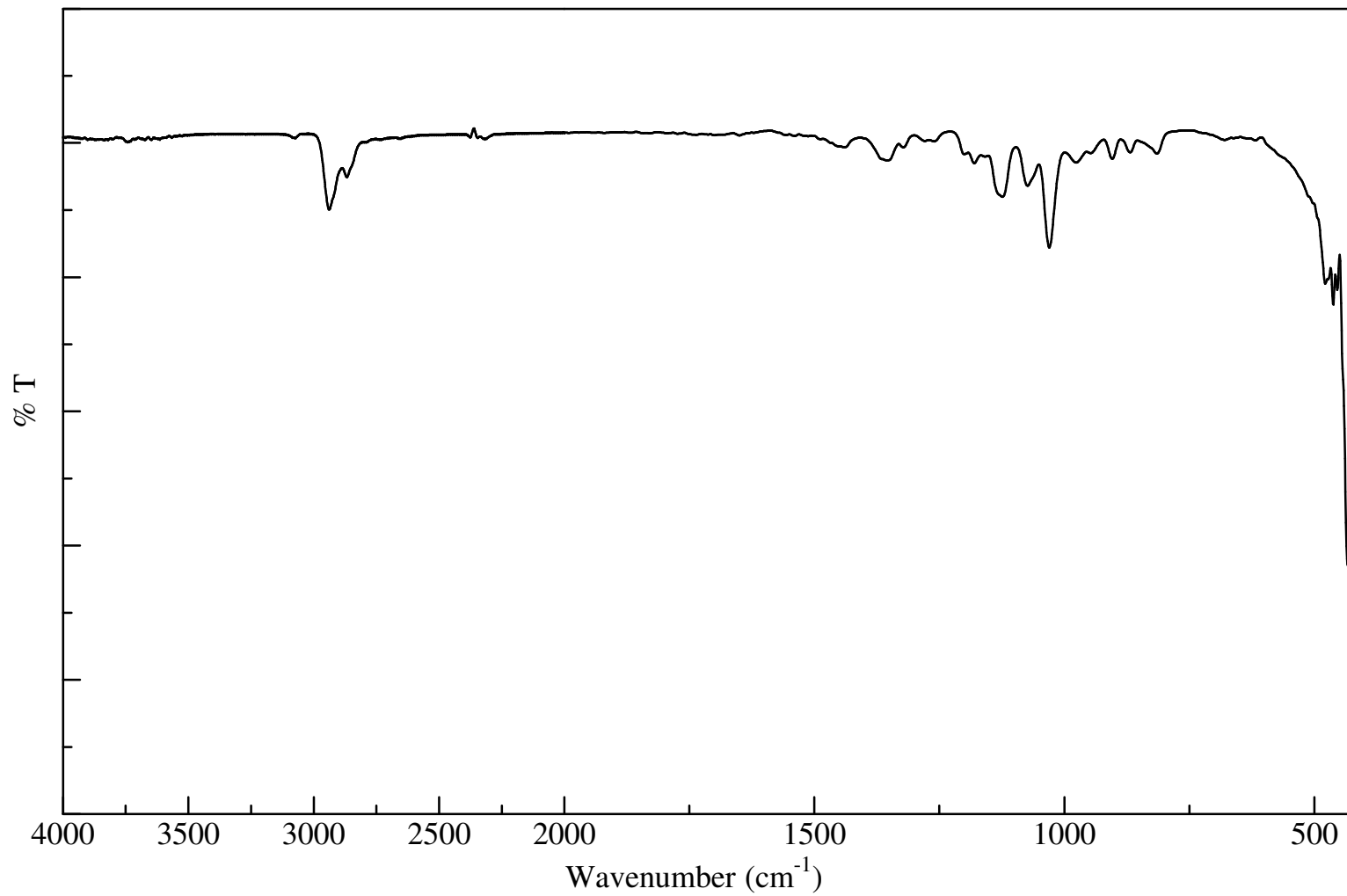


Fig. 37 IR spectrum of 2,6-dibromo-4-4-(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen (**17**) (NaCl)

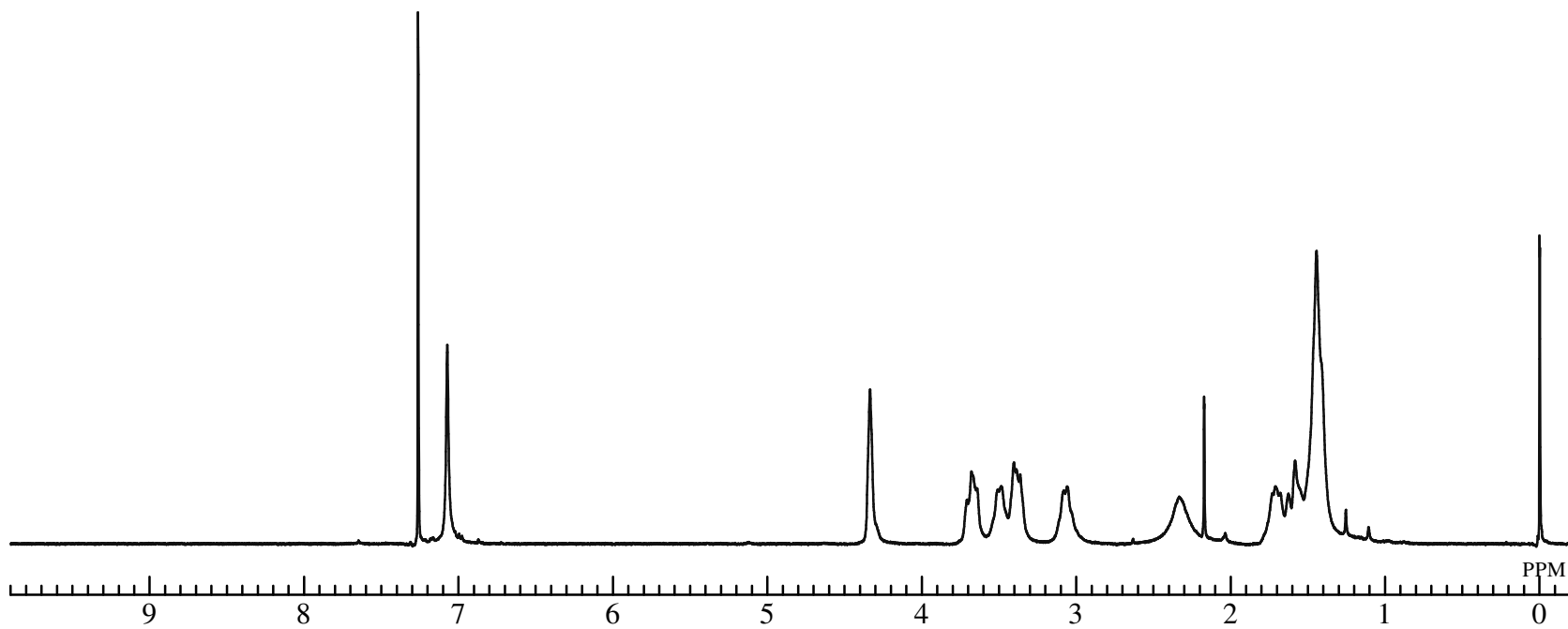


Fig. 38 ¹H NMR spectrum of poly(4-4-(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)-4H-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen) (**18**) (CDCl₃)

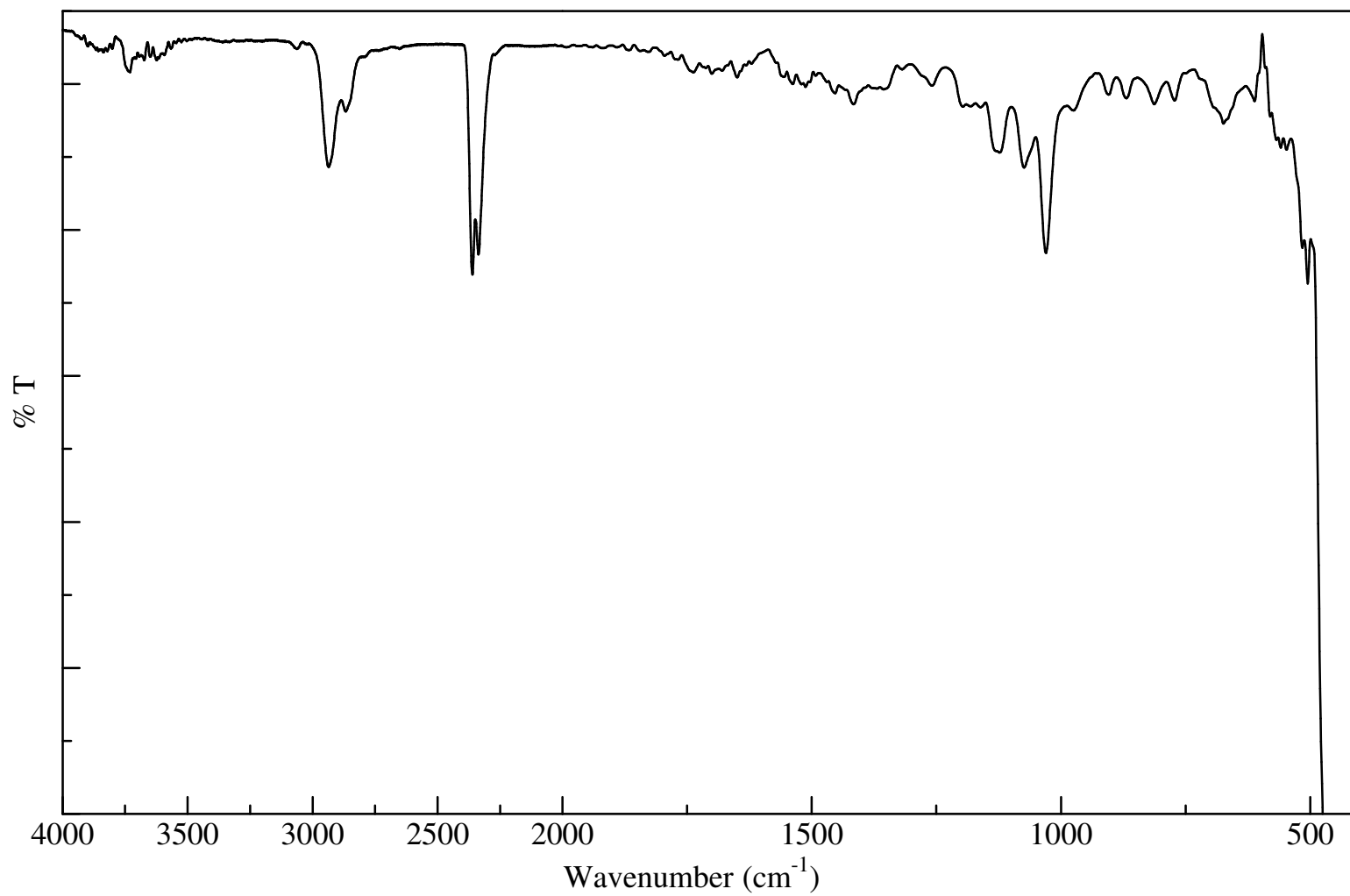


Fig. 39 IR spectrum of poly(4-4-(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen) (**18**) (NaCl)

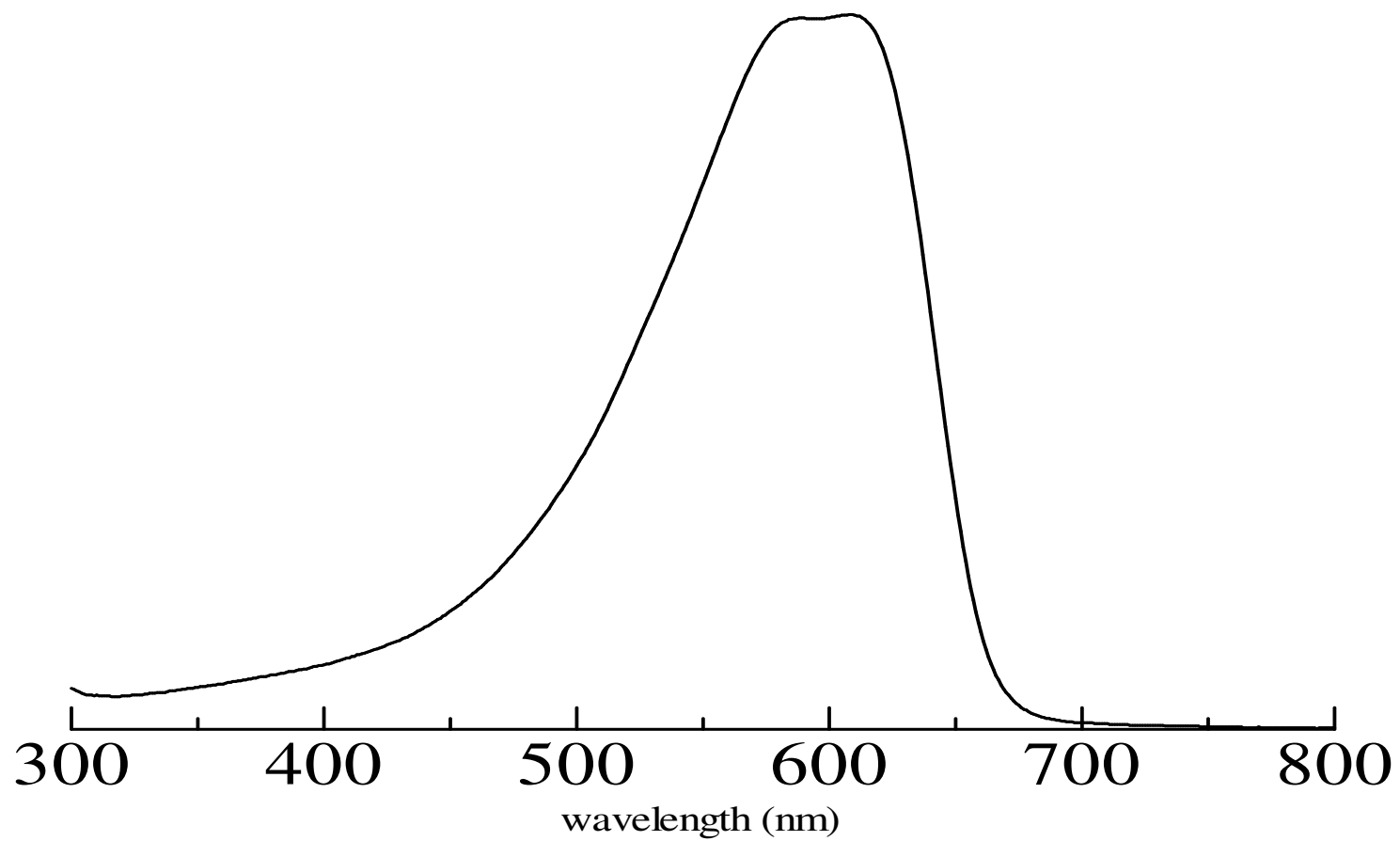


Figure 40 UV-vis spectrum of polymer (**18**) (in CHCl_3)

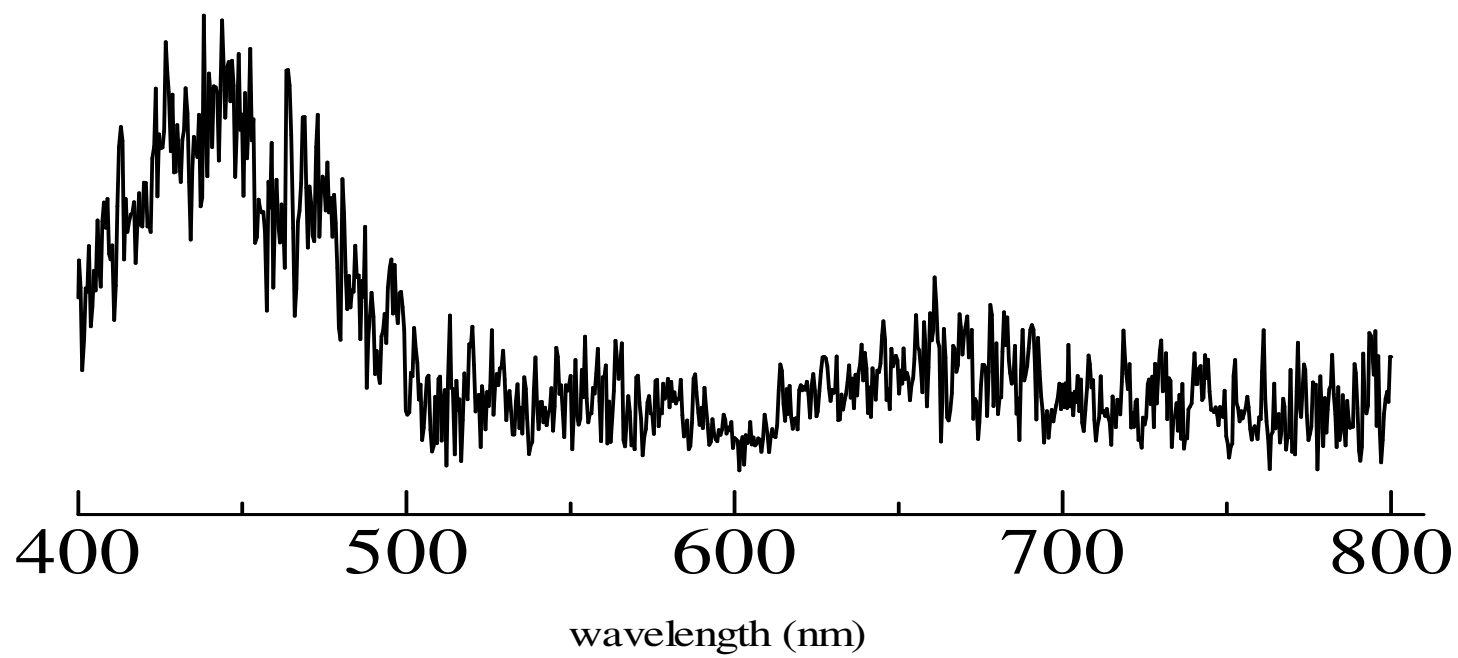


Figure 41 PL spectrum of polymer (18) (in CHCl₃)

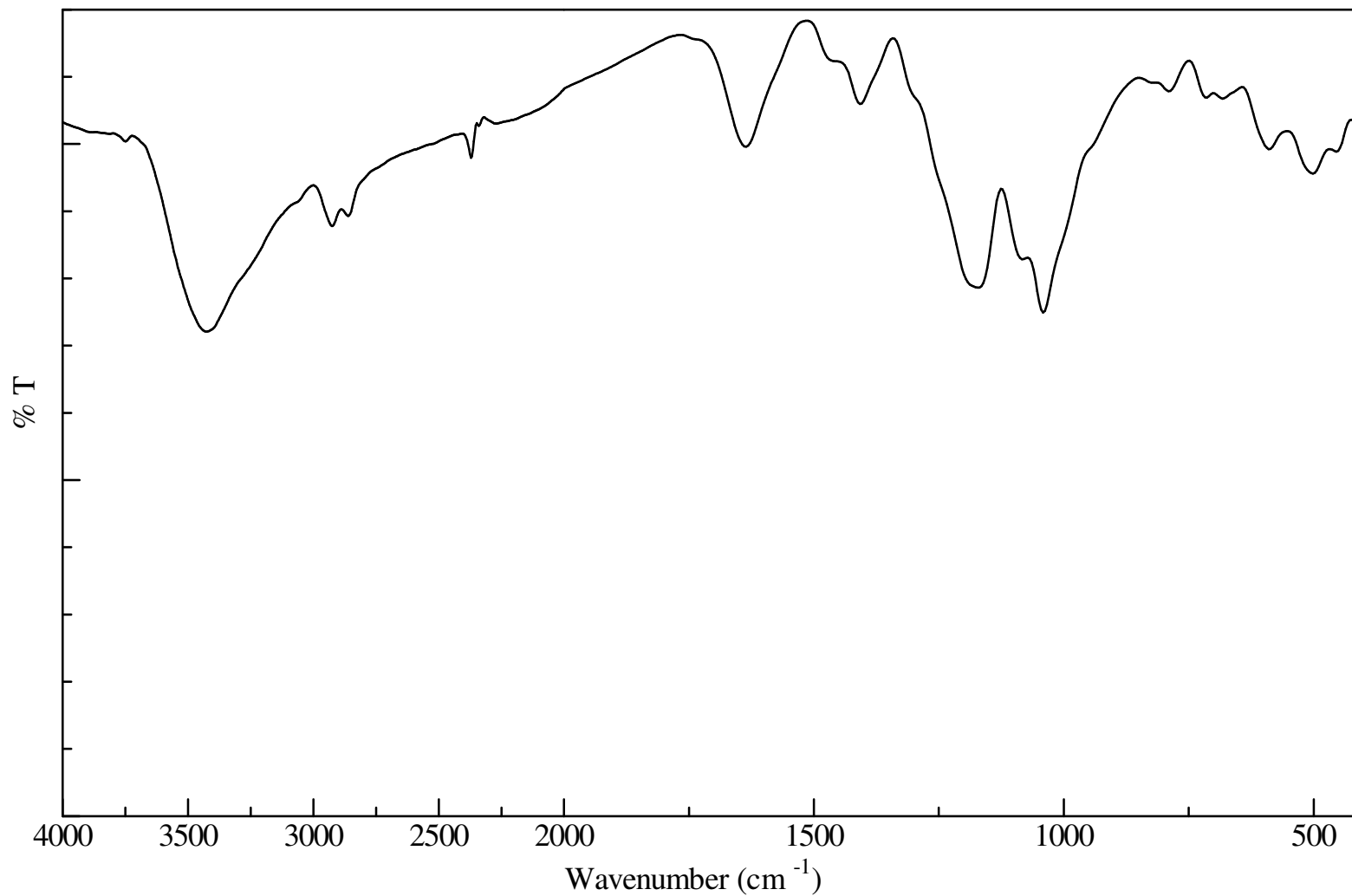


Fig. 42 IR spectrum of poly(4-4-(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen) (**19**) (KBr)

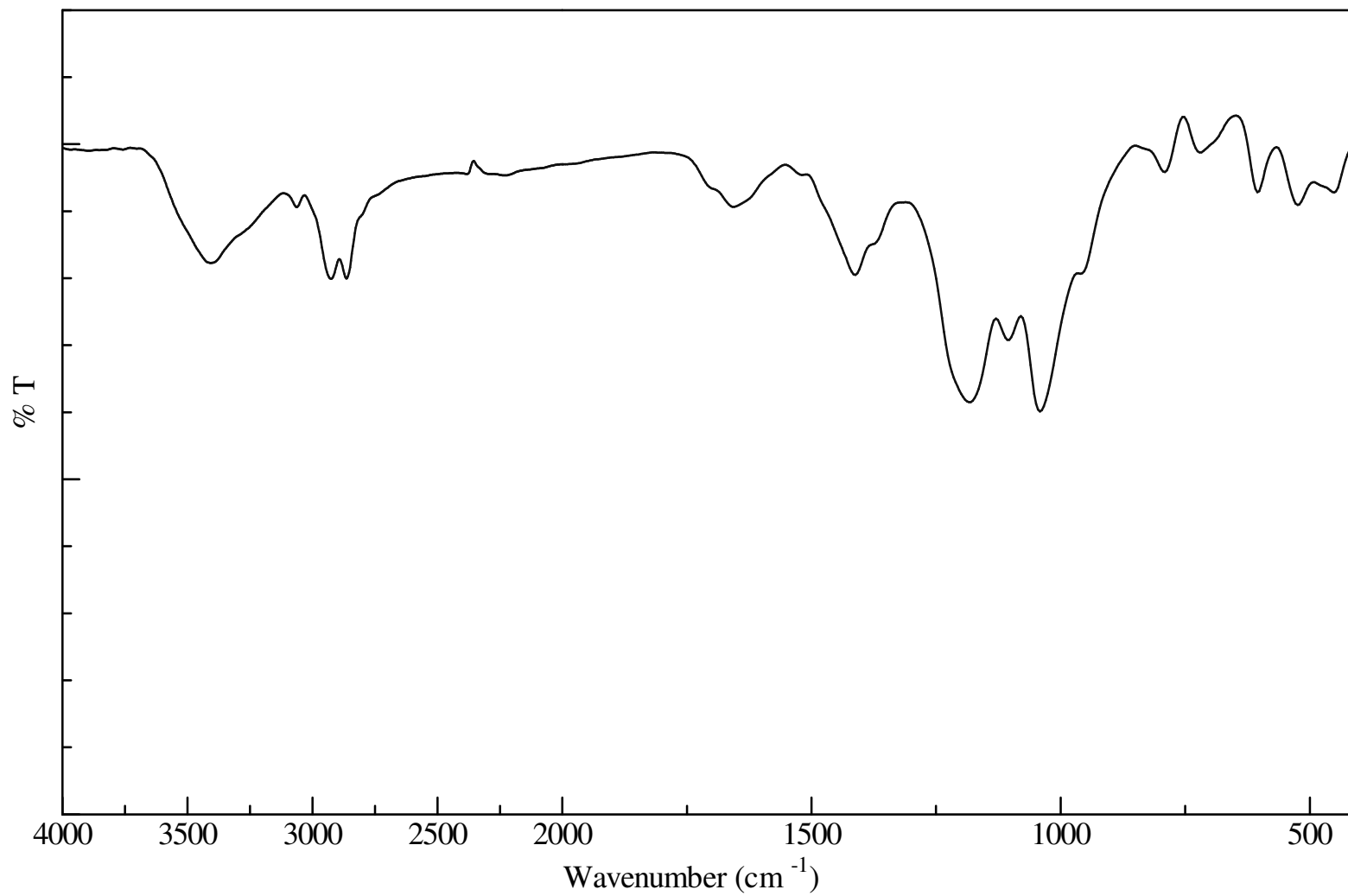


Fig. 43 IR spectrum of polymer (20) (KBr)

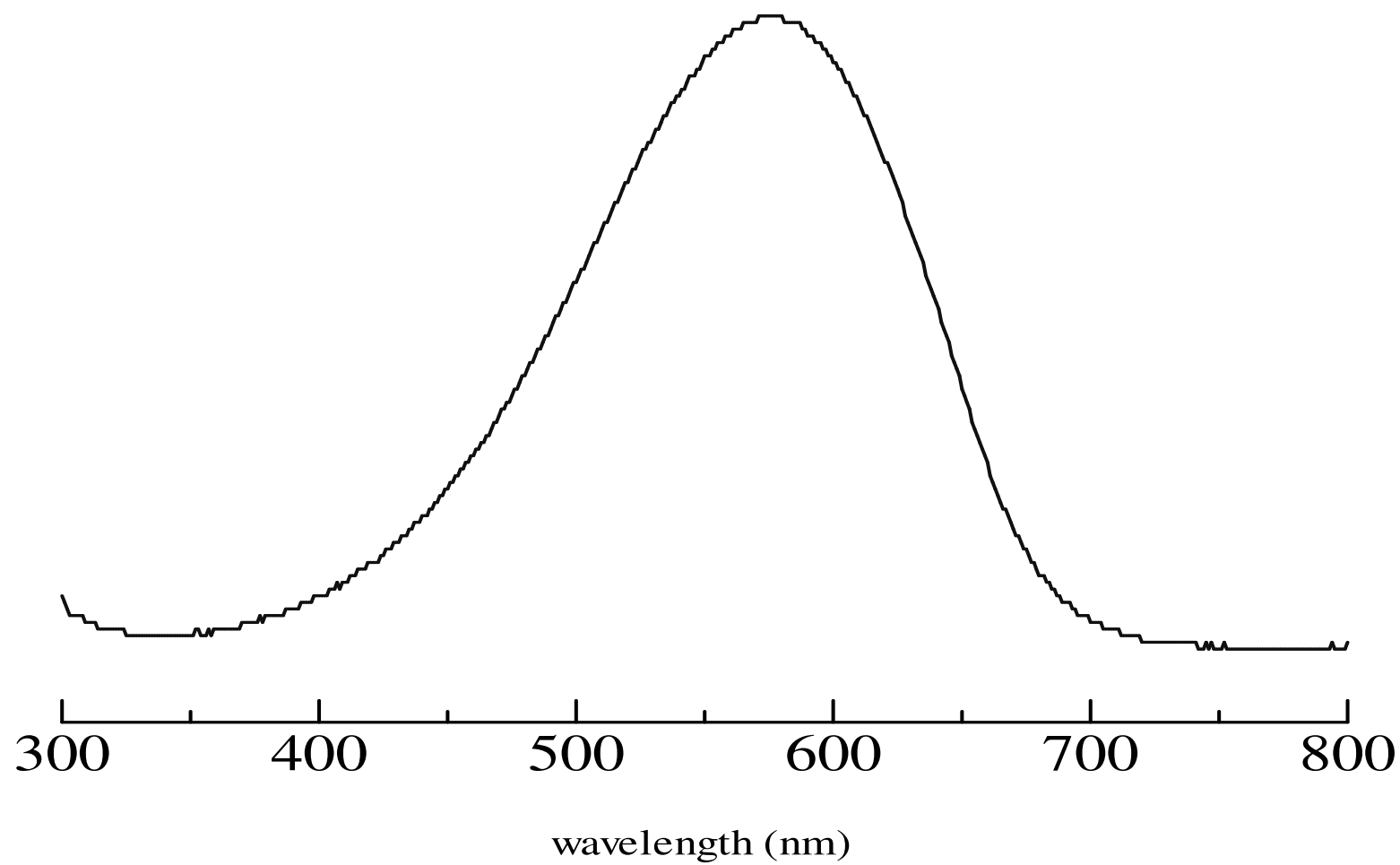


Figure 44 UV-vis spectrum of polymer (20) (in H₂O)

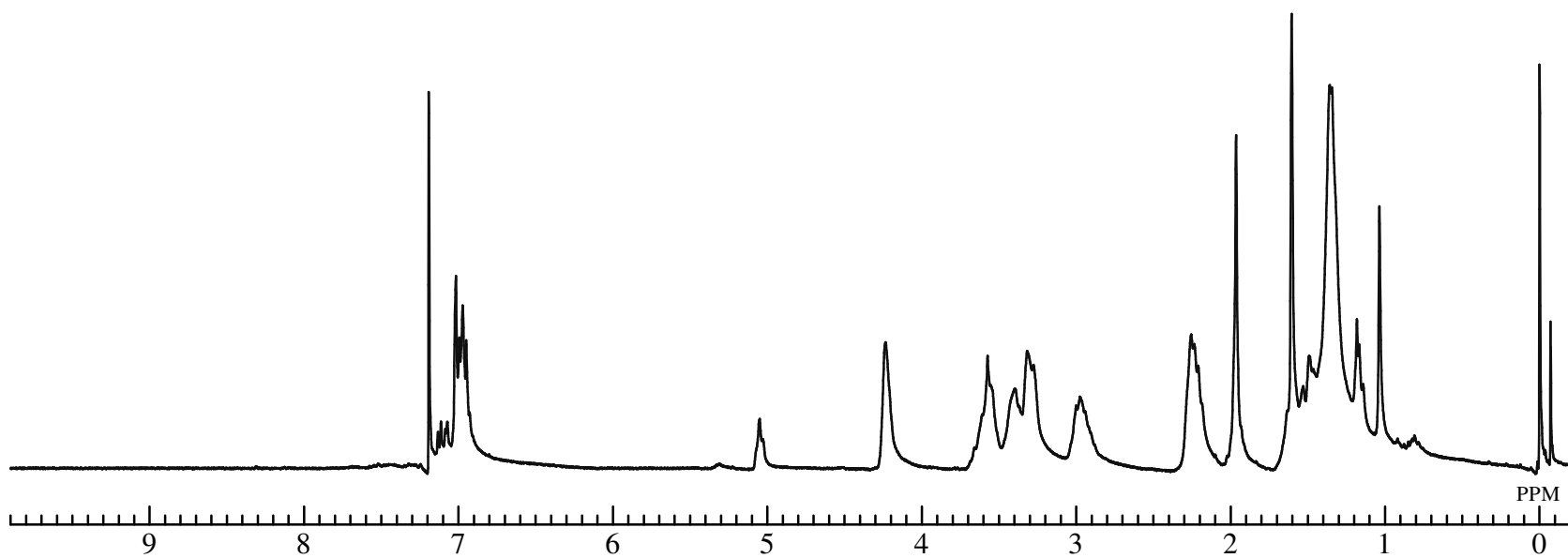


Fig. 45 ^1H NMR poly(thioohene-*alt*-(4-4-(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen)) (**22**) (CDCl_3)

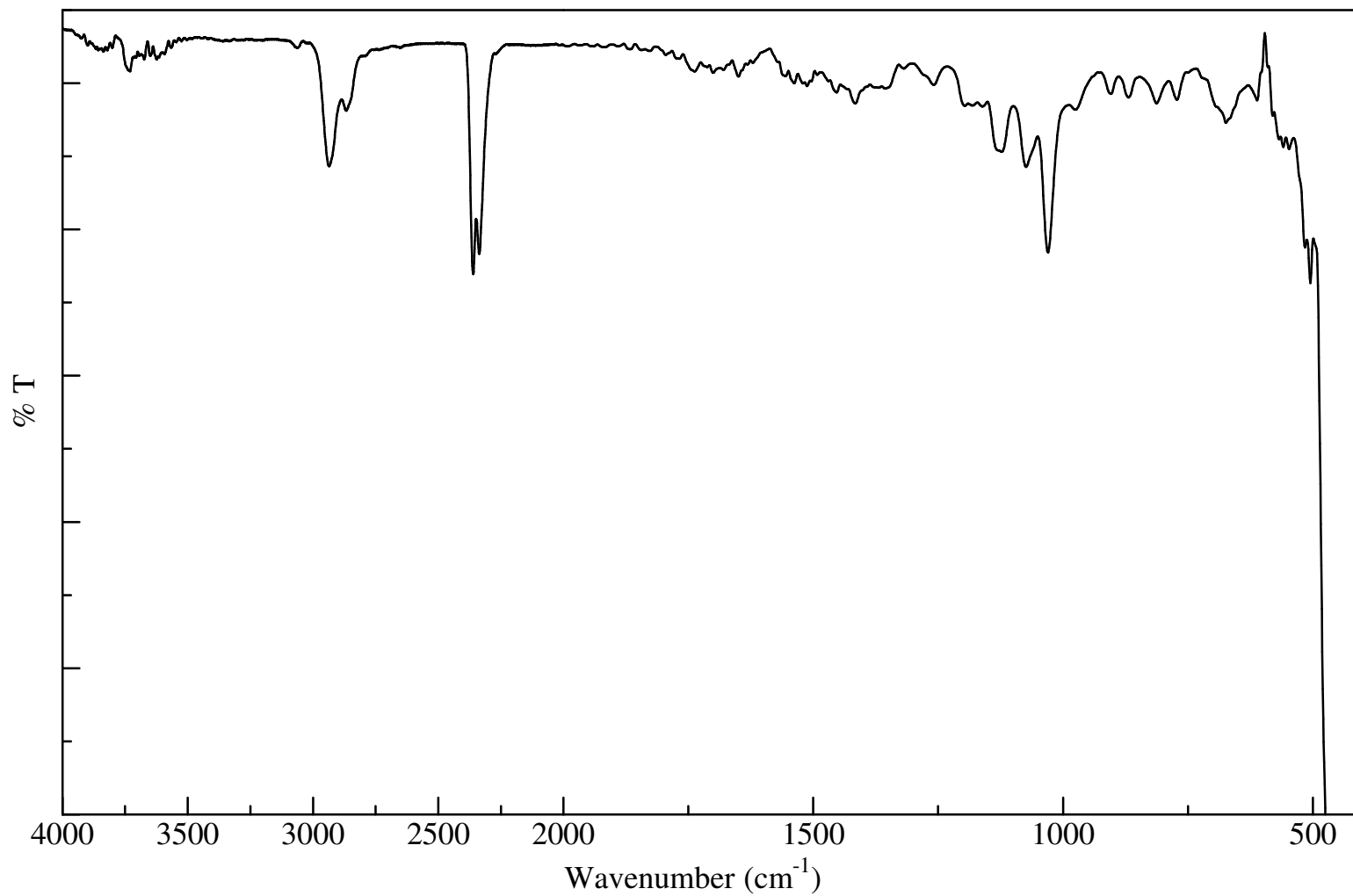


Fig. 46 IR spectrum of poly(thioohene-*alt*-(4-4-(2-(2-tetrahydropyranloxy)ethyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen)) (**22**) (NaCl)

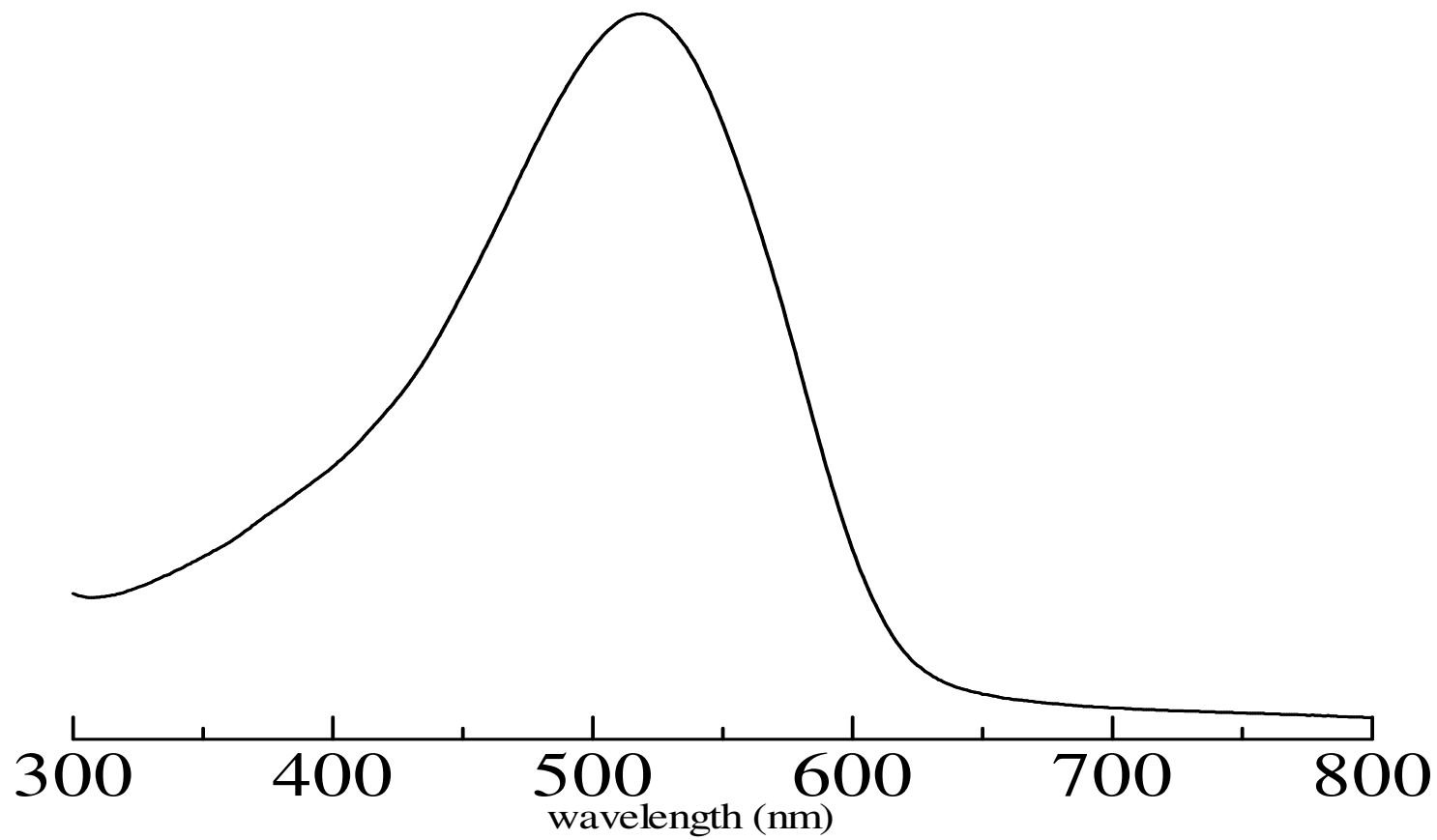


Figure 47 UV-vis spectrum of copolymer (22) (in CHCl₃)

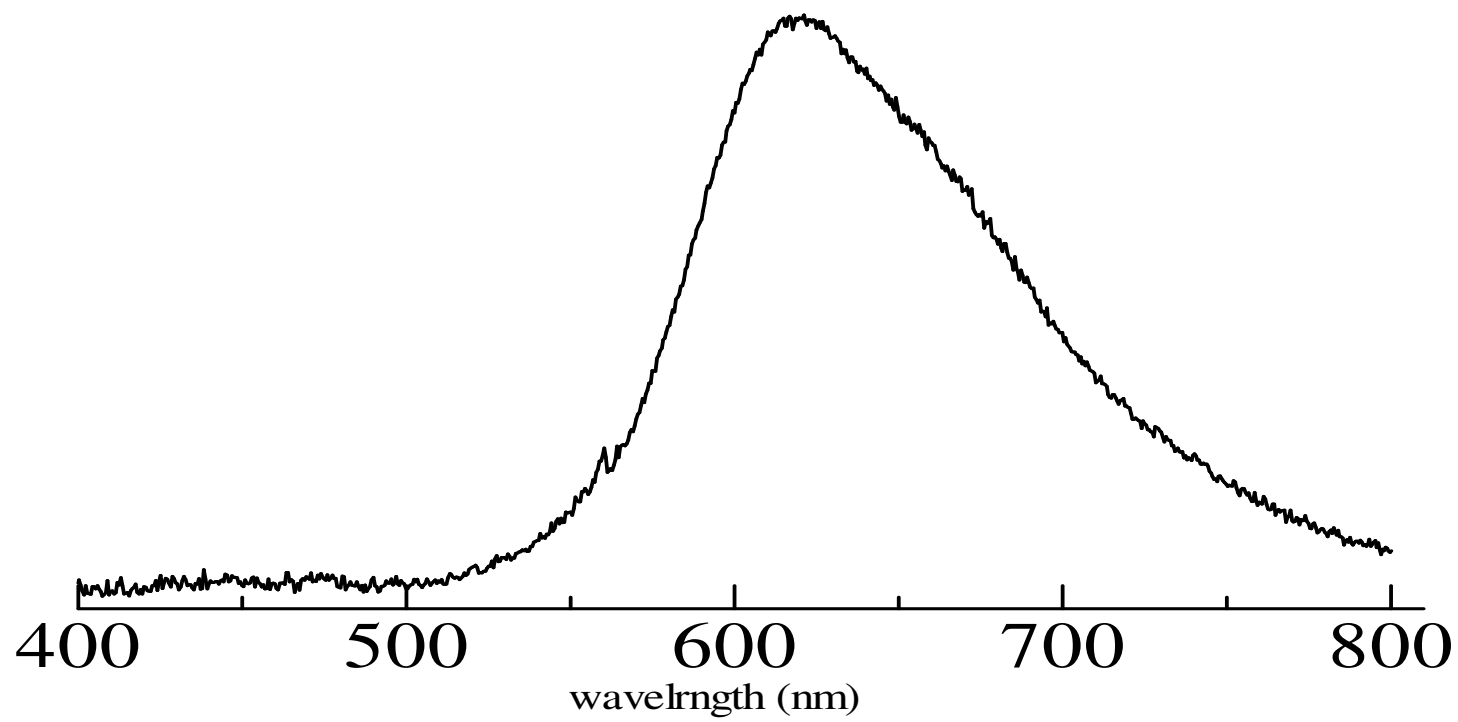


Figure 48 PL spectrum of copolymer (**22**) (in CHCl_3)

第 3 章

結果と考察

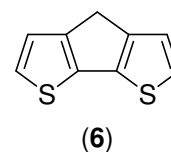
第一部（新規自己ドープ型ポリマーの合成及び合成検討とその性質）

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

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

全ての開始物質である (6) の合成検討を行った。前駆体である (5) を wolff-kishner 還元することにより (6) を合成した。初めは KOH をすり潰さずそのまま系内に加え反応を行っていた。この方法だと、KOH が溶けきれないため十分な塩基性条件とならず、反応が進行しなかった。

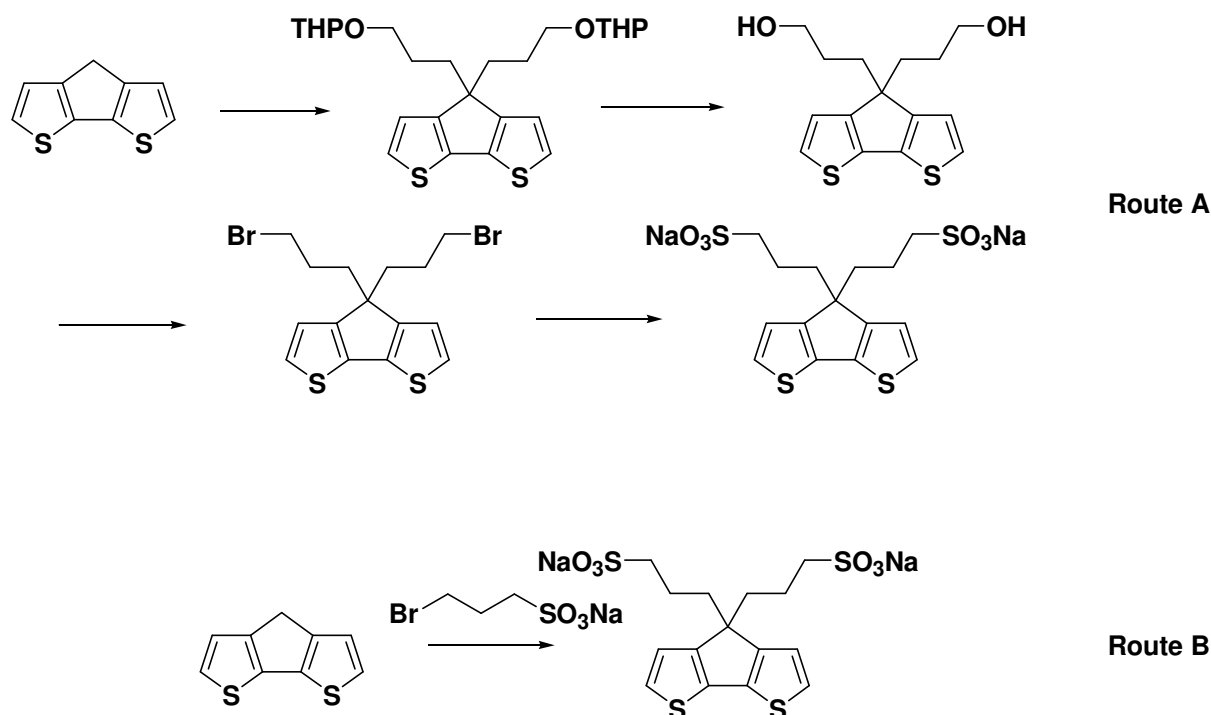
そこで、KOH をすり潰して系内に加えることにした。すると反応は進行し、比較的良好な収率で目的物 (6) を白色板状結晶として得ることができた。また、別の方法として、すり潰した KOH をあらかじめエチレングリコールに溶かしたものを系内に加える方法を行った。するとこの方法が最も収率良く、目的物 (6) を得ることができた。構造は $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 、IR により確認した。



3-1-2 モノマー (8) の合成

Route A のスキームに従いモノマー合成を試みたが、最終生成物である (8) の合成において、多数の副生成物が存在し、精製が困難であったため単離することができなかった。

そこで (6) に直接 3-bromopropanesulfonic acid sodium salt (7) を導入する Route B を考えた。反応は均一系で進行し、精製も行いやすかったため、比較的高収率でモノマー (8) を白色固体として得ることができた。構造は $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 、IR により確認した。



3-1-3 化学的酸化重合によるポリマー (9) の合成

チオフェン系によく用いられる塩化鉄 (III) を用いた化学的酸化重合を行った。溶媒は一般的に酸化重合に用いられる CHCl_3 を用いて行った。しかし反応系は不均一であり、反応は進行しなかった。そこで溶媒を H_2O に変え反応を行ったところ、均一系で反応は進行し、(9) をフィルム状紫色固体として得た。

しかし、 $^1\text{H NMR}$ による生成ポリマーの構造確認ができなかった。おそらく重合に用いた塩化鉄 (III) が残存していたか、ポリマー側鎖の末端の Na が部分的に $(\text{Fe})_{1/2}$ になったままであるためであると考えられる。つまり常磁性物質が残存しているために NMR で lock がかからない状態になっているためであろう。

構造は UV-vis スペクトル、PL スペクトルによって確認した。

3-1-4 イオン交換反応 (ポリマー (10) の合成)

反応の経過を色の変化・pH の変化・UV-vis スペクトルで確認した。色は濃紫色から濃青色に変化し、pH は中性から酸性になり、吸収スペクトルにおいて最大吸収波長が長波長側にシフトしたことからイオン交換が起こったことを確認した。

ポリマー (10) は H_2O に非常によく溶解し、水に比べると溶解性は劣るが、DMSO、MeOH にも溶解した。しかし CHCl_3 、THF、Acetone などの有機溶媒には溶解しなかった。

3-1-5 化学的酸化重合によるポリマー (15) の合成

チオフェン系に良く用いられる塩化鉄 (III) を用いた化学的酸化重合を溶媒に H_2O を用いて行った。均一系で反応は進行し、(15) をフィルム状紫色固体として得た。

しかし、(9) と同様に $^1\text{H NMR}$ による生成ポリマーの構造確認ができなかった。測定できなかった理由は(9) の時と同様な理由であると考えられる。

構造は UV-vis スペクトル、PL スペクトルによって確認した。

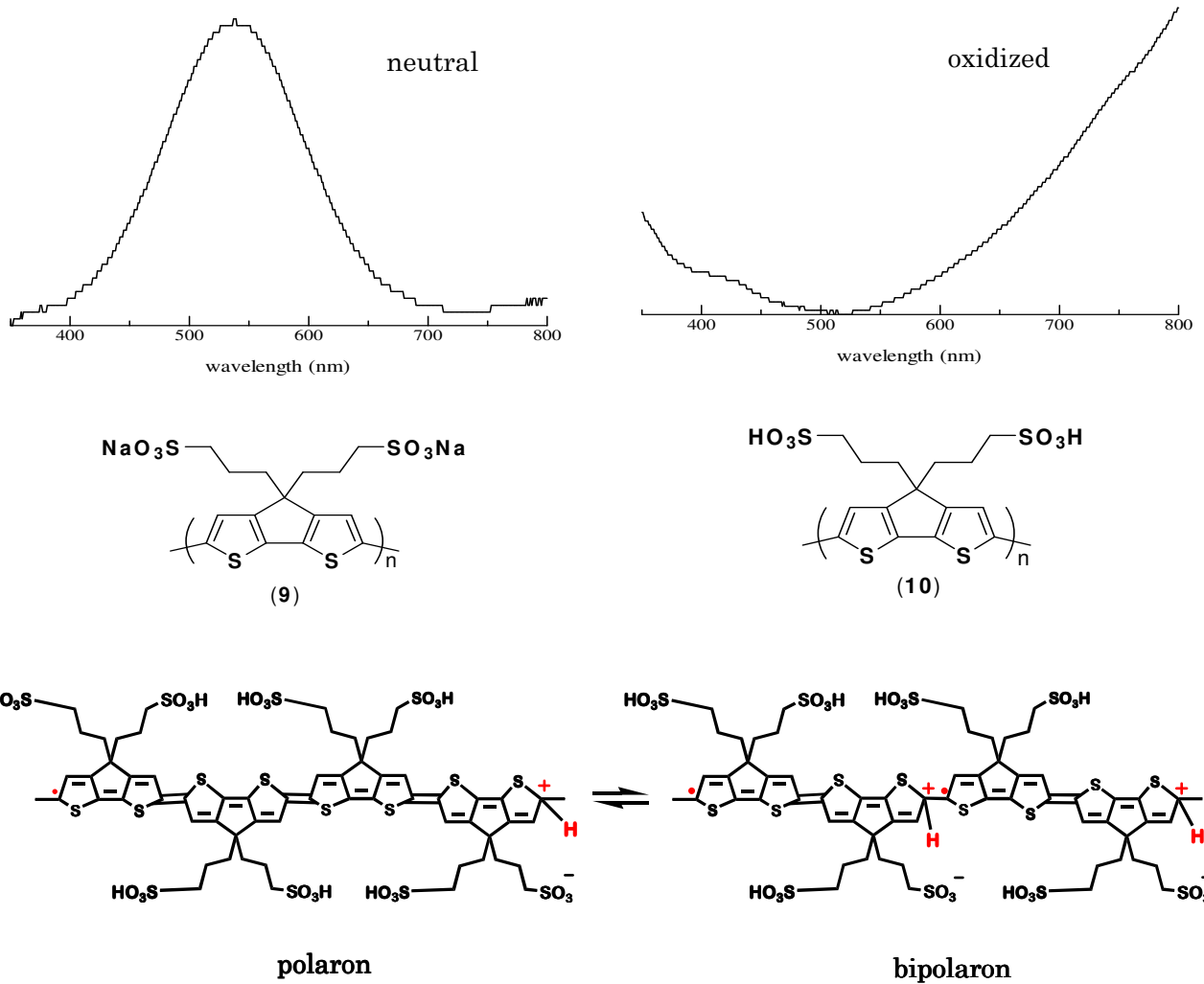
3-1-6 イオン交換反応 (ポリマー (16) の合成)

反応の経過を色の変化・pH の変化・UV-vis スペクトルで確認した。色は濃紫色から濃青色に変化し、pH は中性から酸性になり、吸収スペクトルにおいて最大吸収波長が長波長側にシフトしたことからイオン交換が起こったことを確認した。

ポリマー (16) は H_2O に非常によく溶解し、DMSO、MeOH にも高い溶解性を示した。しかし CHCl_3 、THF、Acetone などの有機溶媒には溶解しなかった。

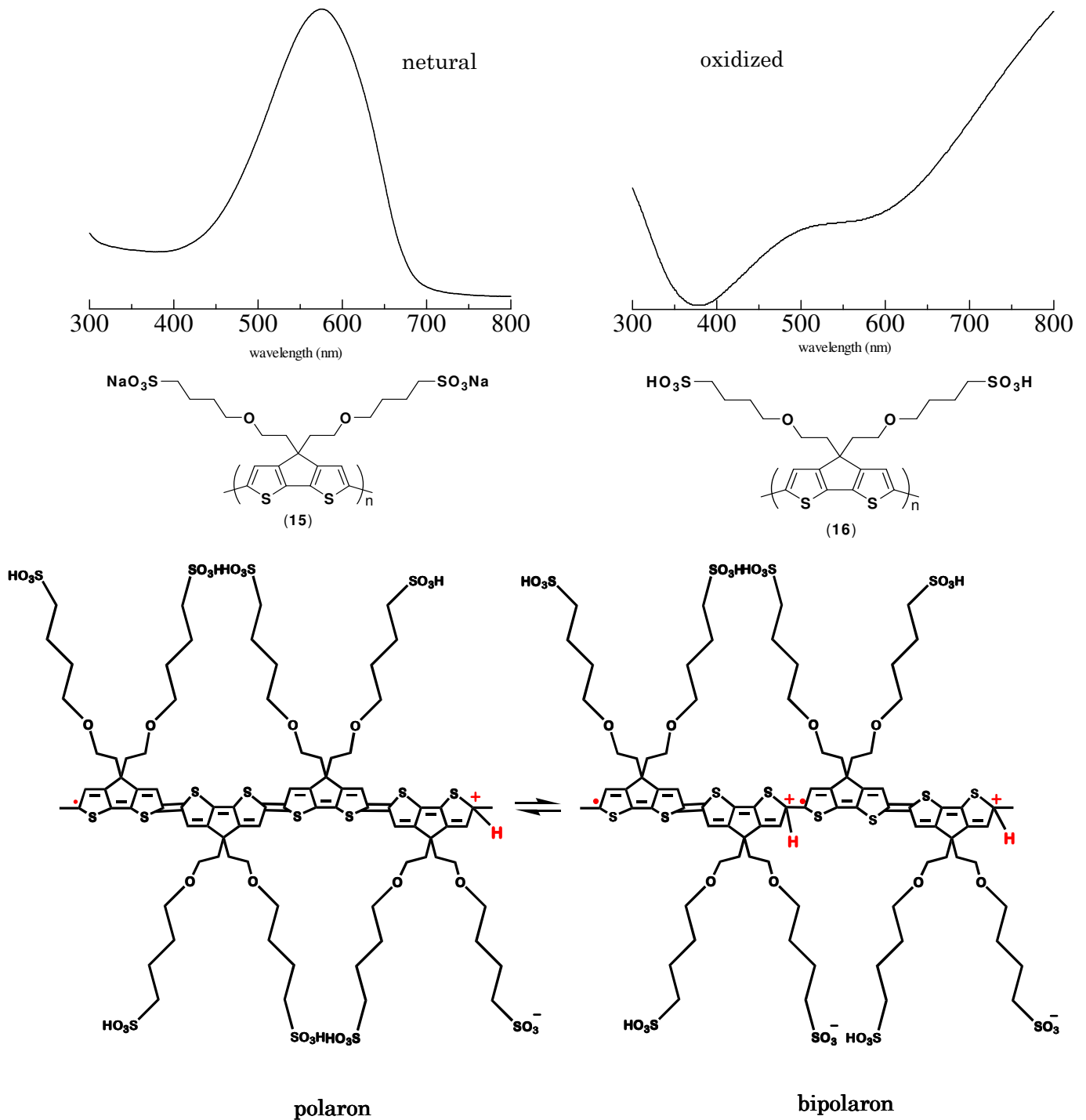
3-2 ポリマー物性

3-2-1 ポリマー (10) の構造変化



酸性化処理の前後での UV-vis スペクトルの変化を上に示す。上記のように明らかに吸収ピークに変化が生じている。これはスルホ基のプロトンが主鎖に移動し、ポーラロンまたはバイポーラロン構造をとった為であると考えられる。つまり末端が SO₃Na では起こり得ないプロトン移動がイオン交換を行うことで可能になったことに由来する。また共役系が変化するため、絶縁体であったポリマーが電気伝導性を有するようになると考えられる。またイオン交換前のポリマーの電気伝導性をテスターにより確認したところ、導電性は観測されなかった。残留する Fe の影響で ¹H NMR は測定できなかったが、電導性に与える Fe の影響はないことが示唆された。

3-2-2 ポリマー (16) の構造変化



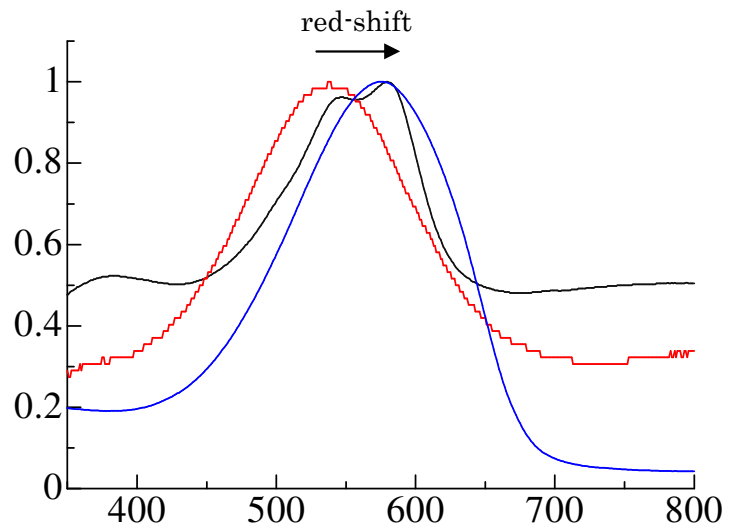
イオン交換前後での UV-vis スペクトルを比較すると、明らかなピーク変化が見受けられる。570 nm 付近にある最大吸収ピークがイオン交換後には長波長側へシフトしているのが分かる。これはポリマー (9) からポリマー (10) への変化と同様に新たなエネルギー吸収帯が生じていることに由来していると考えられる。つまり中性状態では絶縁体であったが酸化されることにより電子構造が変化し電気伝導性を有するようになると考えられる。また中性状態のポリマーの電気伝導性をテスターにより確認したところ、導電性は観測されなかった。残留する Fe の影響で ^1H NMR は測定できなかったが、電導性に与える Fe の影響はないことが示唆された。

3-2-3 ポリマーの UV-vis スペクトルの比較 (黒線=(I)、赤線=(9)、青線=(15))

ポリマー(I) (右下に記載)、ポリマー(9) とポリマー(15) のイオン交換前の UV-vis スペクトルの比較を行った。

ポリマー(I)、(15) はポリマー(9) に比べ λ_{\max} が約 30 nm 程度長波長側にシフトしていることが分かる。これは側鎖に電気供与性の大きい酸素原子を持つことで、 π 共役主鎖間において隣接するエネルギー差が小さくなり、その結果として吸収スペクトルが長波長側にシフトしたと考えられる。また、吸収端から算出した光学的バンドギャップ (E_g^{opt}) は以下のようになった。このことから本研究で調製した

ポリマーは狭いバンドギャップを有していることが分かった。またバンドギャップから予想される電気伝導性は (15) > (9) > (I) のようになると予想された。



polymer	λ_{\max} (nm)	λ_{edge} (nm)	E_g^{opt} (eV)
(I)	579	660	1.88
(9)	537	684	1.81
(15)	573	715	1.73

3-2-4 ポリマー(10)、(16) の溶解性

ポリマー(10)、(16) の溶解性の調査を行った。比較として、右に示すチオフェン系自己ドーピング型ポリマーとの比較をした。Table 1 に結果を示す。

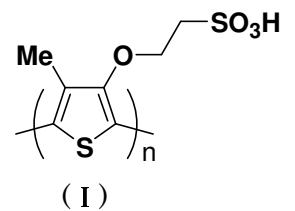


Table 1

solvent	ポリマー(10)	ポリマー(16)	(I)
H ₂ O	VS	VS	PS
DMSO	S	S	PS
MeOH	S	S	PS
Acetone	I	I	I
CHCl ₃	I	I	I
THF	I	I	I

※VS = very soluble

S = soluble

PS = partially soluble

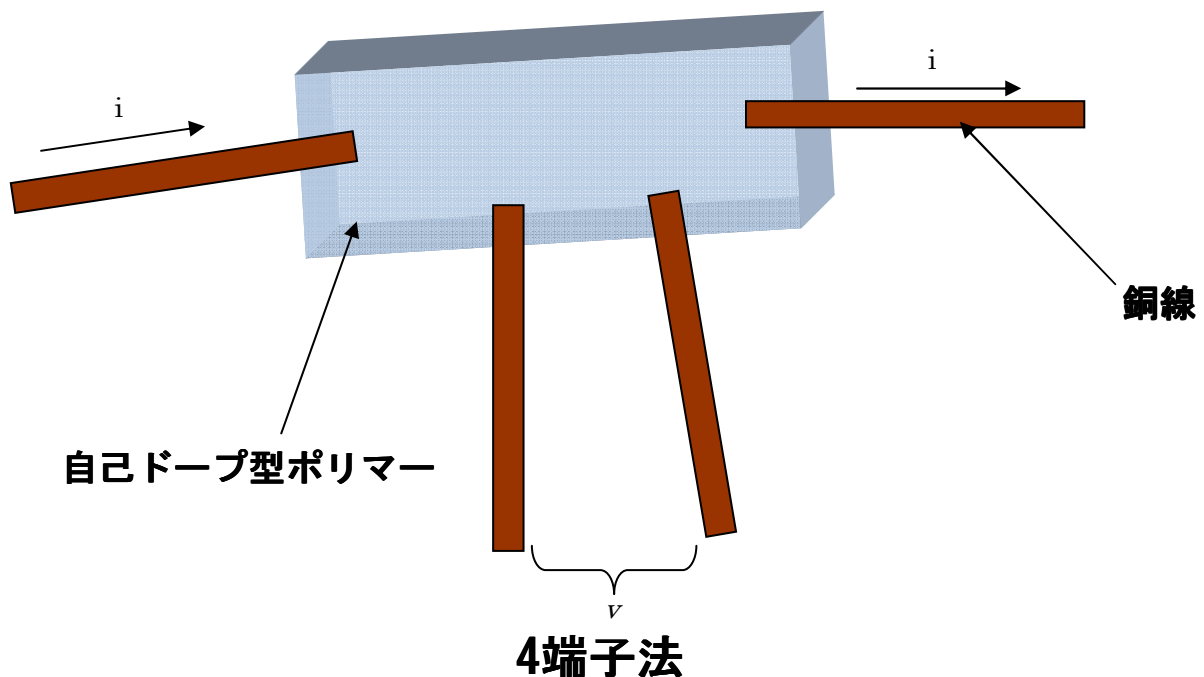
I = insoluble

ポリマー (10) はチオフェン系に比べ H_2O 、DMSO のような極性溶媒に高い溶解性を示し、 H_2O に最もよく溶解した。これは、活性メチレン部位へ側鎖を二つ導入したことにより、CPDT 骨格の配向性阻害し、かつ親水性基が増加したためであると考えられる。側鎖を導入することで、導電性高分子の欠点である溶解性の低下¹⁴⁾が抑制できた。

ポリマー (16) はチオフェン系に比べ H_2O 、DMSO のような極性溶媒に高い溶解性を示し、 H_2O に最もよく溶解した。また、ポリマー (10) に比べ、DMSO、MeOH に溶けやすかった。これはより長いアルキル鎖を持つ (16) が立体的に嵩高いためだと考えられる。

3-2-5 ポリマー (10)、(16) の電導度測定

調製したポリマー (10)、(16) の電気電導度を四端子法により測定した。電導度は(10) が 2.0s/cm 、(16) が 5.1s/cm であった。これはチオフェン系ポリマー (5.0s/cm)¹⁶⁾ に匹敵する高い値であり、(16) は (10) に比べ約 2 倍程度電導度が高かった。これは UV 測定の結果から考えると、(16) は最もバンドギャップが小さいことに由来していると考えられる。つまりドーパント部位が最も離れているにも関わらず、電導度が高かったのは比較的主鎖の近くに酸素原子が存在していることによる電子供与効果が、主鎖の π 共役の安定化に起因したためであると考えられる。



3.3 ポリマー (20) の合成

(12) から(17) への臭素化は比較的効率良く進行し、精製も容易であった。(17) の単独重合も効率良く進行し、高分子量体 ($M_n = 19100$) が得られた。構造は $^1\text{H NMR}$ により確認した。

ポリマー (18) の脱保護反応は、反応の進行とともに THF に不溶な固体が析出してきた。反応は進行していると思われるが $^1\text{H NMR}$ での構造の確認ができなかった。しかし、ポリマー (18) には観測されなかった $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ の OH 基由来のピークがポリマー (19) で観測されていることから、脱保護反応が進行していると考えられる。

種々の溶媒に不溶となった原因として、ピラニル基が無くなったことで分子間の相互作用が強くなり、分子の配向性が向上した為であると考えられる。極性官能基であるヒドロキシ基がありながら極性溶媒に溶けないことから同様なことが言える。Table 2 に (19) の溶解性を示す。

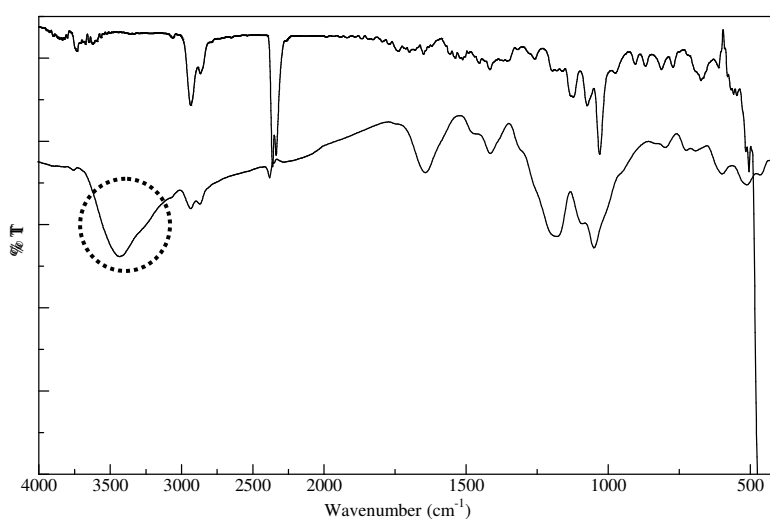
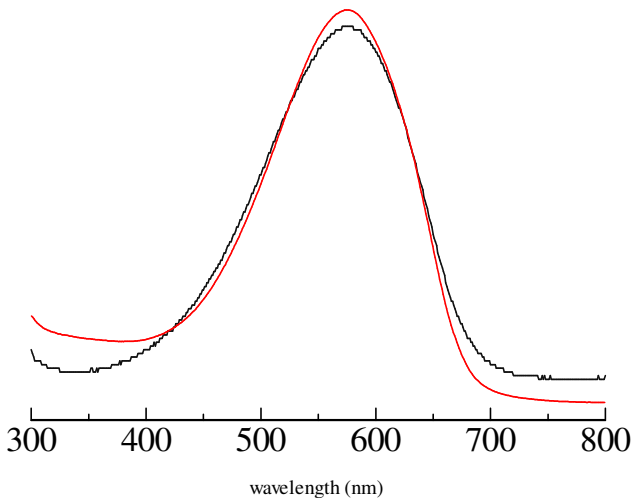


Table 2

THF	DMSO	DMF	CH ₃ CN	EtOH	dioxane	NMP	H ₂ O
×	△	×	×	×	×	△	×

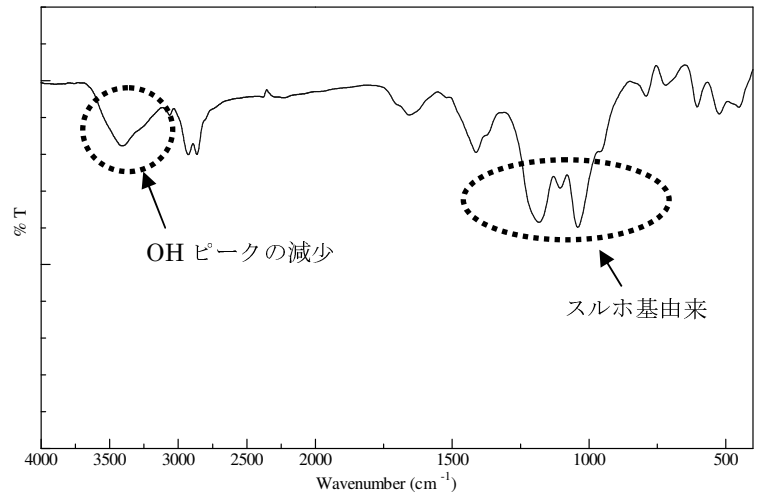
続く 1,4-butanediol の開環反応は THF 中、NaH を用いて不均一系で 50 h 加熱還流する方法で行った。しかし反応後に得られた固体は H₂O に溶解せず、反応が進行していないことが示唆された。そこで、溶媒に (19) が僅かに溶ける DMSO を用いて、60°C で 43 h 反応を行った。ポリマー (19) は徐々に溶解し、反応終了時には溶け残りはわずかであった。反応終了後、再沈殿 (DMSO/Acetone) を行い、さらに再沈殿 (H₂O/Acetone) により精製することで紫色固体を得た。IR を測定した結果、OH 基由来のピークが減少したこと、H₂O に可溶になったこと、及び UV-vis 測定からポリマー (15) と類似のピークを観測したことから反応が進行したと考えられる。しかし $^1\text{H NMR}$ が測定できなかったため、スルホ基の導入率は不明であり、完全に反応が完結したかどうか不明である。

しかし、(20) の生成により、(18) の脱保護反応の進行が示唆された。



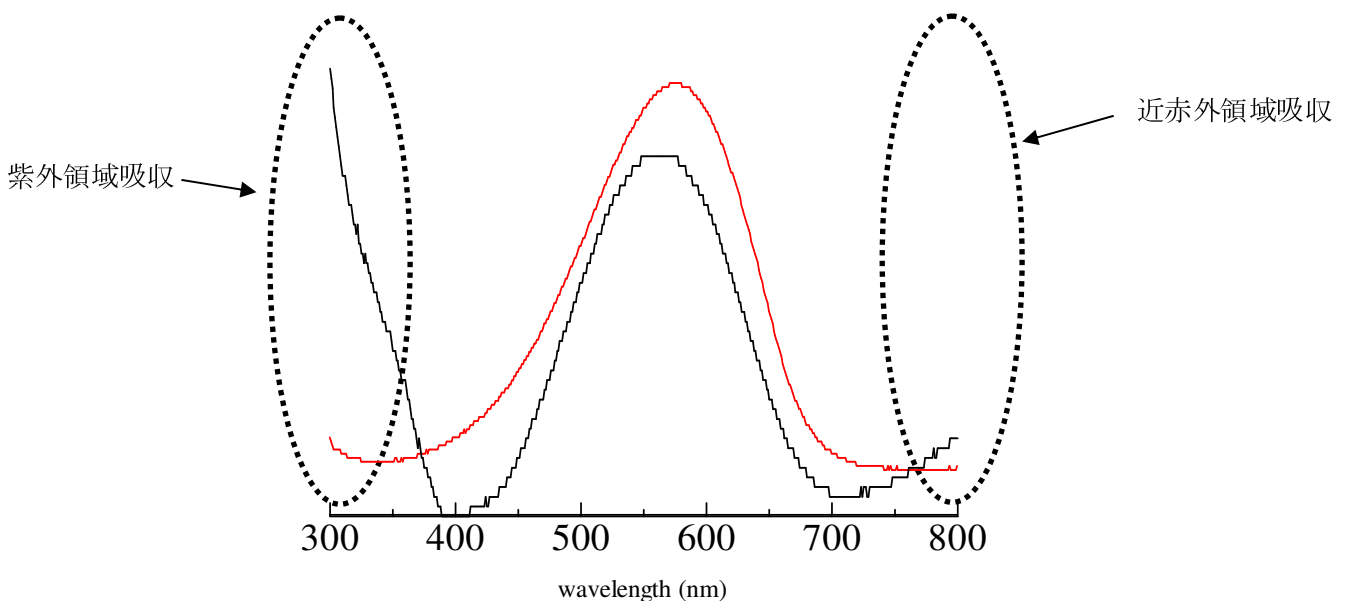
(15) と (20) の UV 吸収の比較

赤 : (15) 黒 : (20)



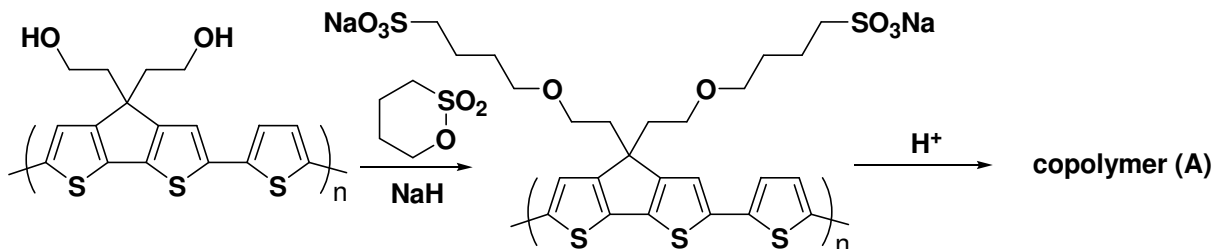
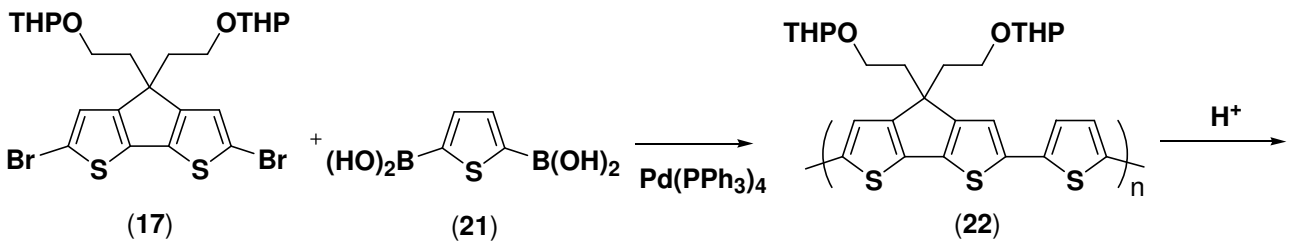
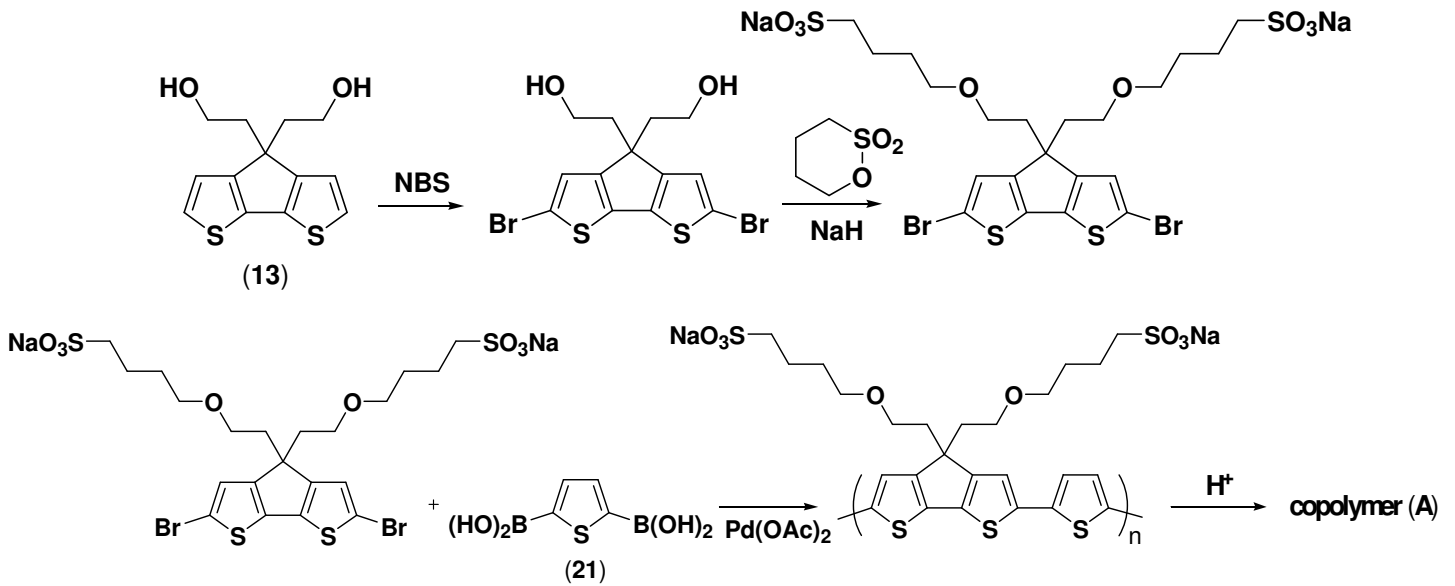
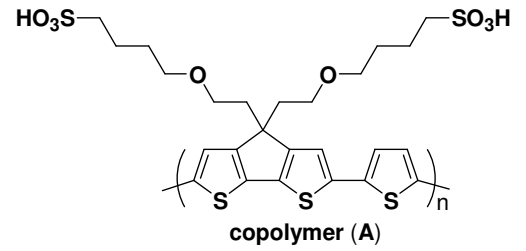
(20) の IR スペクトル

続くイオン交換反応を行い、ポリマー側鎖末端のナトリウムのプロトンへの変換を試みた。(20) を H_2O に溶解させ、イオン交換樹脂とともに 200 ml ナスフラスコで 24h 攪拌したが、イオン交換前に UV-vis 測定で観測していた 570nm 付近のピークが消失しなかった。しかし、紫外領域と近赤外領域に新たなピークを観測したことから、側鎖の一部は反応が進行しドーパント部位となっていると考えられる。もうひとつの可能性として、(20) の合成の段階で側鎖の一部分しか開環反応に関与せず、ドーパントとなりうる部位がポリマー中に多く存在しておらず、結果としてドーピングが完全に起こらなかったと考えられる。このことから (19) から (20) の反応が完結していなかったことが示唆された。



3.4 poly(thiophene-*alt*-4-(2-{2-4-[2-(4-sulfo-butoxy)-ethyl]-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-4-yl}-ethoxy)-butane-sulfonic acid) (A)⁸⁾ の合成

右に示す交互コポリマーを合成するために二通りの方法を考えた。一つ目は水溶性のジブロモノマーを合成し、ジボロン酸との鈴木カップリング重合を行う方法 (Route C)。二つ目は側鎖の末端 OH 基を DHP で保護したモノマーを用い、先に前駆体交互コポリマーを合成しておき、開環反応を行い末端にスルホ基を導入する方法である (Route D)



<Route C> (Table 3)

(13) の臭素化、水素化ナトリウムを用いた 1,4-butanesultone の開環反応は精製も容易であり、水溶性ジブromモノマー (21) は比較的容易に合成可能であった。しかし、Pd(OAc)₂を用いた水系鈴木カップリング重合は進行しなかった。Table 3 に重合結果を示す。

Table 3

run	21, g (mmol)	28, g (mmol)	Na ₂ CO ₃ , g (mmol)	Pd(OAc) ₂ mg (mol%)	H ₂ O, ml	DMF, ml	temp., °C	time, h	yield, g (%)
1	0.37 (0.50)	0.09 (0.50)	0.40 (3.8)	3.4 (3.0)	19	8.0	90	24	—
2	0.37 (0.50)	0.09 (0.50)	0.53 (5.0)	3.4 (3.0)	5.0	2.1	90	72	—

run 1 では 0.2M Na₂CO_{3aq} の塩基を用い、反応時間 24h で行った。反応中、系内に 365nm の紫外光を照射したところ、黄緑色の発光が観測されたがポリマーは得られなかった。そこで run 2 では反応時間を増やし、塩基性を強くし、溶媒に対するモノマー濃度を高くして反応を行った。しかし、結果は run 1 と同様で反応は進行していなかった。

考えられる理由は、反応終了後にモノマー (21) が回収されてきたことから、モノマー (21) と Pd(OAc)₂ の反応性が悪い、つまり、モノマー (21) の側鎖が立体的に大きいため、開始段階である Pd⁰ との酸化的付加を阻害してしまったと考えられる。Table 4 に重合結果を示す。

<Route D>

Table 4

run	(17), g (mmol)	(28), g (mmol)	2M Na ₂ CO _{3aq} , ml (mmol)	Pd(PPh ₃) ₄ mg (mol%)	Aliquat drops	dry toluene, ml	temp., °C	time, h	yield, mg (%)
1	0.47 (0.8)	0.14 (0.8)	4.0 (8.0)	28 (3.0)	5	25	110	72	—
2	0.47 (0.8)	0.14 (0.8)	4.0 (8.0)	28 (3.0)	3	25	90	72	14 (3)

run 1 は精製後に CHCl₃ に溶解するポリマーはほとんど得られず、主な生成物は反応が効率的に進まなかったモノマーもしくは Acetone に可溶性低分子量体と THF にも不溶性高分子量体であった。反応温度が高温であったことが原因ではないかと考えられる。

run 2 は目的物が得られたものの、主生成物は Acetone、MeOH に可溶性低分子であり、目的とするポリマーはごく僅かであった。重合が効率的に進まなかった原因として、モノマー (17) と (28) の

toluene に対する溶解性の低さが考えられる。改善策として、溶解性の良いモノマーを用いる、または THF などの極性溶媒を用いて重合を行う必要があると思われる。

Table 5

run	(17), g (mmol)	(28), g (mmol)	2M Na ₂ CO ₃ aq, ml (mmol)	Pd(PPh ₃) ₄ mg (mol%)	dry THF, ml	temp., °C	time, h	yield, mg (%)
1	0.30 (0.5)	0.90 (0.5)	2.0 (4.0)	17 (3.0)	10	70	48	13 (5)

Table 4 の結果を受け、**Table 5** の条件で重合を行った。二つのモノマーの良溶媒である THF を用いて重合を行ったが、収率の改善、分子量の向上にはならなかった。精製後のポリマーの分子量は **Table 4**、**Table 5** とともに $M_n = 3000$ 程度であり、分子量も伸びなかった。今後、収率と分子量を改善するために重合方法の検討を行う必要がある。

第二部

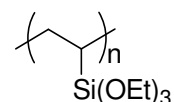
有機/無機ハイブリッドは、有機化合物と無機化合物が分子レベルで均一に混和した複合材料であり、有機材料の特性（光学的性質、電気的性質、酵素活性など）と無機材料の特性（耐熱性、堅牢性）を兼ね備えた新しい機能材料として注目されている。一方、 π 共役高分子は、ドーピングすることによって電導性が発現することから、「電気を通すプラスチック」として知られており、電子材料としても興味深い性質を有している。そこで、 π 共役高分子とシリカから成るハイブリッドを新たに開拓するという観点から、電導性を有する π 共役高分子とシリカとをハイブリッド化させ、電子材料としての可能性を探ることにした。

3.5 ゴールゲル実験（自己ドーピング型ポリマーとシリカとのハイブリッド）

3.5.1 (10) を用いたゴールゲル実験－I

(10) をポリエチレン製の容器に入れ、0.06 % HNO_3 と EtOH、polyvinyltriethoxysilane (PVTES) を加え、超音波にかけ室温で放置し加水分解重縮合を行った。

反応条件を **Table 1**、結果を以下に示す。



PVTES

Table 1 Sol-Gel Reaction

run	(10), mg	1N HNO_3 , g (mmol)	EtOH, g (mmol)	PVTES, g (mmol)
1	0	0.5 (0.5)	2.3 (50)	0.19 (1.0)
2	1 mg	0.5 (0.5)	2.3 (50)	0.19 (1.0)
2	5 mg	0.5 (0.5)	2.3 (50)	0.19 (1.0)

ハイブリッドに柔軟性を持たせる為にシリカ前駆体に PVTES を用いて上記の条件でゴールゲル反応を行った。しかし、PVTES と 1N HNO_3 の相溶性が悪く全ての条件で不均一であった。PVTES は H_2O への溶解性が非常に悪いことが原因である。そこで、酸触媒をプロピオン酸に変更しゴールゲル反応を行った。

3.5.2 (10) を用いたゴールゲル実験－II

(10) をポリエチレン製の容器に入れ、PVTES、EtOH、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ を加え、超音波を数分かけた後、室温で放置することにより加水分解重縮合を行った。

反応条件を **Table 2**、結果を以下に示す。

Table 2 Sol-Gel Reaction

run	(10),	PVTES	EtOH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$,
-----	-------	-------	------	-------------------------------------

	mg	g (mmol)	g (mmol)	g (mmol)
1	0	0.19 (1.0)	2.3 (50)	0.37 (5.0)
2	1.0	0.19 (1.0)	2.3 (50)	0.37 (5.0)

EtOH と PVTES の相溶性が良いため、ゾルーゲル反応は進行したが、(10) の溶解性が悪くハイブリッド内でポリマーが析出していた。以上のことからポリマー (10) と PVTES をハイブリッドさせることは困難だと考えられる。そこでシリカ前駆体を tetraethoxysilane (TEOS)、酸触媒を用いずにゾルーゲル反応を行った。

3.5.3 (10) を用いたゾルーゲル実験－III

(10) をポリエチレン製の容器に入れ、H₂O を加え完全に溶かした。TEOS、EtOH を加え、超音波を数分かけた後、室温で放置することにより加水分解重縮合を行った。反応条件を Table 3、結果を以下に示す。

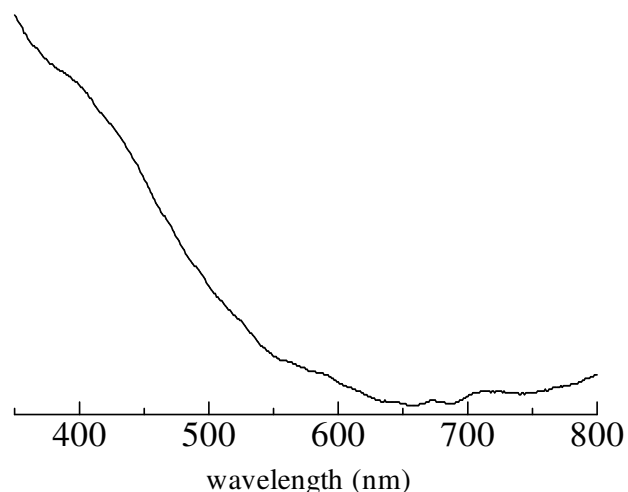
Table 3 Sol-Gel Reaction

run	(10), mg	H ₂ O, g (mmol)	TEOS g (mmol)	EtOH g (mmol)	(10) in SiO ₂ , wt %
1	0	0.90 (50)	2.3 (10)	2.3 (50)	0
2	1.0	0.90 (50)	2.3 (10)	2.3 (50)	0.16

run1 の条件ではゾルーゲル反応は進行しなかった。このことからゾルーゲル反応には触媒が必要であることが分かった。run 2 では3日間で反応が終了し、ハイブリッドからポリマーの析出は見られず均一なハイブリッドが得られた。これに紫外光を照射したところ、水中におけるポリマーの発光と同様な発光が微弱ながら観測された。ドーパ状態を保持したままシリカと混和したものと考えられる。



ハイブリッド写真



ハイブリッドの吸収スペクトル

3.5.4 (10) を用いたゾルーゲル実験－IV (コーティング液の作製)

(10) をテフロンシャーレに入れ、 H_2O を加えポリマーを溶解させた。アルコール、TEOS を加え均一にした後、コーティング液とした。これを用いガラス基板にディップコートを行い基板上で加水分解重縮合を室温で放置し行った。溶媒として用いたアルコールは EtOH、IPA、 $\text{EtOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ である。

反応条件を **Table 4**、結果を以下に示す。

Table 4 Sol-Gel Reaction

run	(10), mg	EtOH, g (mmol)	IPA, g (mmol)	$\text{EtOC}_2\text{H}_4\text{OH}$, g (mmol)	H_2O , g (mmol)	TEOS, g (mmol)
1	10	2.3 (50)			0.90(50)	2.08 (10)
2	10		1.5 (25)		0.90(50)	2.08 (10)
3	10			7.6 (84)	0.90(50)	2.08 (10)

run 1 はコーティングができなかった。EtOH の濡れ性は悪く、ガラス基板がコーティング液をはじいでしまった。run 2、3 ではコーティングができたが、run 2 は縮合後のハイブリッドは基板から剥がれてしまった。run 3 は非常にきれいにコーティングができた。 $\text{EtOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ の濡れ性は最も良かったからだと思われる

3.5.5 (10) を用いたゾルーゲル実験－V

(10) をポリエチレン製の容器に入れ、 H_2O を加え完全に溶かした。TEOS、 $\text{EtOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ を加え、超音波をかけた後、室温で放置することにより加水分解重縮合を行った。

反応条件を **Table 5**、結果を以下に示す。

Table 5

run	(10), mg	$\text{EtOC}_2\text{H}_4\text{OH}$, g (mmol)	H_2O , g (mmol)	TEOS, g (mmol)
1	1	4.5 (50)	0.90(50)	2.08 (10)
2	5	4.5 (50)	0.90(50)	2.08 (10)
3	10	4.5 (50)	0.90(50)	2.08 (10)
4	20	4.5 (50)	0.90(50)	2.08 (10)

全ての条件で、ハイブリッド中のポリマーの析出は肉眼では確認できず、均一に混和した。ポリマー濃度の増加とともにハイブリッドは黒色に呈色していった。また、run 1 からは水中におけるポリマーの発光と同様な発光をハイブリッドから観測していることから、ポリマーがドーブ状態を保持しながらシリカと混和したと考えられる。

3.5.6 (10) を用いたゾルーゲル実験－VI (コーティング)

(10) をテフロンシャーレに入れ、 H_2O を加えポリマーを溶解させた。EtOH、TEOS を加え均一にした後、コーティング液とした。これを用いガラス基板にディップコート及びスピコートを行い基板上で加水分解縮合を室温で放置し行った。

反応条件を **Table 6**、結果を以下に示す。

Table 6 Sol-Gel Reaction

run	(10), mg	TEOS, g (mmol)	H_2O , g (mmol)	$EtOC_2H_4OH$, g (mmol)	method	pulling up speed	conductivity	(10) in SiO_2 , wt%
1	10	2.08 (10)	0.90 (50)	7.6 (84)	dip coat	20mm/s	×	1.6
2					spin coat	1000rpm	×	
3	30	2.08 (10)	0.90 (50)	7.6 (84)	dip coat	20mm/s	×	4.8
4					spin coat	1000rpm	×	
5	60	2.08 (10)	0.90 (50)	7.6 (84)	dip coat	20mm/s	△	9.1
6					dip coat	10mm/s	△	
7					dip coat	1mm/s	×	
8					spin coat	2000rpm	×	
9					spin coat	1000rpm	×	
10					spin coat	750rpm	△	
11	170	2.08 (10)	1.0 (56)	7.6 (84)	dip coat	20mm/s	○	22.1
12					dip coat	2.0mm/s	○	
13					spin coat	2000rpm	×	
14					spin coat	1000rpm	△	
15					spin coat	750rpm	○	

基板：カバーガラス (MATHUNAMI 製)

コーティング後、1日室温で静置し製膜した。導電性はテスターにより確認。

全ての条件で spin coat に比べ、dip coat の方が製膜性が良く、引き上げ速度が速いほど均一な膜の厚いコーティングができた。ポリマー含有量が多く、膜の厚い run 11 から最も高い電気導電性が得られた。4端子法により測定した電導度は 0.28 s/cm であり高い値が得られた。

3.5.7 (15)、(16)を用いたゾルーゲル実験－VII

(15)、(16) をポリエチレン製の容器に入れ、 H_2O を加え完全に溶かした。TEOS、EtOH を加え、軽

く攪拌した後、室温で放置することにより加水分解縮合を行った。
反応条件を **Table 7**、結果を以下に示す。

Table 7 Sol-Gel Reaction

run	(15), mg	(16), mg	H ₂ O, g (mmol)	TEOS g (mmol)	EtOH g (mmol)	polymer in SiO ₂ , wt %
1	1.0	—	0.90 (50)	2.3 (10)	2.3 (50)	0.2
2	—	1.0	0.90 (50)	2.3 (10)	2.3 (50)	0.2

run 1 は反応が進行しなかった。このことから、ポリマーの自触媒作用とシラノール官能基との相互作用は水素結合¹³⁾であることが示唆された。

3.5.8 (16) を用いたゾルーゲル実験—VIII

(16) をポリエチレン製の容器に入れ、H₂O を加え完全に溶かした。TEOS、EtOH を加え、軽く攪拌した後、室温で放置することにより加水分解縮合を行った。
反応条件を **Table 8**、結果を以下に示す。

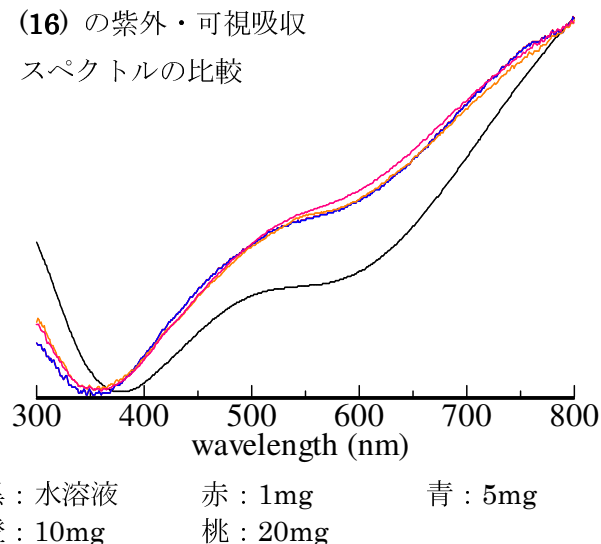
Table 8 Sol-Gel Reaction

run	(16), mg	H ₂ O, g (mmol)	TEOS g (mmol)	EtOH g (mmol)	(16) in SiO ₂ , wt %
1	0	0.90 (50)	2.3 (10)	2.3 (50)	0
2	0.1	0.90 (50)	2.3 (10)	2.3 (50)	0.02
3	1.0	0.90 (50)	2.3 (10)	2.3 (50)	0.16
4	5.0	0.90 (50)	2.3 (10)	2.3 (50)	0.80
5	10	0.90 (50)	2.3 (10)	2.3 (50)	1.6
6	20	0.90 (50)	2.3 (10)	2.3 (50)	3.2

run 1、2 は反応が進行しなかった。run 1 は酸触媒が存在しないためである。run 2 はポリマー量が微量であったため触媒の役割を担うことができず、未反応になったと思われる。

run 3~6 から均一なハイブリッドが得られた。ハイブリッドの粉末 UV-vis 測定を行ったところ、ポリマーの水溶液と類似のピークが得られた。このことよりポリマーがドープ状態を保持しながらシリカ中に混和していることが示唆された。また、吸収ピークが短波長シフトしていることからシリカ中で部分的に凝集し、 π 共役平面にねじれが生じたためだと考えられる。

(16) の紫外・可視吸収
スペクトルの比較



第 4 章

総括

総括

第一部においては、ポリシクロペンタジチオフェンを主鎖、分子内ドーパントとしてアルコキシ末端スルホ基持つ新規自己ドーブ型ポリマーの合成及び合成検討を行い、poly(3-[4-(3-sulfo-propyl)-4-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen-4-yl]-propane-1-sulfonic acid (10)、poly(4-(2-{4-[2-(4-Sulfo-butoxy)-ethyl]-4H-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen-4-yl}-ethoxy)-butane-1-sulfonic acid) (16) の合成に成功した。これらのポリマーは4位にアルキル基、アルコキシ基を有することでH₂O、DMSOやMeOHに可溶となり特にH₂Oに高い溶解性を示した。導電性高分子の課題であった低い溶解性の改善に有効であることがわかった。しかし重合にFeCl₃を用いたため、透析により精製を行ったもののポリマー中に微量のFeが残留している可能性があり、¹H NMRが測定できなかった。構造解析のため、Feの完全除去が今後の課題になってくると思われる。

ポリマー(16)を化学的酸化重合を用いずに合成する経路の検討を行った。モノマー(17)のGRIM重合にホモポリマーを合成し、DMSO中、NaHを用いた1,4-butanediolの開環反応により、前駆体ポリマーを合成した。それに続くイオン交換反応は前駆体ポリマーのピークが消失せず、新たなピークが紫外・近赤外領域に観測されたことから、部分的な反応の進行が示唆された。(19)の時点でスルホ基の導入が不完全であったためであると考えられる。今後はより長鎖のアルキルスルホ基を導入する必要がある。またポリシクロペンタジチオフェンの主鎖骨格にチオフェンをスペーサーとして持つ交互コポリマーの合成検討を行った。鈴木カップリング重合を用いてコポリマーを合成したが、効率的に重合が進行せず、収率、分子量が低かった。

sodium poly(2-(4-methyl-3-thienyloxy)ethanesulfonate (I)、poly(3-[4-(3-sulfo-propyl)-4H-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen-4-yl]-propane-1-sulfonic acid sodium salt) (9) と Poly(4-(2-{4-[2-(4-Sulfo-butoxy)-ethyl]-4H-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen-4-yl}-ethoxy)-butane-1-sulfonic acid disodium salt) (15) の紫外可視吸収スペクトルの比較を行った。側鎖に酸素原子を有する(I)と(15)は(9)に比べ最大吸収ピークが30 nm程度長波長シフトしていた。これは電子吸引性の酸素原子がπ共役をより安定化させたためであると考えられ、結果として電気伝導性が向上すると考えられた。四端子法により、それぞれのイオン交換後の電気伝導度を測定した結果、主鎖骨格とドーパントとの距離がもっとも離れている(16)が最大値を示した。これは、主鎖に比較的近い酸素原子の電子的効果のためにπ共役主鎖が安定化したことに起因されると考えられる。

第二部において、自己ドーブ型ポリマーとシリカとのハイブリッド化を検討した。自己ドーブ型ポリマーはドーパントとしてスルホ基を有しているため、ポリマー自身が触媒となり加水分解重縮合(ゾルーゲル反応)が進行した。また末端がスルホン酸ナトリウムの場合、ゾルーゲル反応は進行しなかった。つまり、ポリマーとシリカとの相互作用は水素結合であることが示唆された。

(10)、(15)を用いたシリカとのハイブリッド化を行った。ポリマー濃度が薄い条件で透明なハイブリッドが得られたが、濃度の増加とともに黒色に呈色していった。低ポリマー濃度のハイブリッドからは電気伝導性は観測されなかったが、ポリマー濃度を向上させれば、ハイブリッドに電導性を付与できることが分かった。

シリカとのハイブリッドが電子デバイスへ応用するためには、自己ドーブ型ポリマーの高い溶解性と高い電気伝導性が必要である。これが今後の課題になってくるであろう。

参考文献

- 1) D.J.Liwa, B.Y.Liwa, J.P.Gong, Y.Osada, *Synthetic Metals* **1999**,99,53.
M.Chayer, K.Faid, M.Leclerc, *Chemistry of Materials* **1997**,9,2902.
K.Faid, M. Leclerc, *Journal of the American Chemical Society* **1998**,120,5274.
- 2) A.O.Patil, Y.Ikenoue, F.wudl, A.J.Heeger, *Journal of the American Chemical Society* **1987**,109,1858.
- 3) D.Delabouglise,F.Garnier, *New Journal of Chemistry* **1991**,15,233.
- 4) P.Coppo, D.C.Cupertino, S.G.Yeates, M.L.Turner. *Macromolecules* **2003**,36,2705.
- 5) G.Zotti, S.Zecchin, G.Schiavon, *Chemistry of Materials* **1997**,9,2940.
- 6) M.Kubo, C.Takimoto, Y.Minami,T.Uno, T.Itoh, *Macromolecules* **2005**,38,7314.
- 7) B.Pal, W.C.Yen, W.F.Su, *Macromolecules* **2008**,41,6664.
- 8) 平成 19 年度 宮尾 あゆみ 著 修士論文
- 9) 平成 21 年度 奥村 敦 著 卒業論文
- 10) P.Taranekar, Q.Qiao, H.Jiang, I.Ghiviriga, K.S.Schanze, J.R.Reynolds, *Journal of the American Chemical Society* **2007**,129,8958.
- 11) 平成 19 年度 渡邊 嘉成 卒業論文
- 12) 導電性ポリマー 吉村進 著 共立出版 (1987)
- 13) 平成 18 年度 杉浦裕哉 著 修士論文
- 14) Self-Doped Conducting Polymers M.S.Freund, B.Deore 著 WILEY
- 15) G.Zotti, G.Schiavon, *Macromolecules* **1994**,38,7314.

謝辞

本研究を行うにあたり多大なるご指導、ご鞭撻を頂いた伊藤敬人教授、久保雅敬教授、宇野貴浩助教、田村雅史技術員に心から感謝いたします。特に久保先生には、装置の使用方法など様々な指導をしていただき大変感謝しております。また、相談に乗っていただいた同世代の皆様にも感謝いたします。定電流源装置を貸してくださった、エネルギー変換化学研究室内の今西先生にも心から感謝いたします。最後になりましたが、生活面で支えてくれた両親に心より感謝します。