

博士学位論文

チオフェン縮環構造を有する  
ポリ（シルアリーレンシロキサン）誘導体  
の合成とその物性

*Synthesis and Properties of Poly(silarylenesiloxane) Derivatives with  
Thiophene-Based Fused Ring Moieties*

日本大学大学院工学研究科  
物質化学工学専攻

花村 仁嗣

2015



# 目次

第一章 序論	1
1.1 ポリシロキサン誘導体の物性	2
1.2 ポリ（テトラメチルシルアリーレンシロキサン）誘導体の物性	3
1.3 本論文の目的および概要	9
第二章 フェニルシリル基を有するシクロペンタジチオフエン誘導体の合成と光学特性	11
2.1 緒言	12
2.2 結果と考察	14
2.2.1 シクロペンタジチオフエン誘導体の合成	14
2.2.2 シクロペンタジチオフエン誘導体の光学特性	15
2.3 結論	18
2.4 実験項	19
第三章 シクロペンタジチオフエン骨格を有するポリ（シルアリーレンシロキサン）誘導体の合成とその物性	23
3.1 緒言	24
3.2 結果と考察	26
3.2.1 モノマーとポリマーの合成	26
3.2.2 ポリマーの熱物性	29
3.2.3 光学特性	30
3.3 結論	34
3.4 実験項	35
第四章 ジフェニルシクロペンタジチオフエン骨格を有するポリ（テトラメチルシルアリーレンシロキサン）誘導体の合成とその物性	41
4.1 緒言	42
4.2 結果と考察	44
4.2.1 モノマーとポリマーの合成	44
4.2.2 ポリマーの熱物性	47
4.2.3 光学特性	48

4.3	結論	51
4.4	実験項	52
第五章 ベンゾジチオフエン骨格を有する ポリ(テトラメチルシルアリーレンシロキサン) 誘導体の合成とその物性		
5.1	緒言	58
5.2	結果と考察	60
5.2.1	モノマーとポリマーの合成	60
5.2.2	ポリマーの熱物性	64
5.2.3	光学特性	65
5.3	結論	70
5.4	実験項	71
第六章 総括		
		75
参考文献		
		79
付録		
		85
謝辞		
		117



# 第一章

## 序論

## 1.1 ポリシロキサン誘導体の物性

直鎖のポリシロキサンは無機成分の Si-O 結合からなる主鎖を有している。ポリ(ジメチルシロキサン) (PDMS) は、代表的なポリシロキサン誘導体であり、耐熱性、原子状酸素に対する安定性、生理的不活性、主鎖の柔軟性、低いガラス転移温度、疎水性などの物性を示すことが知られている[1,2]。

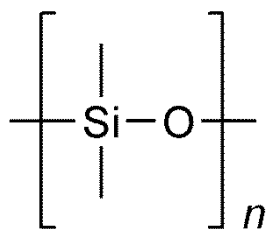


Fig. 1-1. Structure of poly(dimethylsiloxane) (PDMS).

これらの性質は主に主鎖の分子構造によるものである。ポリシロキサン中の Si-O 結合距離はケイ素上の置換基にも依存するが、Si-O 結合がイオン性の性質を示すために 0.164 nm であり、Si と O の原子半径の和 (0.183 nm) よりも小さい。また、Si-O 結合は熱的に安定であるとされているが、Si-O 結合の結合エネルギーが 444 kJ/mol であり、C-O (358 kJ/mol), C-C (346 kJ/mol), Si-C (327 kJ/mol) 結合のそれと比べて高いことが原因の一つである。

また、PDMS は非常に低いガラス転移温度 (-123 °C) , 小さな表面張力および表面自由エネルギー、低誘電率などの性質を示すことが知られているが、これらの性質は、小さな分子間相互作用および主鎖の柔軟性によるものである。さらに、ポリシロキサンの物性はケイ素上の置換基の種類、置換率、性質などに依存し、ポリシロキサンの側鎖部位に様々な置換基が導入され、その物性の改善が図られてきている[3-8]。しかしながら、熱安定性に関しては側鎖官能基を導入することにより低下する。一方、ポリシロキサンの主鎖に芳香環を導入することは、PDMS の性質を維持しながら熱的および機械的性質の改善に有効である[9,10]。

## 1.2 ポリ（テトラメチルシルアリーレンシロキサン）誘導体の物性

ポリシロキサンの主鎖に剛直な芳香環を導入することにより、耐熱性が向上することが報告されている。その代表的なポリマーが Fig. 1-2 に示すポリ（テトラメチル-1,4-シルフェニレンシロキサン）である。

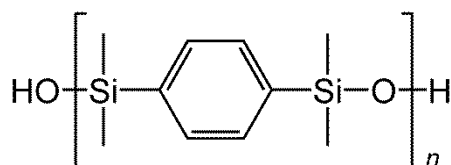


Fig. 1-2. Structure of poly(tetramethyl-1,4-silphenylenesiloxane).

ポリ（テトラメチル-1,4-シルフェニレンシロキサン）の合成法については、さまざまな合成法が報告されているが、もっとも頻繁に用いられる方法は Fig. 1-3 に示す方法である[11]。

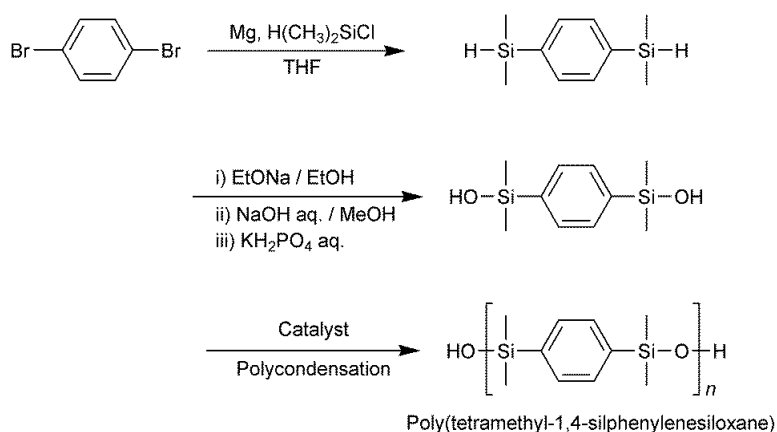


Fig. 1-3. Pathways for the preparation of poly(tetramethyl-1,4-silphenylenesiloxane).

1,4-ジブロモベンゼンを原料として用い、Grignard 反応により、ベンゼン環上にジメチルシリル基を導入し、その後、ナトリウムエトキシドを用いた加水分解を行い、得られたジシラノール誘導体に対して酸あるいは塩基触媒を用いて生成する水をベンゼンと共沸除去して重縮合する方法である。

先に述べたように、ポリ（シルアリーレンシロキサン）誘導体は、代表的な方法として Merker と Scott らにより開発された重縮合法[11]によって種々の芳香環を含むジシラノールモノマーから合成することが可能である。この重縮合法を用いてさまざまなポリ（シルアリーレンシロキサン）誘導体の合成に関する報告がなされている。その例として Nagase らによる、Fig. 1-4 に示すようなポリ（ジメチルシロキサン）ユニットを有するブロック共重合体[12]や、ポリ（ジメチルシロキサン）ユニットを側鎖に有するグラフト共重合体[13]や、Lenz らによるジメチルシロキサンユニットとの交互共重合体[14]の合成が報告されている。

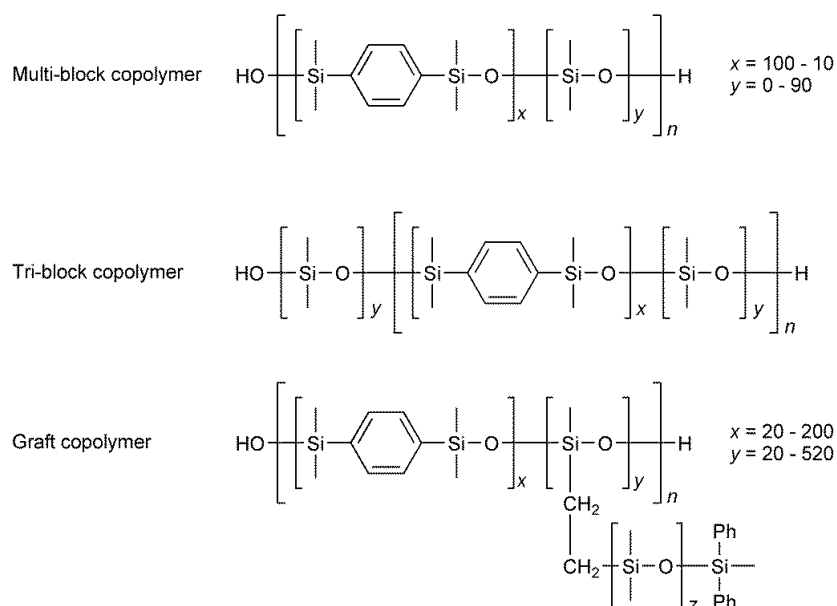


Fig. 1-4. Block- and graft-copolymers having poly(tetramethyl-1,4-silphenylenesiloxane) unit.

また、フェニレン部位のシリル基の置換位置に着目した研究例としては、Mark ら [15]の報告がある。Mark らは、ポリ（テトラメチル-1,3-シルフェニレンシロキサン）は、ポリ（テトラメチル-1,4-シルフェニレンシロキサン）より、ガラス転移温度が低く、ポリ（テトラメチル-1,4-シルフェニレンシロキサン）とは異なり非晶質であり、より優れた耐熱性を有すると報告している。しかしながら、ポリ（テトラメチルシルアリーレンシロキサン）誘導体の合成例は、その大部分がアリーレン部位としてフェニレン部位を有するものであり、その他の芳香環部位を導入した例は数少ない。一方で、ポリ（テトラメチルシルアリーレンシロキサン）誘導体を得るための新しい重合方法は、近年でも報告されている。例えば、Kawakami らは、パラジウム触媒を用いた交差脱水素反応により Fig. 1-5 に示すようなポリ（シルアリーレンシロキサン）誘導体を得ている[16,17]。

この方法は、ジシラノール誘導体の合成を省略し、ビス（ジメチルシリル）体からポリ（テトラメチルシルアリーレンシロキサン）誘導体を得られるという利点がある。

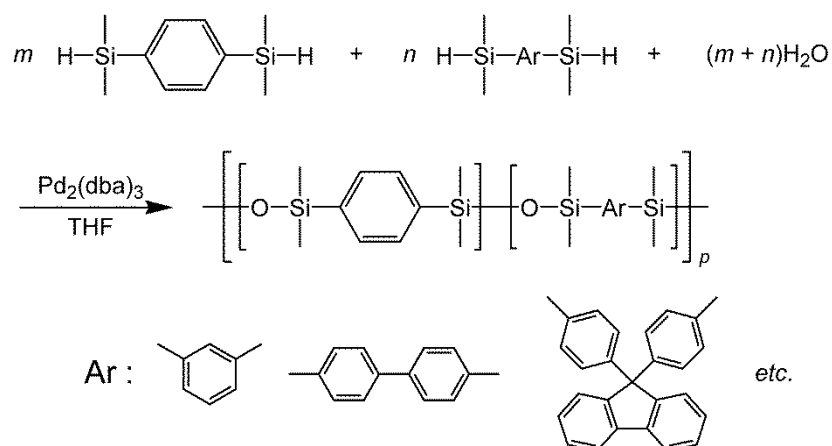


Fig. 1-5. Preparation of polysilarylenesiloxane derivatives *via* dehydrocoupling polymerization.

また、Rubinsztajn らは、ビス（ジメチルシリル）体、ビス（ジメトキシシリル）体およびトリ（ペンタフルオロフェニル）ボランをルイス酸触媒として用いて、Fig. 1-6 に示すような交互共重合体の合成を報告している[18]。

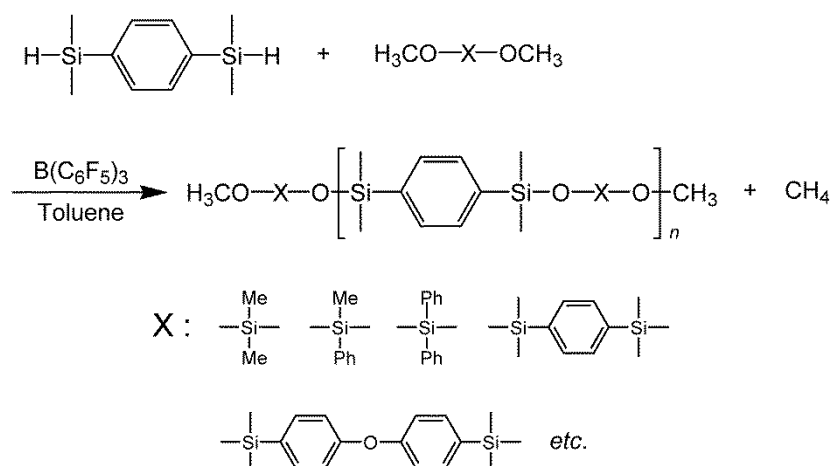
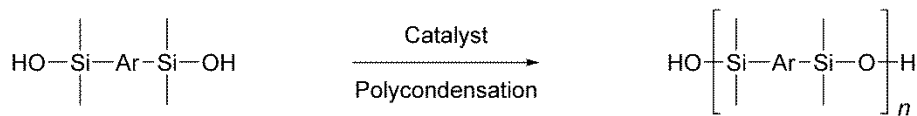


Fig. 1-6. Preparation of polysilarylenesiloxane derivatives *via* polycondensation process catalyzed by tris(pentafluorophenyl)borane.

一方で、Nemoto らは様々な芳香族部位を有するポリ（テトラメチルシリルアリーレンシロキサン）誘導体の合成とその物性について報告してきた（Fig. 1-7）[19–27]。



PS1 - PS6

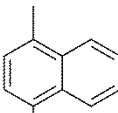
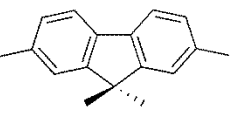
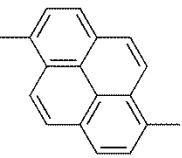
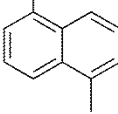
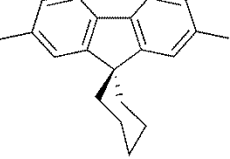
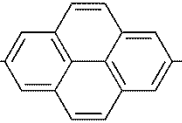
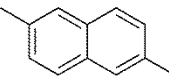
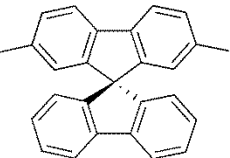
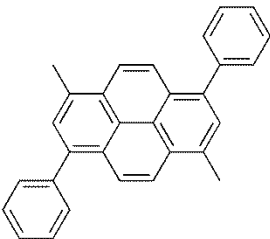
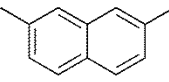
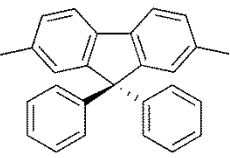
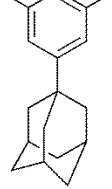
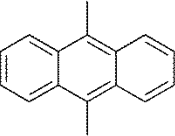
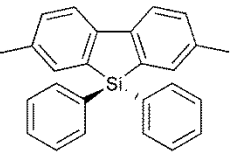
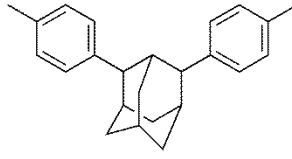
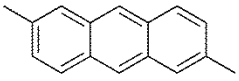
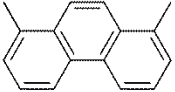
Polymer	Ar	Polymer	Ar	Polymer	Ar
PS1a		PS3a		PS5a	
PS1b		PS3b		PS5b	
PS1c		PS3c		PS5c	
PS1d		PS3d		PS6a	
PS2a		PS4		PS6b	
PS2b					
PS2c					

Fig. 1-7. Structures of polysilarylenesiloxane derivatives with various aromatic moiety.

Table 1-1は、Fig. 1-7に示すポリ（テトラメチルシルアリーレンシロキサン）誘導体の熱特性を示している。得られた**PS1b**、**PS2a**、**PS5a**以外のポリ（テトラメチルシルアリーレンシロキサン）誘導体はベンゼン、クロロホルム、テトラヒドロフランなどをはじめとする汎用有機溶媒に対して良好な溶解性を示した。また、ポリ（テトラメチルシルアリーレンシロキサン）誘導体の熱物性は、主鎖に導入した芳香環部位に依存することが判明した。例えば、ガラス転移温度（ $T_g$ ）および耐熱性の指標の一つである5%重量損失温度（ $T_{d5}$ ）が、芳香環部位の嵩高さの増加とともに向上した。

Table 1-1. Characterization of polysilylenesiloxane derivatives with various aromatic moiety.

Polymer	$M_n^a$	$M_w / M_n^a$	$T_g$ (°C) <sup>b</sup>	$T_m$ (°C) <sup>c</sup>	$T_{d5}$ (°C) <sup>d</sup>
<b>PS1a</b>	67000	2.33	60	– <sup>f</sup>	488
<b>PS1b</b>	– <sup>e</sup>	– <sup>e</sup>	62	225	480
<b>PS1c</b>	50000	1.93	29	156	442
<b>PS1d</b>	21000	2.26	26	– <sup>f</sup>	396
<b>PS2a</b>	– <sup>e</sup>	– <sup>e</sup>	– <sup>f</sup>	242	389
<b>PS2b</b>	20000	2.81	118	– <sup>f</sup>	436
<b>PS2c</b>	20000	1.57	100	– <sup>f</sup>	500
<b>PS3a</b>	73000	1.56	67	196	464
<b>PS3b</b>	27000	1.67	84	– <sup>f</sup>	495
<b>PS3c</b>	100000	2.26	156	– <sup>f</sup>	535
<b>PS3d</b>	67000	1.56	125	276	539
<b>PS4</b>	52000	2.36	119	– <sup>f</sup>	520
<b>PS5a</b>	– <sup>e</sup>	– <sup>e</sup>	– <sup>f</sup>	297	387
<b>PS5b</b>	43000	1.38	– <sup>f</sup>	286	519
<b>PS5c</b>	13000	1.70	191	– <sup>f</sup>	482
<b>PS6a</b>	60000	1.69	85	127	517
<b>PS6b</b>	73000	1.35	115	154	523

<sup>a</sup> Estimated from SEC eluted with THF based on polystyrene standards.

<sup>b</sup> Glass transition temperature determined by DSC at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere.

<sup>c</sup> Melting temperature determined by DSC at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere.

<sup>d</sup> Temperature at 5% weight loss determined by TG at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere.

<sup>e</sup> Not determined due to the insolubility in common organic solvents.

<sup>f</sup> Not observed from –50 °C to 400 °C.

一方で、Itoらはシリル基上にフェニル基を有するポリ（テトラメチルシラリレーレンシロキサン）誘導体の合成について報告している（Fig. 1-8）[28–30]。得られたポリマーは、高い融点と良好な熱安定性を示すことが報告されている。

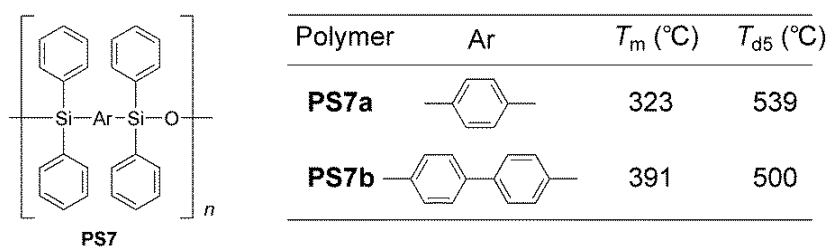


Fig. 1-8. Structures of polysilarylenesiloxane derivatives with various aromatic moiety.

さらに、Table 1-2に示すように、芳香環上の置換基としてケイ素を含む有機官能基を導入することにより、吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルにおける長波長シフトや蛍光量子収率 ( $\Phi_F$ ) の向上が観測されることから、光学分野におけるケイ素の有用性が報告されている[25-27]。例えば、**PS3d**において、9,9-ジフェニルフルオレン骨格にジメチルシリル基を導入することにより、ジメチルシリル基と芳香環間の $\sigma$ - $\pi$ および $\sigma^*$ - $\pi^*$ 共役に基づく吸収スペクトルの長波長シフトおよびモル吸光係数 ( $\epsilon$ ) の増加が観測されている。さらに、9,9-ジフェニルフルオレンおよび**PS3d**の $\Phi_F$ はそれぞれ0.04および0.19であり、9,9-ジフェニルフルオレン骨格にジメチルシリル基を導入することにより、 $\Phi_F$ が向上することが報告されている[26]。

Table 1-2. Optical properties of polysilarylenesiloxane derivatives with various aromatic moiety.

Compound	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$ ( $\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\Phi_F$
9,9-diphenyl fluorene	273 (14300) 297 (5500) 309 (7800)	310 323	0.04
<b>PS3d</b>	290 (25800) 304 (14300) 316 (20000)	309 321 334	0.19
9,9-diphenyl dibenzosilole	281 (11000) 292 (10000) 320 (750)	348	0.06
<b>PS4</b>	253 (22300) 300 (20000) 324 (3000)	352	0.23
Pyrene	322 (27000) 338 (43000)	374 385 394	0.19
<b>PS5b</b>	326 (28000) 343 (39000)	387 408 476	0.39
<b>PS5c</b>	374 (38000) 393 (29000)	413	0.37



### 1.3 本論文の目的および概要

ポリ(テトラメチルシルアリーレンシロキサン)は、その主鎖がシロキサン結合(-Si-O-)とアリーレン部位(-Ar-)から構成される高分子である。耐熱性高分子材料の一つとして古くから知られているポリ(ジメチルシロキサン)と比較して、良好な耐熱性および優れた加工性を有することから、耐熱性エラストマー原料やガスクロマトグラフィーキャピラリーカラム用液相などとして利用されている。一方、シリル基を有する芳香族化合物のシリル基と芳香族間の $\sigma^*$ - $\pi^*$ 共役に基づく光学および電気特性が注目され報告されてきている[31,32]。例えば、芳香環上の置換基としてケイ素を含む有機官能基を導入することにより、吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルにおける長波長シフトや蛍光量子収率( $\Phi_F$ )の向上が観測されることから、光学分野におけるケイ素の有用性が報告されている。

シクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン(CPDT)[33,34]はフルオレンの類似化合物であり、フルオレン骨格中のベンゼン環をチオフェン環に置き換えたビチオフェン縮合環誘導体である。CPDT誘導体は有機光起電デバイスの開発のためのポリマー半導体材料の剛直な前駆体[35-39]であるが、CPDT誘導体およびCPDTベースの共役ポリマー[40]の蛍光特性に関する報告は非常に少ない。

一方で、ベンゾジチオフェン(BDT)はベンゼン環と二つのチオフェン環が縮合した芳香環である。また、ベンゼン環は最高占有分子軌道(HOMO)のエネルギー準位を低下させ、隣接しているビチオフェンの電子密度を低下させる[41-43]。さらに、BDT誘導体は平面分子構造を有していることから、効率的なキャリア移動による高い電界効果トランジスタ(FET)特性を与えると考えられる[44,45]。

これらの観点より、高い熱安定性ならびに良好な光学特性を持つ新しいポリ(テトラメチルシルアリーレンシロキサン)誘導体がシクロペンタジチオフェンおよびベンゾジチオフェンからなる芳香族部位の導入により開発されることが期待される。

本論文は、以下の六章から構成されている。

第一章は序論であり、本研究の背景として、これまでに報告されているポリ(テトラメチルシルアリーレンシロキサン)誘導体およびその類縁体の合成や諸物性について概説し、本論文の目的、意義および構成について述べる。

第二章は、フェニル基を置換したシリル基を有するシクロペンタジチオフェン誘導体の合成とその光学特性について述べている。シクロペンタジチオフェン骨格の置換基として、複数のフェニル基を有するシリル基を導入することにより、シリル基上のフェニル基の増加にしたがい、蛍光量子収率が大幅に改善することを明らかにした。

第三章は、ジメチルシクロペンタジチオフェン骨格を有するポリ(シルアリーレンシロキサン)誘導体の合成について述べており、得られたポリマーの耐熱性や各種誘導体の光学的性質について述べている。得られたポリマーにおいて、複数のフェニル基を有するシリル基を導入することにより、シリル基上のフェニル基の増加にしたがい、蛍光量子収率が大幅に改善することを明らかにした。この結果は、第二章で述べたシクロペンタジチオフェン誘導体の優れた発光特性が、高分子化しても維持することを明らかにしたものである。

第四章は、ジフェニルシクロペンタジチオフエン骨格を有するポリ（テトラメチルシルアリーレンシロキサン）誘導体の合成について述べており、第三章で述べたジメチルシクロペンタジチオフエンとは異なる置換基を有するポリマーならびに各種誘導体の光学的性質について述べている。シクロペンタジチオフエン骨格の4位に嵩高いフェニル基を導入することおよびジメチルシリル基を導入することの協同効果により、蛍光量子収率が向上することを明らかにした。

第五章は、ベンゾジチオフエン骨格を有するポリ（テトラメチルシルアリーレンシロキサン）誘導体の合成について述べており、得られたポリマーの耐熱性や光学的性質について述べている。シリル基を導入することにより、吸収および蛍光スペクトルの長波長シフトが観測された。これは比較的強い相互作用を示すベンゾジチオフエン骨格に起因することを明らかにした。

最後に、第六章では、本論文の総括であり、これまでに合成した各種誘導体の物性の概要について述べた。

## 第二章

### フェニルシリル基を有する シクロペンタジチオフェン誘導体の 合成と光学特性

## 2.1 緒言

縮合環芳香族誘導体を重合して得られる共役ポリマー[46,47]は柔軟、低コスト、低消費電力の電気光学デバイスのための魅力的な材料として注目されている。ポリフルオレンは有機発光ダイオード (OLED) などの電子工学や光電子工学における用途に適している代表的な共役ポリマーである[48-50]。一方, Fig. 2-1 に示すようなジチエノチオフェン誘導体[51]のようなビチオフェン縮合環を含むチオフェン系ポリマーやオリゴマー[52]は有機電界効果トランジスタ (OFET) [53,54]において効率的な電荷輸送性を示す。一方で, シクロペンタジ[2,1-*b*:3,4-*b'*]チオフェン (CPDT, Fig. 2-1) [33,34] はフルオレンの類似化合物であり, フルオレン骨格中のベンゼン環をチオフェン環に置き換えたビチオフェン縮合環誘導体である。CPDT 誘導体は有機光起電デバイスの開発のためのポリマー半導体材料の剛直な前駆体[35-39]であるが, CPDT 誘導体および CPDT ベースの共役ポリマー[40]の蛍光特性に関する報告は少ない。

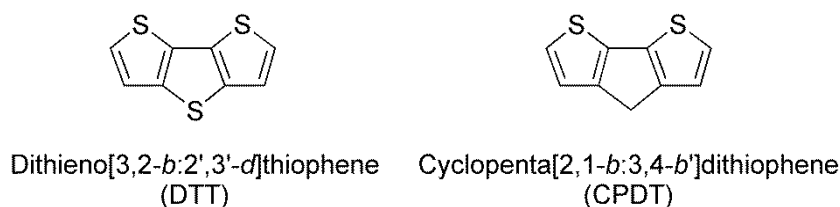
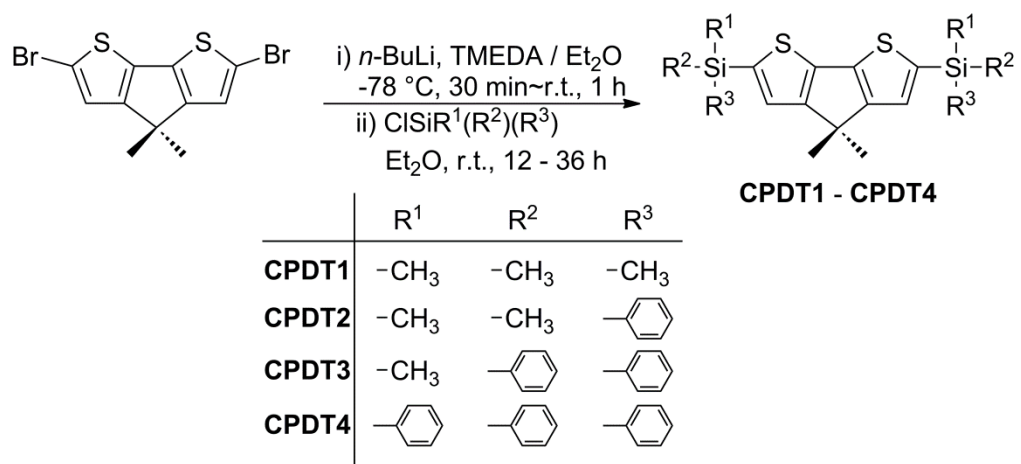


Fig. 2-1. Structure of dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d'*]thiophene (DTT) and cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (CPDT).

一方で, 芳香環上にシリル基を導入することにより高い蛍光量子収率をもたらすことが報告されている[26,55-61]。さらに, Karatsu ら[61,62]は, シリル基を有するアントラセン誘導体の蛍光特性を報告しており, シリル基上に嵩高いフェニル基を導入することによる, 得られた誘導体が高い蛍光量子収率および純粋な青色エレクトロルミネセンスが示すことを明らかにした。

以上の背景により, 本章では, シリル基を有する CPDT 誘導体 [CPDT1 : 2,6-ビス (トリメチルシリル) -4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン, CPDT2 : 2,6-ビス (ジメチルフェニルシリル) -4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン, CPDT3 : 2,6-ビス (ジフェニルメチルシリル) -4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン, CPDT4 : 2,6-ビス (トリフェニルシリル) -4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン] の合成と得られた誘導体の光学特性および密度汎関数法 (DFT) を用いた量子計算について述べている (Scheme 2-1)。

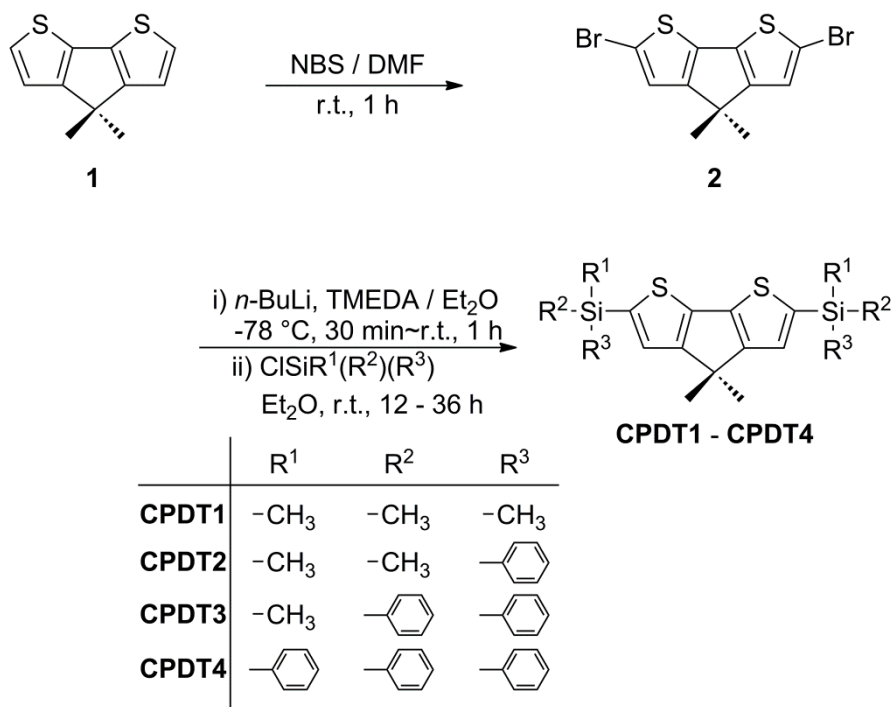


Scheme 2-1. Synthesis of 4,4-dimethylcyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene derivatives having silyl substituents.

## 2.2 結果と考察

### 2.2.1 シクロペンタジチオフェン誘導体の合成

Scheme 2-2 に CPDT 誘導体 (CPDT1–CPDT4) の合成経路を示す。



Scheme 2-2. Synthetic pathways for CPDT derivatives having silyl substituents.

まず、既報に従い、4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン (**1**) [33,34] を合成した。次に、得られた**1**の臭素化反応をDMF中、*N*-ブロモスクシンイミド(NBS)を用いて行うことにより、2,6-ジブromo-4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン (**2**) を得た。さらに、得られた**2**と *n*-ブチルリチウムおよび *N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) を用いたりチオ化反応後、クロロシラン試薬と反応させることにより、**CPDT1–CPDT4** を得た。

## 2.2.2 シクロペンタジチオフェン誘導体の光学特性

Fig. 2-2 に CPDT 誘導体の吸収スペクトルを示す。Table 2-1 は CPDT 誘導体の光学特性をまとめて示す。

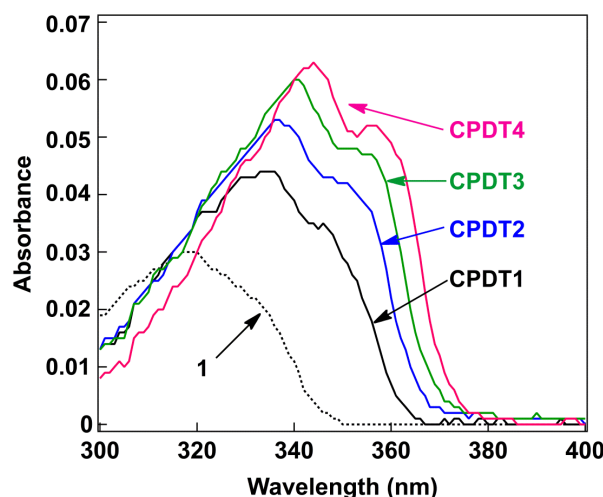


Fig. 2-2. Absorption spectra of CPDT derivatives in  $\text{CHCl}_3$  at ambient temperature (Conc.:  $2.0 \times 10^{-6}$  mol/L).

Table 2-1. Optical properties of CPDT derivatives.

Compound	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$ ( $\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\Phi_{\text{F}}^{\text{a}}$
<b>1</b>	319 (15000) 329 (11800)	378	0.01
<b>CPDT1</b>	334 (22000) 345 (17500)	382	0.03
<b>CPDT2</b>	337 (26600) 349 (20900)	385	0.08
<b>CPDT3</b>	341 (29900) 352 (23900)	387	0.23
<b>CPDT4</b>	344 (31500) 355 (26100)	389	0.70

<sup>a</sup> Fluorescence quantum yield ( $\Phi_{\text{F}}$ ) was determined by using pyrene ( $\Phi_{\text{F}}$ : 0.19) [25] as a standard in  $\text{CHCl}_3$ .

CPDT1–CPDT4の吸収スペクトルにおいて、CPDT骨格にシリル基を導入することによるシリル基と芳香環間の $\sigma$ - $\pi$ と $\sigma^*$ - $\pi^*$ 共役により、吸収スペクトルの長波長シフトおよびモル吸光係数 ( $\epsilon$ ) の増加が観測された[26,55–61]。吸収スペクトルの長波長シフトは、 $\sigma^*$ - $\pi^*$ 共役による最低空軌道 (LUMO) の安定化により、最高被占軌道 (HOMO) とLUMOの間のエネルギーギャップを低下させることによって誘起することが知られている。モル吸光係数の増加は、HOMOにおける $\sigma$ - $\pi$ 共役とLUMOにおける $\sigma^*$ - $\pi^*$ 共役により、HOMOとLUMOの双極子モーメントの増加に基づく遷移モーメントの増大に起因する。さらに、シリル基上にフェニル基を導入することにより、極大吸収波長 ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) の長波長シフトおよび $\epsilon$ の増加が観測された。

一方で、吸収スペクトルにおけるシリル基の導入の効果を確認するため、密度汎関

数法 (density functional theory, DFT) を用いて、基底関数には B3LYP/6-31G(d) を使用し、CPDT1–CPDT4 の HOMO および LUMO のエネルギー準位の計算を Spartan'08 で行った[63]。Fig. 2-3 は HOMO および LUMO のエネルギー準位ならびに LUMO と HOMO の間のエネルギーギャップを示したエネルギーダイアグラムである。

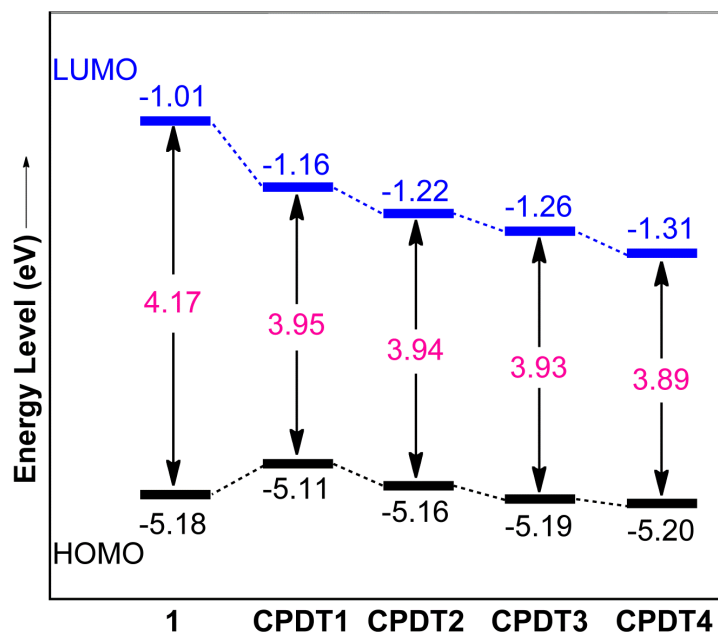


Fig. 2-3. Energy diagrams of CPDT derivatives. Calculated using DFT method at the B3LYP/6-31G(d) level.

1 (-1.01 eV) と CPDT1 (-1.16 eV) の LUMO のエネルギー準位および 1 (-5.18 eV) と CPDT1 (-5.11 eV) の HOMO のエネルギー準位の違いは、 $\sigma^*$ - $\pi^*$ 共役による LUMO の安定化および  $\sigma$ - $\pi$ 共役による HOMO の不安定化がトリメチルシリル基の導入によって誘起されたことを示している。すなわち、トリメチルシリル基の導入により、LUMO と HOMO の間のエネルギーギャップが減少し、極大吸収波長の長波長シフトを引き起こしたものと考えられる。Fig. 2-3 に示すように、シリル基上のメチル基の一つをフェニル基に置換することにより、HOMO および LUMO のエネルギー準位の両方を減少させることが確認できた。さらに、シリル基上のフェニル基の数の増加によるエネルギー準位の減少の度合いは LUMO の方が HOMO よりも大きいため、シリル基上のフェニル基の数が増加することにより、極大吸収波長の長波長シフトが誘起されたものと考えられる。



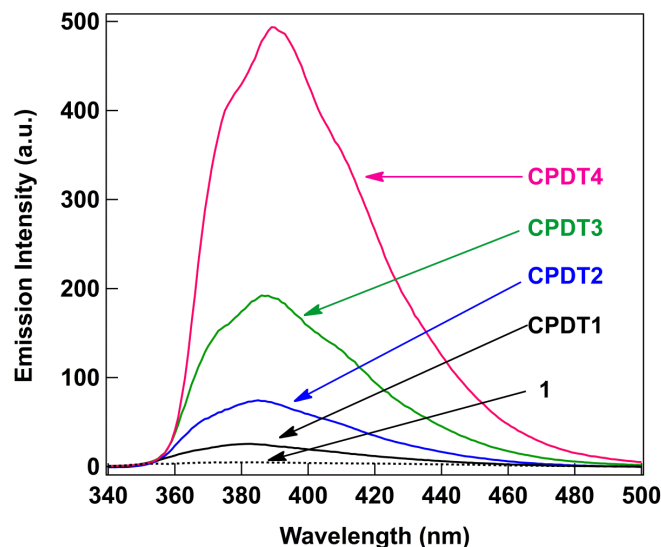


Fig. 2-4. Fluorescence spectra of CPDT derivatives in  $\text{CHCl}_3$  at ambient temperature ( $\lambda_{\text{exc}}$ : 317 nm, Conc.:  $2.0 \times 10^{-6}$  mol/L).

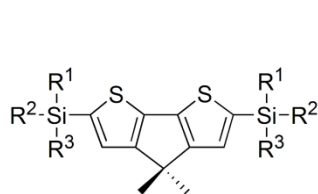
Fig. 2-4にCPDT誘導体の吸収スペクトルを示す。CPDT誘導体の極大発光波長( $\lambda_{\text{em}}$ )と蛍光量子収率( $\Phi_{\text{F}}$ )をTable 2-1に示す。CPDT1–CPDT4の蛍光スペクトルでは、CPDT骨格にシリル基を導入することによって、発光波長の長波長シフトが観察された。また、極大発光波長の長波長シフトは、シリル基上にフェニル基を導入することによっても観測された。

無置換CPDT(1)およびCPDT1の $\Phi_{\text{F}}$ はそれぞれ0.01および0.03であり、CPDT骨格にジメチルシリル基を導入することにより、わずかに $\Phi_{\text{F}}$ が向上した。さらに、CPDT2の $\Phi_{\text{F}}$ は0.08であり、CPDT1の $\Phi_{\text{F}}$ と比較すると2.7倍の値を示し、シリル基上にフェニル基が導入することにより、大幅に $\Phi_{\text{F}}$ が増加した。また、CPDT3およびCPDT4の $\Phi_{\text{F}}$ はそれぞれ0.23および0.70であることからシリル基上のフェニル基の数が増加することにより、発光効率が向上することが明らかとなった。

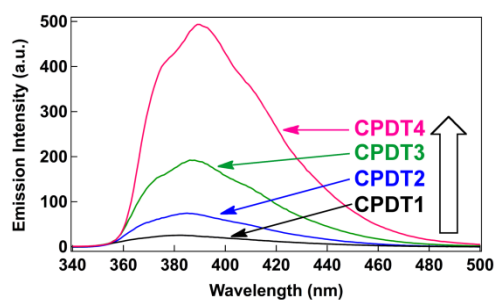
$\Phi_{\text{F}}$ の向上の原理を明確にするためには、放射速度定数、項間交差速度定数、無輻射速度定数の決定を含む光化学プロセスのさらなる詳細な分析が必要であるが、 $\Phi_{\text{F}}$ の向上について、次のような考察ができる[61]。上記のように、CPDT誘導体の場合は、シリル基上のフェニル基の数が多きほど大きな $\epsilon$ を示した。これは、輻射速度定数は $\epsilon$ と比例関係にあるため、 $\Phi_{\text{F}}$ の向上は $\epsilon$ の増加によって誘起されたものと考えられる。もしくは、シリル基を置換した芳香族化合物の場合、第一励起一重項状態( $S_1$ )の第二励起三重項状態( $T_2$ )に対する相対的なエネルギーの位置変化をもたらし、シリル基を置換することによって $S_1$ 状態のエネルギーが安定化することにより、項間交差速度定数は無視できるようになる[55,57,61]。すなわち、シリル基にフェニル基を導入することにより $\Phi_{\text{F}}$ の向上が観測されたのは、 $S_1$ 状態のエネルギーが安定化することによって、主に誘起されたものと考えられる。

## 2.3 結論

本章では、シリル基を有する CPDT 誘導体 (CPDT1–CPDT4) の合成を達成した。CPDT にシリル基を導入することにより、吸収および発光波長の長波長シフトやモル吸光係数 ( $\epsilon$ ) の増加が観測された。極大吸収波長 ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) および極大発光波長 ( $\lambda_{\text{em}}$ ) の長波長シフトは  $\sigma^*$ - $\pi^*$  共役による LUMO の安定化および  $\sigma$ - $\pi$  共役による HOMO の不安定化によって誘起されたものと考えられる。シリル基上のフェニル基の数を増加させることにより蛍光量子収率 ( $\Phi_F$ ) が向上することが明らかとなった。すなわち、シリル基にフェニル基を導入することにより、 $S_1$  状態の  $T_2$  状態に対する相対的なエネルギーの位置変化をもたらし、 $S_1$  状態のエネルギーが安定化することによって、 $\Phi_F$  の向上が主に誘起されたものと考えられる。



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
CPDT1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
CPDT2	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
CPDT3	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
CPDT4	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>



## 2.4 実験項

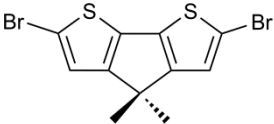
### 2.4.1 Materials

4,4-Dimethylcyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**1**) was prepared by the modified method of the literature[33,34]. Detailed procedures are described as below. Diethyl ether (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) was used after distillation over sodium. *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamine (Tokyo Kasei Kogyo Co., Inc.) and *N,N*-dimethylformamide (DMF, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) were used after distillation over calcium hydride. *N*-bromosuccinimide (NBS), 2.6 mol/L *n*-butyllithium in hexane (KANTO KAGAKU), chlorotrimethylsilane, chlorodiphenylmethylsilane, chlorodiphenylmethylsilane and chlorotriphenylsilane (Tokyo Kasei Kogyo Co., Inc.) were commercially available and used as received.

### 2.4.2 Measurements

<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE 400F spectrometer in deuterated chloroform (CDCl<sub>3</sub>) at ambient temperature. Melting point (M.p.) was determined by differential scanning calorimetry (DSC) on a RIGAKU ThermoPlus DSC8230 at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen flow rate of 10 mL/min. High resolution mass spectra (HRMS) were recorded using a JEOL JMS-T100LP LC-TOF mass spectrometer in electrospray ionization (ESI) mode. Absorption spectra were measured on a Shimadzu UV-2450 spectrophotometer. Fluorescence spectra were measured on a Shimadzu RF-5300PC spectrometer by use of the chloroform solution degassed by argon bubbling for 30 min. Fluorescence quantum yield ( $\Phi_F$ ) was determined by use of pyrene ( $\Phi_F$ : 0.19) as a standard[25]. The highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies were estimated by the DFT calculations (B3LYP/6-31G(d) level of theory) using Spartan '08 for Windows (Wavefunction, Inc., Irvine, CA, USA)[63].

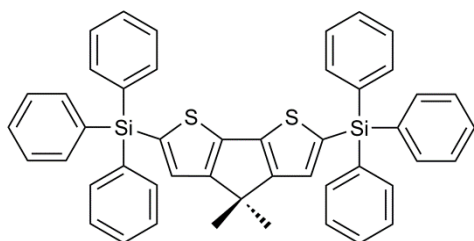
### Synthesis of 2,6-Dibromo-4,4-dimethylcyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**2**)

 Under dry argon atmosphere with shielding the light, **1** (0.200 g, 0.97 mmol) and NBS (0.345 g, 1.94 mmol) in 7 mL of DMF was stirred at ambient temperature for 1 h. The reaction mixture was poured into 10 mL of saturated sodium thiosulfate aqueous solution, and the crude product was extracted with hexane. The combined organic layers were washed with saturated sodium chloride aqueous solution several times, dried over anhydrous sodium sulfate and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure and purified by silica gel chromatography with hexane eluent. The collected fraction of *R<sub>f</sub>* value of 0.57 was concentrated and the residue was recrystallized from hexane to afford **2** as colorless crystals with the yield of 97 % (0.343 g, 0.94 mmol).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz,  $\delta$ ): 6.99 (s, 2H, thienyl protons), 1.40 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz,  $\delta$ ): 158.3 (thienyl carbon), 135.1 (thienyl carbon), 124.0 (thienyl carbon), 111.4 (thienyl carbon), 46.4 [ $>C(CH_3)_2$ ], 24.8 ( $>C(CH_3)_2$ ). M.p.: 106 °C.

### **Synthesis of 2,6-Bis(triphenylsilyl)-4,4-dimethylcyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]-dithiophene (CPDT4)**

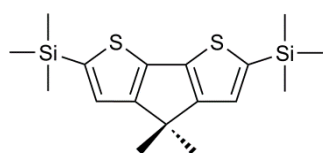


Under dry argon atmosphere, 2.66 mol/L *n*-butyllithium in hexane (1.24 mL, 3.30 mmol) with TMEDA (0.383 g, 3.30 mmol) was added dropwise to the mixture of **2** (0.300 g, 0.82 mmol) and dry diethyl ether (25 mL) at -78 °C. After the resulting solution was stirred at ambient temperature for 1 h, chlorotriphenylsilane (0.973 g, 3.30 mmol) in 3.5 mL of dry diethyl ether was added to this solution at room temperature. The reaction mixture was stirred for 36 h and poured into 25 mL of water with stirring. The crude product was extracted with ethyl acetate. The combined organic layers were washed with water several times, dried over anhydrous sodium sulfate and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure and purified by silica gel chromatography using the mixed solvent of hexane and chloroform (3/1 v/v) as eluent. The collected fraction of R<sub>f</sub> value of 0.43 was concentrated and the residue was recrystallized from methanol to afford **CPDT4** as pale yellow crystals with the yield of 30 % (0.180 g, 0.25 mmol).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz,  $\delta$ ): 7.63–7.59 (m, 12H, phenyl protons), 7.46–7.43 (m, 6H, phenyl protons), 7.43–7.36 (m, 12H, phenyl protons), 7.16 (s, 2H, thienyl protons), 1.43 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz,  $\delta$ ): 163.51 (thienyl carbon), 142.88 (thienyl carbon), 136.15 (phenyl carbons), 134.89 (thienyl carbon), 134.10 (phenyl carbon), 131.39 (thienyl carbon), 129.85 (phenyl carbon), 127.91 (phenyl carbons), 44.35 [ $>C(CH_3)_2$ ], 25.33 [ $>C(CH_3)_2$ ]. HRMS (ESI, *m/z*): 723.2033 Calcd for C<sub>47</sub>H<sub>39</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [M + H]<sup>+</sup>. Found 723.2055. M.p.: 260 °C.

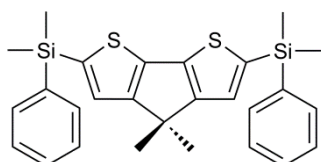
### **Spectral data for CPDT1-CPDT3**

2,6-Bis(trimethylsilyl)-4,4-dimethylcyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**CPDT1**), 2,6-bis(dimethylphenylsilyl)-4,4-dimethylcyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**CPDT2**), and 2,6-bis-(diphenylmethylsilyl)-4,4-dimethylcyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**CPDT3**) were prepared by the similar method as the preparation of **CPDT4** using chlorotrimethylsilane, chlorodimethylphenylsilyl and chlorodiphenylmethylsilyl as the raw material, respectively. The spectral data for **CPDT1-CPDT3** are as shown below.



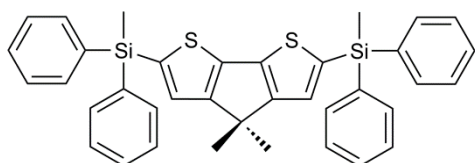
**CPDT1** was obtained as pale yellow liquid with the yield of 50 %.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ ): 7.06 (s, 2H, thienyl protons), 1.45 [s, 6H,  $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.33 (s, 18H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$ ): 163.04 (thienyl carbon), 140.90 (thienyl carbon), 140.80 (thienyl carbon), 127.27 (thienyl carbon), 44.02 [ $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 25.38 [ $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.11 [ $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ]. HRMS (ESI,  $m/z$ ): 351.1093 Calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{S}_2\text{Si}_2$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ . Found 351.1102.



**CPDT2** was obtained as pale yellow crystals with the yield of 36 %.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ ): 7.61–7.57 (m, 4H, phenyl protons), 7.39–7.36 (m, 6H, phenyl protons), 7.08 (s, 2H, thienyl protons), 1.43 [s, 6H,  $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.61 [s, 12H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ].  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$ ): 163.25 (thienyl carbon), 141.57 (thienyl carbon), 138.58 (phenyl carbon), 138.00 (thienyl carbon), 133.95 (phenyl carbons), 129.33 (thienyl carbon), 128.53 (phenyl carbon), 127.85 (phenyl carbons), 44.12 [ $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 25.35 [ $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], -1.20 [ $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ]. HRMS (ESI,  $m/z$ ): 475.1406 Calcd for  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{S}_2\text{Si}_2$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ . Found 475.1377. M.p.: 123 °C.



**CPDT3** was obtained as pale yellow crystals with the yield of 50 %.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ ): 7.61–7.57 (m, 8H, phenyl protons), 7.44–7.35 (m, 12H, phenyl protons), 7.10 (s, 2H, thienyl protons), 1.43 [s, 6H,  $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.88 (s, 6H,  $-\text{SiCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$ ): 163.42 (thienyl carbon), 142.30 (thienyl carbon), 136.57 (phenyl carbon), 135.96 (thienyl carbon), 135.04 (phenyl carbons), 130.02 (thienyl carbon), 129.63 (phenyl carbon), 127.89 (phenyl carbons), 44.24 [ $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 25.33 [ $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], -2.24 ( $-\text{SiCH}_3$ ). HRMS (ESI,  $m/z$ ): 599.1719 Calcd for  $\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{S}_2\text{Si}_2$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ . Found 599.1721. M.p.: 167 °C.



## 第三章

シクロペンタジチオフェン骨格を有する  
ポリ（シルアリーレンシロキサン）誘導体  
の合成とその物性

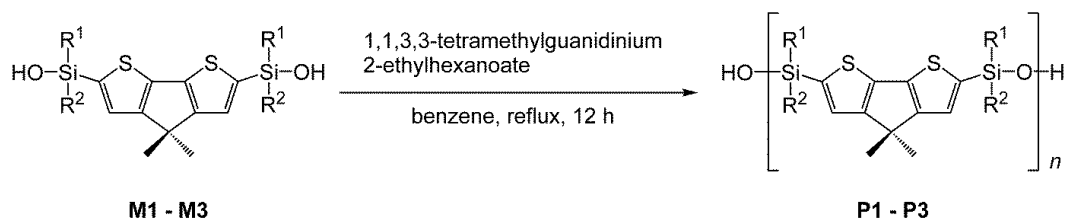
### 3.1 緒言

縮合環誘導体を重合して得られる共役ポリマー[46,47]は、柔軟、低コスト、低消費電力の電気光学デバイスのための魅力的な材料として注目されている。Fig. 2-1 で示したジチエノチオフェン誘導体[51]のようなビチオフェン縮合環を含むチオフェン系ポリマーやオリゴマー[52]は、有機電界効果トランジスタ (OFET) において効率的な電荷輸送性を示す[53,54]。さらに、ポリフルオレンは有機発光ダイオード (OLED) などの電子及び光電子工学における用途に適している代表的な共役ポリマーである[48-50]。一方で、シクロペンタジ[2,1-*b*:3,4-*b'*]チオフェン (CPDT) [33,34]は、フルオレンの類似化合物であり、フルオレン骨格中のベンゼン環をチオフェン環に置き換えたビチオフェン縮合環誘導体である。CPDT 誘導体は有機光起電デバイスの開発のためのポリマー半導体材料の剛直な前駆体[35-39]であるが、CPDT 誘導体および CPDT ベースの共役ポリマー[40]の蛍光特性に関する報告は少ない。

一方で、芳香環上にシリル基を導入することにより、高い蛍光量子収率をもたらすことが報告されている[26,55-61]。高分子 OLED 材料としてのポリシロキサン誘導体の使用は、それらの低いガラス転移温度 ( $T_g$ ) [1,2] が凝集体や鎖間エキシマー形成を可能にするため、発光色の安定性の低下を誘発することから不適切であると考えられる。一方で、優れた熱安定性や酸素原子に対する安定性[1,2,64]などのポリシロキサンの性質は、高分子 OLED 材料に適していると考えられる。ポリシロキサン誘導体の  $T_g$  を向上させる方法の一つとして、主鎖に嵩高く剛直な芳香環を導入することがあげられる[9,15,19-22,65]。例えば、ポリ(ジメチルシロキサン)の  $T_g$  は $-123\text{ }^\circ\text{C}$  であるが、ポリ(テトラメチルシルアリーレンシロキサン)誘導体の  $T_g$  は導入されたアリーレン部位によって、 $-52\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $191\text{ }^\circ\text{C}$  の範囲にある[15,19,20-22,27]。さらに、第二章で述べたとおり、CPDT 骨格にフェニルシリル基を導入することにより、良好な蛍光特性を示すことが明らかとなっている [66]。

以上の背景により、本章では、第二章で得られた CPDT 誘導体の高分子化の検討として、CPDT 骨格を有するポリ(シルアリーレンシロキサン)誘導体 [P1: 4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン骨格を有するポリ(テトラメチルシルアリーレンシロキサン)、P2: 4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン骨格を有するポリ(ジメチルジフェニルシルアリーレンシロキサン)、P3: 4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン骨格を有するポリ(テトラフェニルシルアリーレンシロキサン)] の合成と得られた誘導体の熱物性および光学特性について述べる (Scheme 3-1)。





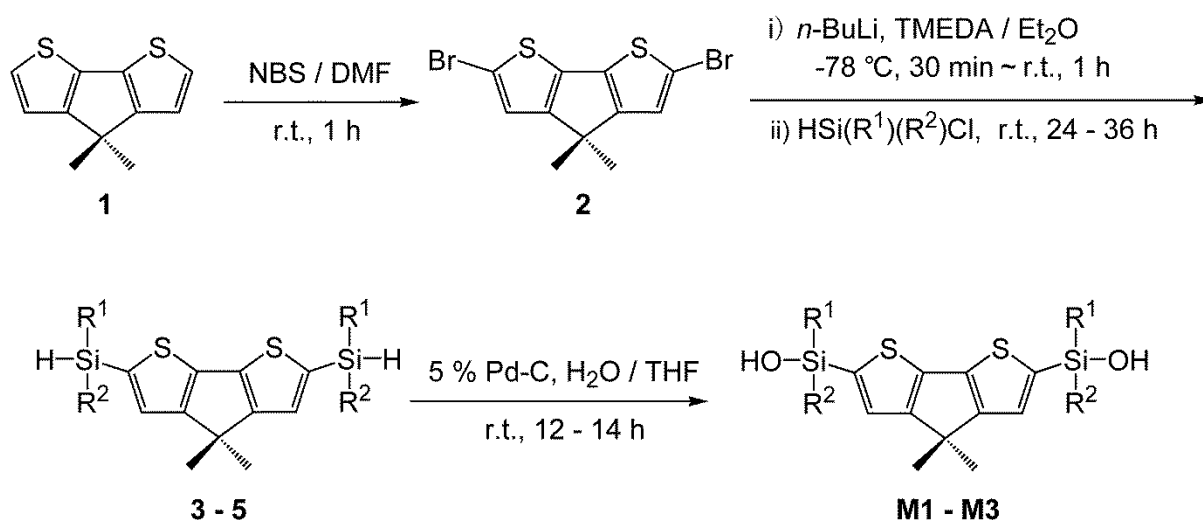
	<b>M1, P1</b>	<b>M2, P2</b>	<b>M3, P3</b>
R <sup>1</sup>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	
R <sup>2</sup>	-CH <sub>3</sub>		

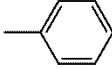
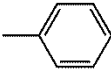
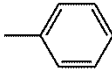
Scheme 3-1. Polycondensation of CPDT derivatives having hydroxysilyl substituents.

## 3.2 結果と考察

### 3.2.1 モノマーとポリマーの合成

Scheme 3-2 にジシラノールモノマー [M1 : 2,6-ビス (ジメチルヒドロキシシリル) -4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフエン, M2 : 2,6-ビス (メチルフェニルヒドロキシシリル) -4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフエン, M3 : 2,6-ビス (ジフェニルヒドロキシシリル) -4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフエン] の合成経路を示す。



	3, M1	4, M2	5, M3
R <sup>1</sup>	—CH <sub>3</sub>	—CH <sub>3</sub>	
R <sup>2</sup>	—CH <sub>3</sub>		

Scheme 3-2. Synthetic pathways for CPDT derivatives having hydroxysilyl substituents.

まず, 既報[36,37,66]に従い, 4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフエン (1) を合成した。次に, 得られた 1 の臭素化反応を DMF 中, *N*-ブロモスクシンイミド(NBS) を用いて行うことにより, 2,6-ジブromo-4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフエン (2) を得た。さらに, 得られた 2 と *n*-ブチルリチウムを用いたリチオ化反応後, クロロシラン試薬と反応させることにより, 2,6-ビス (ジメチルシリル) -4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフエン (3), 2,6-ビス (メチルフェニルシリル) -4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフエン (4) および 2,6-ビス (ジフェニルシリル) -4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフエン (5) を得た。そ

の後、5%パラジウムカーボンを触媒とした **3-5** の加水分解反応により、**M1-M3** を合成した。

得られた **M1-M3** の重縮合反応を 1,1,3,3-テトラメチルグアニジニウム-2-エチルヘキサノエイトを触媒として用いて行うことにより、**P1-P3** を得た (Scheme 2-2)。本重縮合では既報の通り、ベンゼン、トルエンなどのモノマーや得られたポリマーの両方を溶解させ、水と共沸混合物を形成する溶媒を使用することができる[19-22]。**M1-M3** の重縮合の結果を Table 3-1 に示す。

Table 3-1. Results of polycondensation and thermal properties of **P1-P3**.

Polymer	Yield (%)	$M_n^c$	$M_w / M_n^c$	$T_g$ (°C) <sup>d</sup>	$T_m$ (°C) <sup>e</sup>	$T_{d5}$ (°C) <sup>f</sup>
<b>P1</b>	40 <sup>a</sup>	13000	1.34	56	— <sup>g</sup>	460
<b>P2</b>	69 <sup>a</sup>	17000	1.78	97	— <sup>g</sup>	459
<b>P3</b>	30 <sup>b</sup>	25000	1.49	137	— <sup>g</sup>	479

<sup>a</sup> Insoluble part in methanol.

<sup>b</sup> Insoluble part in acetone.

<sup>c</sup> Estimated from SEC eluted with THF based on polystyrene standards.

<sup>d</sup> Glass transition temperature determined by DSC at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere.

<sup>e</sup> Melting temperature determined by DSC at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere.

<sup>f</sup> Temperature at 5% weight loss determined by TG at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere.

<sup>g</sup> Not observed from -50 °C to 400 °C.

**P1-P3** は THF、クロロホルム、トルエンなどをはじめとする汎用有機溶媒に対して良好な溶解性を示すことが明らかとなった。**P1-P3** の構造は SEC 測定 (Fig. S2-1-S2-3, P.97) および NMR 分光法により確認した。**P1-P3** の SEC の結果より、得られたポリマーは単峰性を示したことから環状二量体または三量体などの低分子量体がほぼ完全にメタノールまたはアセトン中での再沈殿によって除去されていることが明らかとなった。**M3** と **P3** の <sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C NMR をそれぞれ Fig. 3-1 と Fig. 3-2 に示す。

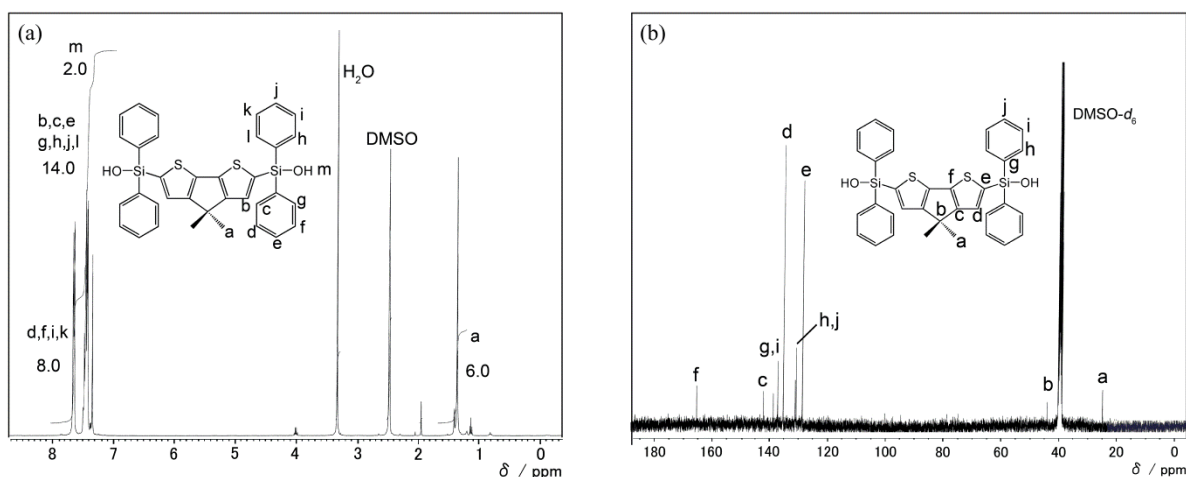


Fig. 3-1. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{DMSO-}d_6$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{DMSO-}d_6$ , 100 MHz) of **M3** at ambient temperature.

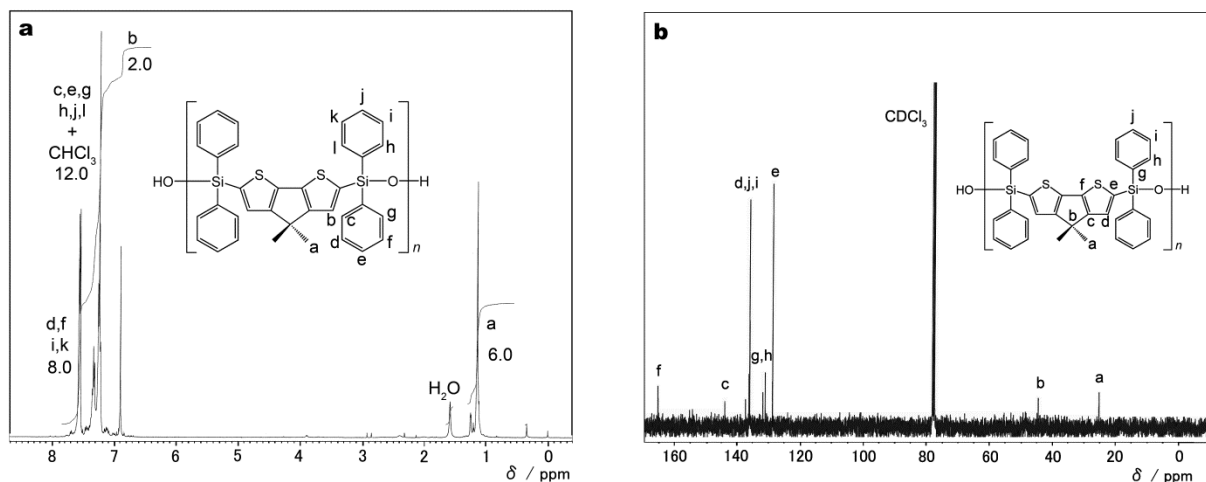


Fig. 3-2. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) of **P3** at ambient temperature.

**P3** の  $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR は、**M3** の  $^1\text{H}$  NMR において観測されるようなヒドロキシ基に起因する 7.31 ppm のシグナルの消失を除いて、**M3** とほぼ同様であった。Fig. 3-3 に示すように、 $^1\text{H}$  NMR のシグナル、積分値および  $^{13}\text{C}$  NMR のシグナルが **P3** の構造に対して帰属できることから **P3** の構造を確認した。これらの結果より、副反応は重縮合中に進行していないものと考えられる。同様の結果が **M1** と **M2** の重縮合でも得られることが確認された。

### 3.2.2 ポリマーの熱物性

**P1-P3** の  $T_g$  は DSC 測定により決定した。**P1-P3** のセカンドヒーティング時の DSC 曲線を Fig. 3-3 に示す。

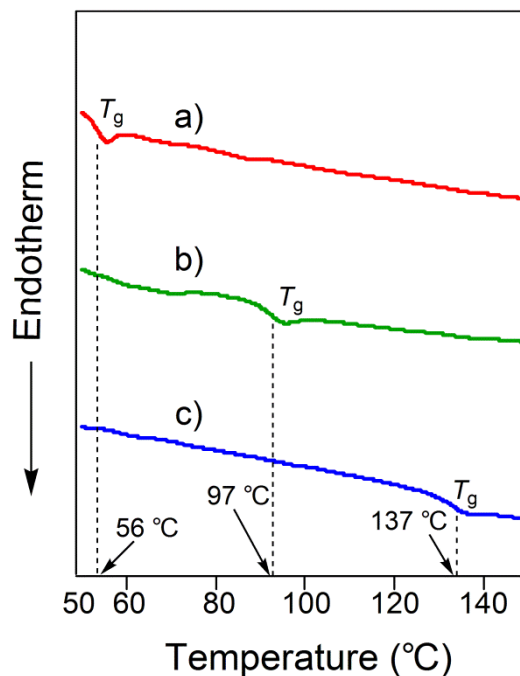


Fig. 3-3. DSC thermograms of (a) **P1**, (b) **P2**, and (c) **P3** on a second heating scans under a  $N_2$  flow rate of 10 mL/min and a cooling or heating rate of 10 °C/min.

Fig. 3-3 から、**P1-P3** の  $T_g$  は、それぞれ 56 °C、97 °C および 137 °C と決定された。 $T_g$  の違いは、シリル基上の置換基に依存した。嵩高いフェニル基は、その立体障害により主鎖の運動を抑制するため、シリル基上に嵩高いフェニル基を導入することにより  $T_g$  が向上したものと考えられる。また、**P1-P3** の DSC 測定において、 $T_m$  は観測されなかった。このことから、他のポリ (テトラメチルシリルアレーンシロキサン) 誘導体[22,26,27]においても観測されたように、**P1-P3** は非晶性のポリマーであることが示唆された。一方で、**P1-P3** の  $T_{d5}$  は、TGA 測定により、それぞれ 460 °C、459 °C および 479 °C と決定された。このことから、シリル基上にフェニル基を導入することにより、嵩高いフェニル基が主鎖の運動を抑制するため、熱安定性が改善することが明らかになった。

### 3.2.3 光学特性

Fig. 3-4 に CPDT 誘導体の吸収および蛍光スペクトルを示す。

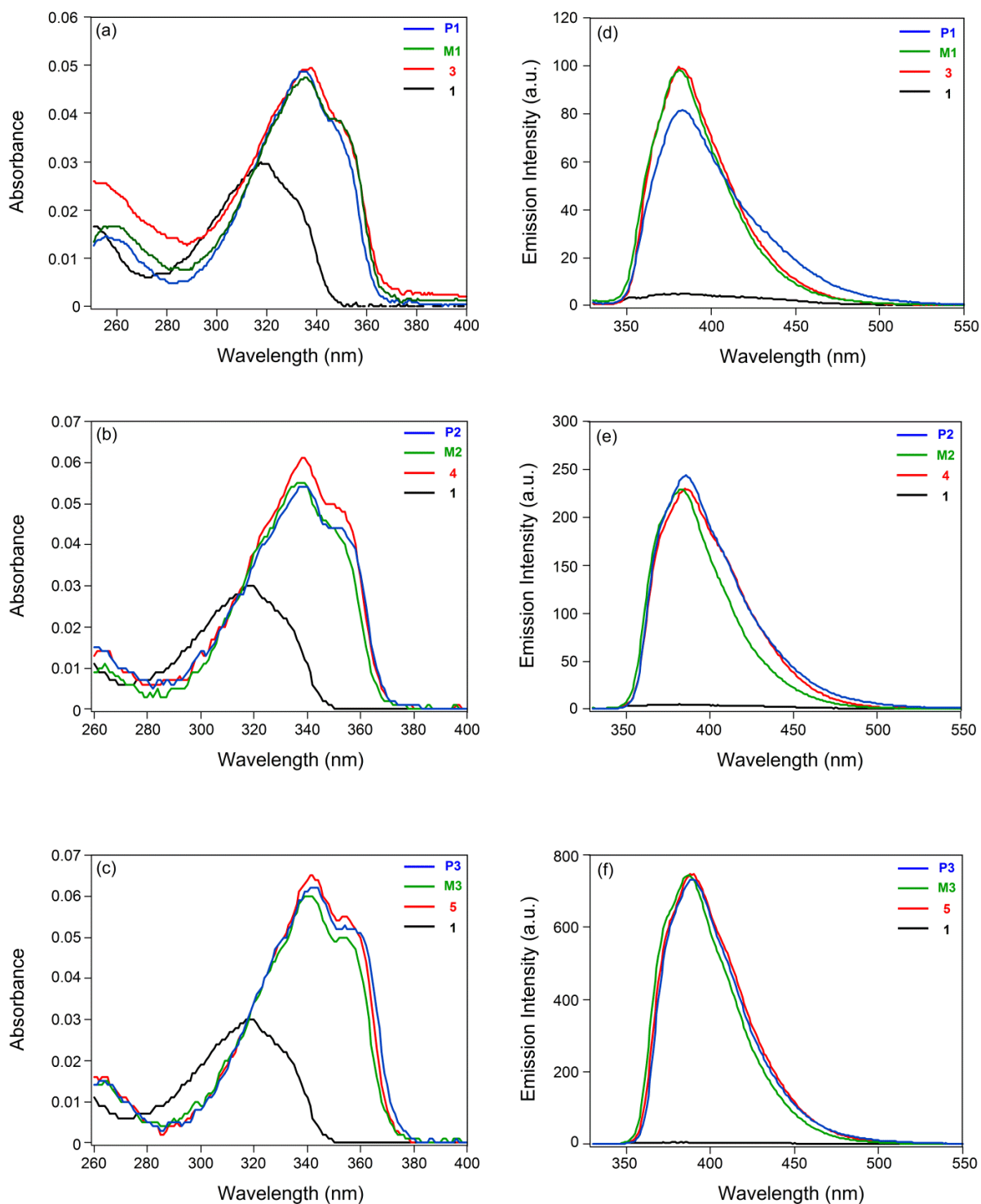


Fig. 3-4. Absorption [(a)–(c)] and fluorescence [(d)–(f),  $\lambda_{\text{ex}}$ : 317 nm] spectra of CPDT derivatives in  $\text{CHCl}_3$  at ambient temperature (conc.:  $2.0 \times 10^{-6}$  mol/L); (a) and (d): **1**, **3**, **M1**, **P1**; (b) and (e): **1**, **4**, **M2**, **P2**; (c) and (f) **1**, **5**, **M3**, **P3**.

Table 3-2にCPDT誘導体の光学特性をまとめて示す。CPDT骨格にシリル基を導入することにより、CPDT誘導体の吸収スペクトルにおいて、シリル基と芳香環間の $\sigma$ - $\pi$ および $\sigma^*$ - $\pi^*$ 共役により、吸収スペクトルの長波長シフトおよびモル吸光係数 ( $\epsilon$ ) の増加が観測された。

吸収スペクトルの長波長シフトは、 $\sigma^*$ - $\pi^*$ 共役による最低空軌道 (LUMO) の安定化により、最高被占軌道 (HOMO) とLUMOの間のエネルギーギャップを低下させることによって誘起することが知られている。HOMOにおける $\sigma$ - $\pi$ 共役とLUMOにおける $\sigma^*$ - $\pi^*$ 共役により、HOMOとLUMOの双極子モーメントが増加し、遷移モーメントが増大することにより、モル吸光係数が増加したものと考えられる[26,55–61]。さらに、シリル基上にフェニル基を導入することにより、極大吸収波長 ( $\lambda_{\text{abs}}$ )の長波長シフトおよび $\epsilon$ の増加が観測された。

Table 3-2. Optical properties of CPDT derivatives.

Compound	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$ ( $\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\Phi_{\text{F}}^{\text{a}}$
<b>1</b>	319 (15000) 329 (11800)	378	0.01
<b>3</b>	336 (24500) 348 (19200)	382	0.09
<b>M1</b>	335 (24300) 346 (19200)	381	0.09
<b>P1</b>	336 (23700) 348 (19200)	381	0.09
<b>4</b>	338 (30500) 349 (25000)	385	0.24
<b>M2</b>	337 (23700) 349 (22000)	383	0.21
<b>P2</b>	338 (27000) 350 (22000)	385	0.26
<b>5</b>	342 (32500) 354 (27500)	389	0.85
<b>M3</b>	341 (30000) 354 (25000)	387	0.81
<b>P3</b>	342 (31000) 354 (26500)	389	0.78

<sup>a</sup> Fluorescence quantum yield ( $\Phi_{\text{F}}$ ) was determined by using pyrene ( $\Phi_{\text{F}}$ : 0.19) [25] as a standard in  $\text{CHCl}_3$ .

一方で、吸収スペクトルにおけるシリル基の導入の効果を確認するため、密密度汎関数法 (density functional theory, DFT) を用いて、基底関数には B3LYP/6-31G(d)を使用した Spartan'08 で **M1**, **M2** および **M3** の HOMO および LUMO のエネルギー準位の計算を行った[63]。Fig. 3-5 は HOMO および LUMO のエネルギー準位ならびに LUMO と HOMO の間のエネルギーギャップを示したエネルギーダイアグラムである。

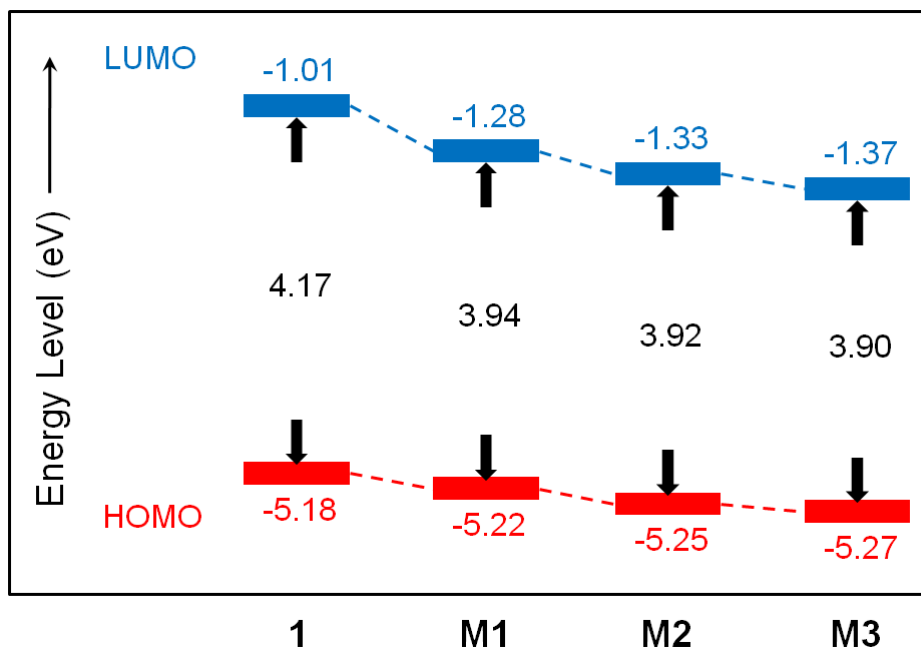


Fig. 3-5. Energy diagrams of CPDT derivatives. Calculated using DFT method at the B3LYP/6-31G(d) level.

**1** (-1.01 eV) と **M1** (-1.28 eV) の LUMO のエネルギー準位の違いは、 $\sigma^*$ - $\pi^*$ 共役による LUMO の安定化がジメチルシリル基の導入によって誘起されたことを示す。したがって、ジメチルシリル基の導入により、LUMO と HOMO の間のエネルギーギャップが減少し、極大吸収波長の長波長シフトを引き起こしたものと考えられる。さらに、Fig. 3-6 に示すようにシリル基上の一つのメチル基をフェニル基に置換することにより、HOMO および LUMO エネルギー準位の両方を減少させることが確認できた。シリル基上のフェニル基の数の増加によるエネルギー準位の減少の割合は LUMO の方が HOMO よりも大きいため、シリル基上のフェニル基の数の増加により極大吸収波長の長波長シフトが誘起されたものと考えられる。

CPDT 誘導体の極大発光波長 ( $\lambda_{em}$ ) と蛍光量子収率 ( $\Phi_F$ ) を Table 3-3 に示す。CPDT 誘導体の蛍光スペクトルにおいて、CPDT 骨格にシリル基を導入することによって発光波長の長波長シフトが観測された。また、極大発光波長の長波長シフトはシリル基上のメチル基をフェニル基に置き換えることによっても観測された。

$\Phi_F$  は、CPDT 骨格にシリル基を導入することにより向上した。無置換 CPDT (**1**) とジメチルシリル体 (**3**, **M1**, **P1**) の  $\Phi_F$  は、それぞれ 0.01, 0.09, 0.09 および 0.09 であり、CPDT 骨格にジメチルシリル基を導入することにより、わずかに  $\Phi_F$  が向上した。さらに、メチルフェニルシリル CPDT (**4**, **M2**, **P2**) の  $\Phi_F$  は、それぞれ 0.24, 0.21 および 0.26 であり、ジメチルシリル体より 2.7 倍大きく、シリル基上にフェニル基の導入することにより、大幅に  $\Phi_F$  が増加することが明らかとなった。また、ジフェニルシリル CPDT (**5**, **M3**, **P3**) の  $\Phi_F$  は、それぞれ 0.85, 0.81 および 0.78 であることから、シリル基上のフェニル基の数が増加すると、発光効率が向上することが明らかとなった。一方、9,9-ジフェニルフルオレン骨格を有するポリ (テトラメチルシリルアリーレンシ

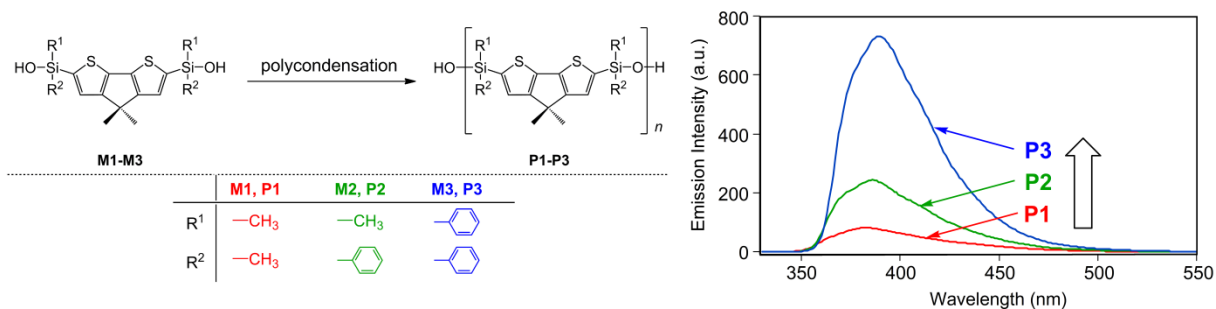


ロキサンの)の光学特性が報告されている[26]。9,9-ジフェニルフルオレンはフルオレンの9位およびCPDTの4位などのスピロ炭素上に異なる置換基を有するものの、P1との関連する構造を有している。また、9,9-ジフェニルフルオレン骨格を有するポリ(テトラメチルシラリレンシロキサン)の $\Phi_F$ は、P1( $\Phi_F$ :0.09)よりも高い0.19を示すことが報告されている。しかしながら、フェニルシリル基の導入により、 $\Phi_F$ は大きく向上することが明らかとなった。すなわち、P3のようなジフェニルシリル基を有するCPDT骨格を有するポリ(シラリレンシロキサン)は、有力な蛍光材料の候補の一つになることが示され、ジフェニルシリル基をCPDTに導入することにより、本来低い発光効率しか示さないCPDTの発光特性を顕著に改善できることが明らかとなった。

$\Phi_F$ の向上の原理を明確にするためには、放射速度定数、項間交差速度定数、無輻射速度定数の決定を含む光化学プロセスのさらなる詳細な分析が必要であるが、 $\Phi_F$ の向上について、次のような考察ができる[24]。上記のように、CPDT誘導体の場合は、シリル基上のフェニル基の数が多いほど大きな $\epsilon$ を示した。これは、輻射速度定数は $\epsilon$ と比例関係にあるため、 $\Phi_F$ の向上は $\epsilon$ の増加によって誘起されたものと考えられる。もしくは、シリル基を置換した芳香族化合物の場合、第一励起一重項状態( $S_1$ )の第二励起三重項状態( $T_2$ )に対する相対的なエネルギーの位置変化をもたらし、シリル基を置換することによって $S_1$ 状態のエネルギーが安定化することにより、項間交差速度定数は無視できるようになる[55,57,61]。すなわち、シリル基にフェニル基を導入することにより $\Phi_F$ の向上が観測されたのは、 $S_1$ 状態のエネルギーが安定化することによって、主に誘起されたものと考えられる。

### 3.3 結論

本章では、CPDT 骨格を有する三種類のポリ（シラアリーレンシロキサン）誘導体（**P1-P3**）の合成を達成した。**P1-P3** は THF, クロロホルム, トルエンなどをはじめとする汎用有機溶媒に対して良好な溶解性を示すことが明らかとなった。**P1, P2** および **P3** の  $T_{ds}$  は、それぞれ 460, 459, 479 °C であり、シリル基上にフェニル基を導入することにより熱安定性が向上した。光学特性においては CPDT 誘導体を高分子化しても同様に、シリル基を導入することにより、吸収および発光波長の長波長シフトやモル吸光係数 ( $\epsilon$ ) の増加が観測された。極大吸収波長 ( $\lambda_{abs}$ ) および極大発光波長 ( $\lambda_{em}$ ) の長波長シフトが  $\sigma^*-\pi^*$  共役による LUMO の安定化によって誘起されたものと考えられる。シリル基上のフェニル基の数を増加させることにより、蛍光量子収率 ( $\Phi_F$ ) が向上することが明らかとなった。すなわち、本章で得られた成果は、第二章で述べた CPDT 誘導体の優れた光学特性を高分子化しても維持することが可能であることを明らかにしたものである。



## 3.4 実験項

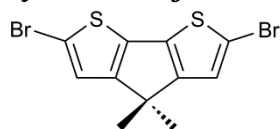
### 3.4.1 Materials

4,4-Dimethylcyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**1**) [36,37,66] was prepared by the method reported in the literature. Tetrahydrofuran (THF), diethyl ether (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) and benzene (KANTO KAGAKU) were used after distillation over sodium. *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamine (TMEDA, Tokyo Kasei Kogyo Co., Inc.) and *N,N*-dimethylformamide (DMF, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) were used after distillation over calcium hydride. 1,1,3,3-Tetramethylguanidinium 2-ethylhexanoate was obtained from the equimolar mixture of 1,1,3,3-tetramethylguanidine and 2-ethylhexanoic acid (Tokyo Kasei Kogyo Co., Inc.) [19–22,27]. *N*-Bromosuccinimide (NBS), 2.6 mol/L *n*-butyllithium in hexane (KANTO KAGAKU), chlorodimethylsilane (Tokyo Kasei Kogyo Co., Inc.), chloromethylphenylsilane, chlorodiphenylsilane (Sigma-Aldrich, Inc.) and 5 % palladium on charcoal (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) were commercially available and used as received.

### 3.4.2 Measurements

<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE 400F spectrometer in deuterated chloroform (CDCl<sub>3</sub>) or dimethylsulfoxide [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO] at ambient temperature. IR spectra were measured on a Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spectrometer. Glass transition temperature (*T*<sub>g</sub>) and melting temperature (*T*<sub>m</sub>) were determined by differential scanning calorimetry (DSC) on a RIGAKU ThermoPlus DSC 8230 at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen flow rate of 10 mL/min. Thermogravimetry analysis (TGA) was performed on a RIGAKU ThermoPlus TG8110 at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere. Number-average (*M*<sub>n</sub>) and weight-average (*M*<sub>w</sub>) molecular weights were estimated by size-exclusion chromatography (SEC) on a SHOWA DENKO Shodex GPC-101 system with polystyrene gel columns (a pair of Shodex GPC LF-804), eluted with THF using a calibration curve of polystyrene standards. Gas chromatography-mass spectroscopy (GC/MS) was carried out using an Agilent 6890/5973 instrument. Absorption spectra were measured on a Shimadzu UV-2450 spectrophotometer. Emission spectra were measured on a Shimadzu RF-5300PC spectrophotometer by use of the solution degassed by argon bubbling for 30 min. Fluorescence quantum yields ( $\Phi_F$ ) was determined by use of pyrene ( $\Phi_F$ : 0.19) [25] as a standard. The optimized geometrical structures and the energies for the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) were estimated by the density functional theory (DFT) calculations at B3LYP/6-31G(d) level of theory using Spartan '08 for Windows (Wavefunction, Inc., Irvine, CA, USA) [63].

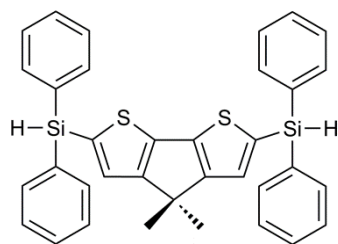
### Synthesis of 2,6-dibromo-4,4-dimethylcyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**2**)



Under a dry argon atmosphere with shielding light, 4,4-dimethylcyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**1**) (0.200 g, 0.97 mmol) and NBS (0.345 g, 1.94 mmol) in 7 mL of DMF was stirred at ambient temperature for 1 h. The reaction mixture was poured into 10 mL of saturated sodium thiosulfate aqueous solution, and the crude product was extracted with hexane. The combined organic layers were washed with saturated sodium chloride aqueous solution several times, dried over anhydrous sodium sulfate and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure and purified by silica gel chromatography with hexane eluent. The collected fraction with  $R_f$  value of 0.57 was concentrated under reduced pressure and the residue was recrystallized from hexane to afford **2** as colorless crystals with the yield of 97 % (0.343 g, 0.94 mmol).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ ): 6.99 (s, 2H, thienyl protons), 1.40 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$ ): 158.3 (thienyl carbon), 135.1 (thienyl carbon), 124.0 (thienyl carbon), 111.4 (thienyl carbon), 46.4 [ $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 24.8 [ $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ]. M.p.: 106 °C.

### Synthesis of 2,6-bis(diphenylsilyl)-4,4-dimethylcyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**5**)

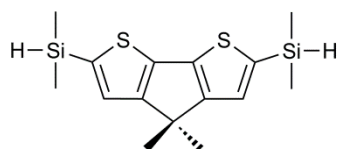


Under a dry argon atmosphere, 2.6 mol/L *n*-butyllithium in hexane (2.5 mL, 6.59 mmol) with TMEDA (0.767 g, 6.59 mmol) was added dropwise to **2** (0.600 g, 1.65 mmol) in dry diethyl ether (50 mL) at  $-78$  °C. The mixture was stirred for 30 min, and warmed to ambient temperature. After the mixture was stirred for 1 h, chlorodiphenylsilane (1.44 g, 6.59 mmol) was added to this solution at ambient temperature. The reaction mixture was stirred for 24 h and poured into 50 mL of water with stirring. The crude product was extracted with ethyl acetate. The combined organic layer was washed with water several times, dried over anhydrous sodium sulfate and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure and purified by silica gel chromatography using the mixed solvent of hexane and chloroform (4/1 v/v) as eluent. The collected fraction with  $R_f$  value of 0.60 was concentrated under reduced pressure and the residue was recrystallized from a mixed solvent of chloroform/methanol to afford **5** as colorless crystals with the yield of 48 % (0.450 g, 0.79 mmol).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-}d_6$ , 400 MHz,  $\delta$ ): 7.61 (m, 8H, aromatic protons), 7.46 (m, 14H, aromatic protons), 5.50 [s, 2H,  $-\text{Si}(\text{Ph})_2-\text{H}$ ], 1.40 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO-}d_6$ , 100 MHz,  $\delta$ ): 164.4 (thienyl carbon), 141.9 (thienyl carbon), 135.3 (phenyl carbon), 132.7 (thienyl carbon), 132.6 (phenyl carbon), 131.8 (thienyl carbon), 130.6 (phenyl carbon), 128.6 (phenyl carbon), 44.3 [ $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 24.9 [ $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ]. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2132 (Si-H). Mass (EI,  $m/z$ ): 570 ( $\text{M}^+$ ). M.p.: 105 °C.

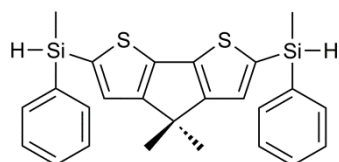
### Spectral data for 3 and 4

2,6-Bis(dimethylsilyl)-4,4-dimethylcyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**3**) and 2,6-bis(methylphenylsilyl)-4,4-dimethylcyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**4**) were prepared by the similar method as the preparation of **5** using chlorodimethylsilane and chloromethylphenylsilane as the raw material, respectively. The spectral data for **3** and **4** are as shown below.



**3** was obtained as colorless liquid with the yield of 86 %.

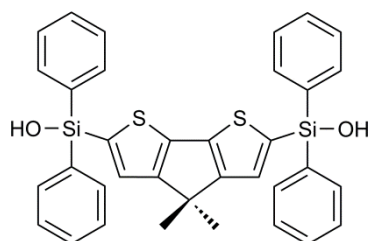
$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz,  $\delta$ ): 7.38 (s, 2H, thienyl protons), 4.50 [m, 2H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-H}$ ], 1.41 [s, 6H,  $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.38 [s, 12H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-H}$ ].  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz,  $\delta$ ): 163.6 (thienyl carbon), 140.1 (thienyl carbon), 136.4 (thienyl carbon), 129.5 (thienyl carbon), 43.7 [ $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 24.8 [ $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], -3.1 [ $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-H}$ ]. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2134 (Si-H). Mass (EI,  $m/z$ ): 322 ( $\text{M}^+$ ).



**4** was obtained as colorless crystals with the yield of 58 %.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz,  $\delta$ ): 7.60 (m, 4H, phenyl protons), 7.43 (m, 8H, aromatic protons), 4.98 [m, 2H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{Ph})\text{-H}$ ], 1.40 [s, 6H,  $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.42 [s, 6H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{Ph})\text{-H}$ ].  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz,  $\delta$ ): 163.6 (thienyl carbon), 140.1 (thienyl carbon), 136.4 (thienyl carbon), 129.5 (thienyl carbon), 43.7 [ $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 24.8 [ $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], -3.1 [ $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-H}$ ]. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2134 (Si-H). Mass (EI,  $m/z$ ): 446 ( $\text{M}^+$ ). M.p.: 62 °C.

### Synthesis of 2,6-bis(diphenylhydroxysilyl)-4,4-dimethylcyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**M3**)

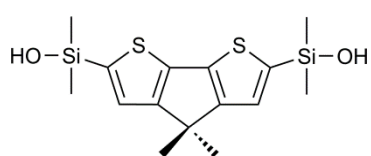


Under a dry argon atmosphere, **5** (0.55 g, 0.94 mmol) in dry THF (6.5 mL) was added dropwise to 5 %-Pd on C (5.0 mg) with  $\text{H}_2\text{O}$  (51 mg, 2.83 mmol) in THF (2.2 mL) at room temperature. The reaction mixture was stirred for 14 h and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure and the residue was recrystallized from a mixed solvent of benzene/hexane to afford **M3** as colorless crystals with the yield of 82 % (0.47 g, 0.77 mmol).

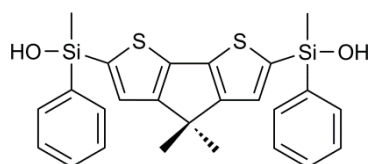
$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz,  $\delta$ ): 7.61 (m, 8H, aromatic protons), 7.42 (m, 14H, aromatic protons), 7.31 [s, 2H,  $-\text{Si}(\text{Ph})_2\text{-OH}$ ], 1.39 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz,  $\delta$ ): 163.9 (thienyl carbon), 141.2 (thienyl carbon), 137.9 (phenyl carbon), 136.4 (thienyl carbon), 134.5 (phenyl carbon), 130.5 (thienyl carbon), 130.2 (phenyl carbon), 128.1 (phenyl carbon), 44.1 [ $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 25.1 [ $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ]. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3293 ( $-\text{OH}$ ). Mass (EI,  $m/z$ ): 602 ( $\text{M}^+$ ). M.p.: 178 °C.

### Spectral data for M1 and M2

2,6-Bis(dimethylhydroxysilyl)-4,4-dimethylcyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**M1**) and 2,6-bis(methylphenylhydroxysilyl)-4,4-dimethylcyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**M2**) were prepared by the similar method as the preparation of **M3** using **3** and **4** as the raw material, respectively. The spectral data for **M1** and **M2** are as shown below.

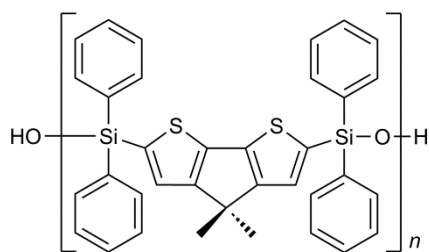


**M1** was obtained as colorless solids with the yield of 71 %.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz,  $\delta$ ): 7.30 (s, 2H, thienyl protons), 6.12 [s, 2H, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OH], 1.41 [s, 6H, >C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.31 [s, 12H, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OH].  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz,  $\delta$ ): 163.6 (thienyl carbon), 141.4 (thienyl carbon), 139.4 (thienyl carbon), 128.4 (thienyl carbon), 43.9 [>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 25.2 [>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.6 [-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OH]. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3170 (-OH). Mass (EI, *m/z*): 354 (M<sup>+</sup>). M.p.: >106 °C (polymerization).



**M2** was obtained as colorless solids with the yield of 76 %.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz,  $\delta$ ): 7.62 (m, 4H, phenyl protons), 7.39 (m, 6H, phenyl protons), 7.31 (s, 2H, thienyl protons), 6.75 [s, 2H, -Si(CH<sub>3</sub>)(Ph)-OH], 1.39 [s, 6H, >C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.57 [s, 6H, -Si(CH<sub>3</sub>)(Ph)-OH].  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz,  $\delta$ ): 163.7 (thienyl carbon), 140.5 (thienyl carbon), 139.8 (phenyl carbon), 138.3 (thienyl carbon), 133.7 (phenyl carbon), 129.8 (thienyl carbon), 129.3 (phenyl carbon), 128.0 (phenyl carbon), 44.0 [>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 25.1 [>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.3 [-Si(CH<sub>3</sub>)(Ph)-OH]. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3293 (-OH). Mass (EI, *m/z*): 478 (M<sup>+</sup>). M.p.: >115 °C (polymerization).

### Synthesis of P3

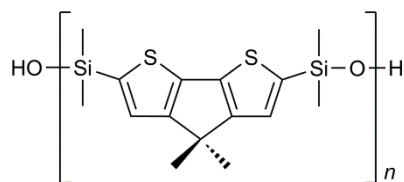


Under a dry atmosphere, 1,1,3,3-tetramethylguanidinium 2-ethylhexanoate (0.02 g) was added to **M3** (0.27 g, 0.45 mmol) dissolved in benzene (15.5 mL), and the reaction mixture was refluxed for 12 h. The reaction mixture was poured into acetone (100 mL) to isolate **P3** as white precipitates with the yield of 30 % (0.08 g).

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz,  $\delta$ ): 7.56 (m, 8H, phenyl protons), 7.30 (m, 12H, phenyl protons), 6.91 (s, 2H, thienyl protons), 1.20 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz,  $\delta$ ): 164.2 (thienyl carbon), 143.3 (thienyl carbon), 136.8 (phenyl carbon), 135.8 (thienyl carbon), 135.6 (phenyl carbon), 131.4 (thienyl carbon), 130.7 (phenyl carbon), 128.3 (phenyl carbon), 44.6 [>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 25.7 [>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1067 (Si-O-Si).

### Spectral data for **P1** and **P2**

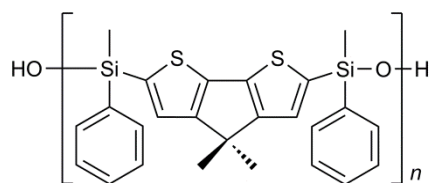
Poly(tetramethyl-4,4-dimethyl-2,6-silylcyclopentadithiophenylenesiloxane) (**P1**) and poly(dimethyldiphenyl-4,4-dimethyl-2,6-silylcyclopentadithiophenylenesiloxane) (**P2**) were prepared by the similar method as the preparation of **P3** using **M1** and **M2** as a monomer, respectively. The spectral data for **P1** and **P2** are as shown below.



**P1** was obtained as colorless powder with the yield of 40 %.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ ): 7.08 (s, 2H, thienyl protons), 1.45 [s, 6H,  $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.39 [s, 12H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ].

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$ ): 163.3 (thienyl carbon), 141.2 (thienyl carbon), 140.2 (thienyl carbon), 127.6 (thienyl carbon), 44.0 [ $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 25.3 [ $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.7 [ $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ]. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1054 (Si–O–Si).



**P2** was obtained as colorless powder with the yield of 69 %.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ ): 7.60 (m, 4H, phenyl protons), 7.34 (m, 6H, phenyl protons), 7.01 (s, 2H, thienyl protons), 1.33 [s, 6H,  $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.56 [s, 6H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{Ph})-$ ].

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$ ): 163.5 (thienyl carbon), 141.9 (thienyl carbon), 138.2 (phenyl carbon), 137.1 (thienyl carbon), 133.9 (phenyl carbon), 129.9 (thienyl carbon), 129.1 (phenyl carbon), 127.8 (phenyl carbon), 44.0 [ $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 25.2 [ $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.5 [ $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{Ph})-$ ]. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1053 (Si–O–Si).





## 第四章

ジフェニルシクロペンタジチオフェン骨格を有するポリ（テトラメチルシルアリーレンシロキサン）誘導体の合成とその物性

## 4.1 緒言

ポリジメチルシロキサン (PDMS) は、シロキサン結合の大きな結合エネルギーにより、良好な熱安定性を示す典型的なポリマーの一つであることがよく知られている。しかしながら、柔軟なシロキサン結合により、低いガラス転移温度 ( $T_g$ :  $-123$  °C) を示す[2]。一方で、PDMS の主鎖に芳香環を導入したポリ (テトラメチルシルアリーレンシロキサン) 誘導体は、高い  $T_g$  ならびに優れた熱安定性を示すことが報告されている。例えば、ポリ (テトラメチルシルアリーレンシロキサン) 誘導体の  $T_g$  は、導入されたアリーレン部位によって、 $-52$  °C $\sim$  $191$  °C の範囲にある[15,19–22,25,26,59]。さらに、ポリ (テトラメチルシルアリーレンシロキサン) 誘導体は芳香環上にアルキルシリル基を導入にすることにより、アルキルシリル基と芳香環間の $\sigma^*$ - $\pi^*$ 共役に基づく吸収スペクトルの長波長シフトおよびモル吸光係数 ( $\epsilon$ ) の増加を示すことが報告されている[25,26,55,57,59,61]。さらに、シリル基を芳香環に導入することによる蛍光量子収率 ( $\Phi_F$ ) の向上が報告されている [25,26,55–61]。例えば、ポリ (テトラメチル-9,9-ジフェニル-2,7-シルフルオレニレンシロキサン) (**Pa**, Fig. 4-1) は比較的高い  $T_g$  ( $125$  °C) を示した。さらに、**Pa** の蛍光量子収率はクロロホルム溶液中で 0.19 であり、9,9-ジフェニルフルオレン ( $\Phi_F$ : 0.04) の 5 倍の値を示すことが報告されている。このことから、9,9-ジフェニルフルオレン骨格上にジメチルシリル基を導入することによる蛍光量子収率の向上が明らかとなった[26]。

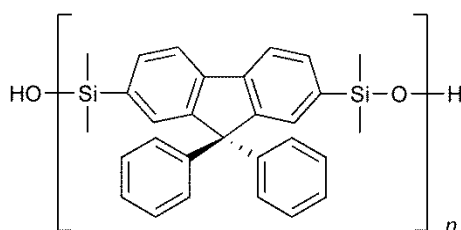
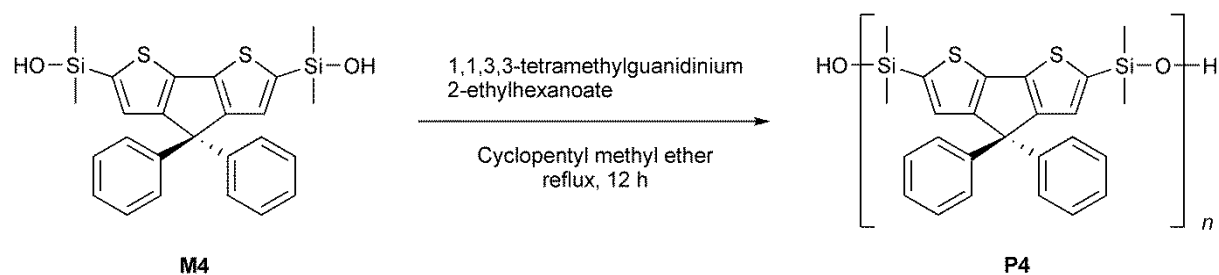


Fig. 4-1. Structure of poly(tetramethyl-9,9-diphenyl-2,7-silfluorenylenesiloxane) (**Pa**).

一方で、縮合環芳香族誘導体を重合して得られる共役ポリマー[46,47]は、柔軟、低コスト、低消費電力の電気光学デバイスのための魅力的な材料として注目されている。Fig. 2-1 で示したジチエノチオフェン誘導体[51]のようなビチオフェン縮合環を含むチオフェン系ポリマーやオリゴマーは有機電界効果トランジスタ (OFET) において効率的な電荷輸送性を示す[53,54]。さらに、ポリフルオレンは有機発光ダイオード (OLED) などの電子および光電子工学における用途に適している代表的な共役ポリマーである[48–50]。一方で、シクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン (CPDT) [33,34] は、フルオレンの類似化合物であり、フルオレン骨格中のベンゼン環をチオフェン環に置き換えたビチオフェン縮合環誘導体である。CPDT 誘導体は有機光起電デバイスの開発のためのポリマー半導体材料の剛直な前駆体[35–39]であるが、CPDT 誘導体および CPDT ベースの共役ポリマー[40,67]の蛍光特性に関する報告は少ない。また、4,4-ジメチル CPDT 骨格の 2 位および 6 位にジメチルシリル基を導入した誘導体の光学特性[67]は第三章で述べたが、4,4-ジメチル CPDT 骨格の蛍光量子収率を改善するため

には、ジメチルシリル基の導入はさほど有効ではなかった。そこで、CPDT 骨格のスピロ炭素（4 位）上の置換基効果に着目した。つまり、CPDT 骨格のスピロ炭素上にフェニル基などの嵩高い置換基を導入することによる、無輻射遷移の抑制および蛍光量子収率の向上を期待した。

以上の背景により、4,4-ジフェニル CPDT 骨格を有するポリ（テトラメチルシリルアリーレンシロキサン）誘導体（P4）の合成と得られた誘導体の熱物性および光学特性について述べる（Scheme 4-1）。

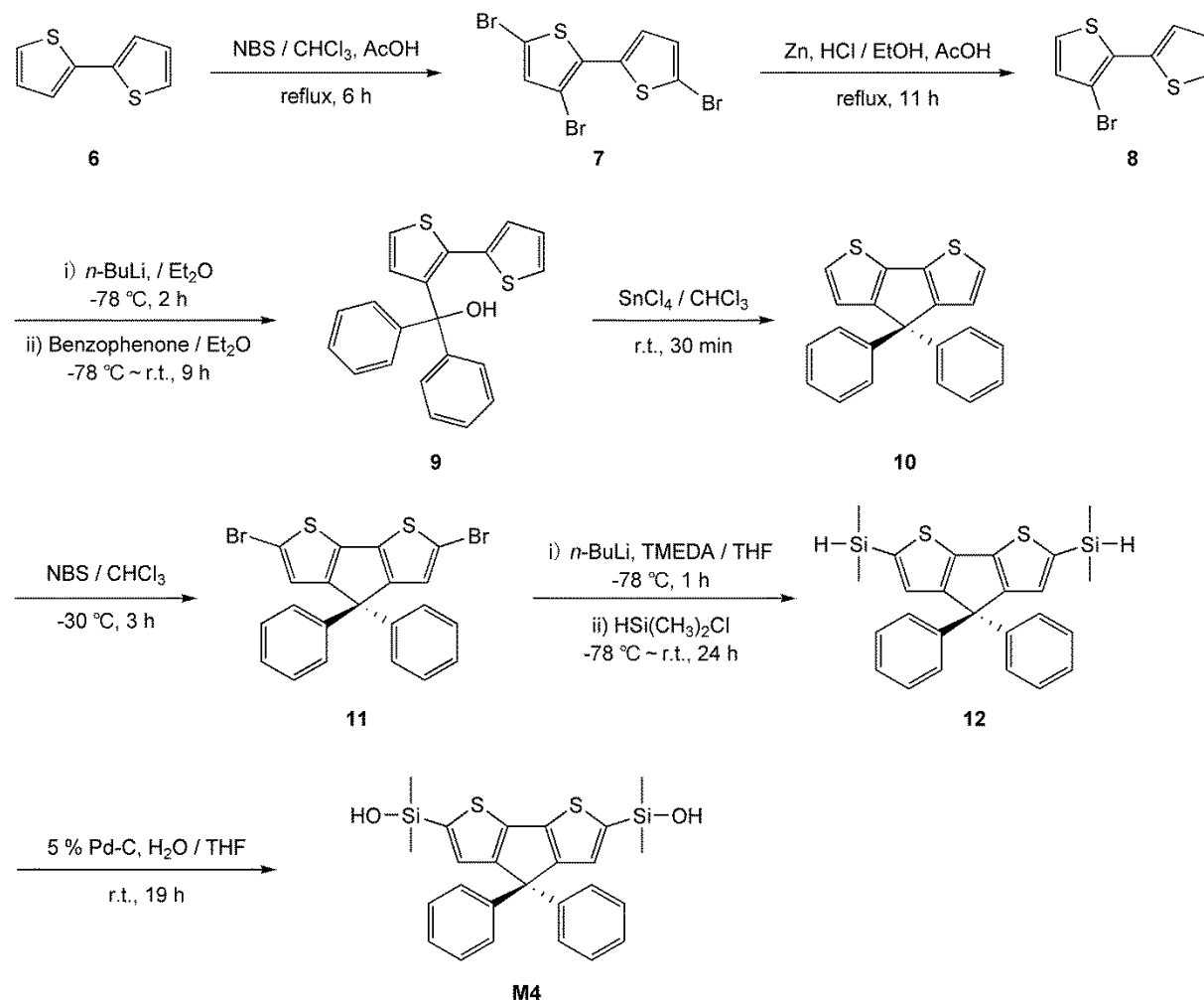


Scheme 4-1. Polycondensation of CPDT derivatives having dimethylhydroxysilyl substituents.

## 4.2 結果と考察

### 4.2.1 モノマーとポリマーの合成

Scheme 4-2 にジシラノールモノマー [2,6-ビス (ジメチルヒドロキシシリル) -4,4-ジフェニルシクロペンタジチオフェン (**M4**)] の合成経路を示す。



Scheme 4-2. Synthetic pathways for CPDT derivatives having dimethylhydroxysilyl substituents.

まず、既報[68]に従い、2,2'-ビチオフェン (**6**) を合成した。次に、得られた **6** の臭素化反応を *N*-ブロモスクシンイミド (NBS) を用いて行うことにより 3,5,5'-トリブromo-2,2'-ビチオフェン (**7**) を得た。さらに、得られた **7** と亜鉛粉末を用いた選択的に脱臭素化を行うことにより、3-ブromo-2,2'-ビチオフェン (**8**) を得た。**8** と *n*-ブチルリチウムを用いたリチオ化反応後、ベンゾフェノンと反応させることにより、2,2'-(ビチオフェニル-3-イル)-ジフェニルメタノール (**9**) を合成し、その後、四塩化スズを用いて 4,4'-ジフェニルシクロペンタジチオフェン (**10**) を生成した。得られた **10** の臭素化反応をクロロホルム中、NBS を用いて行うことにより、2,6-ジブromo-4,4'-ジフ

エニルシクロペンタジチオフェン (**11**) を得た。次に、**11** と *n*-ブチルリチウムを用いたリチオ化反応後、クロロジメチルシランと反応させることにより、2,6-ビス(ジメチルシリル)-4,4-ジフェニルシクロペンタジチオフェン (**12**) を得た。その後、5% パラジウムカーボンを触媒とした **12** の加水分解反応により、**M4** を合成した。

得られた **M4** の重縮合反応を 1,1,3,3-テトラメチルグアニジニウム-2-エチルヘキサノエイトを触媒として用いて行うことにより、**P4** を得た (Scheme 3-1)。本重縮合では既報の通り、ベンゼン、トルエンなどのモノマーや得られたポリマーの両方を溶解させ、水と共沸混合物を形成する溶媒を使用することができる[19-22,25,26,59]。しかしながら、**M4** の重縮合においては、シクロペンチルメチルエーテルに対して **M4** および **P4** が良好な溶解性を示すため、シクロペンチルメチルエーテルを溶媒として用いることで高分子量のポリマーが得られた。**M4** の重縮合の結果を Table 4-1 に示す。

Table 4-1. Results of polycondensation and thermal properties of **P4**.

Polymer	Yield (%) <sup>a</sup>	$M_n^b$	$M_w / M_n^b$	$T_g$ (°C) <sup>c</sup>	$T_m$ (°C) <sup>d</sup>	$T_{d5}$ (°C) <sup>e</sup>
<b>P4</b>	62	18000	1.41	109	— <sup>f</sup>	454

<sup>a</sup> Insoluble part in methanol.

<sup>b</sup> Estimated from SEC eluted with THF based on polystyrene standards.

<sup>c</sup> Glass transition temperature determined by DSC at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere.

<sup>d</sup> Melting temperature determined by DSC at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere.

<sup>e</sup> Temperature at 5% weight loss determined by TG at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere.

<sup>f</sup> Not observed from -50 °C to 400 °C.

**P4** は、THF、クロロホルム、トルエンなどをはじめとする汎用有機溶媒に対して良好な溶解性を示すことが明らかとなった。**P4** の構造は SEC 測定および NMR 分光法により確認した。**P4** の SEC の結果 (Fig. S2-4, P.97) より、得られたポリマーは単峰性を示したことから、環状二量体または三量体などの低分子量体がほぼ完全にメタノール中での再沈殿によって除去されていることが明らかとなった。**M4** と **P4** の <sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C NMR をそれぞれ Fig. 4-2 と Fig. 4-3 に示す。

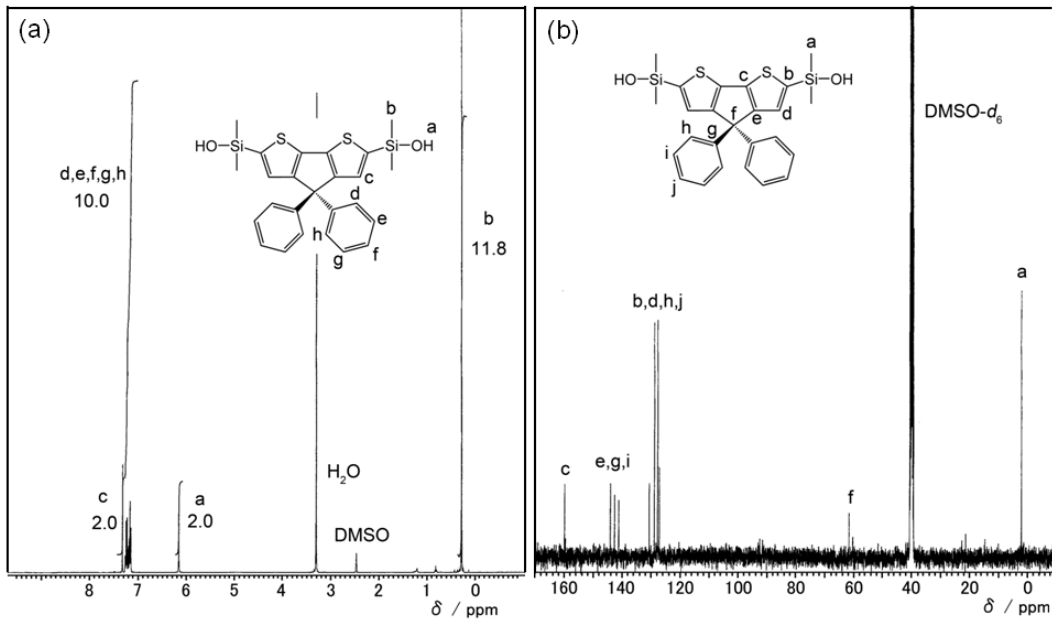


Fig. 4-2. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{DMSO-}d_6$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{DMSO-}d_6$ , 100 MHz) of **M4** at ambient temperature.

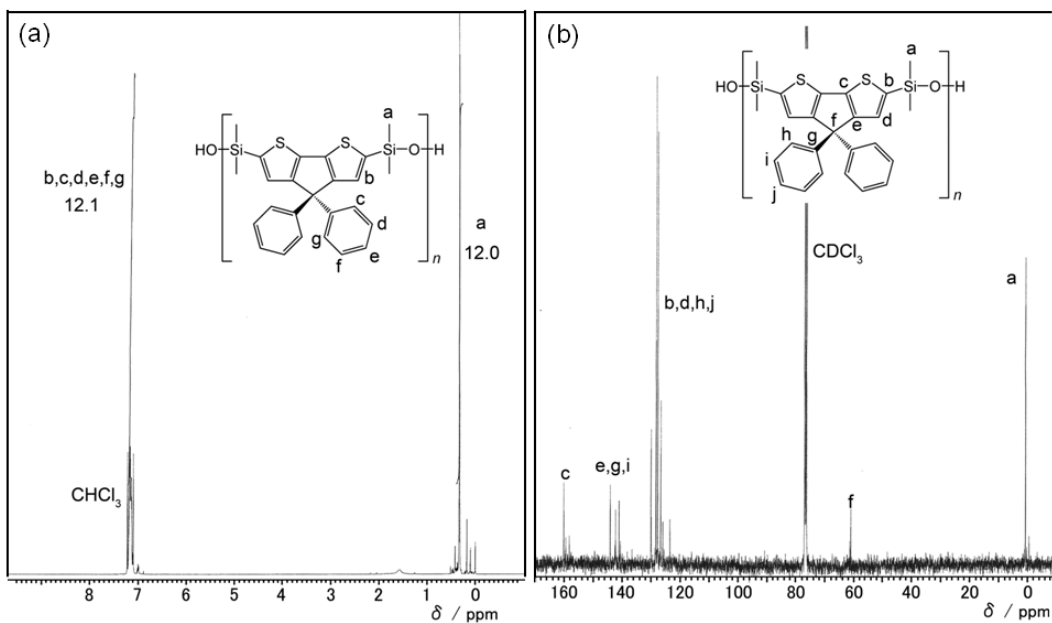


Fig. 4-3. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) of **P4** at ambient temperature.

**P4** の  $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR は、**M4** の  $^1\text{H}$  NMR において観測されるようなヒドロキシ基に起因する 6.16 ppm のシグナルの消失を除いて、**M4** とほぼ同様であった。Fig. 4-3 に示すように、 $^1\text{H}$  NMR のシグナル、積分値および  $^{13}\text{C}$  NMR のシグナルが **P4** の構造に対して帰属できることから、**P4** の構造を確認した。これらの結果より、副反応は重縮合中に進行していないものと考えられる。

## 4.2.2 ポリマーの熱物性

**P4** の  $T_g$  を DSC 測定により決定した。**P4** のセカンドヒーティング時の DSC 曲線を Fig. 4-4 に示す。

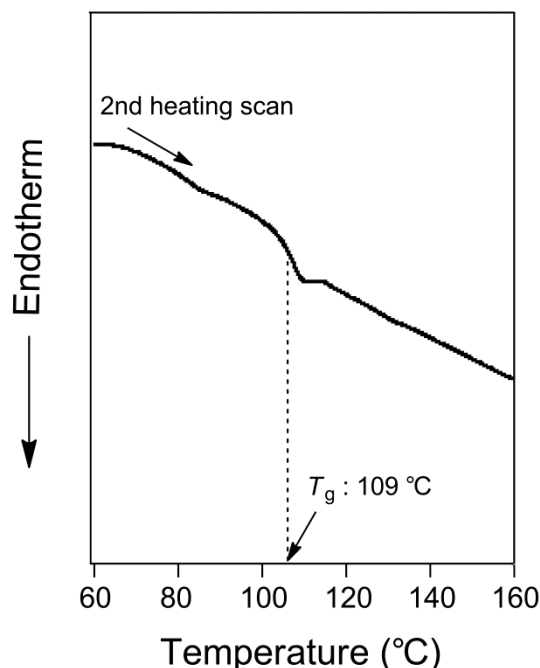


Fig. 4-4. DSC thermograms of **P4** on a second heating scans under a  $N_2$  flow rate of 10 mL/min and a cooling or heating rate of 10 °C/min.

Fig. 4-4 から、**P4** の  $T_g$  は 109 °C と決定された。また、**P4** の DSC 測定において、融点 ( $T_m$ ) は観測されなかった。このことから、他の (テトラメチルシリルアリーレンシロキサン) 誘導体[19,20,22,59] においても観測されたように、**P4** は非晶性のポリマーであることが示唆された。また、9,9-ジフェニルフルオレン骨格を有するポリ (テトラメチルシリルアリーレンシロキサン) (**Pa**) は **P4** と関連する構造を持ち、フルオレンの9位およびCPDTの4位はスピロ炭素上に同じ置換基を有する。**Pa** の  $T_g$  は 125 °C[59] であり **P4** の  $T_g$  (109 °C) よりやや高いことが報告されている。さらに、**Pa** は結晶化温度 ( $T_c$  : 194 °C) および  $T_m$  (276 °C) が観測されている。しかしながら、**P4** は  $T_c$  および  $T_m$  を示さないことから主鎖にフルオレン骨格の代わりに CPDT 骨格を導入することにより、ポリマー鎖の結晶化傾向が減少することが明らかとなった。一方で、**P4** の  $T_{d5}$  は TGA 測定により決定し、454 °C であり **Pa** の  $T_{d5}$  (539 °C) より低かった。この結果は、**P4** は比較的低い  $T_g$  を有するため、主鎖の分子運動性が増加したことが原因であるためだと考えられる。

### 4.2.3 光学特性

Fig. 4-5 に CPDT 誘導体の吸収および蛍光スペクトルを示す。

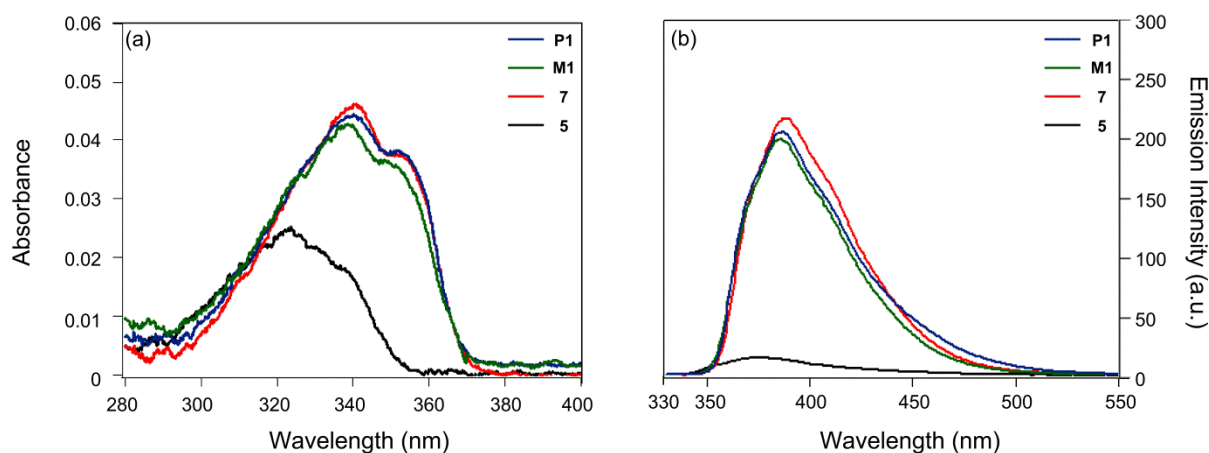


Fig. 4-5. Absorption (a) and fluorescence (b) spectra of CPDT derivatives in  $\text{CHCl}_3$  at ambient temperature (conc.:  $2.0 \times 10^{-6}$  mol / L,  $\lambda_{\text{exc}}$ : 317 nm).

Table 4-2 は CPDT 誘導体の光学特性をまとめて示す。CPDT 骨格にシリル基を導入することにより、CPDT 誘導体の吸収スペクトルにおいて、シリル基と芳香環間の  $\sigma^*-\pi^*$  共役により吸収スペクトルの長波長シフトおよびモル吸光係数 ( $\epsilon$ ) の増加が観測された。[25,26,55–57,59,61]。吸収スペクトルの長波長シフトは、 $\sigma^*-\pi^*$  共役による最低空軌道 (LUMO) の安定化により、最高被占軌道 (HOMO) と LUMO の間のエネルギーギャップが低下することによって誘起されることが知られている。また、モル吸光係数の増加は HOMO における  $\sigma-\pi$  共役および LUMO における  $\sigma^*-\pi^*$  共役により HOMO および LUMO の双極子モーメントの増加により、遷移モーメントが増大し、モル吸光係数の増加が誘起されたものと考えられる[25,26,55–57,59,61]。



Table 4-2. Optical properties of CPDT derivatives.

Compound	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$ ( $\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\Phi_{\text{F}}^{\text{a}}$
<b>10</b>	323 (12700) 332 (10500)	373	0.03
<b>12</b>	340 (23700) 351 (19400)	387	0.41
<b>M1</b>	338 (21000) 351 (17900)	385	0.36
<b>P4</b>	340 (22200) 352 (19200)	387	0.39
<b>1<sup>b</sup></b>	319 (15000) 329 (11800)	378	0.01
<b>3<sup>c</sup></b>	336 (24500) 348 (19200)	382	0.09
<b>M1<sup>d</sup></b>	335 (24300) 346 (19200)	381	0.09
<b>P1<sup>e</sup></b>	336 (23700) 348 (19200)	381	0.09

<sup>a</sup> Fluorescence quantum yield ( $\Phi_{\text{F}}$ ) was determined by using pyrene ( $\Phi_{\text{F}}$ : 0.19) [61] as a standard in  $\text{CHCl}_3$ .

<sup>b</sup> 4,4-Dimethylcyclopentadithiophene (as shown in Fig. 3-6) [67].

<sup>c</sup> 2,6-Bis(dimethylsilyl)-4,4-dimethylcyclopentadithiophene (as shown in Fig. 4-6) [67].

<sup>d</sup> 2,6-Bis(dimethylhydroxysilyl)-4,4-dimethylcyclopentadithiophene (as shown in Fig. 4-6) [67].

<sup>e</sup> 4,4-DimethylCPDT based poly(tetramethylsilarylenesiloxane) (as shown in Fig. 4-6) [67].

一方で、吸収スペクトルにおけるジメチルシリル基の導入の効果を確認するため、密度汎関数法 (density functional theory, DFT) を用いて、基底関数には B3LYP/6-31G(d) を使用した Spartan'08 で **5** および **M4** の HOMO および LUMO のエネルギー準位の計算を行った[63]。Table 4-3 は HOMO および LUMO エネルギー準位ならびに LUMO と HOMO の間のエネルギーギャップをまとめて示す。**5** (-1.15 eV) と **M4** (-1.47 eV) の LUMO のエネルギー準位の違いは、 $\sigma^*$ - $\pi^*$ 共役による LUMO の安定化がジメチルシリル基の導入によって誘起されたことを示す。したがって、ジメチルシリル基の導入により、LUMO と HOMO の間のエネルギーギャップが減少し、極大吸収波長の長波長シフトが誘起されたものと考えられる。

Table 4-3. Results of DFT calculation for CPDT derivatives.

Compound	LUMO / eV <sup>a</sup>	HOMO / eV <sup>a</sup>	LUMO-HOMO gap / eV
<b>5</b>	-1.15	-5.25	4.10
<b>M1</b>	-1.47	-5.36	3.89

<sup>a</sup> Calculated with density-functional theory (DFT) method at the B3LYP/6-31G(d) level.

CPDT 誘導体の極大発光波長 ( $\lambda_{em}$ ) と蛍光量子収率 ( $\Phi_F$ ) を Table 4-2 に示す。CPDT 誘導体の蛍光スペクトルにおいて、CPDT 骨格にシリル基を導入することによって、発光波長の長波長シフトが観測された。

$\Phi_F$  は CPDT 骨格にジメチルシリル基を導入することにより向上した。無置換 CPDT (**10**) とジメチルシリル CPDT (**12**, **M4**, **P4**) の  $\Phi_F$  は、それぞれ 0.03, 0.41, 0.36 および 0.39 であり、4,4-ジフェニル CPDT 骨格にジメチルシリル基を導入することにより、大幅に  $\Phi_F$  が向上した。一方、9,9-ジフェニルフルオレン骨格を有するポリ(テトラメチルシリルアアリーレンシロキサン) (**Pa**) の  $\Phi_F$  は 0.19 であり、**P4** より小さい  $\Phi_F$  を示すことが報告されている。このことは、CPDT 骨格を使用することにより、ポリマーの凝集が抑制されたことを示すものと考えられる。すなわち、主鎖に CPDT 骨格を導入することにより、ポリマー鎖の結晶化傾向が低下することにより、凝集体形成の抑制および発光強度の向上が観測されたものと考えられる。

一方で、Table 4-2 に示すように、4,4-ジフェニル CPDT 誘導体 (**10**, **12**, **M4**, **P4**) の  $\Phi_F$  は 4,4-ジメチル CPDT 誘導体 (**1**, **3**, **M1**, **P1**) の  $\Phi_F$  より高いことが明らかとなった [67]。また、ジメチルシリル基を有する 4,4-ジメチル CPDT 誘導体の  $\Phi_F$  と比較するとジメチルシリル基を有する 4,4-ジフェニル CPDT 誘導体は約 4 倍の値を示した。スピロ炭素上の嵩高いジフェニル基により、4,4-ジフェニル CPDT 骨格の相互作用と分子運動が抑制され、その結果、無輻射遷移が抑制されたことにより、 $\Phi_F$  が改善されたものと考えられる。

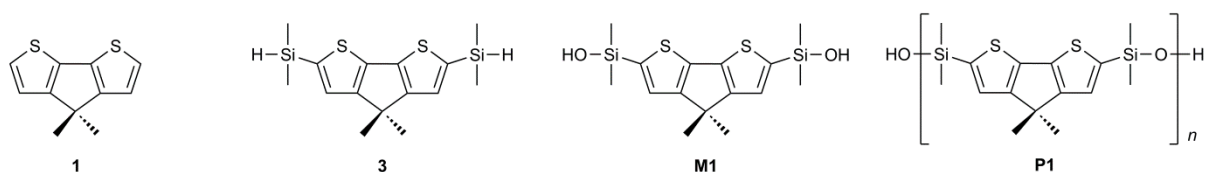
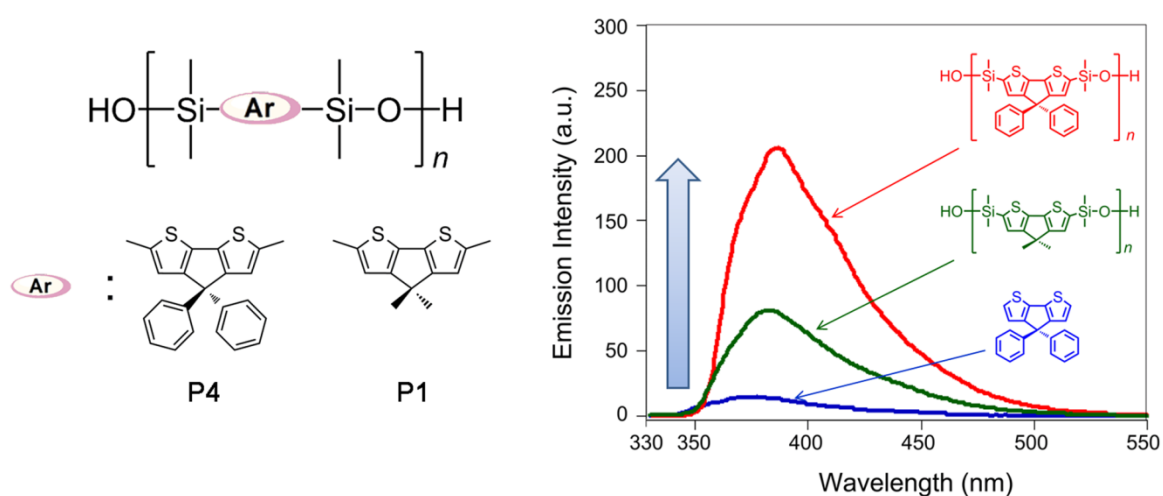


Fig. 4-6. Structure of 4,4-dimethylcyclopentadithiophene derivatives. **1**, 4,4-dimethylCPDT; **3**, 2,6-bis(dimethylsilyl)-4,4-dimethylcyclopentadithiophene; **M1**, 2,6-bis(dimethylhydroxysilyl)-4,4-dimethylcyclopentadithiophene; **P1**, 4,4-dimethylCPDT based poly(tetramethylsilylarylenesiloxane).

### 4.3 結論

本章では、ジフェニル CPDT 骨格を有するポリ（テトラメチルシリアアリーレンシロキサン）誘導体（**P4**）の合成を達成した。**P4** は THF，クロロホルム，トルエンなどをはじめとする汎用有機溶媒に対して良好な溶解性を示すことが明らかとなった。**P4** の  $T_g$  および  $T_{ds}$  はそれぞれ 109 °C および 454 °C であった。一方，光学特性においては，ジフェニル CPDT にジメチルシリル基を導入することにより，吸収および発光波長の長波長シフトやモル吸光係数 ( $\epsilon$ ) の増加が観測された。極大吸収波長 ( $\lambda_{abs}$ ) および極大発光波長 ( $\lambda_{em}$ ) の長波長シフトが  $\sigma^*-\pi^*$  共役による LUMO の安定化によって誘起されたと考えられる。さらに，ジメチルシリル基を導入することにより，蛍光量子収率 ( $\Phi_F$ ) が向上することが明らかとなった。また，ジメチルシリル基を有する 4,4-ジメチル CPDT 誘導体の  $\Phi_F$  と比較するとジメチルシリル基を有する 4,4-ジフェニル CPDT 誘導体は約 4 倍の値を示した。スピロ炭素上の嵩高いジフェニル基により，4,4-ジフェニル CPDT 骨格の相互作用と分子運動が抑制され，その結果，無輻射遷移が抑制されたことにより， $\Phi_F$  が改善されたものと考えられる。本章で得られた成果は，CPDT 骨格の 4 位に導入された嵩高いフェニル基と 2 位および 6 位に導入されたジメチルシリル基との協同効果により発光特性が向上することを明らかにしたものである。



## 4.4 実験項

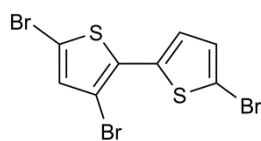
### 4.4.1 Materials

2,2'-Bithiophene (**6**) was prepared by the method reported in the literature [68]. *N*-Bromosuccinimide (NBS), acetic acid, zinc, hydrochloric acid, tin(IV) chloride anhydrous (SnCl<sub>4</sub>), 1.6 mol/L *n*-butyllithium in hexane, 2.6 mol/L *n*-butyllithium in hexane (KANTO KAGAKU), benzophenone (nacalai tesque, inc.), chlorodimethylsilane (Tokyo Kasei Kogyo Co., Inc.) and 5% palladium on charcoal (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) were commercially available and used as received. Tetrahydrofuran (THF), diethyl ether (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) and cyclopentyl methyl ether (ZEON corporation) were used after distillation over sodium. *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamine (TMEDA, Tokyo Kasei Kogyo Co., Inc.) and chloroform were used after distillation over calcium hydride. 1,1,3,3-Tetramethylguanidinium 2-ethylhexanoate was obtained from the equimolar mixture of 1,1,3,3-tetramethylguanidine and 2-ethylhexanoic acid (Tokyo Kasei Kogyo Co., Inc.) [19–22,25,26,59].

### 4.4.2 Measurements

<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE 400F spectrometer in deuterated chloroform (CDCl<sub>3</sub>) or dimethylsulfoxide [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO] at ambient temperature. IR spectra were measured on a Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spectrometer. Glass transition temperature (*T*<sub>g</sub>) and melting temperature (*T*<sub>m</sub>) were determined by differential scanning calorimetry (DSC) on a RIGAKU ThermoPlus DSC 8230 at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen flow rate of 10 mL/min. Thermogravimetry analysis (TGA) was performed on a RIGAKU ThermoPlus TG8110 at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere. Number-average (*M*<sub>n</sub>) and weight-average (*M*<sub>w</sub>) molecular weights were estimated by size-exclusion chromatography (SEC) on an SHOWA DENKO Shodex GPC-101 system with polystyrene gel columns (a pair of Shodex GPC LF-804), eluted with THF using a calibration curve of polystyrene standards. Gas chromatography mass spectroscopy (GC/MS) was carried out using an Agilent 6890/5973 instrument. Absorption spectra were measured on a Shimadzu UV-2450 spectrophotometer. Emission spectra were measured on a Shimadzu RF-5300PC spectrophotometer by use of the solution degassed by argon bubbling for 30 min. Fluorescence quantum yield ( $\Phi_F$ ) was determined by use of pyrene ( $\Phi_F$ : 0.19) [59] as a standard. The optimized geometrical structures and the energies for the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) were estimated by the density functional theory (DFT) calculations at B3LYP/6-31G(d) level of theory using Spartan '08 for Windows (Wavefunction, Inc., Irvine, CA, USA) [63].

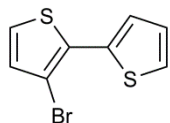
### Synthesis of 3,5,5'-tribromo-2,2'-bithiophene (7)



2,2'-Bithiophene (**6**) (7.07 g, 0.0425 mol) and *N*-bromosuccinimide (22.7 g, 0.128 mol) were dissolved in chloroform/acetic acid (160 mL, 3:2, v/v). The reaction mixture was refluxed for 6 h under a dry argon atmosphere. Then, the reaction mixture was poured into the stirred mixture of chloroform (100mL) and water (100mL). The organic layer was separated and dried over anhydrous magnesium sulfate and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography eluted with hexane. The fraction with an  $R_f$  value of 0.70 was collected and concentrated under reduced pressure. The residue was recrystallized from the mixed solvent of chloroform and methanol to afford **7** as pale yellow plates with the yield of 89 % (15.3 g, 0.0380 mol).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ ): 7.05 (d,  $J = 3.9$  Hz, 1H, thienyl proton), 7.01 (d,  $J = 3.9$  Hz, 1H, thienyl proton), 6.89 (s, 1H, thienyl proton).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$ ): 133.7 (thienyl carbon), 132.7 (thienyl carbon), 132.1 (thienyl carbon), 129.0 (thienyl carbon), 126.0 (thienyl carbon), 112.7 (thienyl carbon), 110.5 (thienyl carbon), 106.3 (thienyl carbon). Mass (EI,  $m/z$ ): 404 ( $\text{M}^+$ ). M.p.: 80–82 °C.

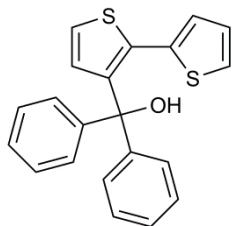
### Synthesis of 3-bromo-2,2'-bithiophene (8)



Zn powder (10.8 g, 0.164 mol) was added in portions to a vigorously stirred refluxing mixture of **7** (22.1 g, 0.0548 mol) in 140 mL of ethanol containing 13 mL of water, 34 mL of acetic acid, and 3 mL of 3 mol/L HCl under a dry argon atmosphere. After refluxing for 11 h, the mixture was extracted with hexane and the combined organic layer was washed with saturated sodium hydrogen carbonate aqueous solution. The organic layer was dried over anhydrous magnesium sulfate and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography eluted with hexane. The fraction with an  $R_f$  value of 0.50 was collected and concentrated under reduced pressure to afford **8** as pale yellow liquid with the yield of 94 % (12.6 g, 0.0515 mol).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ ): 7.35 (m, 2H, thienyl protons), 7.19 (d,  $J = 5.4$  Hz, 1H, thienyl proton), 7.08 (m, 1H, thienyl proton), 7.02 (d,  $J = 5.4$  Hz, 1H, thienyl proton).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$ ): 134.3 (thienyl carbon), 131.8 (thienyl carbon), 127.2 (thienyl carbon), 126.7 (thienyl carbon), 126.1 (thienyl carbon), 124.4 (thienyl carbon), 124.3 (thienyl carbon), 107.9 (thienyl carbon). Mass (EI,  $m/z$ ): 246 ( $\text{M}^+$ ).

### Synthesis of 2,2'-(bithiophenyl-3-yl)-diphenylmethanol (9)

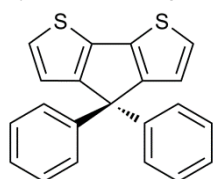


Under a dry argon atmosphere, 1.6 mol/L *n*-butyllithium in hexane (17 mL, 0.0272 mol) was added dropwise to **8** (6.67 g, 0.0272 mol) in dry diethyl ether (220 mL) at  $-78$  °C. The mixture was stirred for 2 h, then, benzophenone (3.72 g, 0.0204 mol) in dry diethyl ether (80 mL) was added to this solution at  $-78$  °C, and warmed to ambient temperature.

The reaction mixture was stirred for 9 h at ambient temperature and poured into 150 mL of ammonium chloride aqueous solution with stirring. The crude product was extracted with ethyl acetate. The combined organic layer was washed with water several times, dried over anhydrous sodium sulfate and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure and purified by silica gel column chromatography using the mixed solvent of hexane and ethyl acetate (8/1 v/v) as eluent. The collected fraction with an  $R_f$  value of 0.33 was concentrated under reduced pressure and the residue was recrystallized from a mixed solvent of hexane/ethyl acetate to afford **9** as black solid with the yield of 78 % (5.55 g, 0.0159 mol).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ ): 7.52–7.23 (m, 11H, thienyl protons and phenyl protons), 7.12 (d,  $J = 5.4$  Hz, 1H, thienyl proton), 6.86 (m, 1H, thienyl proton), 6.65 (m, 1H, thienyl proton), 6.37 (d,  $J = 5.4$  Hz, 1H, thienyl proton), 3.40 (s, 1H, C–OH).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$ ): 147.4 (phenyl carbon), 145.4 (thienyl carbon), 135.0 (thienyl carbon), 131.5 (thienyl carbon), 131.4 (phenyl carbon), 128.7 (phenyl carbon), 128.0 (thienyl carbon), 127.6 (phenyl carbon), 127.5 (thienyl carbon), 127.4 (thienyl carbon), 127.3 (thienyl carbon), 123.6 (thienyl carbon), 80.6 (C–OH). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3300 (–OH). Mass (EI,  $m/z$ ): 348 ( $\text{M}^+$ ). M.p.: 121–123 °C.

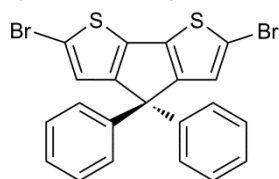
### Synthesis of 4,4-diphenylcyclopentadithiophene (10)



$\text{SnCl}_4$  (0.493 g, 1.89 mmol) and **9** (0.599 g, 1.72 mmol) in 60 mL of chloroform was stirred at ambient temperature for 30 min under a dry argon atmosphere. The reaction mixture was poured into 30 mL of saturated sodium hydrogen carbonate aqueous solution, and the crude product was extracted with chloroform. The combined organic layer was washed with saturated sodium hydrogen carbonate aqueous solution several times, dried over anhydrous sodium sulfate and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure and purified by silica gel column chromatography with hexane eluent. The collected fraction with an  $R_f$  value of 0.20 was concentrated under reduced pressure and the residue was recrystallized from methanol to afford **10** as colorless crystals with the yield of 73 % (0.413 g, 1.25 mmol).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ ): 7.24–7.04 (m, 12H, thienyl protons and phenyl protons), 7.04 (d,  $J = 1.8$  Hz, 2H, thienyl protons).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$ ): 157.1 (thienyl carbon), 144.6 (thienyl carbon), 137.2 (phenyl carbon), 129.0 (phenyl carbon), 128.3 (thienyl carbon), 127.5 (phenyl carbon), 126.2 (phenyl carbon), 124.1 (thienyl carbon), 62.7 [ $>\text{C}(\text{Ph})_2$ ]. Mass (EI,  $m/z$ ): 330 ( $\text{M}^+$ ). M.p.: 158–160 °C.

### Synthesis of 2,6-dibromo-4,4-diphenylcyclopentadithiophene (11)

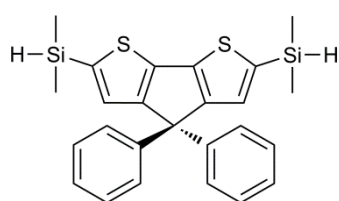


*N*-Bromosuccinimide (0.634 g, 3.57 mmol) and **10** (0.589 g, 1.78 mmol) and in 30 mL of chloroform was stirred at –30 °C for 3 h under a dry argon atmosphere. The reaction mixture was poured into 30 mL of saturated sodium thiosulfate aqueous solution, and the crude

product was extracted with chloroform. The combined organic layer was washed with saturated sodium chloride aqueous solution several times, dried over anhydrous sodium sulfate and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure and the residue was recrystallized from methanol to afford **11** as yellow crystals with the yield of 84 % (0.730 g, 1.50 mmol).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ ): 7.28–7.24 (m, 6H, phenyl protons), 7.16 (m, 4H, phenyl protons), 7.03 (s, 2H, thienyl protons).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$ ): 155.1 (thienyl carbon), 142.5 (thienyl carbon), 136.1 (phenyl carbon), 128.5 (phenyl carbon), 127.3 (thienyl carbon), 127.1 (phenyl carbon), 126.0 (phenyl carbon), 112.1 (thienyl carbon), 63.3 [ $>\text{C}(\text{Ph})_2$ ]. Mass (EI,  $m/z$ ): 488 ( $\text{M}^+$ ). M.p.: 289–291 °C.

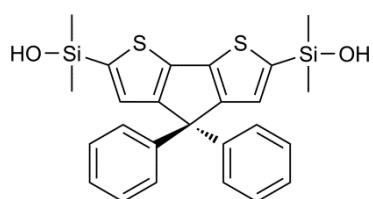
### Synthesis of 2,6-bis(dimethylsilyl)-4,4-diphenylcyclopentadithiophene (**12**)



Under a dry argon atmosphere, 2.6 mol/L *n*-butyllithium in hexane (1.6 mL, 4.29 mmol) with TMEDA (0.498 g, 4.29 mmol) was added dropwise to **11** (0.523 g, 1.07 mmol) in dry THF (44 mL) at  $-78$  °C. After the mixture was stirred for 1 h, chlorodimethylsilane (0.405 g, 4.29 mmol) was added to this solution at  $-78$  °C, and warmed to ambient temperature. The reaction mixture was stirred for 24 h and poured into 50 mL of water with stirring. The crude product was extracted with ethyl acetate. The combined organic layer was washed with water several times, dried over anhydrous sodium sulfate and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure and purified by silica gel column chromatography using hexane as eluent. The collected fraction with an  $R_f$  value of 0.40 was concentrated under reduced pressure and the residue was recrystallized from methanol to afford **12** as colorless crystals with the yield of 67 % (0.318 g, 0.651 mmol).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ ): 7.45 (s, 2H, thienyl protons), 7.29–7.18 (m, 10H, phenyl protons), 4.50 [m, 2H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{H}$ ], 0.39 [s, 12H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ].  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$ ): 160.3 (thienyl carbon), 144.0 (thienyl carbon), 141.8 (phenyl carbon), 138.2 (phenyl carbon), 132.8 (thienyl carbon), 129.0 (phenyl carbon), 127.9 (phenyl carbon), 127.3 (thienyl carbon), 61.7 [ $>\text{C}(\text{Ph})_2$ ],  $-2.5$  [ $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ]. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2100 ( $-\text{Si}-\text{H}$ ). Mass (EI,  $m/z$ ): 446 ( $\text{M}^+$ ). M.p.: 128–130 °C.

### Synthesis of 2,6-bis(dimethylhydroxysilyl)-4,4-diphenylcyclopentadithiophene (**M4**)

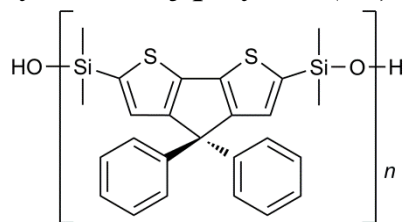


To 5 %-Pd on C (3.0 mg) with  $\text{H}_2\text{O}$  (30 mg, 1.68 mmol) in THF (3.0 mL), was added dropwise **12** (0.25 g, 0.560 mmol) in dry THF (5.0 mL) at room temperature under a dry argon atmosphere. The reaction mixture was stirred for 19 h and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure and the residue was recrystallized from a mixed solvent of benzene/hexane to afford **M4** as colorless crystals with the yield of 86 % (0.230 g, 0.480 mmol).



$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz,  $\delta$ ): 7.33 (s, 2H, thienyl protons), 7.25–7.16 (m, 10H, phenyl protons), 6.16 [s, 2H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$ ], 0.29 [s, 12H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ].  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz,  $\delta$ ): 160.0 (thienyl carbon), 144.2 (thienyl carbon), 142.8 (phenyl carbon), 141.4 (phenyl carbon), 130.8 (thienyl carbon), 129.1 (phenyl carbon), 127.9 (phenyl carbon), 127.3 (thienyl carbon), 61.6 [ $>\text{C}(\text{Ph})_2$ ], 2.0 [ $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ]. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3300 ( $-\text{OH}$ ). Mass (EI,  $m/z$ ): 478 ( $\text{M}^+$ ). M.p.: 171–173  $^\circ\text{C}$ .

### Synthesis of polymer (**P4**)



To **M4** (0.250 g, 0.522 mmol) dissolved in cyclopentyl methyl ether (1.7 mL), was added 1,1,3,3-tetramethylguanidinium 2-ethylhexanoate (0.20 g). After the reaction mixture was refluxed for 12 h, it was filtered and poured into 100 mL of methanol to isolate the corresponding polymer (**P4**) as white precipitates with the yield of 62 % (0.158 g).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ ): 7.21–7.18 (m, 10H, phenyl protons), 7.13 (s, 2H, thienyl protons), 0.32 [s, 12H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ].  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$ ): 160.1 (thienyl carbon), 144.1 (thienyl carbon), 142.3 (phenyl carbon), 141.1 (phenyl carbon), 130.1 (thienyl carbon), 128.4 (phenyl carbon), 127.8 (phenyl carbon), 126.8 (thienyl carbon), 61.5 [ $>\text{C}(\text{Ph})_2$ ], 1.7 [ $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ]. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1100 (Si–O–Si).



## 第五章

ベンゾジチオフェン骨格を有するポリ（テトラ  
メチルシルアリーレンシロキサン）誘導体  
の合成とその物性

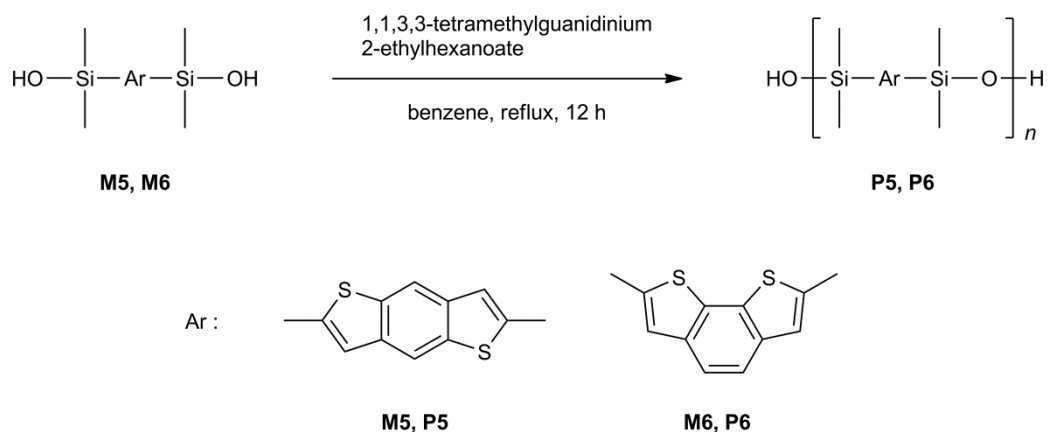
## 5.1 緒言

縮合環芳香族誘導体を重合して得られる共役ポリマー[46,47]は、柔軟、低コスト、低消費電力の電気光学デバイスのための魅力的な材料として注目されている。また、チオフェンを含有する縮合環芳香族化合物は、有機伝導体[69,70]、バンドギャップが狭いポリマー[71,72]および電界効果トランジスタ (FET) [44,73]に使用される電子材料として興味深いものである。さらに、ベンゾジチオフェン (BDT) はベンゼン環と二つのチオフェン環が縮合した芳香環である。また、ベンゼン環は最高占有分子軌道 (HOMO) のエネルギー準位を低下させ、隣接しているビチオフェンの電子密度を低下させる[41-43]。さらに、BDT 誘導体は平面分子構造を有していることから、効率的なキャリア移動による高い電界効果トランジスタ (FET) 特性を与えると考えられる[44,45]。

一方で、芳香環上にシリル基を導入することにより、高い蛍光量子収率をもたらすことが報告されている[25-27,55-61]。高分子 OLED 材料としてのポリシロキサン誘導体の使用は、それらの低いガラス転移温度 ( $T_g$ ) [1,2] が凝集体や鎖間エキシマー形成を可能にするため、発光の色の安定性の低下を誘発することから不適切であると考えられる。一方で、優れた熱安定性や酸素原子に対する安定性[1,2,64,74]などのポリシロキサンの性質は高分子 OLED 材料に適していると考えられる。ポリシロキサン誘導体の  $T_g$  を向上させる方法の一つとして、主鎖に嵩高く剛直な芳香環を導入することが挙げられる[15,19-22,65,67]。例えば、ポリ(ジメチルシロキサン)の  $T_g$  は $-123\text{ }^\circ\text{C}$ [1]であるが、ポリ(テトラメチルシルアリーレンシロキサン)誘導体の  $T_g$  は、導入されたアリーレン部位によって、 $-52\text{ }^\circ\text{C}\sim 191\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲にある[15,19-22,25-27,59,67]。これらの観点より、ピレン[25]、ジベンゾシロール[26]あるいはシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン[67]を有するポリ(テトラメチルシルアリーレンシロキサン)誘導体の合成が報告されており、得られた誘導体は、良好な熱安定性および光学特性を示した。特に、シクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン[33,34]はフルオレンの類似化合物であり、フルオレン骨格中のベンゼン環をチオフェン環に置き換えたビチオフェン縮合環誘導体である。また、フルオレン誘導体は、比較的高い蛍光量子収率を示すことが報告されている[75,76]。しかしながら、シクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン誘導体は、低い蛍光量子収率を示したことから、シクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン誘導体は、フルオレン誘導体とは異なる光学特性を有することが明らかとなっている[67]。さらに、シクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェンにジメチル、メチルフェニル、あるいはジフェニルシリル基を導入することにより蛍光量子収率が改善することが報告されている[67]。そこで、ベンゼン環をチオフェン環に置換した縮合芳香環を有するポリ(テトラメチルシルアリーレンシロキサン)誘導体に注目した。ベンゾ[1,2-*b*:4,5-*b'*]ジチオフェンおよびベンゾ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェンは、アントラセンおよびフェナントレンの両端のベンゼン環をチオフェン環に置き換えた類似化合物である。

以上の背景により、本章では、ベンゾ[1,2-*b*:4,5-*b'*]ジチオフェン (P5) あるいはベンゾ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン (P6) 骨格を有するポリ(テトラメチルシルアリーレ

ンシロキサン) 誘導体の合成と得られた誘導体の熱物性および光学特性について述べる (Scheme 5-1)。

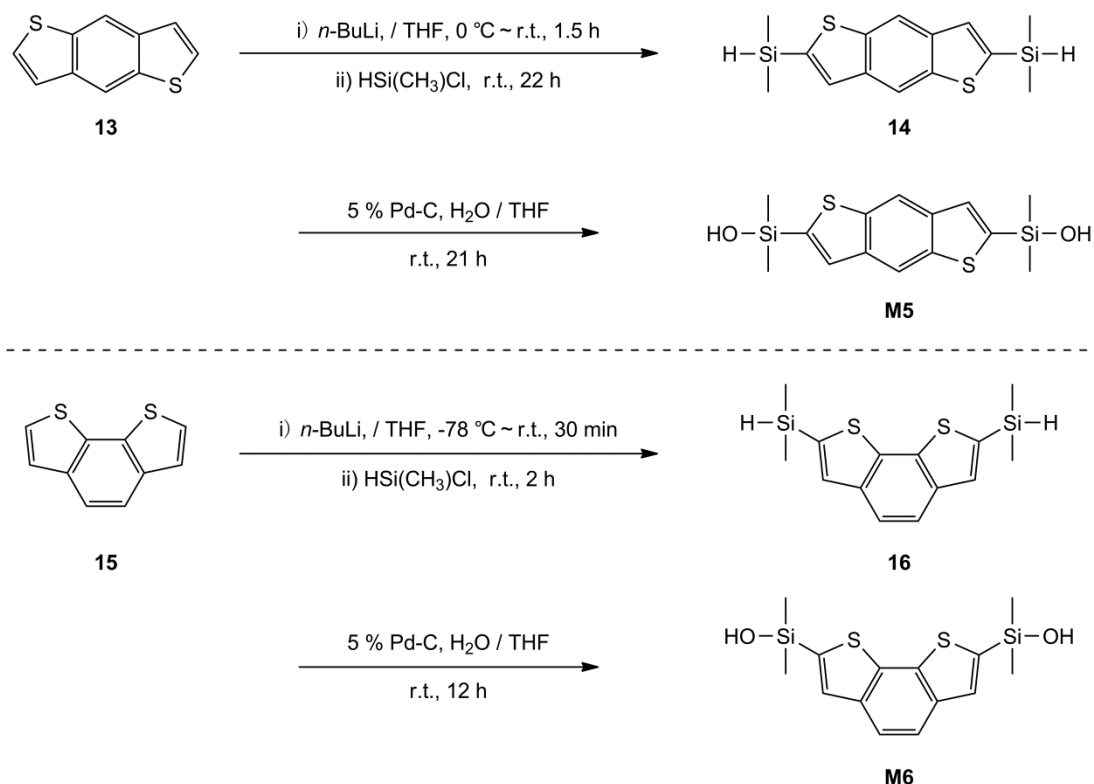


Scheme 5-1. Polycondensation of 2,6-bis(dimethylhydroxysilyl)benzo[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophene (**M5**) and 2,7-bis(dimethylhydroxysilyl)benzo[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene (**M6**).

## 5.2 結果と考察

### 5.2.1 モノマーとポリマーの合成

Scheme 5-2 にジシラノールモノマー [2,6-ビス (ジメチルヒドロキシシリル) ベンゾ [1,2-*b*:4,5-*b'*]ジチオフェン (**M5**) , 2,7-ビス (ジメチルヒドロキシシリル) ベンゾ [2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン (**M6**) ] の合成経路を示す。



Scheme 5-2. Synthetic pathways for 2,6-bis(dimethylhydroxysilyl)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene (**M5**) and 2,7-bis(dimethylhydroxysilyl)benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (**M6**).

まず、既報に従い、ベンゾ [1,2-*b*:4,5-*b'*]ジチオフェン (**13**) [77]およびベンゾ [2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン (**15**) [78]を合成した。次に、得られた **13** および **15** と *n*-ブチルリチウムを用いたリチオ化反応後、クロロジメチルシランと反応させることにより、それぞれ 2,6-ビス (ジメチルヒドロキシシリル) ベンゾ [1,2-*b*:4,5-*b'*]ジチオフェン (**14**) および 2,7-ビス (ジメチルヒドロキシシリル) ベンゾ [2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン (**16**) を得た。その後、5%パラジウムカーボンを触媒とした **14** および **16** の加水分解反応により、それぞれ **M5** および **M6** を合成した。

得られた **M5** および **M6** の重縮合反応を 1,1,3,3-テトラメチルグアニジニウム-2-エチルヘキサノエイトを触媒として用いて行うことにより、それぞれ **P5** および **P6** を得た (Scheme 5-1)。本重縮合では、既報の通りベンゼン、トルエンなどのモノマーや得

られたポリマーの両方を溶解させ水と共沸混合物を形成する溶媒を使用することができる[15,19,20,65]。M5 および M6 の重縮合の結果を Table 5-1 に示す。

Table 5-1. Results of polycondensation and thermal properties of P5 and P6.

Polymer	Yield (%) <sup>a</sup>	$M_n$ <sup>b</sup>	$M_w / M_n$ <sup>b</sup>	$T_g$ (°C) <sup>c</sup>	$T_m$ (°C) <sup>d</sup>	$T_{d5}$ (°C) <sup>e</sup>
P5	66	15000	1.49	76	222	420
P6	75	47000	1.63	57	– <sup>f</sup>	494

<sup>a</sup> Insoluble part in methanol.

<sup>b</sup> Estimated from SEC eluted with THF based on polystyrene standards.

<sup>c</sup> Glass transition temperature determined by DSC on a second heating scan at a rate of 10 °C/min in N<sub>2</sub>.

<sup>d</sup> Melting temperature determined by DSC at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere.

<sup>e</sup> Temperature at 5 % weight loss determined by TG in N<sub>2</sub>.

<sup>f</sup> Not detected from –50 °C to 400 °C.

P5 および P6 は、THF、クロロホルム、トルエンなどをはじめとする汎用有機溶媒に対して良好な溶解性を示すことが明らかとなった。P5 および P6 の構造は SEC 測定および NMR 分光法により確認した。P5 および P6 の SEC の結果 (Fig. S4, Fig. S5, P.97) より、得られたポリマーは単峰性を示したことから、環状二量体または三量体などの低分子量体がほぼ完全にメタノール中での再沈殿によって除去されていることが明らかとなった。M5 および M6 の <sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C NMR をそれぞれ Fig. 5-1 と Fig. 5-2 に、P5 および P6 の NMR をそれぞれ Fig. 5-3 と Fig. 5-4 に示す。

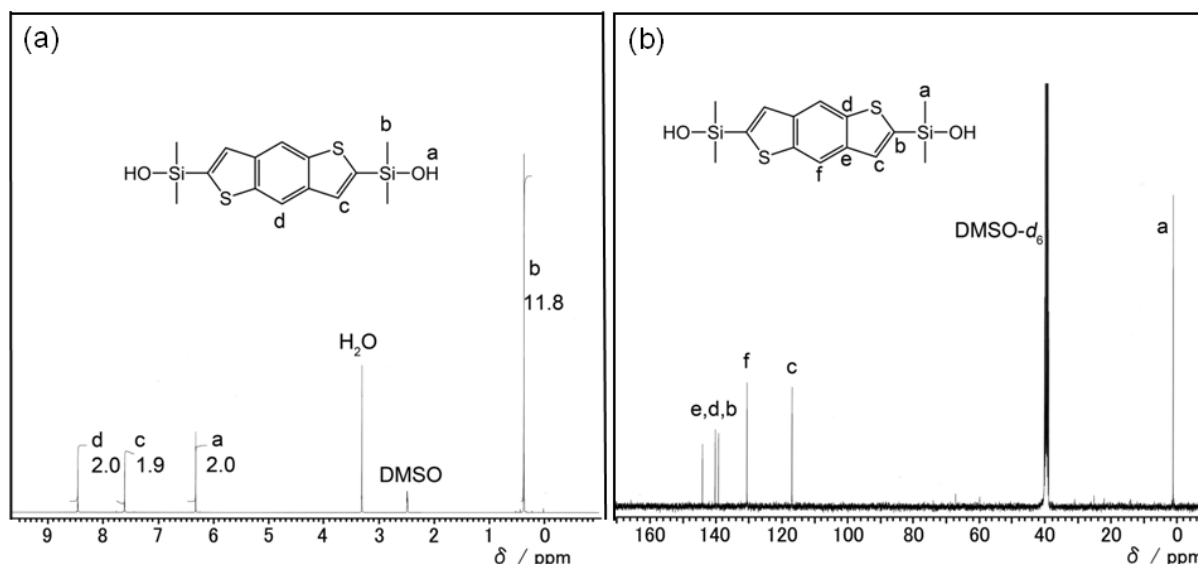


Fig. 5-1. (a) <sup>1</sup>H NMR (solvent: DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) and (b) <sup>13</sup>C NMR spectra (solvent: DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz) of M5 at ambient temperature.

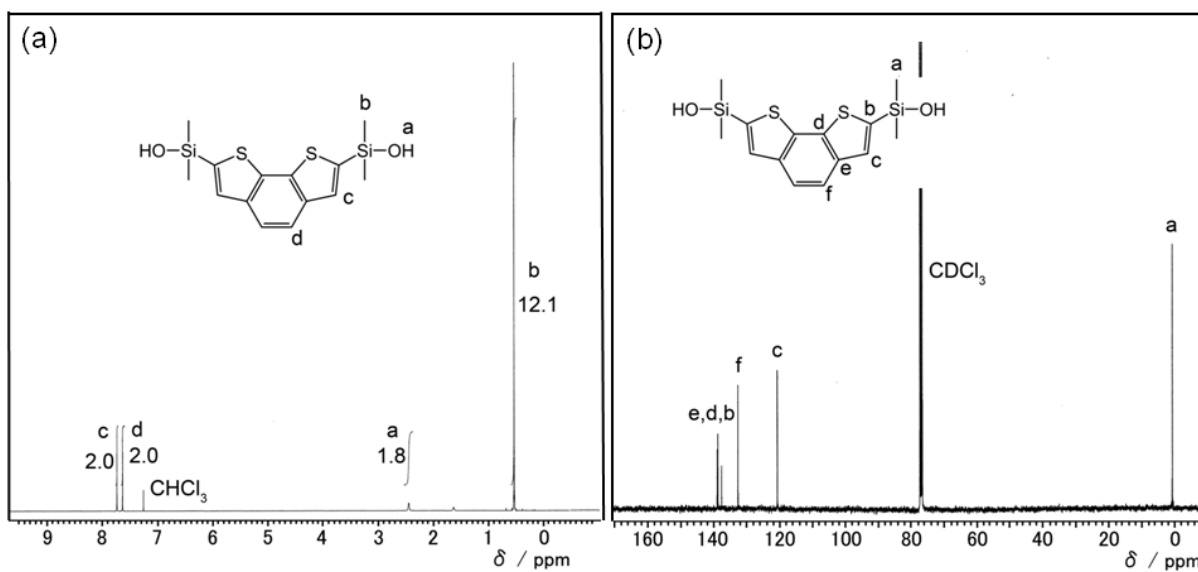


Fig. 5-2. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) of **M6** at ambient temperature.

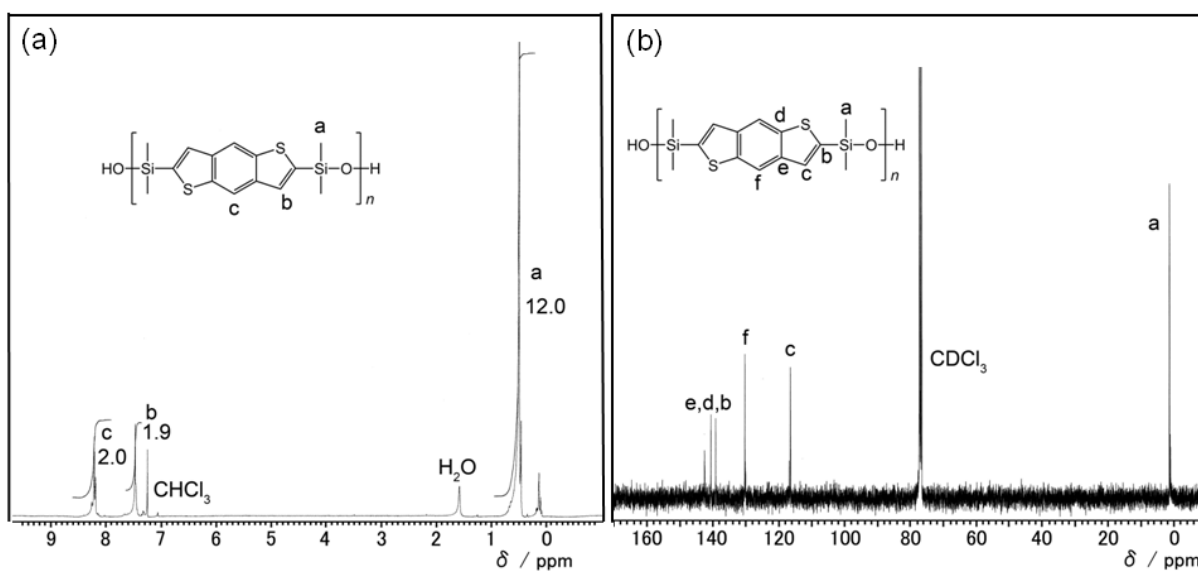


Fig. 5-3. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) of **P5** at ambient temperature.

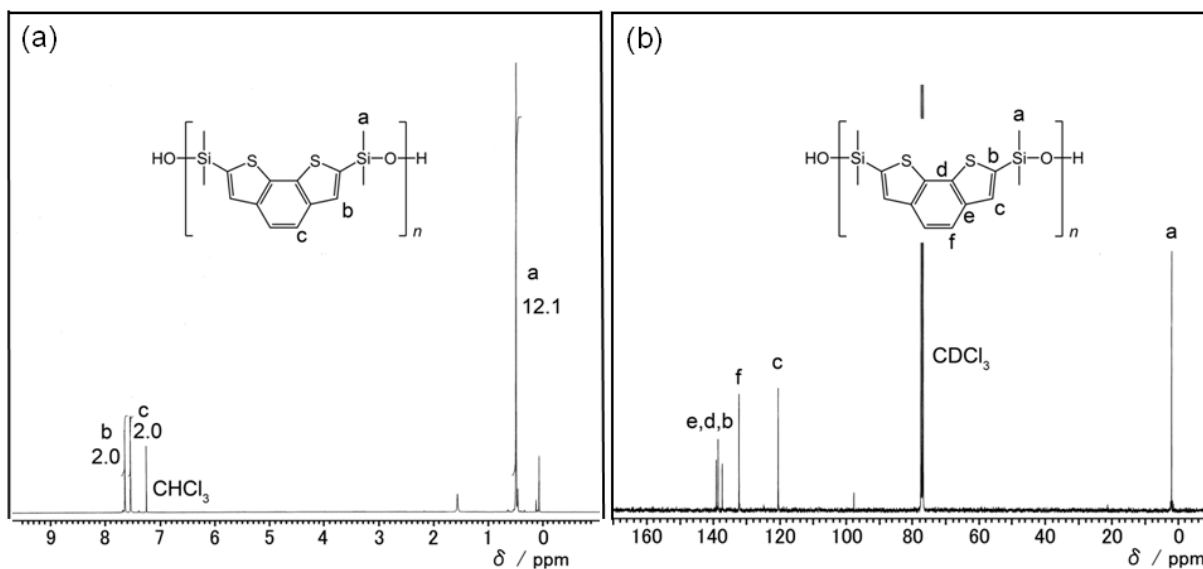


Fig. 5-4. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) of **P6** at ambient temperature.

**P5** および **P6** の  $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR は、**M5** および **M6** の  $^1\text{H}$  NMR において観測されたようなヒドロキシ基に起因する 6.16 ppm (in  $\text{DMSO}-d_6$ ) あるいは 2.44 ppm (in  $\text{CDCl}_3$ ) のシグナルの消失を除いて、**M5** および **M6** とほぼ同様であった。Fig. 5-3 および Fig. 5-4 に示すように、 $^1\text{H}$  NMR のシグナル、積分値および  $^{13}\text{C}$  NMR のシグナルが **P5** および **P6** の構造に対して帰属できることから、**P5** および **P6** の構造を確認した。これらの結果より、副反応は重縮合中に進行していないものと考えられる。

## 5.2.2 ポリマーの熱物性

**P5** および **P6** の  $T_g$  を DSC 測定により決定した。**P5** および **P6** の DSC 曲線を Fig. 5-5 に示す。

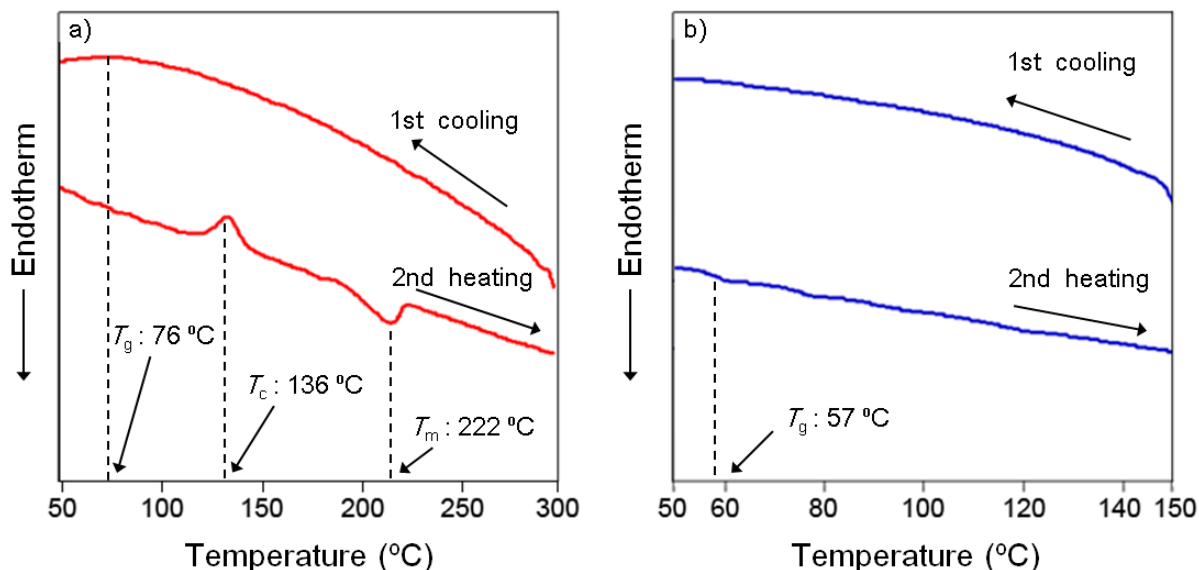


Fig. 5-5. DSC thermograms of (a) **P5** and (b) **P6** on the first cooling and the second heating scans under a  $N_2$  flow rate of 10 mL/min and with a cooling/heating rate of 10 °C/min.

Fig. 5-5 より、**P5** および **P6** の  $T_g$  は、それぞれ 76 °C および 57 °C と決定された。**P6** の  $T_g$  が **P5** のそれよりも低かったのは、**P6** 中のベンゾ[2,1-*b*;3,4-*b'*]ジチオフェンが屈曲構造を有する芳香環であるため、アリーレン部位間の相互作用が抑制されたことが原因と考えられる。また、**P5** の DSC 測定における昇温過程において、136 °C 付近に結晶化にともなう発熱ピーク ( $T_c$ ) を観測した後、 $T_m$  を 222 °C で観測した。しかし、**P6** の DSC 測定において、 $T_c$  および融点 ( $T_m$ ) が観測されなかった。この結果より、**P5** は結晶性を示し、主鎖にベンゾ[2,1-*b*;3,4-*b'*]ジチオフェン骨格を導入することにより、ポリマー鎖の結晶化傾向が減少することが示唆された。一方で、**P5** および **P6** の  $T_{d5}$  は TGA 測定により、それぞれ 420 °C および 494 °C と決定された。



### 5.2.3 光学特性

Fig. 5-6 に BDT 誘導体の吸収および蛍光スペクトルを示す。Table 5-2 は BDT 誘導体の光学特性をまとめて示す。

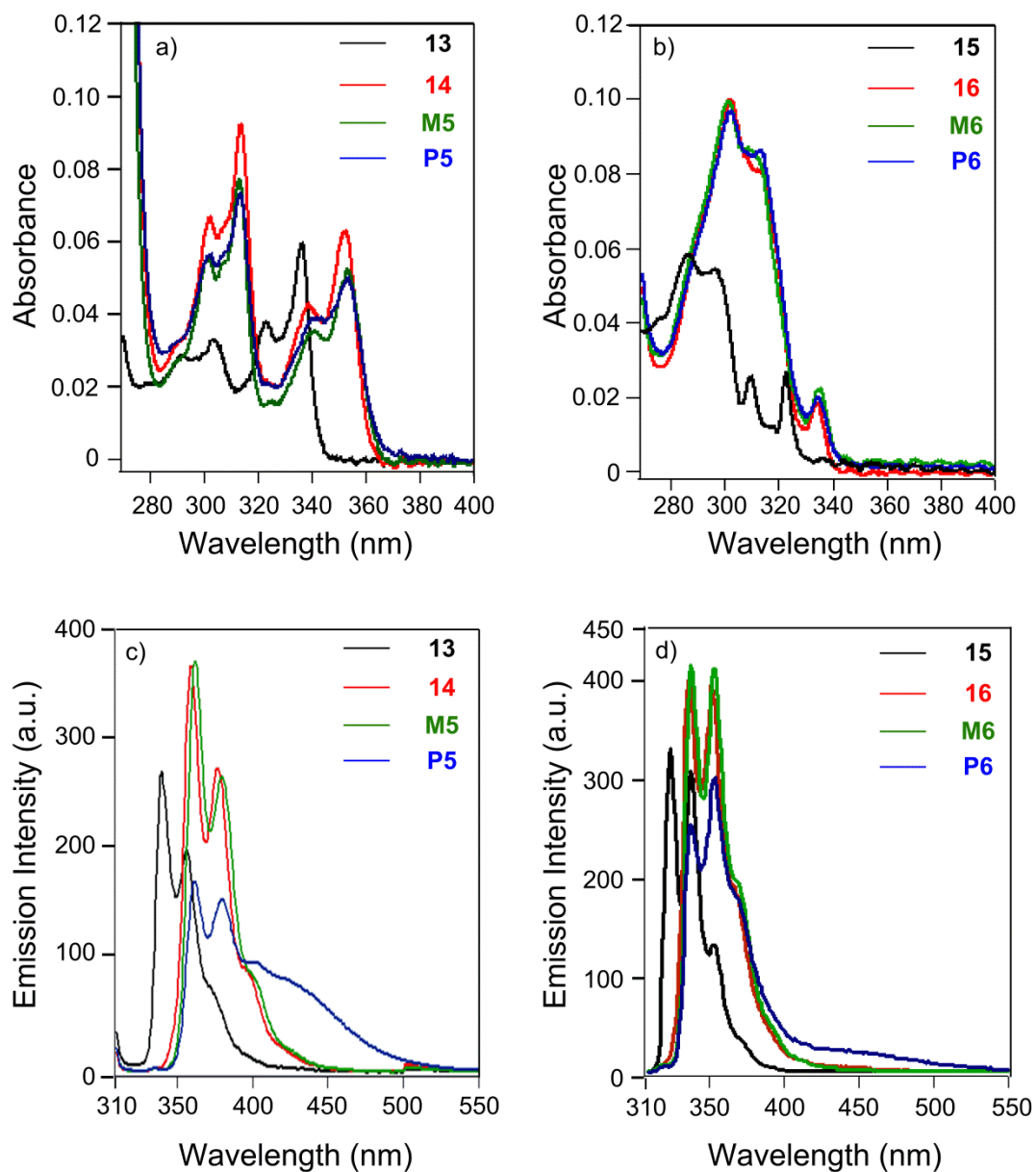


Fig. 5-6. Absorption spectra of benzo[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophene derivatives (**13**, **14**, **M5**, and **P5**) (a) and of benzo[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene derivatives (**15**, **16**, **M6**, and **P6**) (b); fluorescence spectra of **13**, **14**, **M5**, and **P5** (c,  $\lambda_{ex}$ : 303 nm) and of **15**, **16**, **M6**, and **P6** (d,  $\lambda_{ex}$ : 290 nm) at ambient temperature (solvent: CHCl<sub>3</sub>, conc.:  $5.0 \times 10^{-6}$  mol / L).

Table 5-2. Optical properties of BDT derivatives.

Compound	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm} (\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\Phi_{\text{F}}^{\text{a}}$
<b>13</b>	292 (7500) 303 (6600) 322 (7500) 336 (12000)	340 356	0.06
<b>14</b>	301 (13400) 313 (18500) 338 (8600) 352 (12600)	359 377	0.09
<b>M5</b>	302 (11100) 312 (15500) 338 (7000) 353 (10500)	362 380	0.09
<b>P5</b>	301 (12300) 313 (14700) 338 (7800) 353 (10100)	362 380 430	0.09
<b>15</b>	287 (11700) 297 (10900) 310 (5100) 323 (5300)	326 339	0.07
<b>16</b>	301 (20000) 313 (16000) 334 (3700)	338 352	0.10
<b>M6</b>	301 (20000) 312 (17000) 335 (4500)	339 354	0.10
<b>P6</b>	302 (19000) 313 (17000) 335 (4000)	339 354	0.09

<sup>a</sup> Fluorescence quantum yield ( $\Phi_{\text{F}}$ ) was determined by using anthracene ( $\Phi_{\text{F}}$ : 0.27) [79] as a standard in  $\text{CHCl}_3$ .

さらに、アントラセンおよびフェナントレンは、ベンゾ[1,2-*b*:4,5-*b'*]ジチオフエン (**13**) およびベンゾ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフエン (**15**) の両端のチオフエン環をベンゼン環に置換した類似化合物であり、これまでにアントラセン (**Pb**, Fig. 5-7) あるいはフェナントレン (**Pc**, Fig. 5-7) 骨格を有するポリ(テトラメチルシルアリーレンシロキサン) 誘導体の合成について報告されている[20]。しかしながら、アントラセンおよびフェナントレン誘導体の光学特性については報告されていない。そこで、アントラセンおよびフェナントレン誘導体の光学特性を Fig. 5-8 および Table 5-3 に示す。

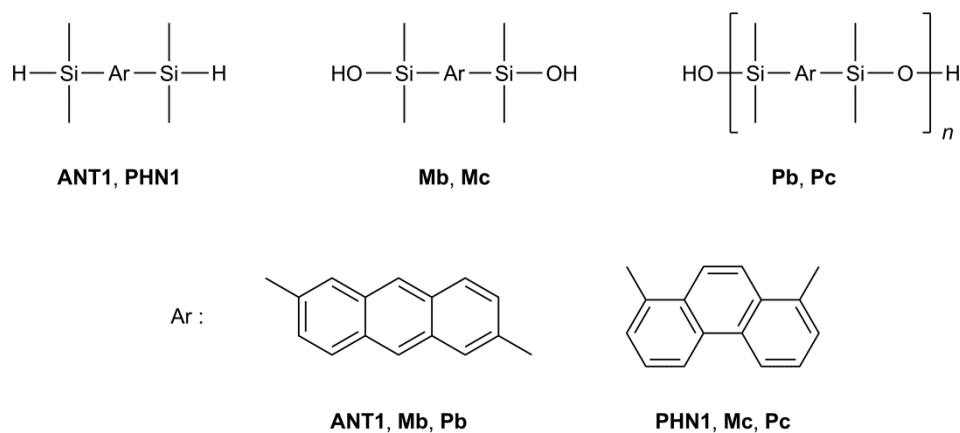


Fig. 5-7. Structure of anthracene and phenanthrene derivatives. **ANT1**: 2,6-bis(dimethylsilyl)anthracene, **Mb**: 2,6-bis(dimethylhydroxysilyl)anthracene, **Pb**: poly(tetramethyl-2,6-silanthrylenesiloxane), **PHN1**: 1,8-(dimethylsilyl)phenanthrene, **Mc**: 1,8-bis(dimethylhydroxysilyl)phenanthrene, **Pc**: poly(tetramethyl-1,8-silphenanthrylenesiloxane).

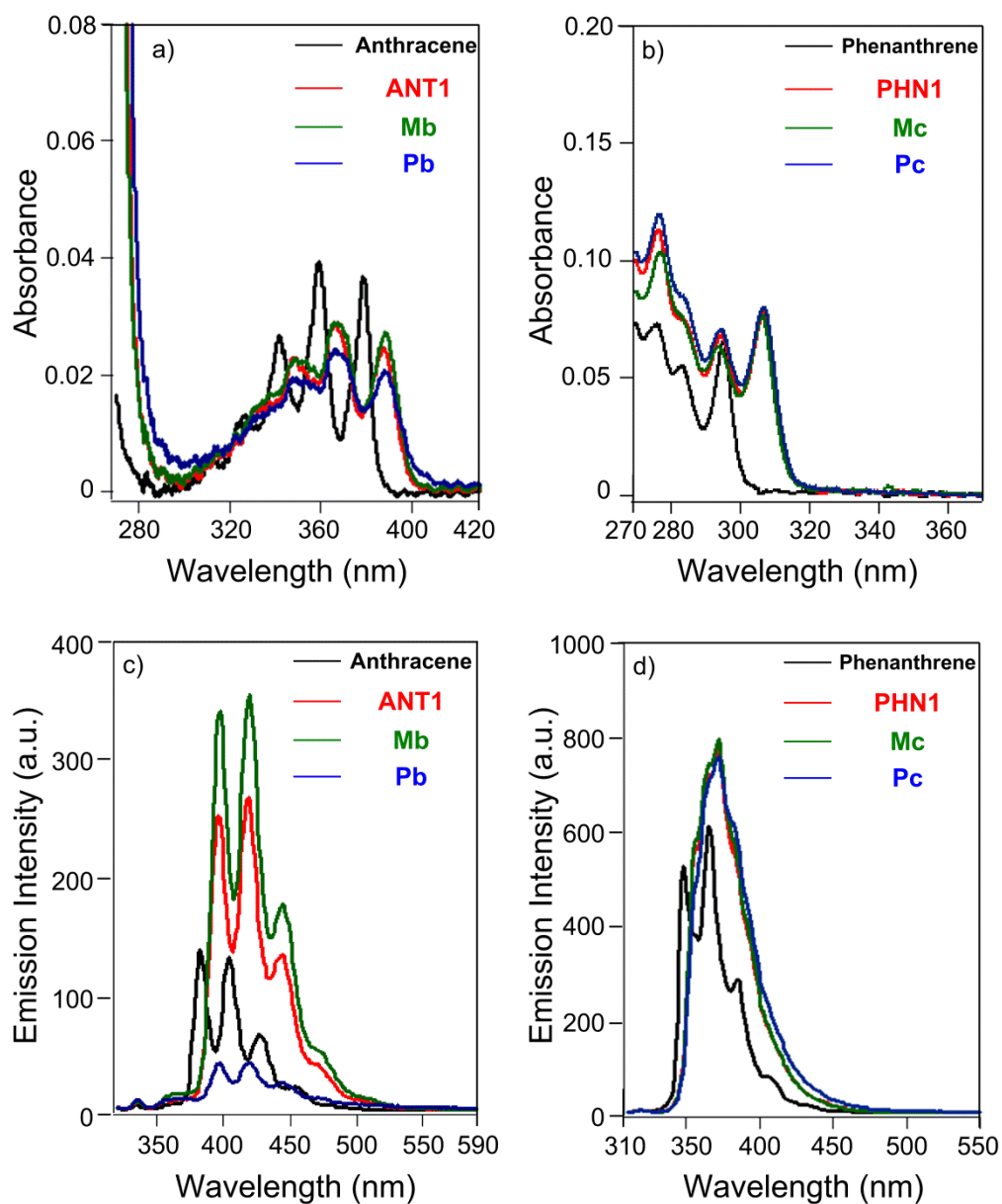


Fig. 5-8. Absorption spectra of anthracene derivatives (anthracene, **ANT1**, **Mb**, and **Pb**) (a) and of phenanthrene derivatives (phenanthrene, **PHN1**, **Mc**, and **Pc**) (b); fluorescence spectra of anthracene, **ANT1**, **Mb**, and **Pb** (c,  $\lambda_{\text{ex}}$ : 303 nm) and of phenanthrene, **PHN1**, **Mc**, and **Pc** (d,  $\lambda_{\text{ex}}$ : 290 nm) at ambient temperature (solvent:  $\text{CHCl}_3$ , conc.:  $5.0 \times 10^{-6}$  mol / L.).

Table 5-3. Optical properties of anthracene and phenanthrene derivatives.

Compound	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$ ( $\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\Phi_{\text{F}}^{\text{a}}$
<b>Anthracene</b>	313 (1000) 325 (2600) 342 (5400) 379 (7300)	382 404 428	0.27
<b>ANT1</b>	320 (1600) 331 (2800) 348 (4600) 387 (4900)	396 417 444	0.40
<b>Mb</b>	321 (1800) 332 (2900) 349 (4600) 388 (5400)	397 418 444	0.55
<b>Pb</b>	320 (1900) 332 (2600) 347 (3900) 387 (4100)	397 419 445	0.10
<b>Phenanthrene</b>	275 (15000) 283 (11000) 295 (13000)	348 366 385	0.15
<b>PHN1</b>	276 (22600) 283 (15000) 294 (12600) 307 (15700)	372	0.25
<b>Mc</b>	277 (20800) 283 (15200) 294 (12600) 307 (15400)	372	0.26
<b>Pc</b>	277 (24000) 283 (17000) 294 (14200) 307 (16000)	372	0.23

<sup>a</sup> Fluorescence quantum yield ( $\Phi_{\text{F}}$ ) was determined by using anthracene ( $\Phi_{\text{F}}$ : 0.27) [79] as a standard in  $\text{CHCl}_3$ .

芳香環にジメチルシリル基を導入することにより、すべての誘導体の吸収スペクトルにおいて、ジメチルシリル基と芳香環間の $\sigma$ - $\pi$ および $\sigma^*$ - $\pi^*$ 共役により吸収スペクトルの長波長シフトおよびモル吸光係数 ( $\epsilon$ ) の増加が観測された[25–27,55–59,61,67]。さらに、アルキルシリル化合物の $\lambda_{\text{max}}$ を含む吸収バンドは、 $^1\text{A}$  から  $^1\text{L}_a$  への遷移に起因することが報告されている[57]。

一方、 $\sigma^*$ - $\pi^*$ 共役による最低空軌道 (LUMO) の安定化により、最高被占軌道 (HOMO) と LUMO の間のエネルギーギャップが低下し、吸収波長の長波長シフトが誘起することが知られている[55,61]。HOMO における $\sigma$ - $\pi$ 共役および LUMO における $\sigma^*$ - $\pi^*$ 共役により、HOMO および LUMO の双極子モーメントの増加に基づいて遷移モーメントが増大することにより、モル吸光係数が増加したものと考えられる[25–27,55–59,61,67]。

一方で、吸収スペクトルにおけるジメチルシリル基の導入の効果を確認するため、密度汎関数法 (density functional theory, DFT) を用いて、基底関数には B3LYP/6-31G(d) を使用した Spartan'08 で **M5** と **M6** の HOMO および LUMO のエネルギー準位の計算を行った。Fig. 5-9 は HOMO および LUMO のエネルギー準位ならびに LUMO と HOMO の間のエネルギーギャップを示したエネルギーダイアグラムである。

ベンゾ[1,2-*b*:4,5-*b'*]ジチオフェン誘導体の場合、**13** (–1.08 eV) と **M5** (–1.15 eV) の LUMO のエネルギー準位および **13** (–5.47 eV) と **M5** (–5.27 eV) の HOMO のエネルギー準位の違いは、 $\sigma^*$ - $\pi^*$ 共役による LUMO の安定化および $\sigma$ - $\pi$ 共役による HOMO の不安定化がジメチルシリル基の導入によって誘起されたことに起因する。同様の傾向がフェナントレン誘導体の場合にも観測された。一方、**M6** および **Mb** の LUMO のエネルギー準位は **15** およびアントラセンよりも小さく、 $\sigma^*$ - $\pi^*$ 共役による LUMO の安定化がジメチルシリル基の導入によって誘起されたことに起因する。さらに、**M6** および **Mb** の HOMO のエネルギー準位は **15** およびアントラセンよりも小さく、 $\sigma$ - $\pi$ 共役による HOMO の安定化がジメチルシリル基の導入によって誘起されたことに起

因する。HOMO のエネルギー準位は、芳香環の種類に依存することが考えられるが、HOMO のエネルギー準位の安定化あるいは不安定化を誘起するための明確な理由は現段階では解明されていない。また、ジメチルシリル基の導入は主に $\sigma^*$ - $\pi^*$ 共役によって LUMO のエネルギー準位が安定化され、LUMO と HOMO の間のエネルギーギャップが減少し、極大吸収波長の長波長シフトが誘起されたものと考えられる。

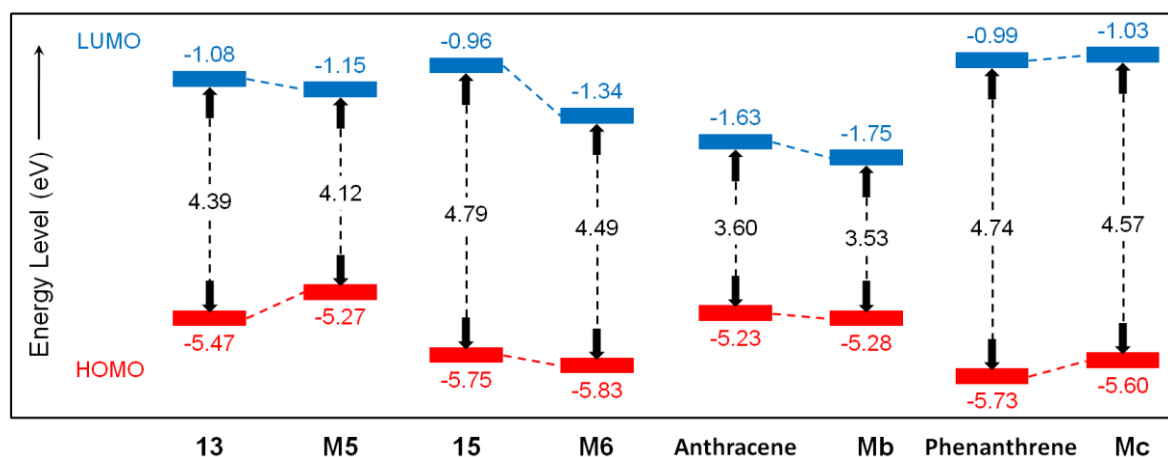


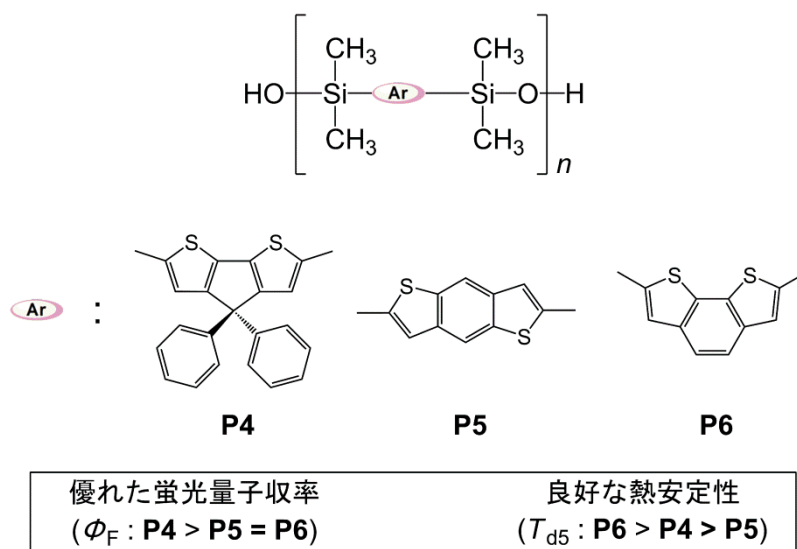
Fig. 5-9. Energy diagrams of BDT, anthracenes, and phenanthrene derivatives calculated using DFT method at the B3LYP/6-31G(d) level.

BDT, アントラセンおよびフェナントレン誘導体の極大発光波長 ( $\lambda_{em}$ ) および蛍光量子収率 ( $\Phi_F$ ) を Table 5-2 および Table 5-3 に示す。すべての誘導体の蛍光スペクトルにおいて、ジメチルシリル基を導入することによって、発光波長の長波長シフトが観測された。さらに、**P5** および **P6** の蛍光スペクトルにおいて、400~500 nm 付近に幅広い発光が観測された。この幅広い発光は、**P5** および **P6** の分子内および/または分子間相互作用によるエキシマー形成に起因するものと考えられる。また、**P5** のエキシマー形成に基づく発光強度は、**P6** の場合よりもかなり強い。このことから、**P5** においては BDT 骨格間の比較的強い相互作用が存在すると考えられる。

一方、アントラセンあるいはフェナントレン骨格にジメチルシリル基を導入することにより  $\Phi_F$  が向上した。しかしながら、BDT 骨格にジメチルシリル基を導入することによる  $\Phi_F$  の向上は観測されなかった。既報[55,57,61]にもあるように、ジメチルシリル基の導入による  $\Phi_F$  の向上は、モル吸光係数 ( $\epsilon$ ) の増加および/または小さい項間交差速度定数によるものと考えられる。一方で、ジメチルシリル体 (**14**, **M5**, **P5**, **16**, **M6**, **P6**) の  $\Phi_F$  は無置換の BDT 誘導体 (**13**, **15**) と似たような値であった。この結果は、ジメチルシリル体における BDT 骨格間の比較的強い相互作用により、BDT 骨格の凝集が引き起こされたことが理由と考えられる。

### 5.3 結論

本章では、ベンゾ[1,2-*b*:4,5-*b'*]ジチオフエン (**P5**) およびベンゾ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフエン (**P6**) 骨格を有するポリ(テトラメチルシルアリーレンシロキサン) 誘導体の合成を達成した。**P5** および **P6** は THF, クロロホルム, トルエンなどをはじめとする汎用有機溶媒に対して良好な溶解性を示すことが明らかとなった。得られた **P5** および **P6** の  $T_g$  は, それぞれ 76 °C および 57 °C であった, また, **P5** は 136 °C 付近に結晶化にともなう発熱ピークを観測した後, 222 °C 付近に融解にともなう吸熱ピークが観測されたことより, 結晶性高分子であると推察された。一方, **P6** に関しては  $T_m$  が観測されず, 非晶性高分子であると推察された。このことは, ベンゾ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフエン骨格を導入することにより結晶性が低下することを示す。さらに, **P5** および **P6** の  $T_{d5}$  は, それぞれ 420 °C および 494 °C であった。BDT の置換基としてジメチルシリル基を導入することにより, 吸収波長の長波長シフトおよび  $\epsilon$  の増加が観測された。極大吸収波長 ( $\lambda_{abs}$ ) および極大発光波長 ( $\lambda_{em}$ ) の長波長シフトは  $\sigma^*$ - $\pi^*$  共役による LUMO の安定化によって誘起されたものと考えられる。また,  $\Phi_F$  はアントラセンあるいはフェナントレン骨格にジメチルシリル基を導入することにより向上した。一方で, ベンゾジチオフエン骨格にジメチルシリル基を導入することによる  $\Phi_F$  の向上が観測されなかった。この結果は, ジメチルシリル体における BDT 骨格間の比較的強い相互作用により BDT 骨格の凝集を引き起こしたことが理由と考えられる。



## 5.4 実験項

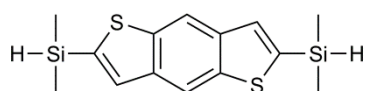
### 5.4.1 Materials

Benzo[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophene (**13**) [77] and benzo[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene [78] (**15**) were prepared using the method reported in the literature. *n*-Butyllithium in hexane (1.6 mol/L) (KANTO KAGAKU), chlorodimethylsilane (Tokyo Kasei Kogyo Co., Inc.) and 5% palladium on charcoal (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) were commercially available and used as received. Tetrahydrofuran (THF, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) and benzene (KANTO KAGAKU) were used after distilling over sodium. 1,1,3,3-Tetramethylguanidinium 2-ethylhexanoate was obtained from an equimolar mixture of 1,1,3,3-tetramethylguanidine and 2-ethylhexanoic acid (Tokyo Kasei Kogyo Co., Inc.) [19–22,67]. 2,6-Bis(dimethylsilyl)anthracene (**ANT1**), 2,6-bis(dimethylhydroxysilyl)anthracene (**Mb**), poly(tetramethyl-2,6-silanthrylenesiloxane) (**Pb**), 1,8-(dimethylsilyl)phenanthrene (**PHN1**), 1,8-bis(dimethylhydroxysilyl)phenanthrene (**Mc**) and poly(tetramethyl-1,8-silphenanthrylenesiloxane) (**Pc**) were prepared using a previously reported method [20].

### 5.4.2 Measurements

<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE 400F spectrometer in deuterated chloroform (CDCl<sub>3</sub>) or dimethylsulfoxide [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO] at ambient temperature. IR spectra were measured on a Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spectrometer. The glass transition temperature (*T<sub>g</sub>*) and melting temperature (*T<sub>m</sub>*) were determined by differential scanning calorimetry (DSC) on a RIGAKU ThermoPlus DSC 8230 at a heating/cooling rate of 10 °C/min under nitrogen at a flow rate of 10 mL/min. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a RIGAKU ThermoPlus TG8110 at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere. The number-average (*M<sub>n</sub>*) and weight-average (*M<sub>w</sub>*) molecular weights were estimated by size-exclusion chromatography (SEC) on an SHOWA DENKO Shodex GPC-101 system with polystyrene gel columns (a pair of Shodex GPC LF-804), eluting with THF and using a calibration curve of polystyrene standards. Gas chromatography mass spectroscopy (GC/MS) was conducted using an Agilent 6890/5973 instrument. Absorption spectra were measured on a Shimadzu UV-2450 spectrophotometer. Emission spectra were measured on a Shimadzu RF-5300PC spectrophotometer using a solution that was degassed by argon bubbling for 30 min. The fluorescence quantum yields ( $\Phi_F$ ) was determined using anthracene ( $\Phi_F$ : 0.27) [79] as a standard. The optimized geometrical structures and the energies for the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) were estimated through density functional theory (DFT) calculations at the B3LYP/6-31G(d) level of theory using Spartan '08 for Windows (Wavefunction, Inc., Irvine, CA, USA) [63].

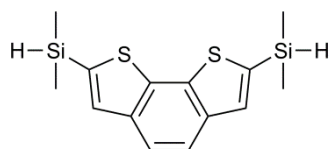
### Synthesis of 2,6-bis(dimethylsilyl)benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene (**14**)



Under a dry argon atmosphere, 1.6 mol/L *n*-butyllithium in hexane (3.8 mL, 6.31 mmol) was added dropwise to **13** (0.400 g, 2.10 mmol) in dry THF (21 mL) at 0 °C, and the mixture was stirred for 30 min. After the mixture was stirred for 1 h at ambient temperature, chlorodimethylsilane (0.796 g, 8.41 mmol) was added to this solution. The reaction mixture was stirred for 22 h at ambient temperature and poured into 20 mL of water with stirring. The crude product was extracted with ethyl acetate. The combined organic layer was washed several times with water, dried over anhydrous sodium sulfate and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure and purified by silica gel chromatography using hexane as the eluent. The collected fraction with an  $R_f$  value of 0.40 was concentrated under reduced pressure, and the residue was recrystallized from a mixed solvent of chloroform/methanol to afford **14** as colorless crystals with a yield of 81 % (0.52 g, 1.70 mmol).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ ): 8.29 (s, 2H, aromatic protons), 7.53 (s, 2H, aromatic protons), 4.63 [m, 2H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-H}$ ], 0.47 [m, 12H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-}$ ].  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$ ): 140.9 (aromatic carbon), 140.1 (aromatic carbon), 139.1 (aromatic carbon), 131.1 (aromatic carbon), 116.2 (aromatic carbon),  $-3.2$  [ $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-}$ ]. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2100 ( $-\text{Si-H}$ ). Mass (EI,  $m/z$ ): 306 ( $\text{M}^+$ ). M.p.: 101–103 °C.

### Synthesis of 2,7-bis(dimethylsilyl)benzo[2,1-b;3,4-b']dithiophene (**16**)



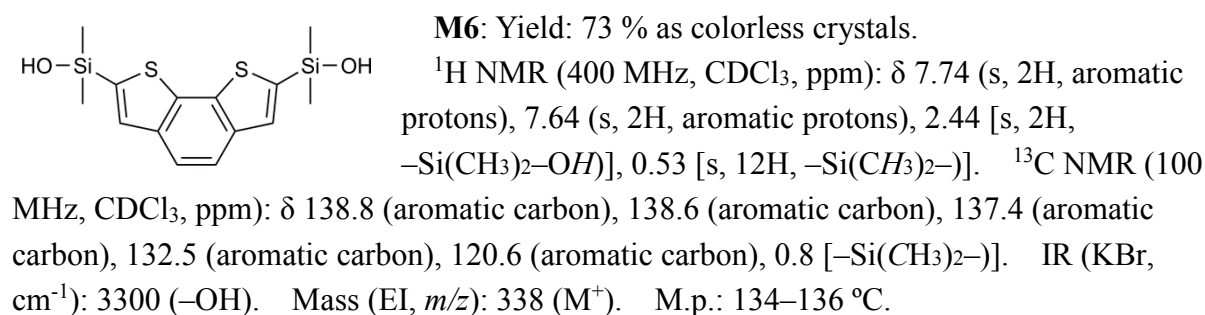
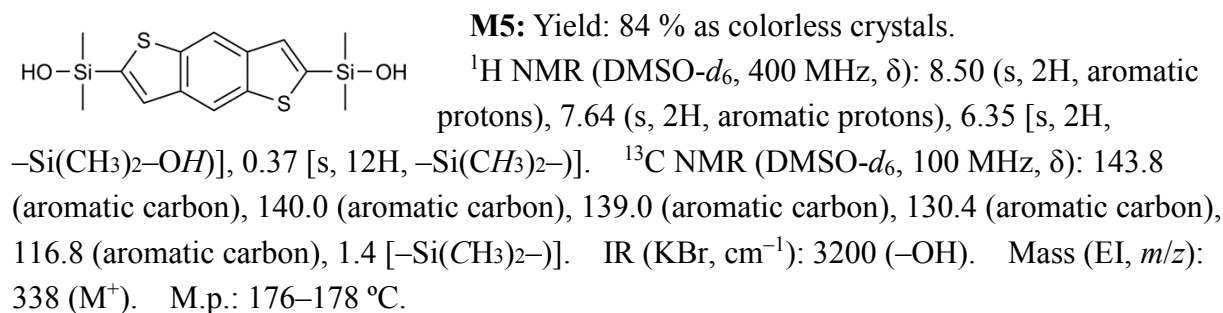
Under a dry argon atmosphere, 1.6 mol/L *n*-butyllithium in hexane (4.2 mL, 6.72 mmol) was added dropwise to **15** (0.318 g, 1.67 mmol) in dry THF (13 mL) at  $-78$  °C, and the reaction mixture was stirred for 15 min. After stirring the mixture for an additional 30 min at ambient temperature, chlorodimethylsilane (0.796 g, 8.41 mmol) was added to the solution at  $-78$  °C. The reaction mixture was stirred for 2 h at ambient temperature and poured into 100 mL of water with stirring. The crude product was extracted with ethyl acetate. The combined organic layer was washed several times with water, dried over anhydrous sodium sulfate and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure and purified by silica gel chromatography using hexane as the eluent. The collected fraction with an  $R_f$  value of 0.62 was concentrated under reduced pressure to afford **16** as a colorless liquid with a yield of 90 % (0.46 g, 1.50 mmol).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ ): 7.74 (s, 2H, aromatic protons), 7.61 (s, 2H, aromatic protons), 4.66 [m, 2H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-H}$ ], 0.47 [m, 12H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-}$ ].  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$ ): 138.6 (aromatic carbon), 137.5 (aromatic carbon), 136.6 (aromatic carbon), 133.0 (aromatic carbon), 120.3 (aromatic carbon),  $-3.0$  [ $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-}$ ]. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2100 ( $-\text{Si-H}$ ). Mass (EI,  $m/z$ ): 306 ( $\text{M}^+$ ).



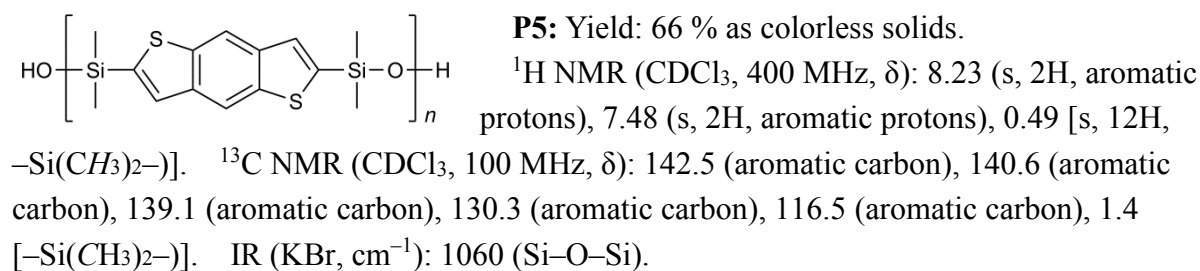
### **Synthesis of 2,6-bis(dimethylhydroxysilyl)benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene (M5) and 2,7-bis(dimethylhydroxysilyl)benzo[2,1-b;3,4-b']dithiophene (M6)**

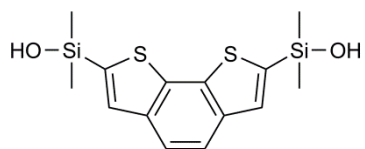
Typical procedures: Under a dry argon atmosphere, **14** (0.50 g, 1.63 mmol) in dry THF (15 mL) was added dropwise to 5 %-Pd on C (8.7 mg) with H<sub>2</sub>O (88 mg, 4.89 mmol) in THF (5.0 mL) at room temperature. The reaction mixture was stirred for 21 h and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure, and the residue was recrystallized from a mixed solvent of benzene/hexane to afford **M5**. **M6** was prepared using a method similar to that for the preparation of **M5** with **16** as the raw material. The spectral data for **M5** and **M6** are shown below.



### **Synthesis of P5 and P6**

Typical procedures: To **M5** (0.250 g, 0.738 mmol) dissolved in benzene (2.5 mL) was added 1,1,3,3-tetramethylguanidinium 2-ethylhexanoate (0.20 g). After the reaction mixture was refluxed for 12 h, it was filtered and poured into 100 mL of methanol to isolate the corresponding polymer (**P5**). **P6** was prepared using a method similar to that for the preparation of **P5** with **M5** as the raw material. The spectral data for **P5** and **P6** are shown below.





**P6:** Yield: 75 % as colorless solids.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$ 7.65 (s, 2H, aromatic protons), 7.54 (s, 2H, aromatic protons), 0.49 [s, 12H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ].  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$ 139.2 (aromatic carbon), 138.7 (aromatic carbon), 137.4 (aromatic carbon), 132.3 (aromatic carbon), 120.5 (aromatic carbon), 1.7 [ $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ]. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1050 (Si–O–Si).

## 第六章

### 総括

ポリ（テトラメチルシルアリーレンシロキサン）誘導体の優れた熱物性および光学特性を明らかにすることにより、これまで耐熱性高分子材料として用いられてきたポリ（テトラメチルシルアリーレンシロキサン）誘導体の発光材料としての応用展開の可能性が期待されている。以上の背景より、本研究では、フェニルシリル基を有するシクロペンタジチオフェンの合成とその光学特性ならびにシクロペンタジチオフェンおよびベンゾジチオフェン骨格を有するポリ（シルアリーレンシロキサン）誘導体の合成とその物性について検討を行った。その研究成果を以下に総括する。

第二章では、フェニルシリル基を有するシクロペンタジチオフェン誘導体の合成とその光学特性について述べた。目的とするCPDT誘導体（CPDT1–CPDT4）はクロロシラン試薬を用いたリチオ化反応により調製した。次に、CPDT誘導体の光学的性質について評価を行った。CPDT1–CPDT4の吸収スペクトルにおいて、吸収波長の長波長シフトおよびモル吸光係数（ $\epsilon$ ）の増加が観測された。一方で、蛍光スペクトルにおいて、発光波長の長波長シフトが観測された。また、DMCPDT1およびCPDT1の $\Phi_F$ はそれぞれ0.01および0.03であり、CPDT骨格にトリメチルシリル基を導入することにより $\Phi_F$ が向上することが観測された。さらに、CPDT2–CPDT4の $\Phi_F$ はそれぞれ0.08、0.23および0.70であった。つまり、シリル基上に複数のフェニル基を導入することにより、大幅に $\Phi_F$ を増加させることが可能であることが明らかとなった。すなわち、シリル基にフェニル基を導入することにより、 $S_1$ 状態の $T_2$ 状態に対する相対的なエネルギーの位置変化をもたらし、 $S_1$ 状態のエネルギーが安定化することによって、 $\Phi_F$ の向上が主に誘起されたものと考えられる。

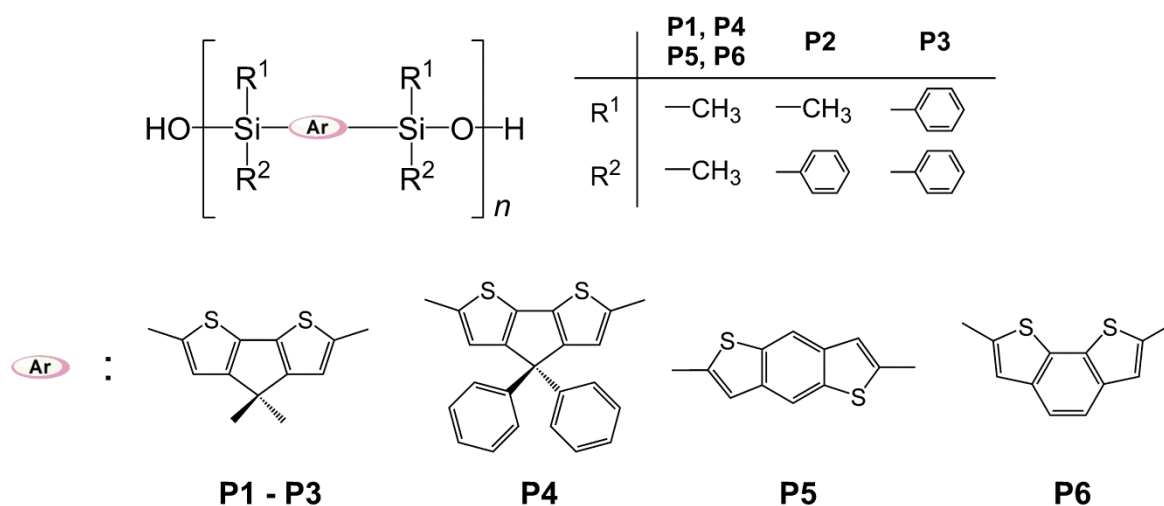
第三章では、シクロペンタジチオフェン骨格を有するポリ（シルアリーレンシロキサン）誘導体の合成とその物性について述べた。目的とする各種ポリマーはそれぞれ対応するジシラノール誘導体を調製し、ベンゼン中、触媒を用いたジシラノール誘導体の重縮合反応を経て合成した。得られたP1–P3の $T_g$ は、それぞれ56 °C、97 °Cおよび137 °Cであり、シリル基上に嵩高いフェニル基を導入することにより主鎖の運動が抑制されるため、 $T_g$ が向上したものと考えられる。また、P1–P3の融点（ $T_m$ ）は観測されなかったことから、P1–P3は非晶性高分子であると推察された。一方、P1–P3の $T_{ds}$ は、それぞれ460 °C、459 °Cおよび479 °Cであり、良好な耐熱性を有することが明らかとなった。また、P1–P3はベンゼン、クロロホルム、テトラヒドロフランなどをはじめとする汎用有機溶媒に対して良好な溶解性を示し、加工性にも優れる高分子であることが明らかとなった。次に、4,4-ジメチルCPDT誘導体の光学的性質について評価を行った。4,4-ジメチルCPDTの置換基としてジメチルシリル基を導入することにより、吸収波長の長波長シフトおよび $\epsilon$ の増加が観測された。さらに、シリル基上にフェニル基を導入することにより、吸収波長の長波長シフトおよび $\epsilon$ の増加が観測された。また、 $\Phi_F$ はCPDT骨格にシリル基を導入することにより向上した。さらに、シリル基上にフェニル基を導入することにより、大幅に $\Phi_F$ を増大させることが可能であるとの知見を得た。すなわち、本章で得られた成果は、第二章で述べたCPDT誘導体の優れた光学特性を高分子化しても維持することが可能であることを明らかにしたものである。

第四章では、ジフェニルシクロペンタジチオフェン骨格を有するポリ（テトラメチルシルアリーレンシロキサン）誘導体の合成とその物性について述べた。目的とするポリマーは、対応するジシラノール誘導体を合成し、シクロペンチルメチルエーテル

中、触媒を用いたジシラノール誘導体の重縮合反応により合成した。得られた **P4** の  $T_g$  は  $109\text{ }^\circ\text{C}$  であり、 $T_m$  が観測されなかったことから、**P4** は非晶性高分子であると推察された。さらに、**P4** の  $T_{ds}$  は  $454\text{ }^\circ\text{C}$  であり、良好な耐熱性を有することが明らかとなった。また、**P4** はベンゼン、クロロホルム、テトラヒドロフランなどをはじめとする汎用有機溶媒に対して良好な溶解性を示し、嵩高いフェニル基を CPDT の 4 位に導入しても優れた加工性を維持していることが明らかとなった。次に、4,4-ジフェニル CPDT 誘導体の光学的性質について評価を行った。4,4-ジフェニル CPDT の置換基としてジメチルシリル基を導入することにより、吸収波長の長波長シフトおよび  $\epsilon$  の増加が観測された。また、 $\Phi_F$  は CPDT 骨格にシリル基を導入することにより向上した。一方で、ジメチルシリル基を有する 4,4-ジメチル CPDT 誘導体の  $\Phi_F$  と比較すると 4,4-ジフェニル CPDT は約 4 倍の値を示した。すなわち、4,4-ジフェニル CPDT 骨格の相互作用と分子運動がスピロ炭素上の嵩高いジフェニル基により抑制され、その結果、無輻射遷移が抑制されたことにより  $\Phi_F$  が改善されたものと考えられる。本章で得られた成果は、CPDT 骨格の 4 位に導入された嵩高いフェニル基と 2 位および 6 位に導入されたジメチルシリル基との協同効果により発光特性が向上することを明らかにしたものである。

第五章ではベンゾジチオフエン骨格を有するポリ（テトラメチルシリアアリーレンシロキサン）誘導体の合成とその物性について述べた。目的とする各種ポリマーはそれぞれ対応するジシラノール誘導体を調製し、ベンゼン中、触媒を用いたジシラノール誘導体の重縮合反応を経て合成した。得られた **P5** および **P6** の  $T_g$  はそれぞれ  $76\text{ }^\circ\text{C}$  および  $57\text{ }^\circ\text{C}$  であった、また、**P5** の DSC 測定における昇温過程において、 $136\text{ }^\circ\text{C}$  付近に結晶化にともなう発熱ピークを観測した後、 $222\text{ }^\circ\text{C}$  付近に融解にともなう吸熱ピークが観測されたことより、結晶性高分子であると推察された。一方、**P6** に関しては、その DSC 測定において、 $T_m$  が観測されず、非晶性高分子であると推察された。さらに、**P5** および **P6** の  $T_{ds}$  はそれぞれ  $420\text{ }^\circ\text{C}$  および  $494\text{ }^\circ\text{C}$  であった。また **P5** および **P6** はベンゼン、クロロホルム、テトラヒドロフランなどをはじめとする汎用有機溶媒に対して良好な溶解性を示し、加工性にも優れる高分子であることが明らかとなった。次に、BDT 誘導体の光学的性質について評価を行った。BDT の置換基としてジメチルシリル基を導入することにより、吸収波長の長波長シフトおよび  $\epsilon$  の増加が観測された。また、**P5** および **P6** の蛍光スペクトルにおいて  $400\sim 500\text{ nm}$  付近に幅広い発光が観測された。この幅広い発光は **P5** および **P6** の分子内および/または分子間相互作用によるエキシマー形成に起因するものと考えられる。一方で、BDT 骨格にシリル基を導入することによる  $\Phi_F$  の向上は観測されなかった。この結果は、ジメチルシリル体における BDT 骨格間の比較的強い相互作用により、BDT 骨格の凝集を引き起こしたことが理由と考えられる。

以上のように、ポリ（シリアアリーレンシロキサン）誘導体のアリーレン部位にチオフエン縮環構造を導入した新規ポリマーが、優れた熱安定性および高い蛍光量子収率を示すことから、本論文はチオフエン縮環構造をポリ（シリアアリーレンシロキサン）誘導体のアリーレン部位に導入することにより、ポリ（シリアアリーレンシロキサン）誘導体を耐熱性材料としてのみでなく、有機 EL 用発光材料や有機 FET 半導体材料などの光学材料としても有望な材料とすることが可能であることを明らかにしている。



優れた蛍光量子収率 (Φ<sub>F</sub> : P3 > P4 > P2 > P1 = P5 = P6)      良好な熱安定性 (T<sub>d5</sub> : P6 > P3 > P1 = P2 = P4 > P5)

Table 6-1. Thermal and optical properties of poly(silarylenesiloxane) derivatives.

Polymer	T <sub>g</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>m</sub> (°C) <sup>b</sup>	T <sub>d5</sub> (°C) <sup>c</sup>	λ <sub>abs</sub> / nm (ε / L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	λ <sub>em</sub> / nm	Φ <sub>F</sub>
<b>P1</b>	56	— <sup>d</sup>	460	336 (23700)    348 (19200)	381	0.09 <sup>e</sup>
<b>P2</b>	97	— <sup>d</sup>	459	338 (27000)    350 (22000)	385	0.26 <sup>e</sup>
<b>P3</b>	137	— <sup>d</sup>	479	342 (31000)    354 (26500)	389	0.78 <sup>e</sup>
<b>P4</b>	109	— <sup>d</sup>	454	340 (22200)    352 (19200)	387	0.39 <sup>e</sup>
<b>P5</b>	76	222	420	301 (12300)    313 (14700) 338 (7800)    353 (10100)	362 380 430	0.09 <sup>f</sup>
<b>P6</b>	57	— <sup>d</sup>	494	302 (19000)    313 (17000) 335 (4000)	339 354	0.09 <sup>f</sup>

- <sup>a</sup> Glass transition temperature determined by DSC at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere.
- <sup>b</sup> Melting temperature determined by DSC at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere.
- <sup>c</sup> Temperature at 5% weight loss determined by TG at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere.
- <sup>d</sup> Not observed from -50 °C to 400 °C.
- <sup>e</sup> Fluorescence quantum yield (Φ<sub>F</sub>) was determined by using pyrene (Φ<sub>F</sub>: 0.19) [61] as a standard in CHCl<sub>3</sub>.
- <sup>f</sup> Fluorescence quantum yield (Φ<sub>F</sub>) was determined by using anthracene (Φ<sub>F</sub>: 0.27) [79] as a standard in CHCl<sub>3</sub>.

## 参考文献

- [1] Mark, J. E.: In “Silicon-based polymer science”; Ziegler, J. M.; Gordon, F. W. Eds., *Advances in Chemistry Series 224*, American Chemical Society, Washington, DC, (1990) 47–90.
- [2] Brook, M. A.: In “Silicon in organic, organometallic, and polymer chemistry”; John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapter 9 (2000) 256–308.
- [3] Ohyanagi, M.; Kanai, H.; Katayama, Y.; Ikeda, K.; Sekine, Y. *Polym. Commun.*, **1985**, *26*, 249–251.
- [4] Koyama, N.; Sekiyama, Y.; Ueno, Y.; Sekine, Y. *Polym. Commun.*, **1985**, *26*, 139–142.
- [5] Nemoto, N.; Asano, M.; Asakura, T.; Ueno, Y.; Ikeda, K.; Takamiya N. *Makromol. Chem.*, **1989**, *190*, 2303–2309.
- [6] Nemoto, N.; Yotsuya, T.; Aoyagi, S.; Ueno, Y.; Ikeda, K.; Takamiya, N. *Polym. Commun.*, **1990**, *31*, 65–67.
- [7] Nemoto, N.; Yotsuya, T.; Aoyagi, S.; Ueno, Y.; Ikeda, K.; Takamiya, N. *Makromol. Chem.*, **1990**, *191*, 497–503.
- [8] Nemoto, N.; Nagase, Y.; Abe, J.; Matsushima, H.; Shirai, Y.; Takamiya, N. *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, *196*, 2237–2249.
- [9] Dvornic, P. R.; Lenz, R. W. In “High temperature siloxane elastomers”; Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heiderberg, New York, Chapter III, (1990) 85–213.
- [10] Day, G. M.; Hibberd, A. I.; Habsuda, J.; Sharp, G. J. In “Synthesis and properties of silicones and silicone-modified materials”; S. J. Clarson, J. J. Fitzgerald, M. J. Owen, S. D. Smith, M. E. van Dyke, Eds.; ACS Symposium Series 838, American Chemical Society, Washington, DC, (2003) 127–136.
- [11] Merker, R. L.; Scott, M. J. *J. Polym. Sci.: Part A*, **1964**, *2*, 15–29.
- [12] Nagase, Y.; Nakamura, T.; Misawa, A.; Ikeda, K.; Sekine, Y. *Polymer*, **1983**, *24*, 457–462.
- [13] Nagase, Y.; Ochiai, J.; Matsui, K.; Uchikura, M. *Polymer*, **1988**, *29*, 740–745.
- [14] Dvornic, P. R.; Lenz, R. W. *Macromolecules*, **1994**, *27*, 5833–5838.
- [15] Zhang, R.; Pinhas, A.R.; Mark, J. E. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 2513–2515.
- [16] Li, Y.; Kawakami, Y. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 8768–8773.
- [17] Moon, J. Y.; Miura, T.; Imae, I.; Park, D. W.; Kawakami, Y. *Silicon Chem.*, **2002**, *1*, 139–143.
- [18] Rubinsztajn, S.; Cella, J. A. *Macromolecules*, **2005**, *38*, 1061–1063.
- [19] Otomo, Y.; Nagase Y.; Nemoto, N. *Polymer*, **2005**, *46*, 9714–9724.
- [20] Sato, I.; Takeda, S.; Arai, Y.; Miwa, H.; Nagase, Y.; Nemoto, N.; *Polym. Bull.*, **2007**, *59*, 607–617.
- [21] Hattori, Y.; Miyajima, T.; Sakai, M.; Nagase, Y.; Nemoto, N. *Polymer*, **2008**, *49*, 2825–2831.
- [22] Nemoto, N.; Yamaguchi, T.; Ozawa, Y.; Nigorikawa, M.; Yanai, Y.; Nagase, Y. *Polym. Bull.*, **2008**, *61*, 165–175.
- [23] Imai, K.; Tamai, Y.; Nemoto, N. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **2008**, *33*, 1289–1292.



- [24] Hattori, Y.; Nemoto, N. *Polym. Bull.*, **2009**, *63*, 497–507.
- [25] Imai, K.; Sasaki, T.; Abe, J.; Kimoto, A.; Tamai, Y.; Nemoto, N. *Polym. J.*, **2009**, *41*, 584–585.
- [26] Imai, K.; Kihara, Y.; Kimoto, A.; Abe, J.; Tamai, Y.; Nemoto, N. *Polym. J.*, **2011**, *43*, 58–65.
- [27] Imai, K.; Sasaki, T.; Abe, J.; Nemoto, N. *Polym. Bull.*, **2012**, *68*, 1589–1601.
- [28] Ito, H.; Akiyama, E.; Nagase, Y.; Yamamoto, A.; Fukui, S. *Polym. J.*, **2006**, *38*, 109–116.
- [29] Ito, H.; Akiyama, E.; Nagase, Y.; Yamamoto, A.; Fukui, S. *Polym. J.*, **2006**, *38*, 1068–1073.
- [30] Ito, H.; Akiyama, E.; Nagase, Y.; Fukui, S.; *Polym. J.*, **2007**, *39*, 471–477.
- [31] Kyushin, S.; Matsuura, T.; Matsumoto, H. *Organometallics*, **2006**, *25*, 2761–2765.
- [32] Berlman, I. B. “Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules”, Academic Press, 1971.
- [33] Kraak, A.; Wiersema, A. K.; Jordens, P.; Wynberg, H. *Tetrahedron*, **1968**, *24*, 3381–3398.
- [34] Coppo, P.; Turner, M. L. *J. Mater. Chem.*; **2005**, *15*, 1123–1133.
- [35] Beyer, R.; Kalaji, M.; Kingscote-Burton, G.; Merphy, P. J.; Pereria, V. M. S. C.; Taylor, D. M.; Williams, G. O. *Synth. Met.*, **1998**, *92*, 25–31.
- [36] Chochos, C. L.; Economopoulos, S. P.; Deimede, V.; Gregoriou, V. G.; Lloyd, M. T.; Malliaras, G. G.; Kallitsis, J. K. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 10732–10740.
- [37] Li K. C.; Huang, J. H.; Hsu, Y. C.; Huang, P. J.; Chu, C. W.; Lin, J. T.; Ho, K. C.; Wei, K. H.; Lin, H. C. *Macromolecules*, **2009**, *42*, 3681–3693.
- [38] Chen, C. H.; Hsieh, C. H.; Dubosc, M.; Cheng, Y. J.; Hsu, C. S. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 697–708.
- [39] Ko, S.; Mondal, R.; Risko, C.; Lee, J. K.; Hong, S.; McGehee, M. D.; Brédas, J. L.; Bao, Z. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 6685–6698.
- [40] Pal, B.; Yen, W. C.; Yang, J. S.; Chao, C. Y.; Hung, Y. C.; Lin, S. T.; Chuang, C. H.; Chen, C. W.; Su, W. F. *Macromolecules*, **2008**, *41*, 6664–6671.
- [41] Xiao, S.; Zhou, H.; You, W. *Macromolecules*, **2008**, *41*, 5688–5696.
- [42] Zhou, H.; Yang, L.; Stoneking, S.; You, W. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, *2*, 1377–1383.
- [43] Wu, H.; Qu, B.; Cong, Z.; Liu, H.; Tian, D.; Gao, B.; An, Z.; Gao, C.; Xiao, L.; Chen, Z.; Liu, H.; Gong, Q.; Wei, W. *React. Funct. Polym.*, **2012**, *72*, 897–903.
- [44] Laquindanum, J.G.; Katz, H.E.; Lovinger, A.J.; Dodabalapur, A. *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 36–39.
- [45] Katz, H.E.; Bao, Z.; Gilat, S.L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 359–369.
- [46] Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Adv. Polym. Sci.*, **2006**, *199*, 1–82.
- [47] Grimsdale, A. C.; Chan, K. L.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 897–1091.
- [48] Leclerc, M. *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.*, **2001**, *39*, 2867–2873.

- [49] Neher, D. *Macromol. Rapid. Commun.*, **2001**, *22*, 1365–1385.
- [50] Scherf, U.; List, E. J. W. *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 477–487.
- [51] Ozturk, T.; Ertas, E.; Mert, O. *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 11055–11077.
- [52] Ohshita, J.; Matsui, S.; Yamamoto, R.; Mizumo, T.; Ooyama, Y.; Harima, Y.; Murafuji, T.; Tao, K.; Kuramochi, Y.; Kaikoh, T.; Higashimura, H. *Organometallics*, **2010**, *29*, 3239–3241.
- [53] Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 953–1010.
- [54] Zhang, X.; Zhu, D. *Polym. Chem.*, **2010**, *1*, 409–419.
- [55] Shizuka, H.; Sato, Y.; Ueki, Y. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1984**, *80*, 341–357.
- [56] Declercq, D.; Delbeke, P.; De Schryver, F. C.; Van Meerelt, L.; Miller, J. *Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 5702–5708.
- [57] Kyushin, S.; Ikuragi, M.; Goto, M.; Hiratsuka, H.; Matsumoto, H. *Organometallics*, **1996**, *15*, 1067–1070.
- [58] Maeda, H.; Inoue, Y.; Ishida, H.; Mizuno, K. *Chem. Lett.*, **2001**, *30*, 1224–1225.
- [59] Imai, K.; Hatano, S.; Kimoto, A.; Abe, J.; Tamai, Y.; Nemoto, N. *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 8012–8017.
- [60] Ponomarenko, S. A.; Kirchmeyer, S. *Adv. Polym. Sci.*, **2011**, *235*, 33–110.
- [61] Karatsu, T. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2008**, *9*, 111–137.
- [62] Karatsu, T.; Hazuku, R.; Asume, M.; Nishigaki, A.; Yagai, S.; Suzuri, Y.; Kita, H.; Kitamura, A. *Org. Electron.*, **2007**, *8*, 357–366.
- [63] Shao, Y.; Molnar, L. F.; Jung, Y.; Kussmann, J.; Ochsenfeld, C.; Brown, S. T.; Gilbert, A. T. B.; Slipchenko, L. V.; Levchenko, S. V.; O'Neill, D. P.; DiStasio, Jr., R. A.; Lochan, R. C.; Wang, T.; Beran, G. J. O.; Besley, N. A.; Herbert, J. M.; Lin, C. Y.; Van Voorhis, T.; Chien, S. H.; Sodt, A.; Steele, R. P.; Rassolov, V. A.; Maslen, P. E.; Korambath, P. P.; Adamson, R. D.; Austin, B.; Baker, J.; Byrd, E. F. C.; Dachsel, H.; Doerksen, R. J.; Dreuw, A.; Dunietz, B. D.; Dutoi, A. D.; Furlani, T. R.; Gwaltney, S. R.; Heyden, A.; Hirata, S.; Hsu, C.-P.; Kedziora, G.; Khalliulin, R. Z.; Klunzinger, P.; Lee, A. M.; Lee, M. S.; Liang, W. Z.; Lotan, I.; Nair, N.; Peters, B.; Proynov, E. I.; Pieniazek, P. A.; Rhee, Y. M.; Ritchie, J.; Rosta, E.; Sherrill, C. D.; Simmonett, A. C.; Subotnik, J. E.; Woodcock III, H. L.; Zhang, W.; Bell, A. T.; Chakraborty, A. K.; Chipman, D. M.; Keil, F. J.; Warshel, A.; Hehre, W. J.; Schaefer III, H. F.; Kong, J.; Krylov, A. I.; Gilla, P. M. W.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*, 3172–3191.
- [64] Kitamura, N.; Yamamoto, T. *Appl. Organomet. Chem.*, **2003**, *17*, 840–842.
- [65] Day, G.M.; Hibberd, A.I.; Habsuda, J.; Sharp, G.J.: In “Thermally Stable Siloxane Polymers for Gas Chromatography”; Clarson, S.J.; Fitzgerald, J.J.; Owen, M.J.; Smith, S.D.; Van Dyke M.E. Eds., ACS Symposium Series 838, American Chemical Society, Washington, DC, (2003) 127–136.
- [66] Hanamura, H.; Haneishi, R.; Nemoto, N. *Tetrahedron Lett.*, **2011**, *52*, 4039–4041.
- [67] Hanamura, H.; Nemoto, N. *Polymer*, **2011**, *52*, 5282–5289.
- [68] Wachino, T.; Yoshikura, M.; Obata, S. *Agric. Biol. Chem.*, **1986**, *50*, 565–568.

- [69] Wudl, F.; Haddon, R.C.; Zellers, E.T.; Bramwell, F.B. *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, 2491–2493.
- [70] Takimiya, K.; Yashiki, F.; Aso, Y.; Otsubo, T.; Ogura, F. *Chem. Lett.*, **1993**, *22*, 365–368.
- [71] Roncali, J. *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 173–206.
- [72] Wudl, F.; Kobayashi, M.; Heeger, A.J. *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 3382–3384.
- [73] Li, X.C.; Siringhaus, H.; Garnier, F.; Holmes, A.B.; Moratti, S.C.; Feeder, N.; Clegg, W.; Teat, S.J.; Friend, R.H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 2206–2207.
- [74] Rao, H.; Zhang, Z.; Song, C.; Qiao, T. *React. Funct. Polym.*, **2011**, *71*, 537–543.
- [75] Saragi, T.P.I.; Spehr, T.; Siebert, A.; Fuhrmann-Lieker, T.; Salbeck, J. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1011–1065.
- [76] Leng, H.; Wu, W. *React. Funct. Polym.*, **2012**, *72*, 206–211.
- [77] Takimiya, K.; Konda, Y.; Ebata, H.; Niihara, N.; Otsubo, T. *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 10569–10571.
- [78] Søndergaard, R.; Manceau, M.; Jørgensen, M.; Krebs, F.C. *Adv. Energy Mater.*, **2012**, *2*, 415–418.
- [79] Eaton, D.F. *Pure Appl. Chem.*, **1988**, *60*, 1107–1114.



## 付録

## 略語一覽

Ar	aryl (substituted aromatic ring)
Calcd	calculated
$J$	coupling constant (in NMR spectrometry)
$\text{cm}^{-1}$	wavenumber(s)
$\delta$	chemical shift in parts per million downfield from tetramethylsilane
$^{\circ}\text{C}$	degrees celsius
d	doublet (spectral)
$\lambda_{\text{em}}$	emission wavelength
$\lambda_{\text{ex}}$	excited wavelength
g	gram(s)
GC	gas chromatography
h	hour(s)
Hz	hertz
IR	infrared
k	kilo
L	liter(s)
m	multiplet (spectral); meters(s); milli
M	mega
max	maximum
M.p.	melting temperature
min	minute(s); minimum
mol	mole(s)
MS	mass spectrometry
$\epsilon$	molar extinction coefficient
$m/z$	mass-to-charge ratio
nm	nano meter
$n$	normal (e.g. unbranched alkyl chain)
Ph	phenyl
p.p.m.	part(s) per million
$R_f$	retention factor in chromatography
r. t.	room temperature
s	singlet (spectral)
vol	volume
v/v	volume per unit volume(volume-to-volume ratio)

# $^1\text{H}$ および $^{13}\text{C}$ NMR スペクトル

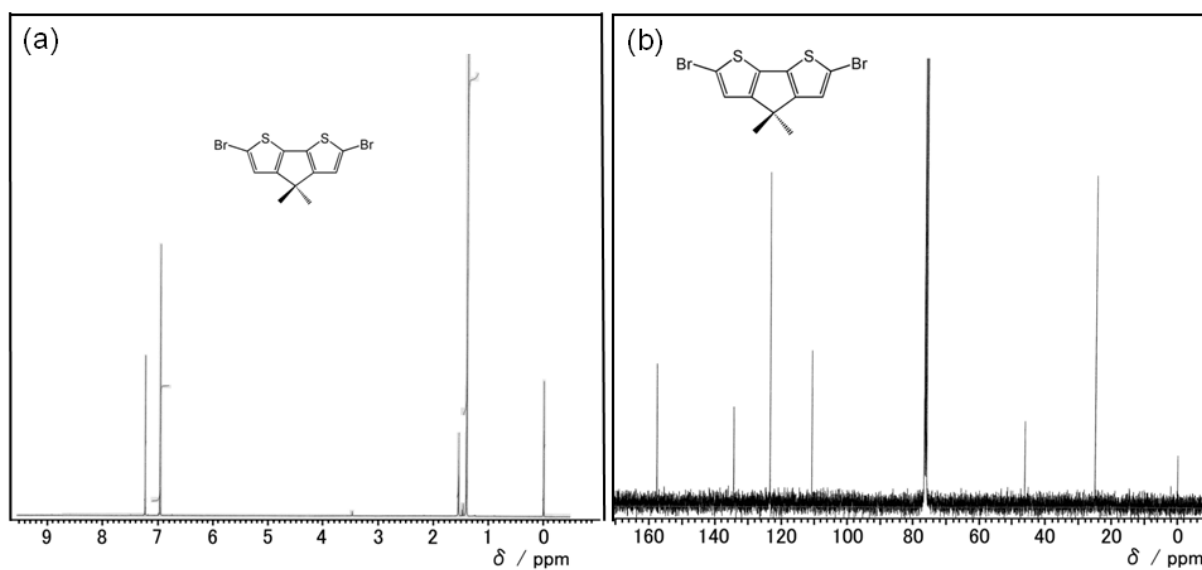


Fig. S1-1. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) of **2** at ambient temperature.

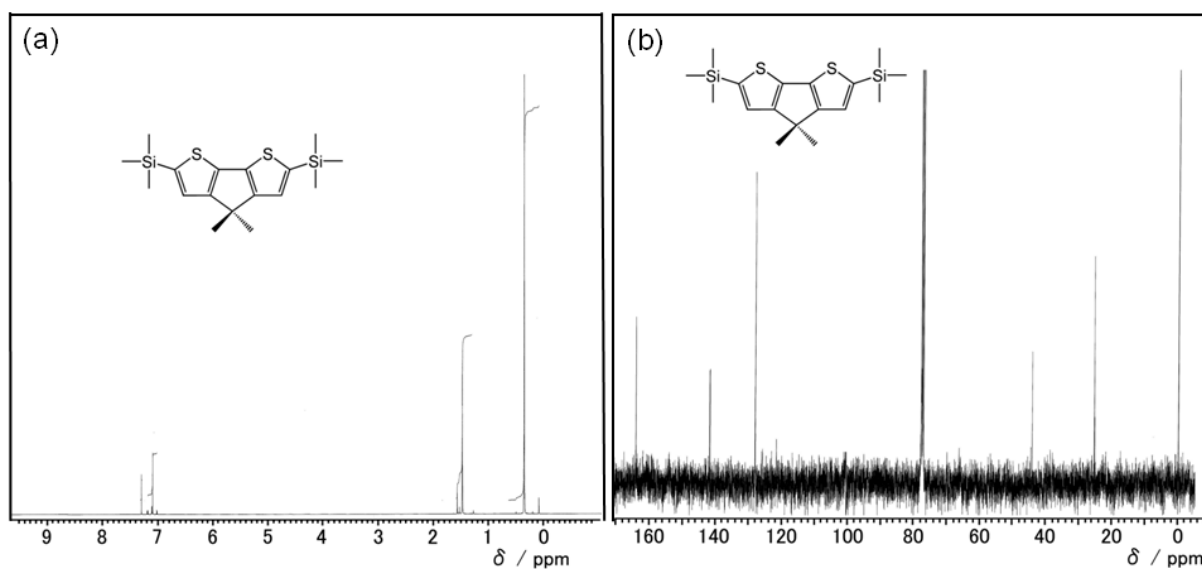


Fig. S1-2. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) of **CPDT1** at ambient temperature.

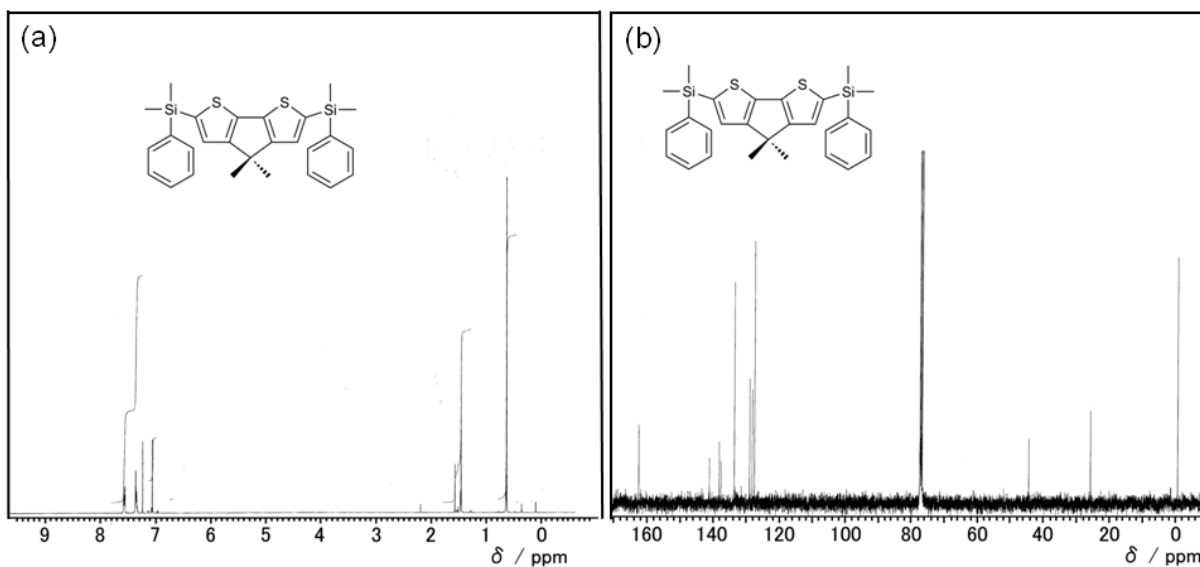


Fig. S1-3. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) of CPDT2 at ambient temperature.

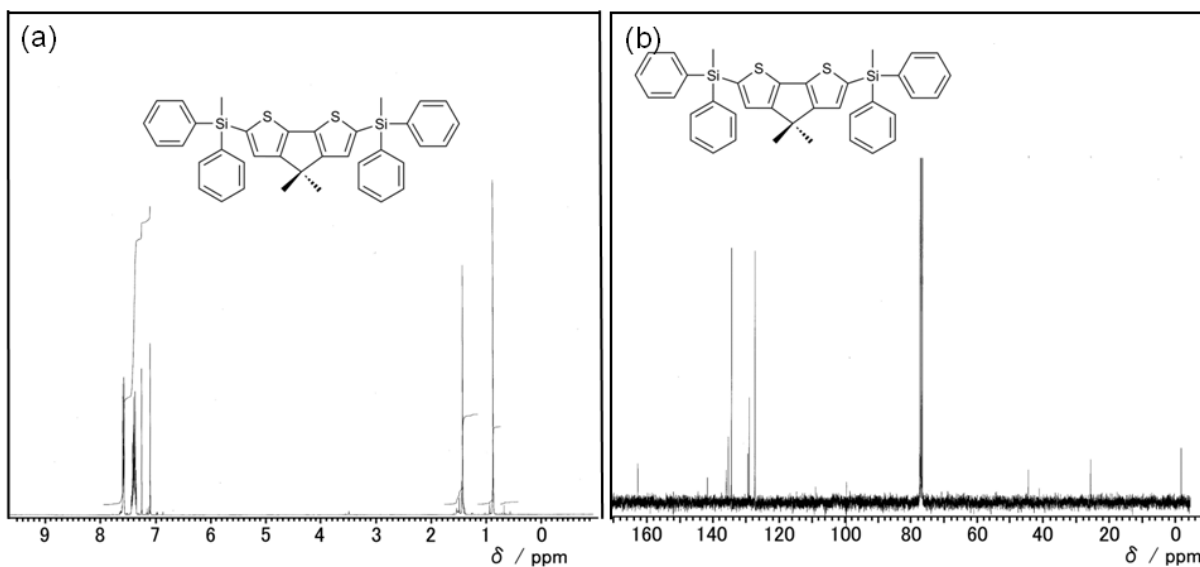


Fig. S1-4. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) of CPDT3 at ambient temperature.



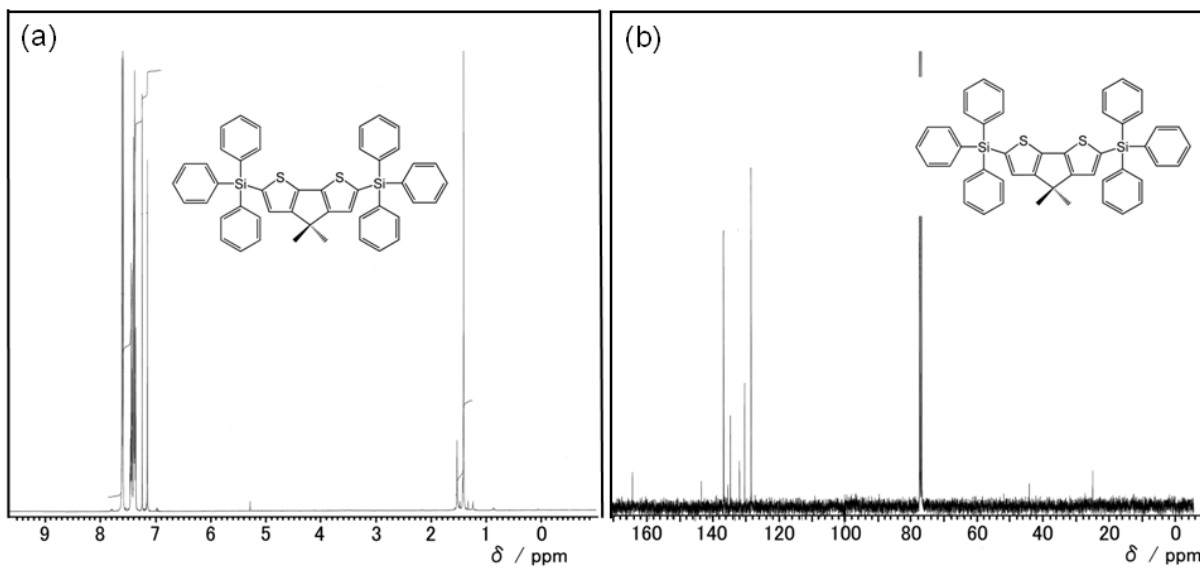


Fig. S1-5. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) of **CPDT4** at ambient temperature.

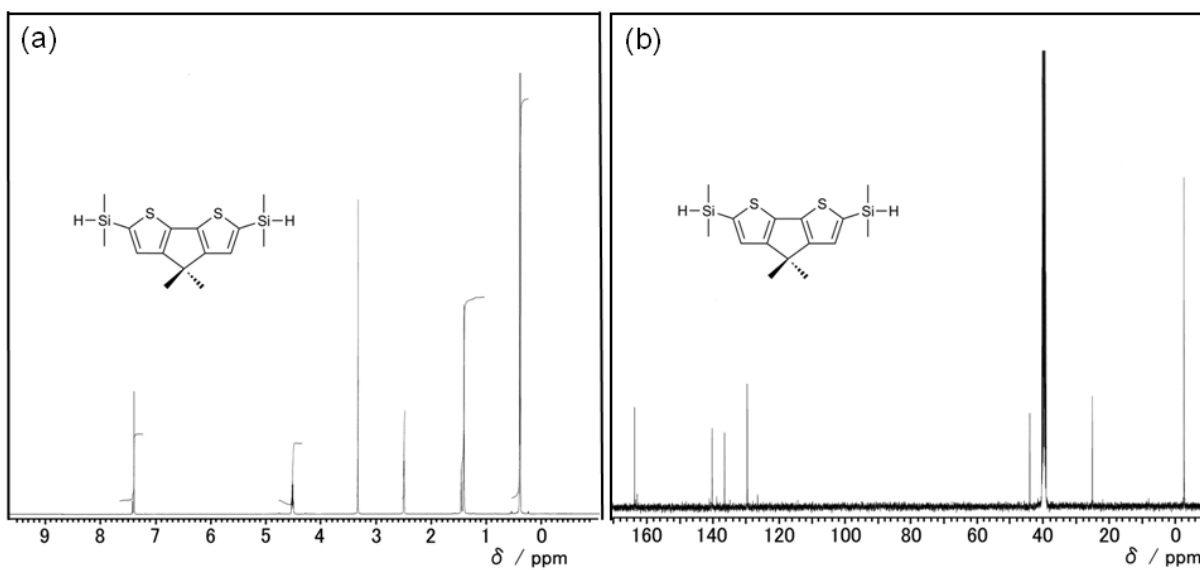


Fig. S1-6. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{DMSO}-d_6$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{DMSO}-d_6$ , 100 MHz) of **3** at ambient temperature.

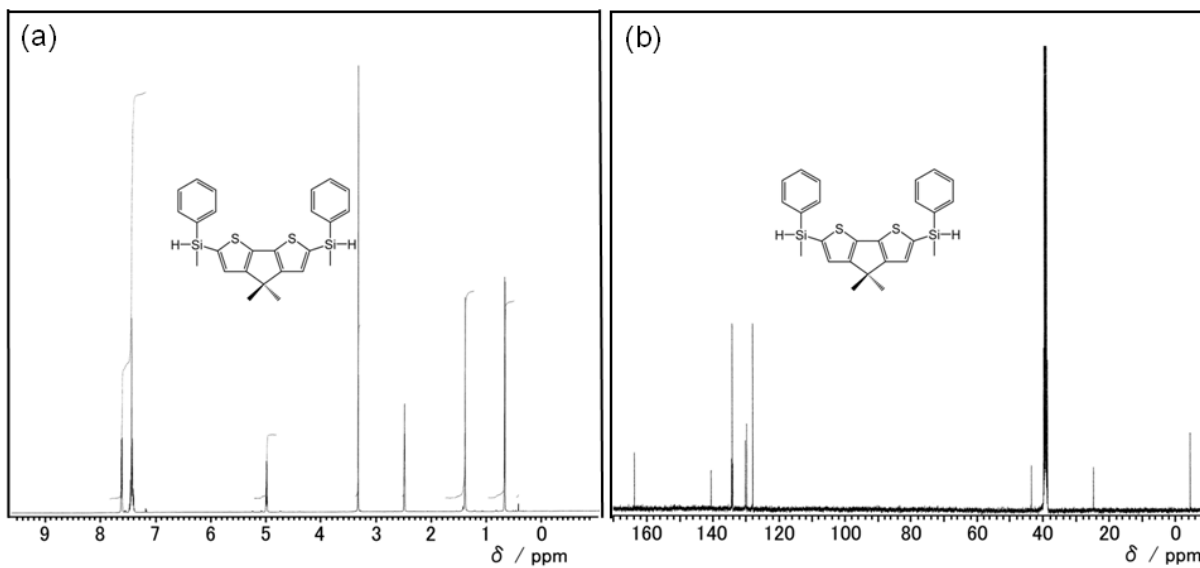


Fig. S1-7. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{DMSO-}d_6$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{DMSO-}d_6$ , 100 MHz) of **4** at ambient temperature.

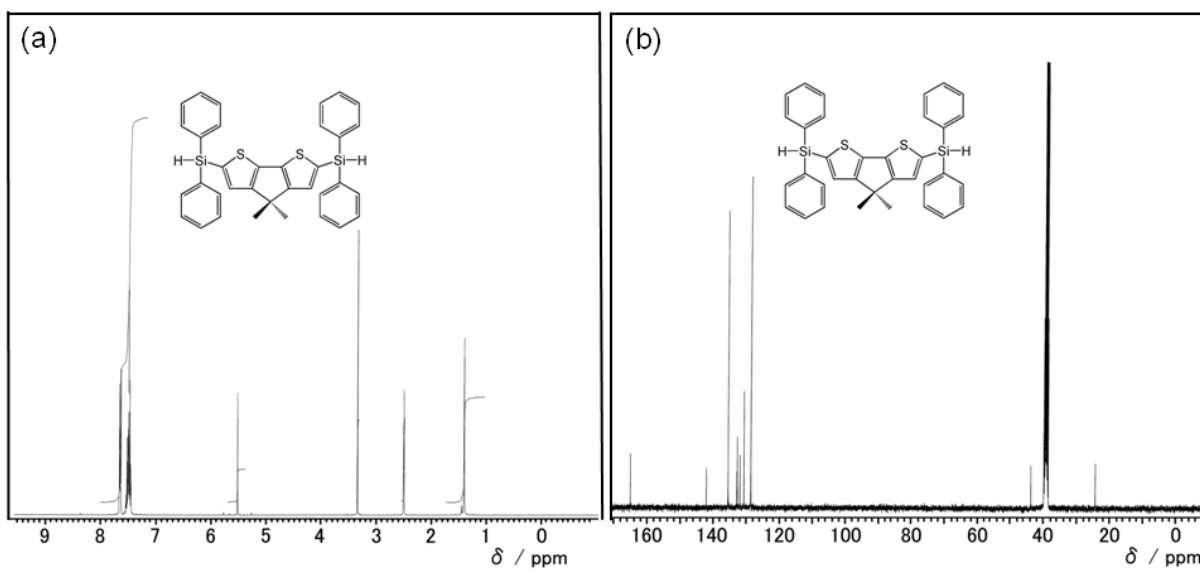


Fig. S1-8. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{DMSO-}d_6$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{DMSO-}d_6$ , 100 MHz) of **5** at ambient temperature.

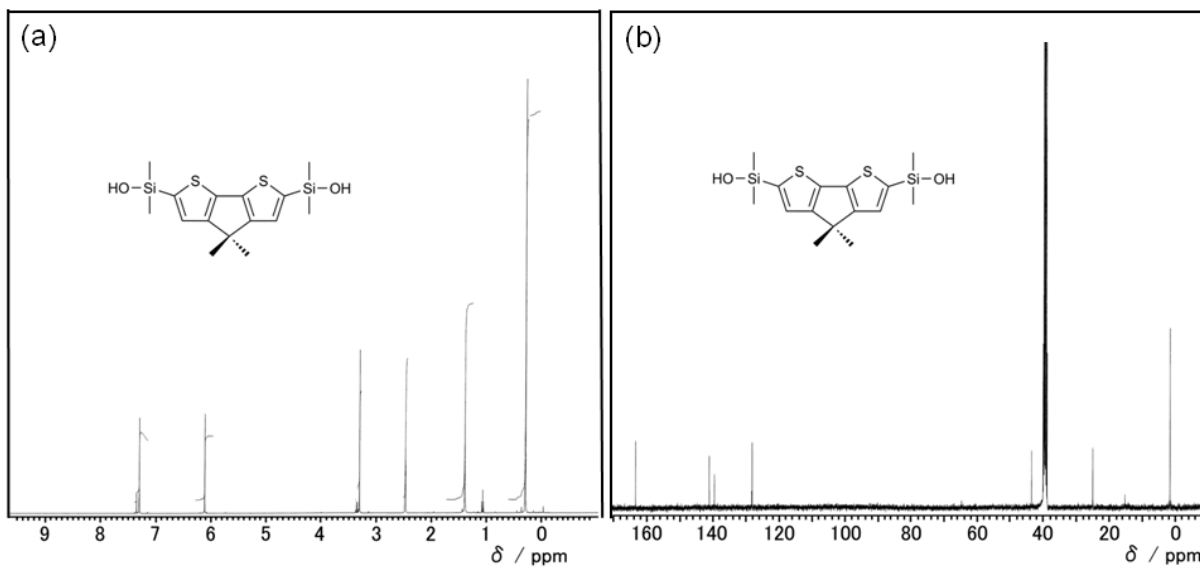


Fig. S1-9. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{DMSO-}d_6$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{DMSO-}d_6$ , 100 MHz) of **M1** at ambient temperature.

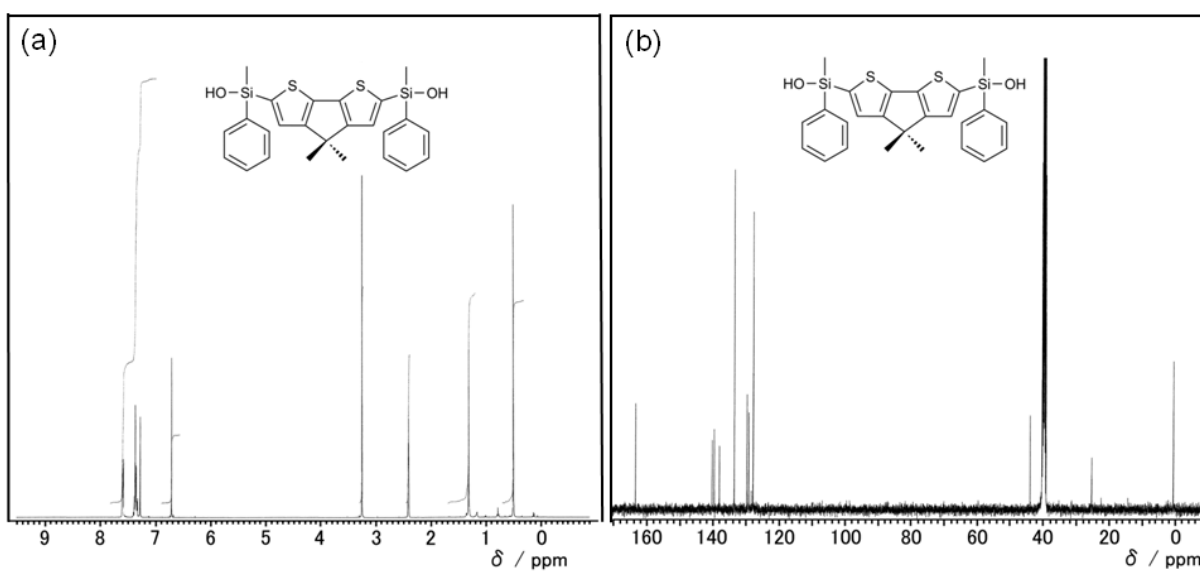


Fig. S1-10. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{DMSO-}d_6$ , 100 MHz) of **M2** at ambient temperature.

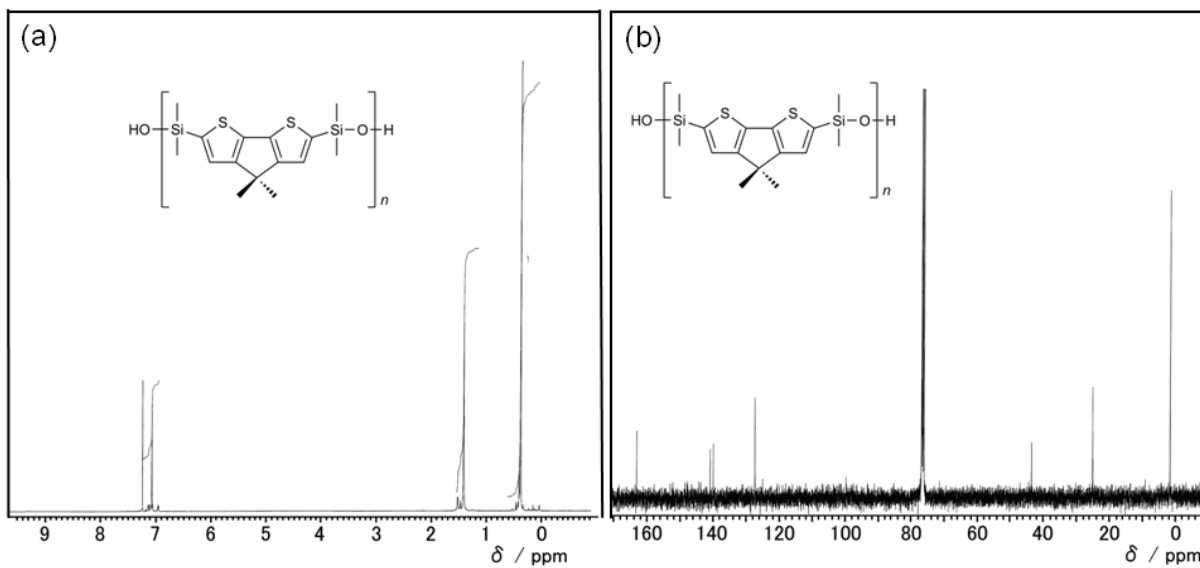


Fig. S1-11. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) of **P1** at ambient temperature.

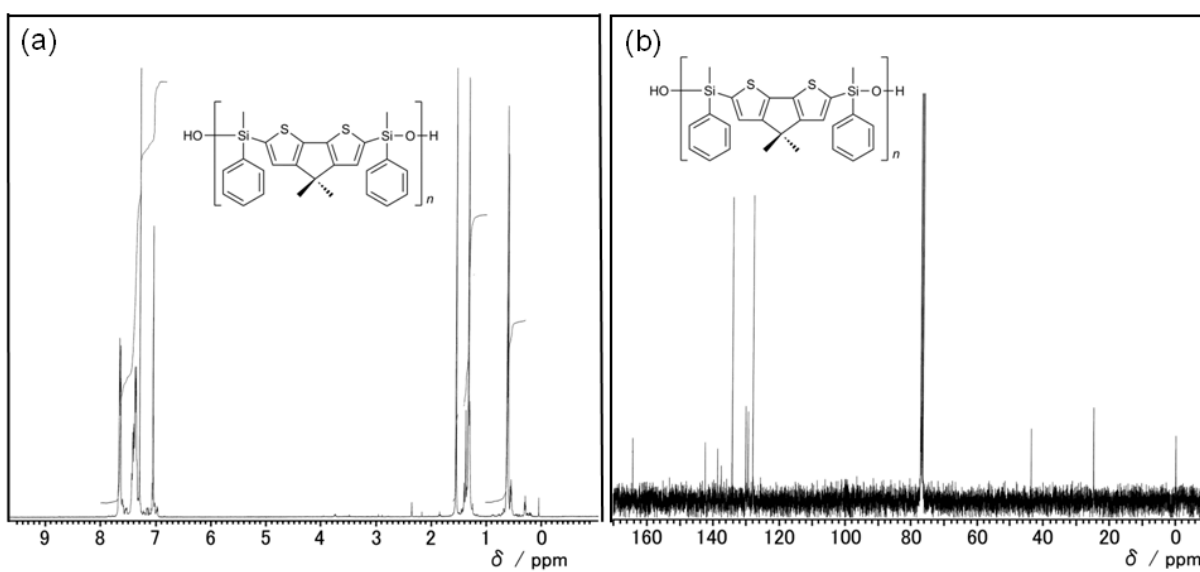


Fig. S1-12. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) of **P2** at ambient temperature.

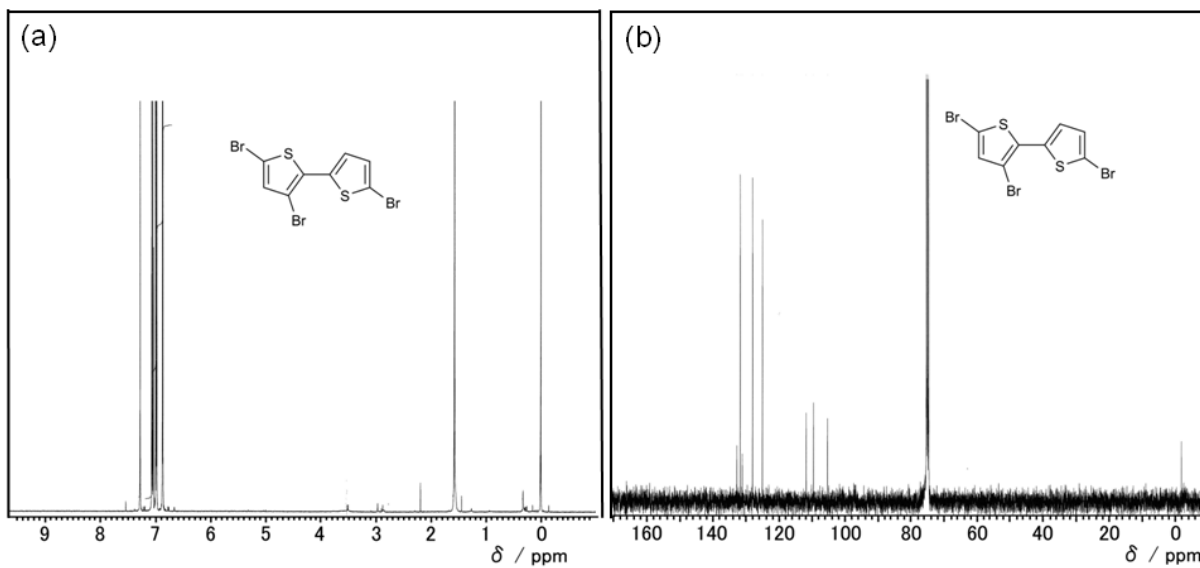


Fig. S1-13. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) of **7** at ambient temperature.

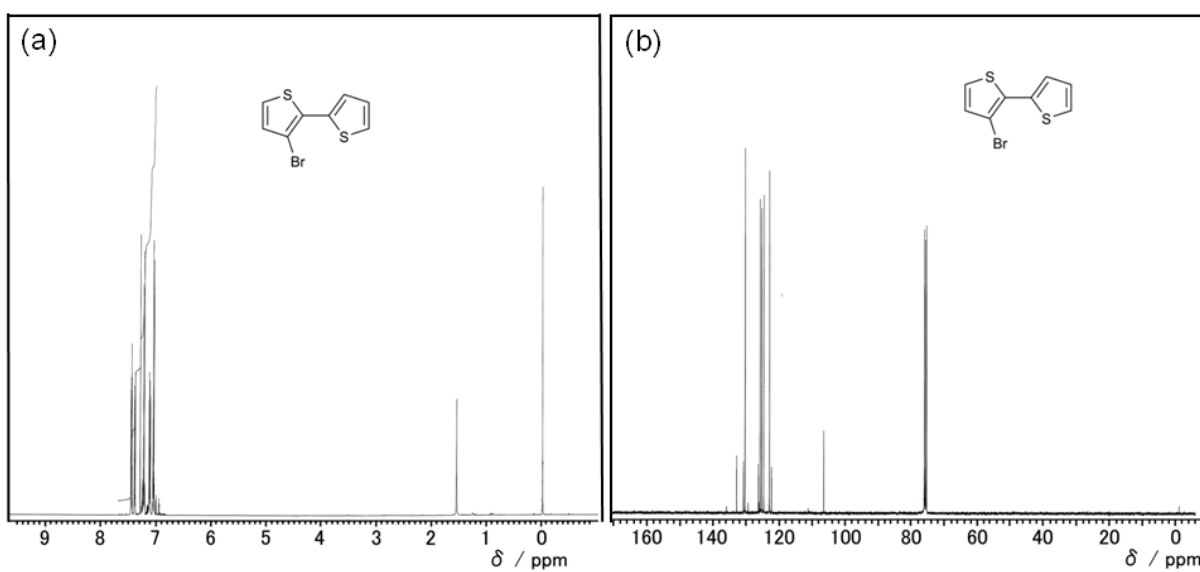


Fig. S1-14. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) of **8** at ambient temperature.

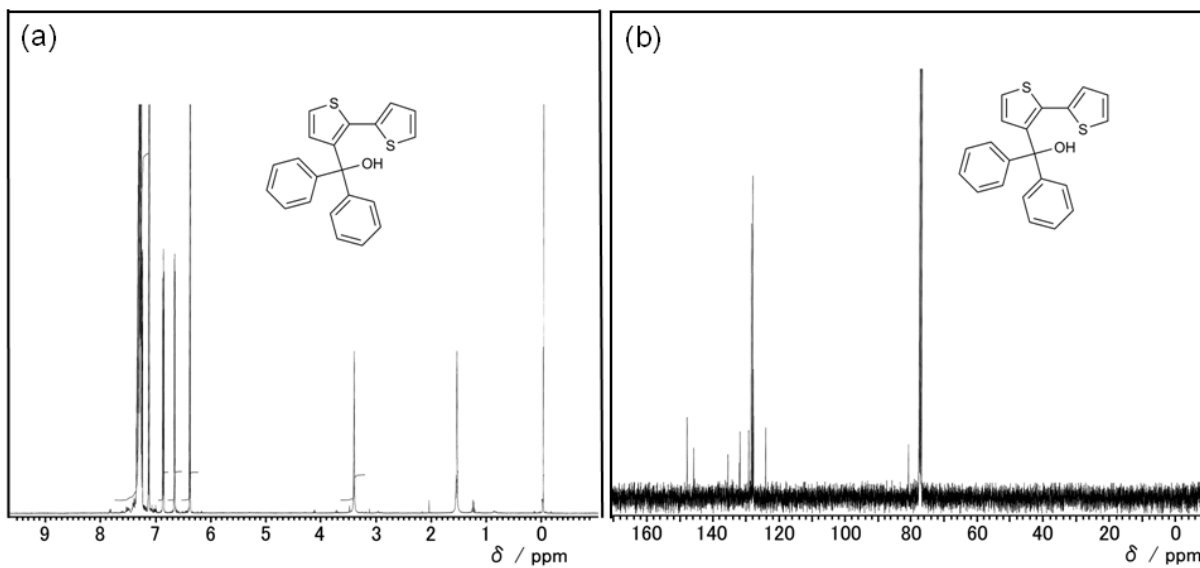


Fig. S1-15. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) of **9** at ambient temperature.

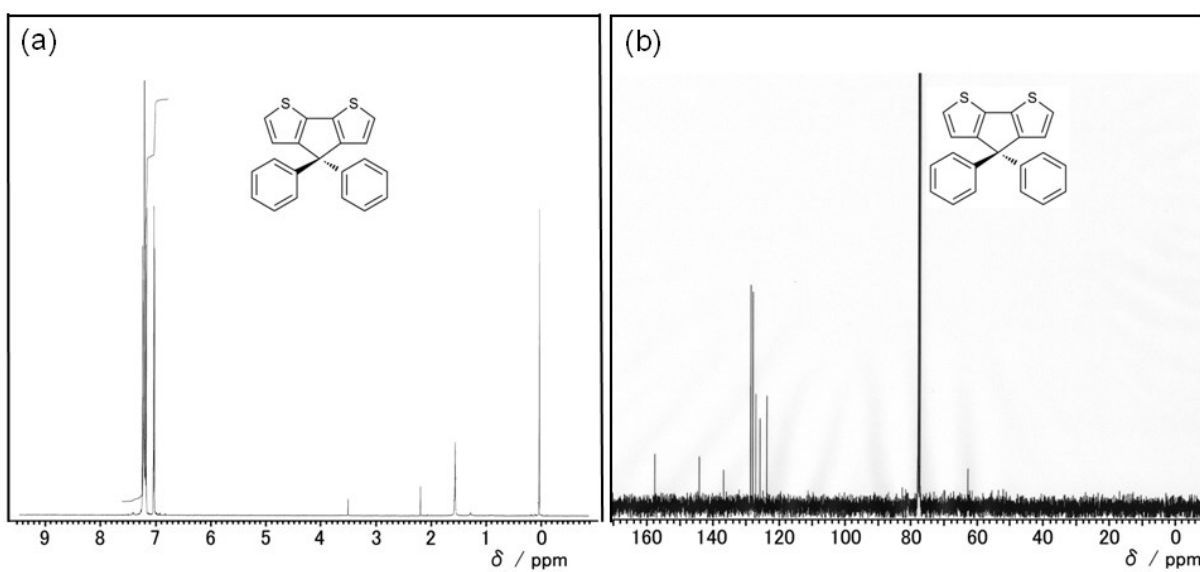


Fig. S1-16. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) of **10** at ambient temperature.

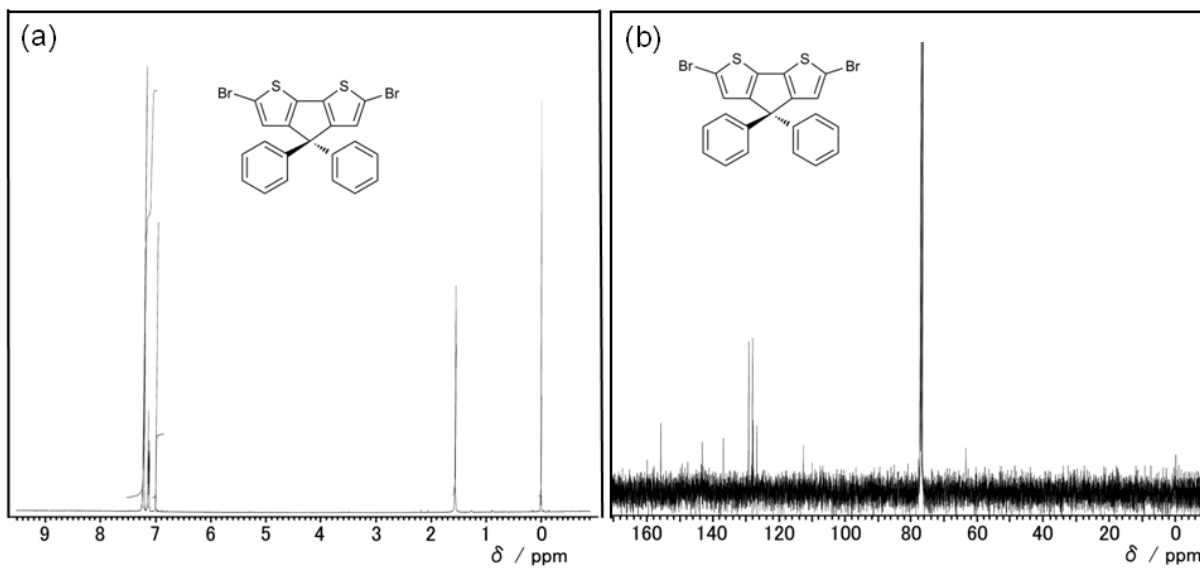


Fig. S1-17. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) of **11** at ambient temperature.

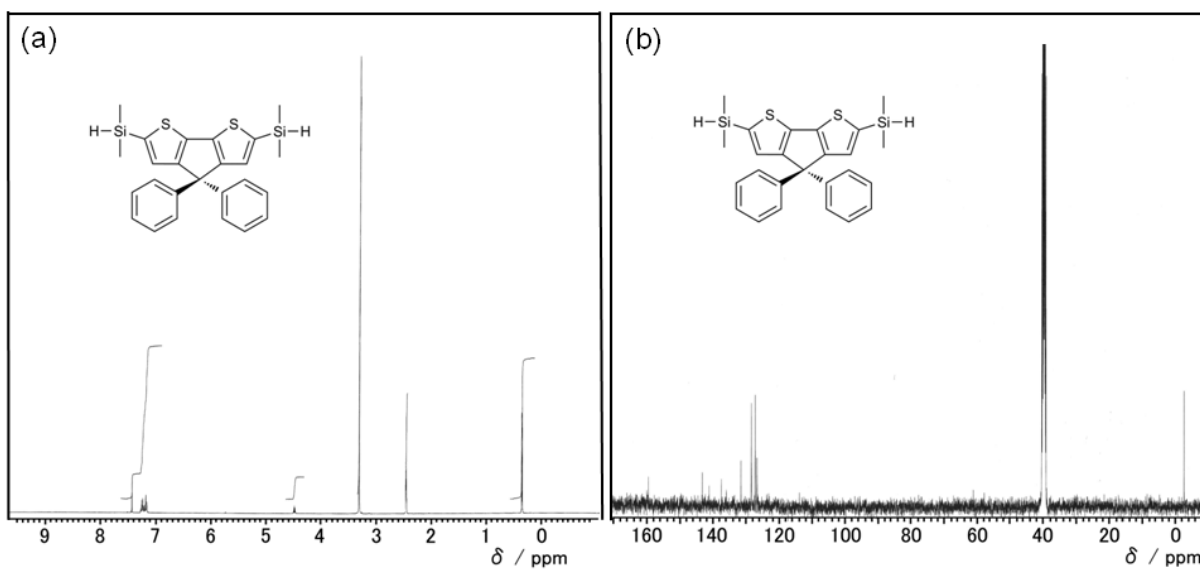


Fig. S1-18. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{DMSO}-d_6$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{DMSO}-d_6$ , 100 MHz) of **12** at ambient temperature.

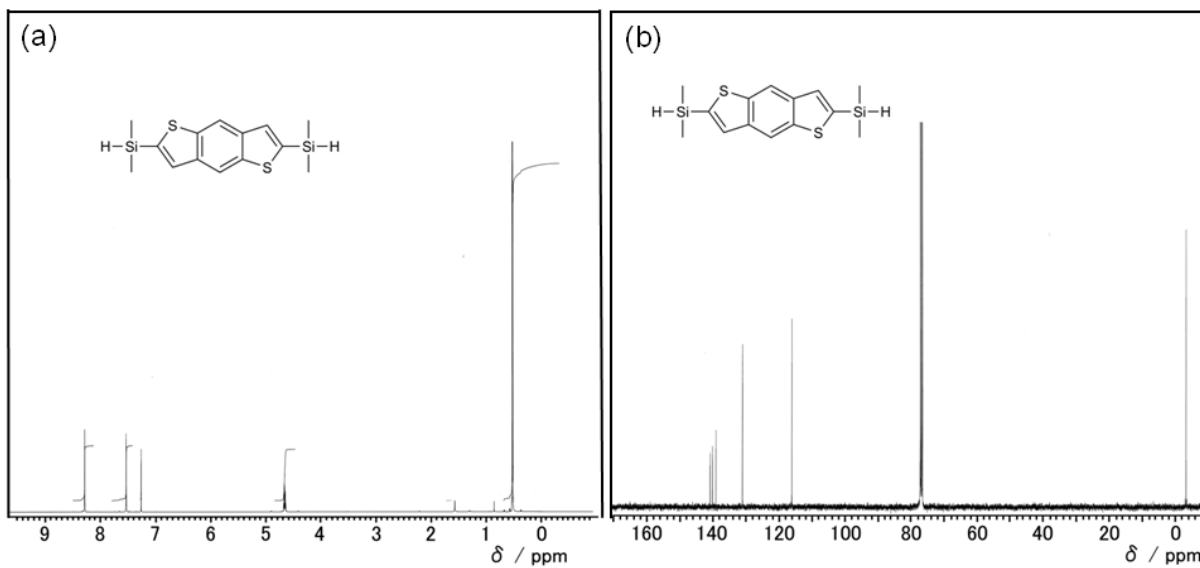


Fig. S1-19. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) of **14** at ambient temperature.

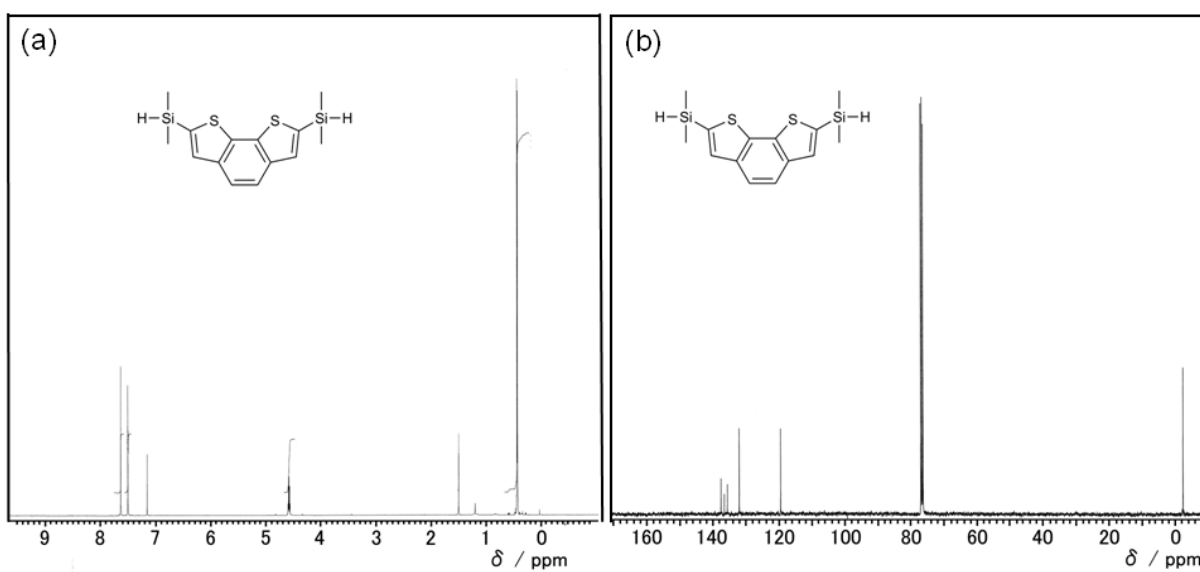


Fig. S1-20. (a)  $^1\text{H}$  NMR (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (solvent:  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) of **16** at ambient temperature.



## SEC測定結果

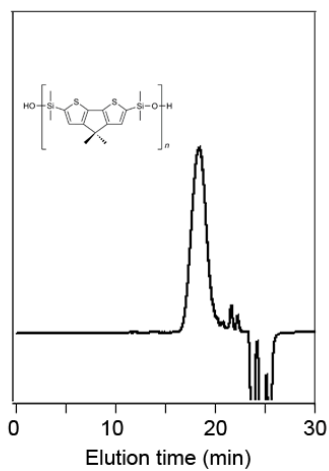


Fig. S2-1. SEC profile of P1.

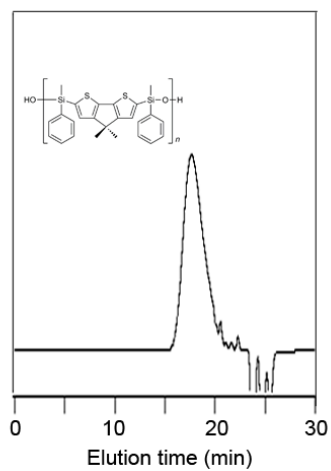


Fig. S2-2. SEC profile of P2.

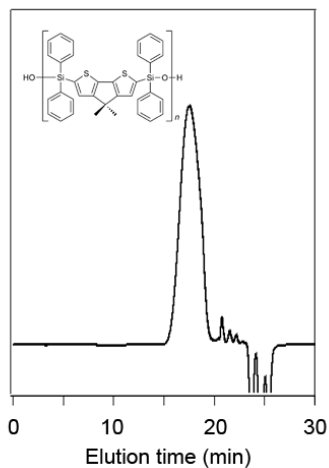


Fig. S2-3. SEC profile of P3.

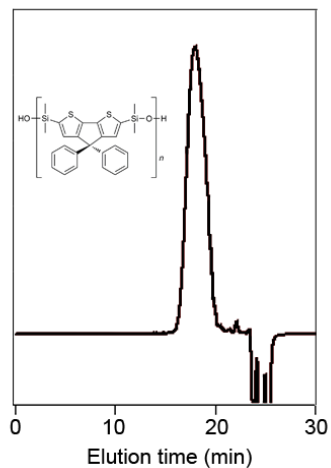


Fig. S2-4. SEC profile of P4.

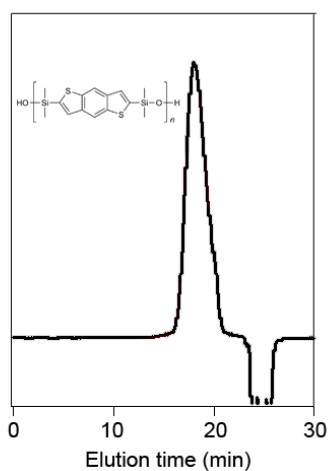


Fig. S2-5. SEC profile of P5.

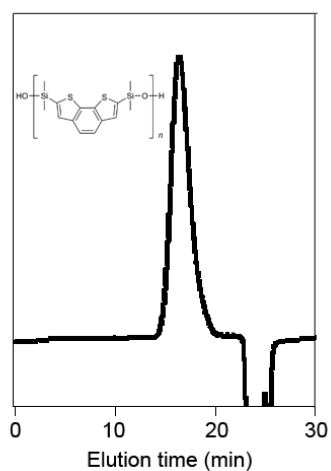
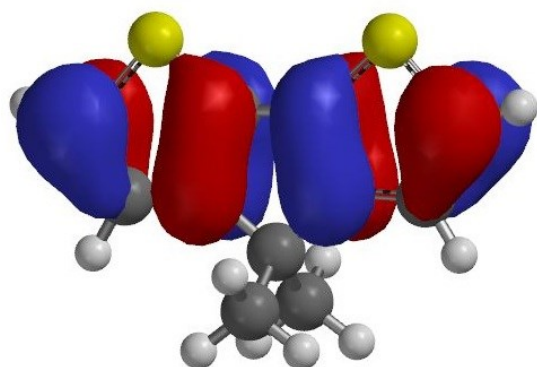


Fig. S2-6. SEC profile of P6.

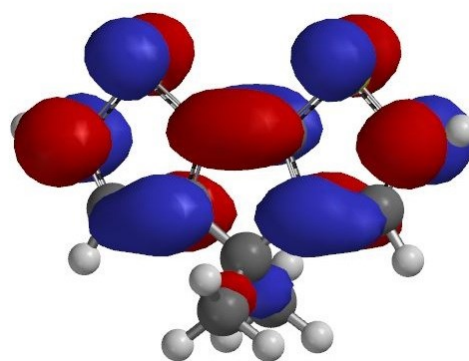
## DFT 計算結果

Table S1. SCF Energy of **1** and CPDT1 – CPDT4

Compound	SCF energy (a.u.)
<b>1</b>	-1221.542160
<b>CPDT1</b>	-2038.910236
<b>CPDT2</b>	-2422.376692
<b>CPDT3</b>	-2805.843568
<b>CPDT4</b>	-3189.310903



HOMO: -5.18 [eV]

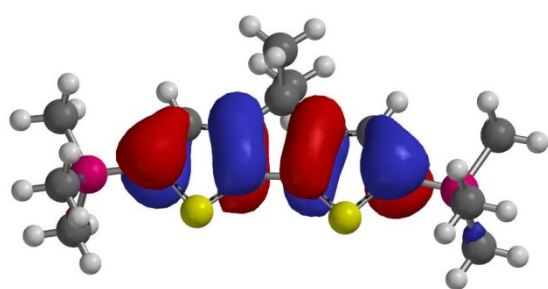


LUMO: -1.01 [eV]

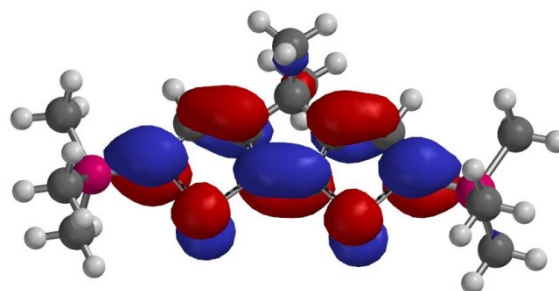
Fig. S3-1. Molecular orbitals of **1**, calculated using DFT method at the B3LYP/6-31G(d) level.

Table S2. Optimized Cartesian Coordinates in Angstroms for **1**.

C	3.1879595	0.0000000	0.5349023	C	0.0000000	-1.2675466	-2.4733337
C	2.5923212	0.0000000	-0.7017566	H	4.2439298	0.0000000	0.7689960
C	1.1740530	0.0000000	-0.6112076	H	3.1598128	0.0000000	-1.6267231
C	0.7218693	0.0000000	0.6957035	H	-3.1598128	0.0000000	-1.6267231
S	2.0211838	0.0000000	1.8387390	H	-4.2439298	0.0000000	0.7689960
C	0.0000000	0.0000000	-1.5899976	H	0.0000000	2.1738027	-1.8598770
C	-1.1740530	0.0000000	-0.6112076	H	0.8864184	1.2893660	-3.1180596
C	-0.7218693	0.0000000	0.6957035	H	-0.8864184	1.2893660	-3.1180596
C	-2.5923212	0.0000000	-0.7017566	H	-0.8864184	-1.2893660	-3.1180596
C	-3.1879595	0.0000000	0.5349023	H	0.8864184	-1.2893660	-3.1180596
S	-2.0211838	0.0000000	1.8387390	H	0.0000000	-2.1738027	-1.8598770
C	0.0000000	1.2675466	-2.4733337				



HOMO: -5.11 [eV]

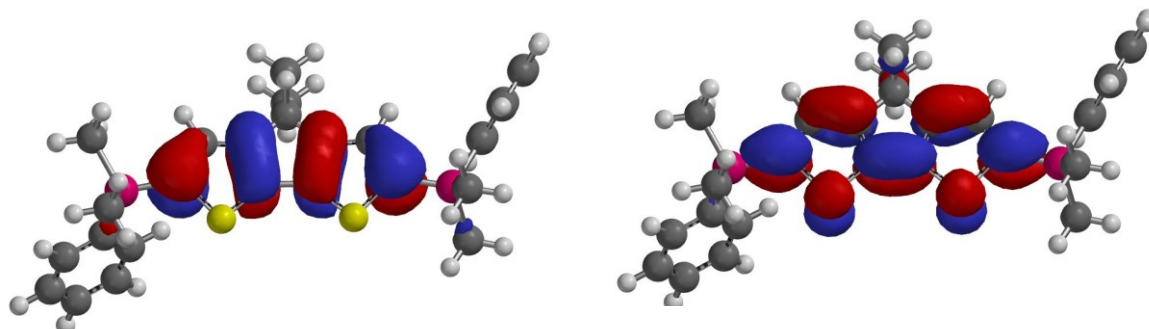


LUMO: -1.16 [eV]

Fig. S3-2. Molecular orbitals of **CPDT1**, calculated using DFT method at the B3LYP/6-31G(d) level.

Table S3. Optimized Cartesian Coordinates in Angstroms for **CPDT1**.

C	3.2237912	0.0000000	0.1704986	H	0.8865415	1.2892939	-3.4818093
C	2.5876199	0.0000000	-1.0597170	H	-0.8865415	1.2892939	-3.4818093
C	1.1735926	0.0000000	-0.9738084	H	-0.8865415	-1.2892939	-3.4818093
C	0.7212915	0.0000000	0.3345571	H	0.8865415	-1.2892939	-3.4818093
S	2.0231745	0.0000000	1.4690971	H	0.0000000	-2.1735254	-2.2236385
C	0.0000000	0.0000000	-1.9539620	H	7.0607014	0.0000000	-0.9846496
C	-1.1735926	0.0000000	-0.9738084	H	5.7290020	-0.8862334	-1.7393497
C	-0.7212915	0.0000000	0.3345571	H	5.7290020	0.8862334	-1.7393497
C	-2.5876199	0.0000000	-1.0597170	H	6.6115216	1.5604324	1.7333030
C	-3.2237912	0.0000000	0.1704986	H	5.2935108	2.4586114	0.9593019
S	-2.0231745	0.0000000	1.4690971	H	5.0005784	1.5807050	2.4665917
C	0.0000000	1.2672924	-2.8371831	H	-6.6115216	-1.5604324	1.7333030
C	0.0000000	-1.2672924	-2.8371831	H	-5.2935108	-2.4586114	0.9593019
Si	5.0716653	0.0000000	0.5200232	H	-5.0005784	-1.5807050	2.4665917
Si	-5.0716653	0.0000000	0.5200232	H	-5.0005784	1.5807050	2.4665917
C	5.9754663	0.0000000	-1.1432773	H	-5.2935108	2.4586114	0.9593019
C	5.5372649	1.5434512	1.5110956	H	-6.6115216	1.5604324	1.7333030
C	-5.5372649	-1.5434512	1.5110956	H	6.6115216	-1.5604324	1.7333030
C	-5.5372649	1.5434512	1.5110956	H	5.0005784	-1.5807050	2.4665917
C	5.5372649	-1.5434512	1.5110956	H	5.2935108	-2.4586114	0.9593019
C	-5.9754663	0.0000000	-1.1432773	H	-5.7290020	0.8862334	-1.7393497
H	3.1428536	0.0000000	-1.9928792	H	-5.7290020	-0.8862334	-1.7393497
H	-3.1428536	0.0000000	-1.9928792	H	-7.0607014	0.0000000	-0.9846496
H	0.0000000	2.1735254	-2.2236385				



HOMO:  $-5.16$  [eV]

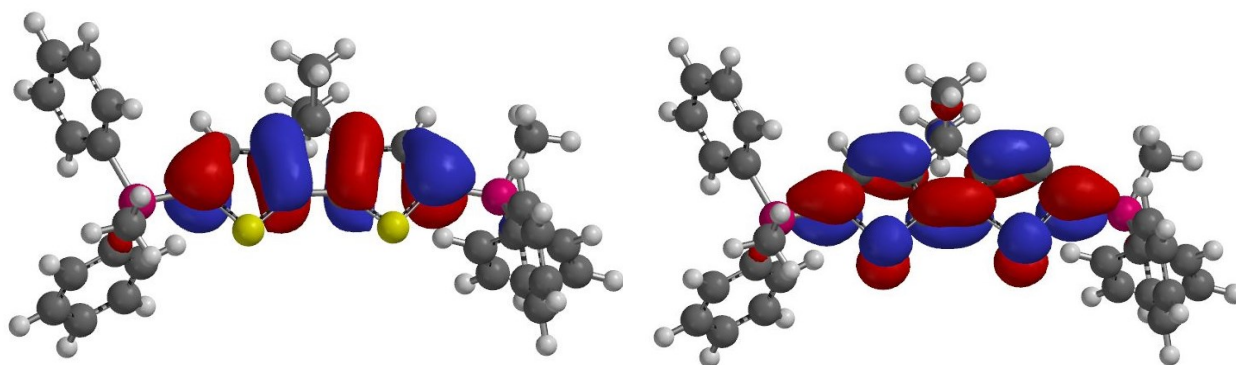
LUMO:  $-1.22$  [eV]

Fig. S3-3. Molecular orbitals of **CPDT2**, calculated using DFT method at the B3LYP/6-31G(d) level.

Table S4. Optimized Cartesian Coordinates in Angstroms for **CPDT2**.

C	3.0506672	-0.7933151	0.4871085	H	3.4290306	1.1498488	-0.3860217
C	2.6906201	0.4488749	-0.0093863	H	-2.6835574	2.6110128	-0.3491829
C	1.2967388	0.6958580	0.0285949	H	0.6351130	2.9247521	1.5234338
C	0.5814012	-0.3645615	0.5582966	H	1.6743296	3.4956261	0.2012781
S	1.6098207	-1.6759900	1.0113391	H	-0.0499139	3.9104942	0.2145947
C	0.3626314	1.8418927	-0.3606930	H	-0.3037338	2.9089783	-2.1479209
C	-0.9854319	1.2405537	0.0389072	H	1.4226405	2.5062319	-2.1527667
C	-0.8221476	-0.0296859	0.5652990	H	0.2164790	1.2401875	-2.4622800
C	-2.3412102	1.6488481	0.0197958	H	6.2390746	-2.0461009	2.6409354
C	-3.2183802	0.7032737	0.5265539	H	5.1978516	-0.6542978	3.0022119
S	-2.3252346	-0.7335373	1.0405932	H	4.5288529	-2.2874832	3.0317361
C	0.6741156	3.1208766	0.4474936	H	-5.2643441	-0.5275918	2.8125690
C	0.4276343	2.1392590	-1.8751010	H	-5.0785523	1.1915264	3.1923525
Si	4.7782073	-1.5110862	0.6745794	H	-6.6478316	0.5669479	2.6626963
Si	-5.0807371	0.8500789	0.7206230	H	5.8210423	-3.6977060	0.0581439
C	5.9715594	-0.3530036	-0.2250897	H	4.0902841	-3.9009024	0.3746897
C	5.2328518	-1.6309360	2.5067362	H	4.6293453	-3.2202804	-1.1640867
C	-5.9498905	-0.3676748	-0.4383437	H	-5.0739020	3.3494051	0.9464365
C	-5.5647167	0.4826068	2.5120923	H	-5.3107682	2.8761921	-0.7492620
C	4.8348097	-3.2416799	-0.0880955	H	-6.6503428	2.7585777	0.3969264
C	-5.5674554	2.6266912	0.2861805	H	6.8331072	0.5087999	1.5620991
C	6.8361870	0.5075392	0.4747373	H	8.3663516	2.0223250	0.3665639
C	7.7074039	1.3670568	-0.1979164	H	8.4105225	2.0522017	-2.1182440
C	7.7326958	1.3840611	-1.5928793	H	6.9012305	0.5443462	-3.3981847
C	6.8850280	0.5378972	-2.3111354	H	5.3664123	-0.9703720	-2.2103414

C	6.0183063	-0.3187373	-1.6319741	H	-7.8466413	-0.3059526	0.6088749
C	-7.2992791	-0.7157439	-0.2381134	H	-9.0040721	-1.8408996	-0.9244432
C	-7.9619434	-1.5872990	-1.1030760	H	-7.7971456	-2.8197240	-2.8664885
C	-7.2845570	-2.1370818	-2.1933626	H	-5.4108748	-2.2359018	-3.2566772
C	-5.9459503	-1.8087704	-2.4120352	H	-4.2448309	-0.6936380	-1.7235190
C	-5.2897339	-0.9345597	-1.5433321				



HOMO: -5.19 [eV]

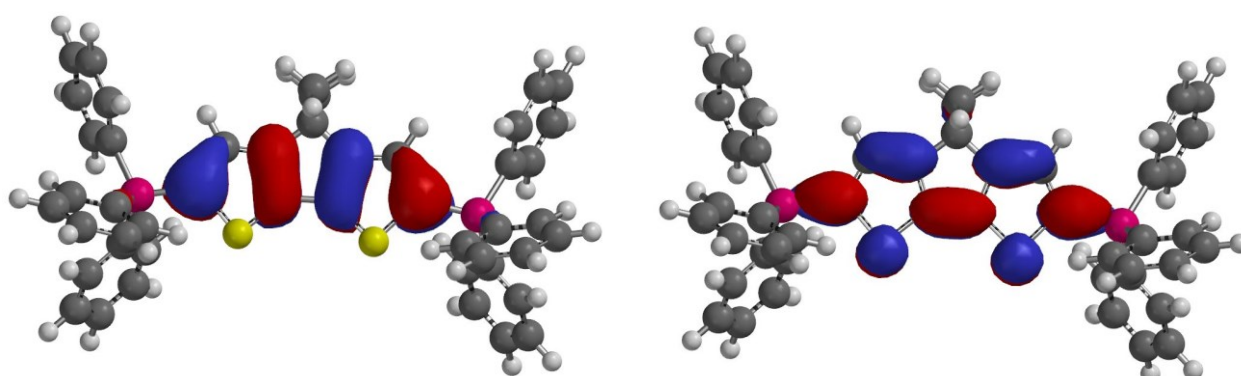
LUMO: -1.26 [eV]

Fig. S3-4. Molecular orbitals of **CPDT3**, calculated using DFT method at the B3LYP/6-31G(d) level.

Table S5. Optimized Cartesian Coordinates in Angstroms for **CPDT3**.

C	-3.1041679	0.4427404	0.2566719	C	6.5706807	-4.2362551	-0.1618788
C	-2.6786009	0.3201329	-1.0563888	C	5.2060561	-3.9536451	-0.2262378
C	-1.2702677	0.2971490	-1.1984860	C	4.7708096	-2.6357925	-0.3833258
C	-0.6110520	0.4030288	0.0148707	H	-3.3826789	0.2534083	-1.8799073
S	-1.7093525	0.5344025	1.3404456	H	2.8172253	0.1122442	-2.8983981
C	-0.2733181	0.1920957	-2.3529199	H	-0.3398683	-1.9959125	-2.4461747
C	1.0437039	0.2469916	-1.5780749	H	-1.4068623	-1.1874136	-3.6127166
C	0.8128208	0.3714684	-0.2173952	H	0.3432281	-1.2290845	-3.8947417
C	2.4234850	0.2085477	-1.8906796	H	0.3533684	1.3399651	-4.1078465
C	3.2501028	0.3037668	-0.7816242	H	-1.3933803	1.3786014	-3.8065933
S	2.2795363	0.4529294	0.6873071	H	-0.2974396	2.3382918	-2.7914388
C	-0.4282968	-1.1386499	-3.1211174	H	-6.0387139	1.9043908	2.6073612
C	-0.4099831	1.3876277	-3.3221745	H	-4.3251871	1.7118332	3.0092651
Si	-4.8685649	0.4885628	0.8972536	H	-4.8145513	2.8455219	1.7424705
Si	5.1243065	0.2189617	-0.7255031	H	5.3812049	0.2901700	-3.2139013
C	-6.0003740	0.8268976	-0.5804233	H	5.5566812	1.9160629	-2.5330023
C	-5.3169805	-1.1709496	1.6839711	H	6.8860862	0.7495791	-2.4114793

C	5.7617653	1.2808948	0.7019405	H	-6.8988448	-1.1375183	-0.6259062
C	5.6842765	-1.5715307	-0.4784954	H	-8.3502775	-0.6733585	-2.5673967
C	-5.0291111	1.8656107	2.1830251	H	-8.3061469	1.5621460	-3.6546727
C	5.7961601	0.8589226	-2.3737123	H	-6.7920678	3.3310032	-2.7797072
C	-6.8657243	-0.1563153	-1.0924901	H	-5.3375509	2.8726751	-0.8472062
C	-7.6894683	0.1034657	-2.1903008	H	6.1256137	-0.3647739	2.0557760
C	-7.6652940	1.3578559	-2.8004768	H	6.8971099	1.0489927	3.9234752
C	-6.8146609	2.3511128	-2.3090287	H	7.0029025	3.5193022	3.6613704
C	-5.9946138	2.0856311	-1.2122440	H	6.3173172	4.5625456	1.5099435
C	6.1568057	0.7143059	1.9275354	H	5.5311335	3.1598648	-0.3519510
C	6.5982583	1.5112962	2.9859485	H	-3.6556414	-2.2631730	0.8401095
C	6.6577925	2.8973209	2.8392944	H	-4.2790939	-4.4295130	1.8439904
C	6.2727836	3.4829769	1.6311413	H	-6.3022514	-4.6055350	3.2804116
C	5.8296383	2.6818856	0.5789251	H	-7.6961065	-2.5887479	3.6993074
C	-4.5452596	-2.3254767	1.4621890	H	-7.0816531	-0.4272108	2.7002462
C	-4.8946795	-3.5526369	2.0294738	H	7.7961091	-1.0848896	-0.4702761
C	-6.0289084	-3.6518203	2.8360540	H	8.5629572	-3.4080371	-0.2022299
C	-6.8113609	-2.5192389	3.0712212	H	6.9116605	-5.2613516	-0.0402909
C	-6.4561802	-1.2958186	2.5021925	H	4.4787566	-4.7586025	-0.1541828
C	7.0566945	-1.8814970	-0.4095048	H	3.7038723	-2.4333615	-0.4357754
C	7.4978307	-3.1955871	-0.2537409				



HOMO:  $-5.20$  [eV]

LUMO:  $-1.31$  [eV]

Fig. S3-5. Molecular orbitals of **CPDT4**, calculated using DFT method at the B3LYP/6-31G(d) level.

Table S6. Optimized Cartesian Coordinates in Angstroms for **CPDT4**.

C	-0.0224092	0.1529568	3.2200792	C	-2.0335028	1.2747922	-6.4579939
C	-0.2383671	1.3663327	2.5856281	C	2.8630667	-0.7886094	4.8047093
C	-0.2078372	1.2846939	1.1731942	C	4.1688450	-0.9614032	5.2661609
C	0.0328632	-0.0024065	0.7210030	C	4.4788329	-0.7005262	6.6020299
S	0.2159542	-1.1245718	2.0193061	C	3.4784257	-0.2625606	7.4715612
C	-0.3889064	2.2488873	0.0000000	C	2.1744921	-0.0892421	7.0044273
C	-0.2078372	1.2846939	-1.1731942	H	-0.4181833	2.2790046	3.1451591
C	0.0328632	-0.0024065	-0.7210030	H	-0.4181833	2.2790046	-3.1451591
C	-0.2383671	1.3663327	-2.5856281	H	-2.5758594	2.1103115	0.0000000
C	-0.0224092	0.1529568	-3.2200792	H	-1.9380463	3.5104405	0.8865267
S	0.2159542	-1.1245718	-2.0193061	H	-1.9380463	3.5104405	-0.8865267
C	-1.7987073	2.8808931	0.0000000	H	0.5873241	3.9896533	-0.8869099
C	0.6904624	3.3539304	0.0000000	H	0.5873241	3.9896533	0.8869099
Si	0.0496911	-0.1701058	5.0691828	H	1.6958343	2.9217530	0.0000000
Si	0.0496911	-0.1701058	-5.0691828	H	-2.6082279	0.3541937	6.3931201
C	-0.7268149	1.3187027	5.9401406	H	-3.6217078	2.3312316	7.4594848
C	-0.9231704	-1.7461183	5.4459910	H	-2.3385032	4.4538271	7.6387843
C	1.8371111	-0.3535523	-5.6627742	H	-0.0200199	4.5723972	6.7441960
C	-0.9231704	-1.7461183	-5.4459910	H	1.0048305	2.5955263	5.6908219
C	1.8371111	-0.3535523	5.6627742	H	1.4111079	0.2673579	-7.6924052
C	-0.7268149	1.3187027	-5.9401406	H	3.7139550	-0.0512857	-8.5117886
C	-2.0335028	1.2747922	6.4579939	H	5.4956716	-0.8334260	-6.9628257
C	-2.6105930	2.3922423	7.0644865	H	4.9442321	-1.2968483	-4.5818857
C	-1.8906094	3.5832276	7.1662422	H	2.6428582	-0.9898182	-3.7593144
C	-0.5896775	3.6498398	6.6631534	H	-2.4781288	-1.3490477	3.9941049
C	-0.0160707	2.5288441	6.0612964	H	-3.7995355	-3.3615032	4.5271925
C	2.1744921	-0.0892421	-7.0044273	H	-3.0100393	-4.9488794	6.2716702
C	3.4784257	-0.2625606	-7.4715612	H	-0.8854323	-4.4974116	7.4812366
C	4.4788329	-0.7005262	-6.6020299	H	0.4361091	-2.4797119	6.9572899
C	4.1688450	-0.9614032	-5.2661609	H	-2.4781288	-1.3490477	-3.9941049
C	2.8630667	-0.7886094	-4.8047093	H	-3.7995355	-3.3615032	-4.5271925
C	-2.1262378	-2.0257283	4.7695666	H	-3.0100393	-4.9488794	-6.2716702
C	-2.8749443	-3.1658755	5.0646777	H	-0.8854323	-4.4974116	-7.4812366
C	-2.4312534	-4.0573483	6.0433096	H	0.4361091	-2.4797119	-6.9572899
C	-1.2389462	-3.8031202	6.7229276	H	1.0048305	2.5955263	-5.6908219
C	-0.4949163	-2.6599545	6.4255240	H	-0.0200199	4.5723972	-6.7441960
C	-2.1262378	-2.0257283	-4.7695666	H	-2.3385032	4.4538271	-7.6387843



C	-2.8749443	-3.1658755	-5.0646777	H	-3.6217078	2.3312316	-7.4594848
C	-2.4312534	-4.0573483	-6.0433096	H	-2.6082279	0.3541937	-6.3931201
C	-1.2389462	-3.8031202	-6.7229276	H	2.6428582	-0.9898182	3.7593144
C	-0.4949163	-2.6599545	-6.4255240	H	4.9442321	-1.2968483	4.5818857
C	-0.0160707	2.5288441	-6.0612964	H	5.4956716	-0.8334260	6.9628257
C	-0.5896775	3.6498398	-6.6631534	H	3.7139550	-0.0512857	8.5117886
C	-1.8906094	3.5832276	-7.1662422	H	1.4111079	0.2673579	7.6924052
C	-2.6105930	2.3922423	-7.0644865				

Table S7. SCF Energy of **M1–M3**.

Compound	SCF energy (a.u.)
<b>M1</b>	-2110.793908
<b>M2</b>	-2494.261744
<b>M3</b>	-2877.729736

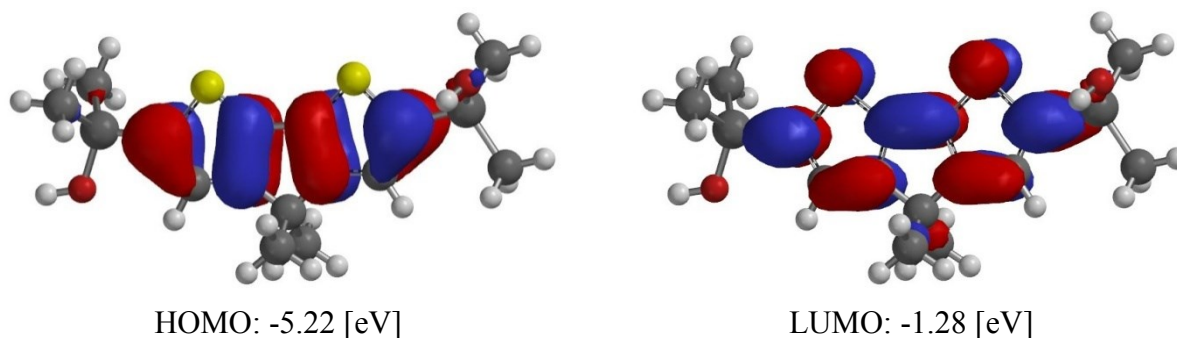


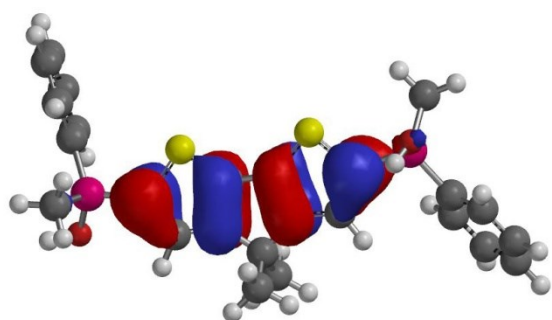
Fig. S3-6. Molecular orbitals of **M1**, calculated using DFT method at the B3LYP/6-31G(d) level.

Table S8. Optimized Cartesian Coordinates in Angstroms for **M1**.

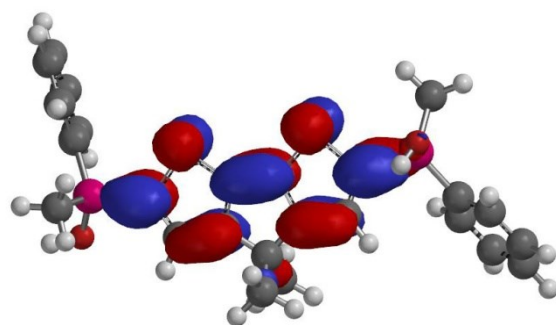
C	3.2507036	-0.1330058	0.0514258	H	-3.1383076	1.9790830	-0.1793354
C	2.6083557	1.0858103	-0.1068677	H	0.0330158	2.5034569	1.9206372
C	1.1964401	0.9958460	-0.0870681	H	0.9032392	3.6449937	0.8746655
C	0.7519520	-0.3048340	0.0894940	H	-0.8708759	3.6329411	0.8911944
S	2.0568931	-1.4250404	0.2305683	H	-0.8904145	3.3130940	-1.6613917
C	0.0172262	1.9627071	-0.2020496	H	0.8817838	3.3256601	-1.6766968
C	-1.1504631	0.9846316	-0.0674507	H	-0.0016337	1.9618656	-2.3933637
C	-0.6901815	-0.3103530	0.1018225	H	7.0667333	1.0307833	0.1609886
C	-2.5646292	1.0649178	-0.0664915	H	5.7351825	1.8438239	-0.6699141
C	-3.1865509	-0.1595826	0.1031496	H	5.7332364	1.7258551	1.0977909
S	-1.9840455	-1.4421440	0.2684323	H	6.6250791	-1.8206485	1.4987066
C	0.0209851	2.9981985	0.9446192	H	5.3589451	-1.0712683	2.4903392
C	0.0009273	2.6818123	-1.5690568	H	4.9943457	-2.5065911	1.5174128
Si	5.0924705	-0.4707599	0.0863154	H	-6.6723870	-1.6107518	-1.3834744



Si	-5.0236709	-0.4910302	0.1482533	H	-5.3423981	-0.8752077	-2.3014513
C	5.9820945	1.1894123	0.1745492	H	-5.0961845	-2.4051607	-1.4474276
C	5.5590627	-1.5676650	1.5338509	H	-5.1952181	-0.9327571	2.5963254
C	-5.5901543	-1.4272754	-1.3880056	H	-4.9586953	-2.4428160	1.7025369
C	-5.4781172	-1.4761208	1.6880942	H	-5.1952181	-0.9327571	2.5963254
O	5.5614099	-1.3381897	-1.2726521	H	-6.5546365	-1.6822215	1.7373141
O	-5.6728662	1.0563782	0.1812711	H	5.1924358	-1.0278650	-2.1112407
H	3.1589291	2.0141484	-0.2280787	H	-6.6190615	1.1221842	-0.0049155



HOMO: -5.25 [eV]



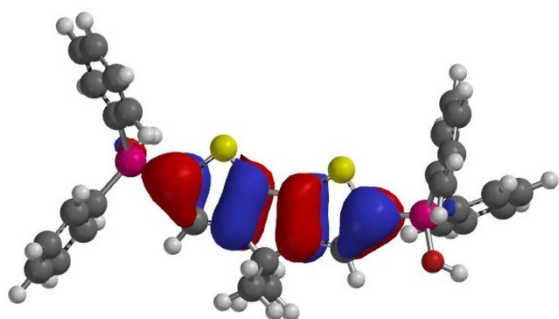
LUMO: -1.33 [eV]

Fig. S3-7. Molecular orbitals of **M2**, calculated using DFT method at the B3LYP/6-31G(d) level.

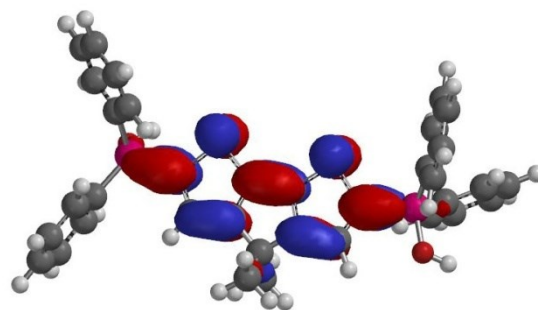
Table S9. Optimized Cartesian Coordinates in Angstroms for **M2**.

C	2.9731665	-0.7523483	-0.2836023	H	3.4624555	1.3407797	-0.0175301
C	2.6809522	0.5948448	-0.1253596	H	-2.6138118	2.9740741	0.0919365
C	1.2955704	0.8798294	-0.1096610	H	0.4560655	2.0914043	2.2286745
C	0.5179893	-0.2576426	-0.2607806	H	1.6427450	3.1934200	1.4993839
S	1.4753739	-1.6837727	-0.4184615	H	-0.0745441	3.6365562	1.5364788
C	0.4176788	2.1230668	0.0386295	H	-0.0193842	3.9852152	-1.0207203
C	-0.9695755	1.4893388	-0.0684787	H	1.6929863	3.5273501	-1.0466130
C	-0.8744177	0.1169435	-0.2362467	H	0.5298536	2.6707736	-2.0796249
C	-2.3105023	1.9400371	-0.0390066	H	4.7500181	-1.2184848	-2.6770572
C	-3.2377562	0.9211117	-0.1812968	H	-6.3397279	2.6855989	0.7237294
S	-2.4230570	-0.6359323	-0.3464663	H	4.8944588	0.0917978	2.0760524
C	0.6230227	2.8005230	1.4120834	H	6.6448462	1.5866808	2.9558675
C	0.6700963	3.1363986	-1.0991059	H	8.7097754	2.0095229	1.6357574
Si	4.6494446	-1.5658894	-0.4410864	H	9.0095264	0.9087267	-0.5734963
Si	-5.0945226	1.0816224	-0.2820975	H	7.2606231	-0.6010185	-1.4544556
C	5.9409642	-0.3743796	0.2385352	H	-5.9220781	0.1097376	2.3963953
C	-5.9369208	-0.4884010	0.3194157	H	-7.0019087	-1.9528075	3.2247855
O	5.0068409	-1.9049823	-2.0455984	H	-7.6466448	-3.7497142	1.6328590

O	-5.4289801	2.3602386	0.7496009	H	-7.2054533	-3.4659924	-0.7972578
C	5.7950783	0.2574354	1.4879303	H	-6.1360780	-1.4092274	-1.6304090
C	6.7811892	1.1083609	1.9890413	C	-5.6504177	1.4808641	-2.0395173
C	7.9408388	1.3461568	1.2477646	H	-6.7404364	1.5801975	-2.1137819
C	8.1083156	0.7284471	0.0076180	H	-5.3407203	0.7002622	-2.7444569
C	7.1187041	-0.1226653	-0.4882128	H	-5.1977964	2.4207054	-2.3752999
C	-6.1975790	-0.6709198	1.6908739	C	4.6821706	-3.2344071	0.4160455
C	-6.8090088	-1.8331211	2.1615685	H	3.8879534	-3.8871637	0.0353198
C	-7.1717855	-2.8427386	1.2673703	H	4.5512500	-3.1349925	1.4992539
C	-6.9238577	-2.6836513	-0.0969190	H	5.6403923	-3.7336393	0.2339968
C	-6.3160249	-1.5164746	-0.5628188	H	3.4624555	1.3407797	-0.0175301



HOMO: -5.27 [eV]



LUMO: -1.37 [eV]

Fig. S3-8. Molecular orbitals of **M3**, calculated using DFT method at the B3LYP/6-31G(d) level.

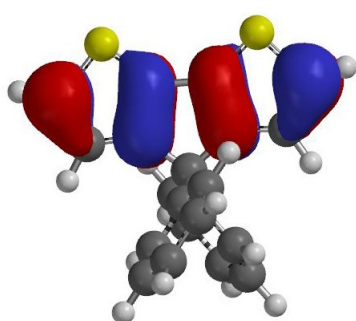
Table S10. Optimized Cartesian Coordinates in Angstroms for **M3**.

C	-3.1801449	0.1229209	0.3267270	C	5.8715988	-1.9823551	-2.1586876
C	-2.7017815	1.1834562	-0.4276914	C	6.2208744	-3.3198578	-2.3498391
C	-1.2966373	1.1811274	-0.5860686	C	6.2746924	-4.1907025	-1.2596807
C	-0.6907799	0.1130962	0.0568189	C	5.9829145	-3.7190520	0.0216761
S	-1.8375897	-0.9063964	0.8476024	C	5.6386920	-2.3795635	0.2090197
C	-0.2574597	2.0550406	-1.2880301	H	-3.3680756	1.9312585	-0.8469208
C	1.0211473	1.3018827	-0.9222539	H	2.8518699	2.2371385	-1.7680834
C	0.7347988	0.1867750	-0.1509871	H	-0.4917846	1.0706844	-3.2305206
C	2.4063871	1.4455879	-1.1741929	H	-1.4333756	2.5663589	-3.0569013
C	3.1778673	0.4483654	-0.5991599	H	0.3202065	2.6476027	-3.3104222
S	2.1551826	-0.7003129	0.2663123	H	0.5481197	4.0837507	-1.1833621
C	-0.4791958	2.0834275	-2.8164610	H	-1.2048472	3.9933193	-0.9340778
C	-0.2525209	3.4930184	-0.7232812	H	-0.0987787	3.4905676	0.3603745
Si	-4.9474178	-0.1593881	0.8694720	H	-4.4807586	0.2430413	3.0488683

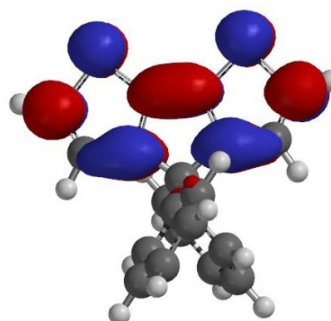
Si	5.0364939	0.3006337	-0.6601969	H	6.3065088	1.6429768	-1.9573842
C	-6.0855749	0.8771071	-0.2026126	H	-6.2498453	-0.5717353	-1.8019116
C	-5.3495001	-1.9929754	0.8003776	H	-7.6617450	0.8488218	-3.2394103
C	5.8378345	1.0389484	0.8757474	H	-8.3436001	3.1147807	-2.4747651
C	5.5728052	-1.4862054	-0.8765819	H	-7.5998692	3.9445475	-0.2521175
O	-5.2004903	0.4128793	2.4250872	H	-6.1779744	2.5243430	1.1901623
O	5.4522848	1.1930896	-2.0193916	H	7.6291277	-0.1688835	0.7717342
C	-6.5275001	0.4225101	-1.4579548	H	8.7264896	0.8995694	2.7091623
C	-7.3313345	1.2203561	-2.2725644	H	7.5684966	2.7130431	3.9544377
C	-7.7153994	2.4922266	-1.8424454	H	5.3041920	3.4515057	3.2447816
C	-7.2964177	2.9583804	-0.5951872	H	4.2047023	2.3873001	1.3017687
C	-6.4896054	2.1579813	0.2156677	H	-4.1405881	-2.4422792	-0.9383964
C	7.1171161	0.6325159	1.2997855	H	-4.7797954	-4.8216187	-1.0418539
C	7.7387018	1.2300184	2.3976256	H	-6.3370408	-5.7722556	0.6470034
C	7.0880386	2.2479846	3.0971936	H	-7.2571078	-4.3152575	2.4389501
C	5.8159938	2.6637479	2.6975706	H	-6.6326935	-1.9251966	2.5368837
C	5.1993088	2.0633562	1.5996779	H	5.8311507	-1.3106478	-3.0125490
C	-4.8359564	-2.8379158	-0.2012942	H	6.4501461	-3.6833826	-3.3484814
C	-5.1900509	-4.1870425	-0.2602968	H	6.5443509	-5.2333311	-1.4079259
C	-6.0632057	-4.7210164	0.6889841	H	6.0263115	-4.3925700	0.8738391
C	-6.5800389	-3.9023238	1.6952134	H	5.4259488	-2.0255928	1.2157843
C	-6.2271913	-2.5534018	1.7474661				

Table S11. SCF Energy of 4,4-diphenylcyclopentadithiophene (**10**) and **M4**.

Compound	SCF energy (a.u.)
<b>10</b>	-1605.00543
<b>M4</b>	-2494.25743



HOMO: -5.25 [eV]

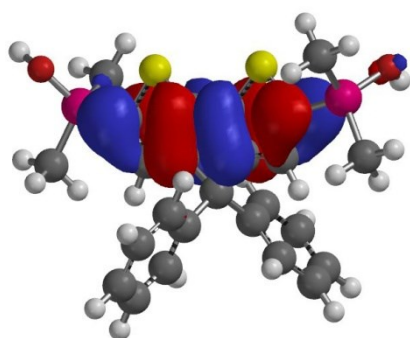


LUMO: -1.15 [eV]

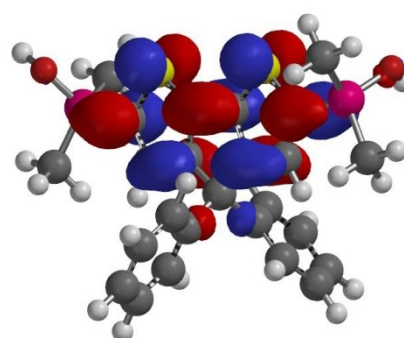
Fig. S3-9. Molecular orbitals of **10**, calculated using DFT method at the B3LYP/6-31G(d) level.

Table S12. Optimized Cartesian Coordinates in Angstroms for **10**.

C	-3.1263660	0.6170088	-1.8402716	C	-1.0530991	-3.4849139	1.5681457
C	-2.5485752	0.4895072	-0.6027450	C	-0.2174379	-3.6506288	2.6718628
C	-1.1597589	0.2011867	-0.6916113	C	0.6665828	-2.6273004	3.0200392
C	-0.7100911	0.1284323	-1.9959334	C	0.7100001	-1.4521872	2.2711061
S	-1.9767385	0.4016560	-3.1418484	H	-4.1604572	0.8278381	-2.0769472
C	0.0000000	0.0000000	0.2990556	H	-3.1021916	0.6012829	0.3228679
C	1.1597589	-0.2011867	-0.6916113	H	3.1021916	-0.6012829	0.3228679
C	0.7100911	-0.1284323	-1.9959334	H	4.1604572	-0.8278381	-2.0769472
C	2.5485752	-0.4895072	-0.6027450	H	-1.3928940	0.6578861	2.5587992
C	3.1263660	-0.6170088	-1.8402716	H	-1.3231897	2.7409783	3.8788644
S	1.9767385	-0.4016560	-3.1418484	H	0.2552264	4.5655758	3.2569475
C	0.1277019	1.2743367	1.1593147	H	1.7473636	4.2723587	1.2860326
C	-0.1277019	-1.2743367	1.1593147	H	1.6629638	2.1938015	-0.0395846
C	-0.7100001	1.4521872	2.2711061	H	-1.6629638	-2.1938015	-0.0395846
C	-0.6665828	2.6273004	3.0200392	H	-1.7473636	-4.2723587	1.2860326
C	0.2174379	3.6506288	2.6718628	H	-0.2552264	-4.5655758	3.2569475
C	1.0530991	3.4849139	1.5681457	H	1.3231897	-2.7409783	3.8788644
C	1.0083377	2.3077247	0.8181516	H	1.3928940	-0.6578861	2.5587992
C	-1.0083377	-2.3077247	0.8181516				



HOMO: -5.36 [eV]



LUMO: -1.47 [eV]

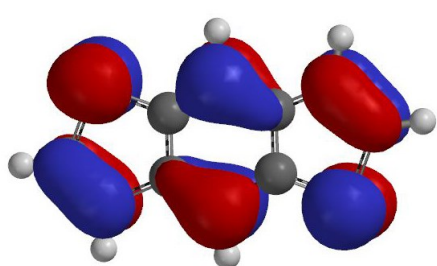
Fig. S3-10. Molecular orbitals of **M4**, calculated using DFT method at the B3LYP/6-31G(d) level.

Table S13. Optimized Cartesian Coordinates in Angstroms for **M4**.

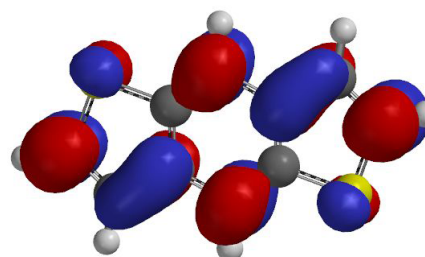
C	3.2138337	-1.1244477	-0.0940581	C	-1.1089888	3.8802764	-2.2901970
C	2.5851896	0.1090454	-0.0407963	C	-0.9242530	3.0836938	-1.1606368
C	1.1722682	0.0289300	-0.0516136	H	3.1408594	1.0401440	0.0039057
C	0.7146819	-1.2762709	-0.1029359	H	-3.1432319	1.0511451	0.0467307
S	2.0077663	-2.4169479	-0.1458750	H	6.5766002	-2.9124919	-1.4444724
C	-0.0013590	1.0208997	0.0243914	H	4.9383098	-3.5805011	-1.4337158
C	-1.1780948	0.0309462	0.0071815	H	5.3220647	-2.2020195	-2.4785062
C	-0.7269688	-1.2749805	-0.0761960	H	7.0379071	0.0068392	-0.2411058
C	-2.5909006	0.1180643	0.0000059	H	5.7153728	0.6619694	-1.2207670
C	-3.2201269	-1.1130490	-0.0748303	H	5.7044471	0.8659891	0.5392010
S	-2.0241285	-2.4079503	-0.1634972	H	-6.6088512	-2.5600505	1.6148748
C	0.1232730	1.8228381	1.3354075	H	-4.9604160	-3.1891468	1.7896234
C	-0.1199618	1.9354103	-1.2131566	H	-5.3781570	-1.5974703	2.4400154
Si	5.0543703	-1.4776737	-0.1068580	H	-5.7800405	0.8508886	0.5504518
Si	-5.0500545	-1.4716825	-0.0306364	H	-5.7387141	0.6203473	-1.2091805
C	5.5136126	-2.6499395	-1.4966986	H	-7.0771686	-0.0372448	-0.2532826
C	5.9542683	0.1700465	-0.2703967	H	5.1456302	-1.9237388	2.1163079
C	-5.5466754	-2.2826214	1.6002113	H	-6.1355084	-3.0396039	-1.2702816
C	-5.9947779	0.1412390	-0.2580605	H	1.5576110	3.2087996	0.5142255
O	5.5045180	-2.2850651	1.2937996	H	1.8917734	4.4443852	2.6223954
O	-5.3081877	-2.5395198	-1.2983415	H	0.6364150	3.7879601	4.6715328
C	1.0147140	2.9051111	1.4047610	H	-0.9431861	1.8661606	4.5744074
C	1.1996531	3.6065725	2.5947633	H	-1.2631885	0.6241276	2.4664876
C	0.4966638	3.2388803	3.7441500	H	1.1081656	0.7163951	-2.4972507
C	-0.3883217	2.1631757	3.6881107	H	0.7911738	2.1275093	-4.4939375
C	-0.5726197	1.4606295	2.4946986	H	-0.6339995	4.1666176	-4.3765884
C	0.4889995	1.6051420	-2.4301515	H	-1.7335786	4.7676171	-2.2246236
C	0.3055047	2.4027324	-3.5612820	H	-1.4003994	3.3629418	-0.2253252
C	-0.4932945	3.5440571	-3.4970344				

Table S14. SCF Energy of **13** and **M5**.

Compound	SCF energy (a.u.)
<b>13</b>	-1181.05984
<b>M5</b>	-2070.30394



HOMO: -5.47 [eV]

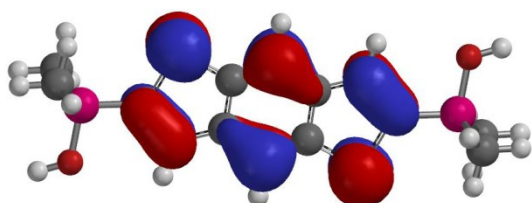


LUMO: -1.08 [eV]

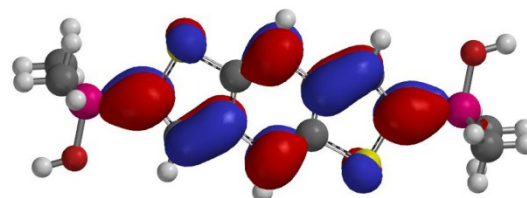
Fig. S3-11. Molecular orbitals of **13**, calculated using DFT method at the B3LYP/6-31G(d) level.

Table S15. Optimized Cartesian Coordinates in Angstroms for **13**.

C	1.1146096	-0.8588756	0.0000000	C	-2.3913671	1.5290616	0.0000000
C	1.2615976	0.5605209	0.0000000	C	-3.4427904	0.6722440	0.0000000
C	0.1699297	1.4202826	0.0000000	S	-2.9646006	-1.0152703	0.0000000
C	-1.1146096	0.8588756	0.0000000	H	0.2992759	2.4989123	0.0000000
C	-1.2615976	-0.5605209	0.0000000	H	-0.2992759	-2.4989123	0.0000000
C	-0.1699297	-1.4202826	0.0000000	H	2.4982545	-2.6087416	0.0000000
C	2.3913671	-1.5290616	0.0000000	H	4.4962502	-0.9202491	0.0000000
C	3.4427904	-0.6722440	0.0000000	H	-2.4982545	2.6087416	0.0000000
S	2.9646006	1.0152703	0.0000000	H	-4.4962502	0.9202491	0.0000000



HOMO: -5.27 [eV]



LUMO: -1.15 [eV]

Fig. S3-12. Molecular orbitals of **M5**, calculated using DFT method at the B3LYP/6-31G(d) level.

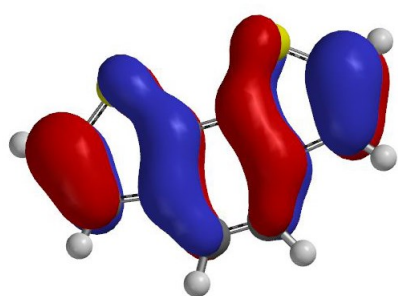
Table S16. Optimized Cartesian Coordinates in Angstroms for **M5**.

C	1.2651665	-0.6136992	-0.0003889	C	-6.1337163	-0.6917195	-1.5421107
C	1.1215397	0.8057694	-0.0004064	H	-0.2164247	2.5082922	-0.0003860
C	-0.1216315	1.4260766	-0.0003996	H	0.2164247	-2.5082922	-0.0003860
C	-1.2651665	0.6136992	-0.0003889	H	2.9690166	-2.0466553	-0.0002219
C	-1.1215397	-0.8057694	-0.0004064	H	-2.9690166	2.0466553	-0.0002219

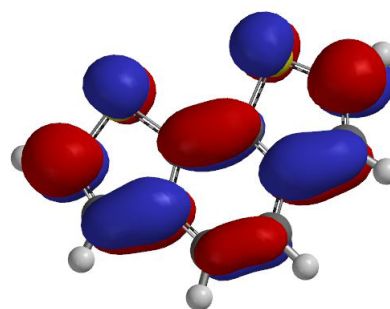
C	0.1216315	-1.4260766	-0.0003996	H	7.2254546	0.5898630	1.5735524
C	2.6487950	-1.0097398	-0.0003354	H	5.9092162	1.7699913	1.5616548
C	3.5382408	0.0265168	-0.0003357	H	5.7207874	0.2500638	2.4504564
S	2.6996254	1.5863000	-0.0003493	H	6.5642205	-2.0695673	0.0009693
C	-2.6487950	1.0097398	-0.0003354	H	7.2254709	0.5843390	-1.5765341
C	-3.5382408	-0.0265168	-0.0003357	H	5.7203010	0.2433228	-2.4521114
S	-2.6996254	-1.5863000	-0.0003493	H	5.9100938	1.7654601	-1.5673712
Si	5.4048431	-0.1100224	-0.0002777	H	-7.2254546	-0.5898630	1.5735524
Si	-5.4048431	0.1100224	-0.0002777	H	-5.9092162	-1.7699913	1.5616548
C	6.1336123	0.6963434	1.5391482	H	-5.7207874	-0.2500638	2.4504564
O	5.6455482	-1.7694705	0.0020127	H	-6.5642205	2.0695673	0.0009693
C	6.1337163	0.6917195	-1.5421107	H	-7.2254709	-0.5843390	-1.5765341
C	-6.1336123	-0.6963434	1.5391482	H	-5.7203010	-0.2433228	-2.4521114
O	-5.6455482	1.7694705	0.0020127	H	-5.9100938	-1.7654601	-1.5673712

Table S17. SCF Energy of **15** and **M6**.

Compound	SCF energy (a.u.)
<b>15</b>	-1181.05799
<b>M6</b>	-2070.30887



HOMO: -5.75 [eV]



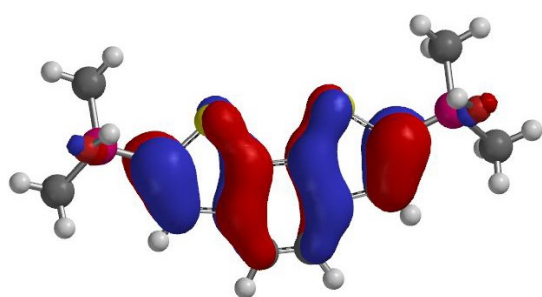
LUMO: -0.96 [eV]

Fig. S3-13. Molecular orbitals of **15**, calculated using DFT method at the B3LYP/6-31G(d) level.

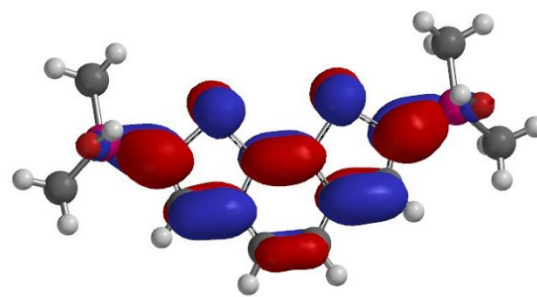


Table S18. Optimized Cartesian Coordinates in Angstroms for **15**.

C	0.690012	0.000000	2.238011	C	-2.831101	0.000000	0.806886
C	-0.690012	0.000000	2.238011	C	-3.178694	0.000000	-0.505623
C	-1.406233	0.000000	1.016049	S	-1.794250	0.000000	-1.580002
C	-0.700351	0.000000	-0.209730	H	1.238057	0.000000	3.176266
C	0.700351	0.000000	-0.209730	H	-1.238057	0.000000	3.176266
C	1.406233	0.000000	1.016049	H	4.173949	0.000000	-0.930299
S	1.794250	0.000000	-1.580002	H	3.552711	0.000000	1.617127
C	3.178694	0.000000	-0.505623	H	-3.552711	0.000000	1.617127
C	2.831101	0.000000	0.806886	H	-4.173949	0.000000	-0.930299



HOMO: -5.83 [eV]



LUMO: -1.34 [eV]

Fig. S3-14. Molecular orbitals of **M6**, calculated using DFT method at the B3LYP/6-31G(d) level.

Table S19. Optimized Cartesian Coordinates in Angstroms for **M6**.

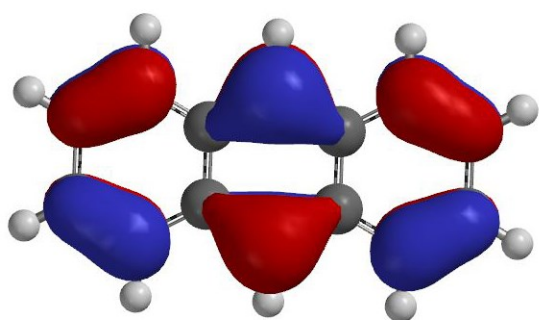
C	-1.0093930	-2.6815550	0.6891271	C	0.4657620	-0.9225500	-6.1489290
C	-1.0093930	-2.6815550	-0.6891271	H	-1.3570419	-3.5518947	1.2388608
C	-0.5565051	-1.5433003	-1.4046683	H	-1.3570419	-3.5518947	-1.2388608
C	-0.1034633	-0.4040497	-0.7009041	H	-0.7815123	-2.1112991	3.5349798
C	-0.1034633	-0.4040497	0.7009041	H	-0.7815123	-2.1112991	-3.5349798
C	-0.5565051	-1.5433003	1.4046683	H	0.5168510	-0.5583049	7.1814094
S	0.4071124	0.8568653	1.7997037	H	-0.3682229	-1.6303185	6.0906462
C	0.0089110	-0.1287538	3.2156742	H	1.3927683	-1.4659597	5.9350875
C	-0.4774487	-1.3477267	2.8250551	H	1.8233463	2.1130213	6.0058453
C	-0.4774487	-1.3477267	-2.8250551	H	2.6109774	1.1928839	4.7099451
C	0.0089110	-0.1287538	-3.2156742	H	1.5452759	2.5463911	4.3137739
S	0.4071124	0.8568653	-1.7997037	H	-1.5801637	1.9043544	4.8790960



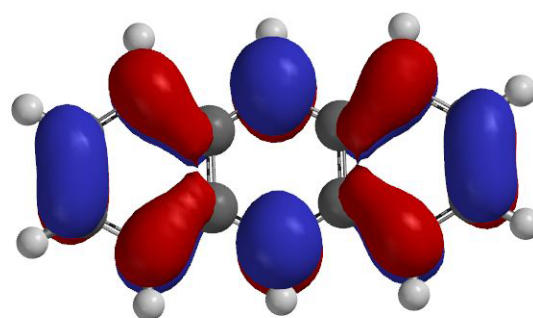
Si	0.2223151	0.5149961	4.9707228	H	-1.5801637	1.9043544	-4.8790960
Si	0.2223151	0.5149961	-4.9707228	H	1.8233463	2.1130213	-6.0058453
C	0.4657620	-0.9225500	6.1489290	H	1.5452759	2.5463911	-4.3137739
C	1.6835122	1.7015506	4.9994668	H	2.6109774	1.1928839	-4.7099451
O	-1.1805356	1.2726893	5.4929195	H	0.5168510	-0.5583049	-7.1814094
O	-1.1805356	1.2726893	-5.4929195	H	1.3927683	-1.4659597	-5.9350875
C	1.6835122	1.7015506	-4.9994668	H	-0.3682229	-1.6303185	-6.0906462

Table S20. SCF Energy of anthracene and **Mb**.

Compound	SCF energy (a.u.)
Anthracene	- 539.530603
<b>Mb</b>	- 1428.76880



HOMO: -5.23 [eV]



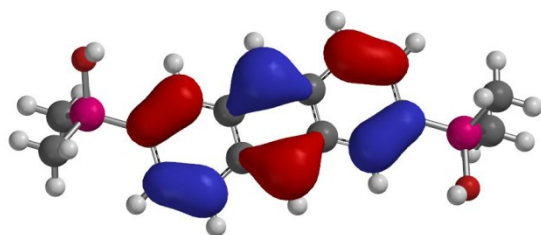
LUMO: -1.63 [eV]

Fig. S3-15. Molecular orbitals of anthracene, calculated using DFT method at the B3LYP/6-31G(d) level.

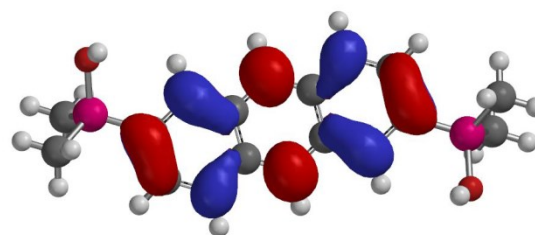
Table S21. Optimized Cartesian Coordinates in Angstroms for anthracene.

C	1.2238258	-0.7225247	0.0000000	C	-3.6607512	-0.7130706	0.0000000
C	1.2238258	0.7225247	0.0000000	C	-2.4794909	-1.4069664	0.0000000
C	0.0000000	1.4033831	0.0000000	H	0.0000000	2.4917534	0.0000000
C	-1.2238258	0.7225247	0.0000000	H	0.0000000	-2.4917534	0.0000000
C	-1.2238258	-0.7225247	0.0000000	H	2.4769685	-2.4945614	0.0000000
C	0.0000000	-1.4033831	0.0000000	H	4.6073030	-1.2468099	0.0000000
C	2.4794909	-1.4069664	0.0000000	H	4.6073030	1.2468099	0.0000000
C	3.6607512	-0.7130706	0.0000000	H	2.4769685	2.4945614	0.0000000
C	3.6607512	0.7130706	0.0000000	H	-2.4769685	2.4945614	0.0000000
C	2.4794909	1.4069664	0.0000000	H	-4.6073030	1.2468099	0.0000000

C	-2.4794909	1.4069664	0.0000000	H	-4.6073030	-1.2468099	0.0000000
C	-3.6607512	0.7130706	0.0000000	H	-2.4769685	-2.4945614	0.0000000



HOMO: -5.28 [eV]



LUMO: -1.75 [eV]

Fig. S3-16. Molecular orbitals of **Mb**, calculated using DFT method at the B3LYP/6-31G(d) level.

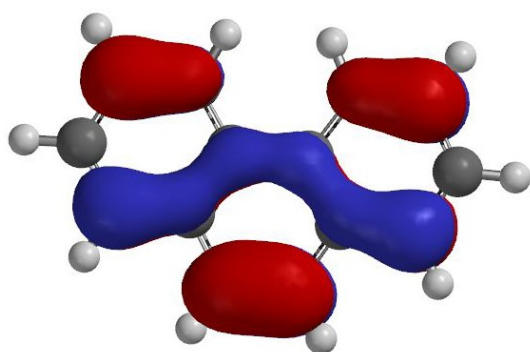
Table S22. Optimized Cartesian Coordinates in Angstroms for **Mb**.

C	-0.9966594	-1.0127669	-0.0677899	C	-0.6425692	2.4083198	-0.0690660
C	-1.3666360	0.3825887	-0.0676492	H	0.6425692	-2.4083198	-0.0690660
C	-0.3600212	1.3571471	-0.0676237	H	-1.7638087	-3.0424734	-0.0634207
C	0.9966594	1.0127669	-0.0677899	H	-4.1232063	-2.3887806	-0.0531604
C	1.3666360	-0.3825887	-0.0676492	H	-3.0190592	1.7778552	-0.0700096
C	0.3600212	-1.3571471	-0.0676237	H	1.7638087	3.0424734	-0.0634207
C	-2.0399045	-1.9901568	-0.0657385	H	4.1232063	2.3887806	-0.0531604
C	-3.3568432	-1.6163721	-0.0620248	H	3.0190592	-1.7778552	-0.0700096
C	-3.7506518	-0.2337260	-0.0654487	H	5.3520945	-2.1127334	1.2518257
C	-2.7553062	0.7214948	-0.0675328	H	7.3520500	-0.5325127	-1.7918376
C	2.0399045	1.9901568	-0.0657385	H	5.7597538	-0.8716561	-2.4922625
C	3.3568432	1.6163721	-0.0620248	H	6.2652837	0.8033686	-2.2171590
C	3.7506518	0.2337260	-0.0654487	H	7.5884758	0.4995988	1.1492013
C	2.7553062	-0.7214948	-0.0675328	H	6.5115574	1.8589524	0.8042824
Si	-5.5645250	0.2869622	-0.0810133	H	6.1360246	0.7571064	2.1324708
Si	5.5645250	-0.2869622	-0.0810133	H	-5.3520945	2.1127334	1.2518257
O	5.6615114	-1.9046069	0.3594382	H	-7.3520500	0.5325127	-1.7918376
C	6.3036600	-0.2125772	-1.8067375	H	-5.7597538	0.8716561	-2.4922625
C	6.5364177	0.8062083	1.1125761	H	-6.2652837	-0.8033686	-2.2171590
O	-5.6615114	1.9046069	0.3594382	H	-7.5884758	-0.4995988	1.1492013

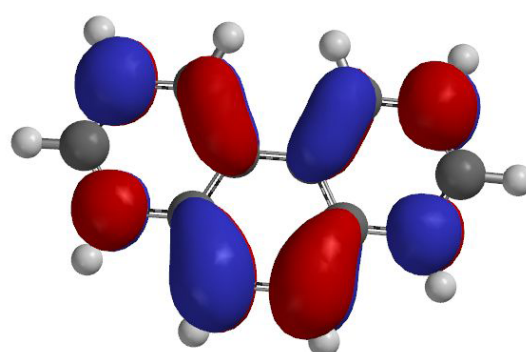
C	-6.3036600	0.2125772	-1.8067375	H	-6.5115574	-1.8589524	0.8042824
C	-6.5364177	-0.8062083	1.1125761	H	-6.1360246	-0.7571064	2.1324708

Table S23. SCF Energy of phenanthrene and **Mc**.

Compound	SCF energy (a.u.)
Phenanthrene	- 539.538755
<b>Mc</b>	- 1428.76651



HOMO: -5.73 [eV]

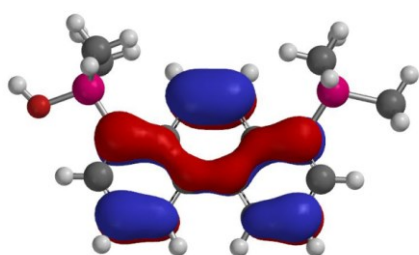


LUMO: -0.99 [eV]

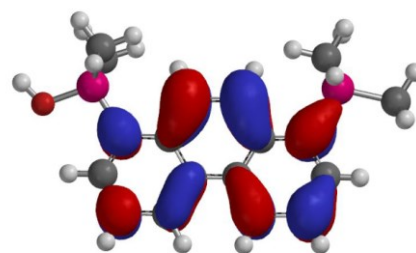
Fig. S3-17. Molecular orbitals of phenanthrene, calculated using DFT method at the B3LYP/6-31G(d) level.

Table S24. Optimized Cartesian Coordinates in Angstroms for phenanthrene.

C	1.4231069	0.0000000	0.8682607	C	-3.5617135	0.0000000	-0.2945623
C	0.7286642	0.0000000	-0.3786771	C	-2.8373874	0.0000000	0.8810452
C	-0.7286642	0.0000000	-0.3786771	H	-1.2323956	0.0000000	3.0324331
C	-1.4231069	0.0000000	0.8682607	H	1.2323956	0.0000000	3.0324331
C	-0.6797666	0.0000000	2.0959064	H	3.3485169	0.0000000	1.8411308
C	0.6797666	0.0000000	2.0959064	H	4.6480103	0.0000000	-0.2698914
C	2.8373874	0.0000000	0.8810452	H	3.4459729	0.0000000	-2.4564744
C	3.5617135	0.0000000	-0.2945623	H	1.0069321	0.0000000	-2.5309996
C	2.8825881	0.0000000	-1.5271986	H	-1.0069321	0.0000000	-2.5309996
C	1.4998046	0.0000000	-1.5646401	H	-3.4459729	0.0000000	-2.4564744
C	-1.4998046	0.0000000	-1.5646401	H	-4.6480103	0.0000000	-0.2698914
C	-2.8825881	0.0000000	-1.5271986	H	-3.3485169	0.0000000	1.8411308



HOMO: -5.60 [eV]



LUMO: -1.03 [eV]

Fig. S3-18. Molecular orbitals of **Mc**, calculated using DFT method at the B3LYP/6-31G(d) level.

Table S25. Optimized Cartesian Coordinates in Angstroms for **Mc**.

C	1.4445091	0.4471795	0.1024739	H	-1.1998951	-1.7133543	0.1586787
C	0.7318413	1.6848596	0.0569848	H	1.2057548	-1.7117198	0.2511436
C	-0.7276738	1.6859090	0.0119189	H	4.6395871	1.6656131	0.1251314
C	-1.4426394	0.4483489	0.0279298	H	3.4152636	3.8030654	0.0953808
C	-0.6782590	-0.7632729	0.1109444	H	0.9778033	3.8431645	0.0302024
C	0.6820058	-0.7677856	0.1460567	H	-0.9709488	3.8432980	-0.0662500
C	2.8778053	0.4271983	0.1104134	H	-3.4070350	3.8010713	-0.1591663
C	3.5531840	1.6437997	0.1104249	H	-4.6350125	1.6483158	-0.1415839
C	2.8618263	2.8676124	0.0899997	H	6.3256216	-1.7042795	0.2010594
C	1.4828644	2.8842694	0.0558312	H	6.1292040	-0.1599731	-0.6234499
C	-1.4765771	2.8843021	-0.0535002	H	5.9620606	-0.2512699	1.1412056
C	-2.8554050	2.8658510	-0.1068061	H	3.8953553	-2.9597165	1.3839559
C	-3.5503122	1.6440419	-0.0960918	H	4.2174231	-2.9578930	-1.7018931
C	-2.8734300	0.4297659	-0.0288642	H	2.5957660	-2.2525827	-1.8309349
Si	3.9058319	-1.1508348	0.0071354	H	3.9952548	-1.3850396	-2.4781246
Si	-3.9179406	-1.1444482	-0.0180277	H	-4.3871402	-2.9976819	1.6058994
C	5.7458186	-0.7718861	0.2016552	H	-2.7104849	-2.4612053	1.7588662
O	3.3927370	-2.1411317	1.2691977	H	-4.0115589	-1.4840062	2.4477366
C	3.6508077	-2.0191749	-1.6519491	H	-6.1853914	-1.2228042	-0.1087088
C	-3.7364049	-2.1134398	1.5937130	H	-4.2460318	-3.1203083	-1.5216798
O	-5.4888036	-0.5536142	-0.1379970	H	-3.6973819	-1.7056397	-2.4352691
C	-3.5624798	-2.2612488	-1.5002315	H	-2.5411072	-2.6583089	-1.4957788

## 謝辞

本論文を結ぶにあたり、本研究の遂行において、ご指導、ご支援をいただいた方々に感謝の意を表します。

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始懇切なるご指導、ご鞭撻を賜った日本大学工学部生命応用化学科 根本修克 教授に心から深甚なる感謝の意を表します。今後におきましても、ご指導、ご鞭撻を賜りますよう、よろしくお願い申し上げます。

さらに本論文を作成するにあたり、有益なご助言とご指導を賜りました、東海大学工学部応用化学科 長瀬 裕 教授ならびに日本大学工学部生命応用化学科の加藤 隆二 教授、同じく石原 務 准教授に心から感謝いたします。

本論文の執筆にあたり、NMR 測定をしていただいた日本大学工学部次世代工学技術研究センター 常盤聡子 氏、菅島奈美 氏にお礼申し上げます。

数々のご協力を頂いた当研究グループである有機材料化学研究室の先輩後輩各位に感謝致します。

最後に、博士課程に進学することに対して、暖かく見守り、そして研究生活を経済的、精神的に支えてくださった両親に深い感謝の意を表して、謝辞と致します。

2015年2月 花村 仁嗣

本論文を構成する査読論文

1. Hitoshi Hanamura and Nobukatsu Nemoto, “Synthesis and Properties of Cyclopentadithiophene-Based Poly(silarylenesiloxane) Derivatives”, *Polymer*, Vol.52, No.23, 2011, pp.5282-5289.
2. Hitoshi Hanamura, Ryoko Haneishi and Nobukatsu Nemoto, “Fluorescent Cyclopentadithiophene Derivatives Having Phenyl-Substituted Silyl Moieties”, *Tetrahedron Letters*, Vol.52, No.31, 2011, pp.4039-4041.
3. Hitoshi Hanamura, Ryoichi Hattori, Ryo Maruyama and Nobukatsu Nemoto, “Synthesis and Characterization of Poly(tetramethylsilarylenesiloxane) Derivatives Bearing Benzodithiophene Moieties” *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 84, 2014, pp. 60-67.
4. Hitoshi Hanamura and Nobukatsu Nemoto, “Synthesis and Optical Properties of Poly(tetramethylsilarylenesiloxane) Derivatives Bearing Diphenylcyclopentadithiophene Moiety” *Polymer*, Vol. 55, No. 26, Dec 2014, pp. 6672-6679.