

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-65012

(P2010-65012A)

(43) 公開日 平成22年3月25日(2010.3.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07D 333/32 (2006.01)	C07D 333/32 C S P	4 C 0 2 3
H01B 1/12 (2006.01)	H01B 1/12 F	4 C 0 7 1
C07D 495/04 (2006.01)	C07D 495/04 I O I	4 J 0 3 2
C08G 61/12 (2006.01)	C08G 61/12	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2008-235715 (P2008-235715)	(71) 出願人 304021417 国立大学法人東京工業大学 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
(22) 出願日 平成20年9月12日 (2008.9.12)	(71) 出願人 000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
特許法第30条第1項適用申請有り 平成20年3月22日 社団法人電気化学会発行の「電気化学会第75回大会講演要旨集」 平成20年5月8日 社団法人高分子学会発行の「高分子学会年次大会予稿集 57巻1号」 平成20年6月11日 ホームページ上で先行発表された「Electronic property and reactivity of novel fused thiophene」の要旨及び論文全体が掲載されたページのプリントアウト 平成20年6月26日 第32回有機電子移動化学討論会発行の「第32回有機電子移動化学討論会講演要旨集」	(74) 代理人 100113181 弁理士 中務 茂樹
	(72) 発明者 淵上 寿雄 神奈川県横浜市緑区長津田町4259 国立大学法人東京工業大学内
	(72) 発明者 稲木 信介 神奈川県横浜市緑区長津田町4259 国立大学法人東京工業大学内
	Fターム(参考) 4C023 FA03

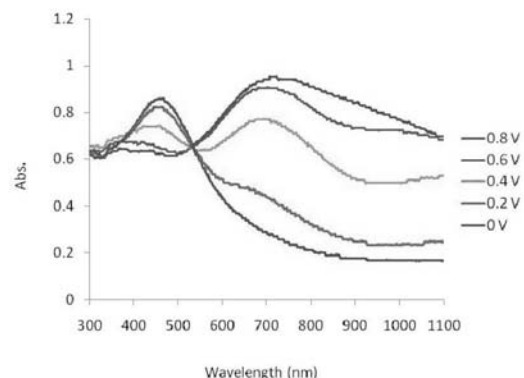
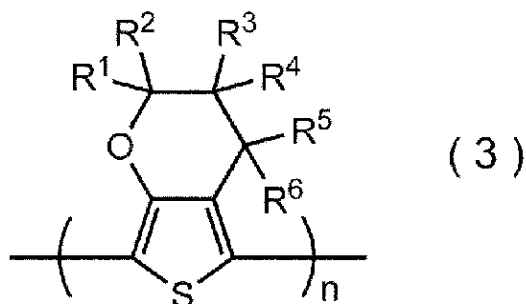
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規化合物及びその製造方法、並びにこれを用いて得られる新規重合体

(57) 【要約】

【課題】溶解性が高く加工性が優れるとともに、導電性材料やエレクトロクロミック材料として好適な新規重合体、及びその原料である新規化合物を提供する。

【解決手段】下記一般式(3)で示される構成単位を有する重合体である。



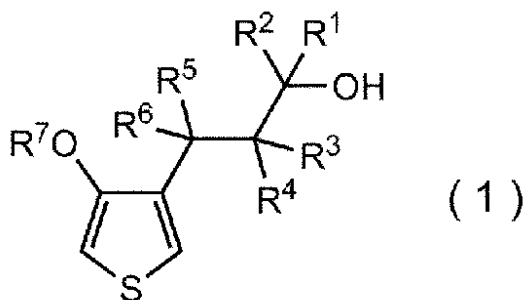
[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 n は 2 以上の整数である。]

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で示される3-(4-アルコキシ-チオフェン-3-イル)-プロパン-1-オール。

【化1】



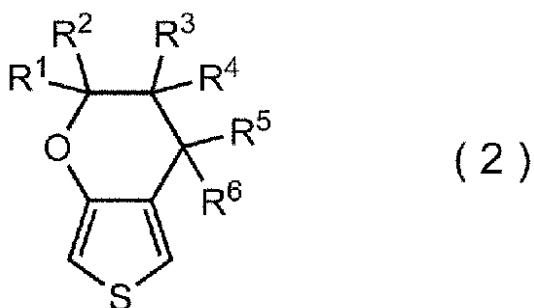
10

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～20の炭化水素基であり、 R^7 は、置換基を有してもよい炭素数1～10のアルキル基である。]

【請求項 2】

下記一般式(2)で示される3,4-ジヒドロ-2H-チエノ[3,4-b]ピラン。

【化2】



20

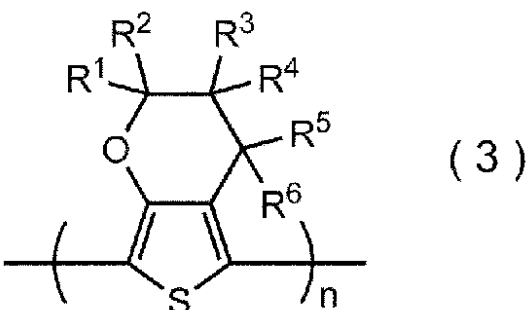
[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～20の炭化水素基である。]

30

【請求項 3】

下記一般式(3)で示される構成単位を有する重合体。

【化3】



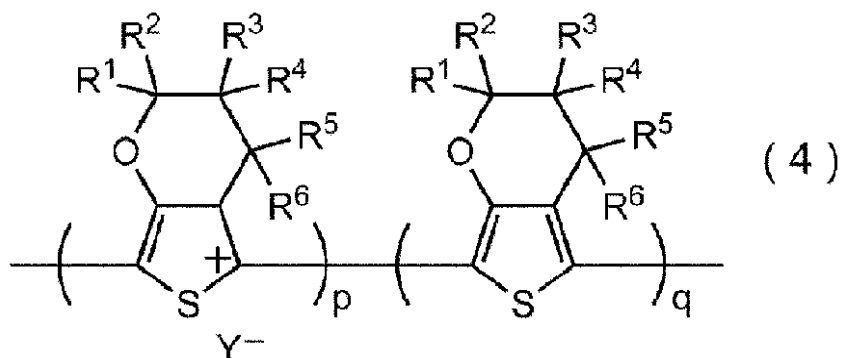
40

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～20の炭化水素基であり、 n は2以上の整数である。]

【請求項 4】

下記一般式(4)で示される構成単位を有する重合体。

【化 4】



10

〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 $p + q = 1$ 、 $0 < p < 1$ 、 $0 < q < 1$ であり、 Y^- はアニオンである。〕

【請求項 5】

請求項 3 又は 4 記載の重合体からなるエレクトロクロミック材料。

【請求項 6】

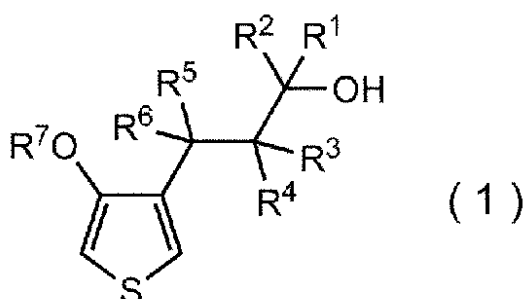
請求項 4 記載の重合体からなる導電性材料。

【請求項 7】

下記一般式 (1) :

20

【化 5】

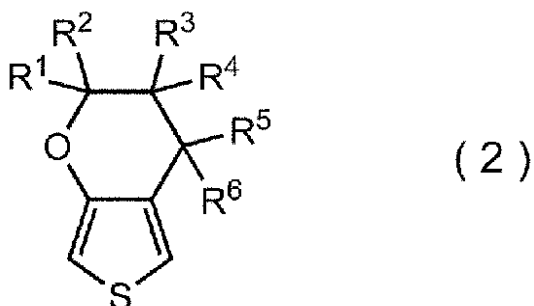


30

〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 R^7 は、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。〕

で示される 3 - (4 - アルコキシ - チオフェン - 3 - イル) - プロパン - 1 - オールを分子内環化反応させる、下記一般式 (2) :

【化 6】



40

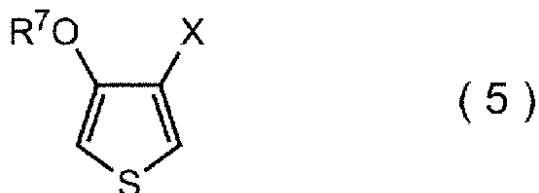
〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、前記と同義である。〕

で示される 3, 4 - ジヒドロ - 2H - チエノ [3, 4 - b] ピランの製造方法。

【請求項 8】

下記一般式 (5) :

【化 7】

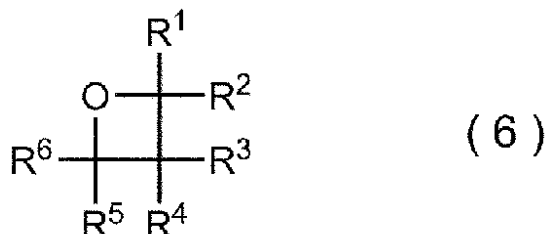


[式中、 R^7 は、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 X は、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。]

で示される化合物と有機リチウム化合物を反応させ、次いで下記一般式 (6) :

10

【化 8】

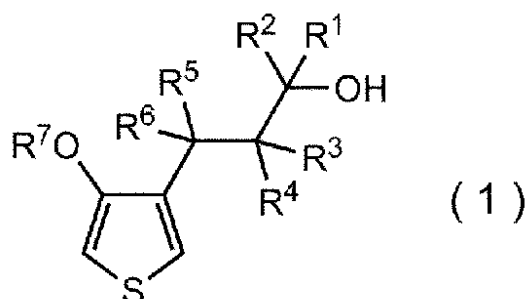


[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基である。]

20

で示されるオキセタン誘導体と反応させる、下記一般式 (1) :

【化 9】



30

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、前記と同義である。]

で示される 3 - (4 - アルコキシ - チオフェン - 3 - イル) - プロパン - 1 - オールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、チオフェン骨格を有する新規化合物及びその製造方法、並びにこれを用いて得られる新規重合体に関する。

40

【背景技術】

【0002】

ピロール、チオフェン、アニリン等のヘテロ原子を含む五員環構造を有する化合物又は芳香環構造を有する化合物を重合して得られる重合体は導電性材料として好適なため、近年盛んに研究が進められている。これらの重合物は一般にドーピング量を変えることにより導電率を自在にコントロールすることができるため、各種電極、各種センサー、一次電池、二次電池、固体電解コンデンサー、帯電防止剤等への用途が検討されている。また、酸化還元活性を有する π 共役ポリマーは、本質的にエレクトロクロミックであり、異なる色の状態を電気化学的あるいは化学的に切り替えることができることから、エレクトロクロミック材料としても有用であることが知られている。

50

【 0 0 0 3 】

その中でも、ポリ（ 3 , 4 - アルキレンジオキシチオフエン ）誘導体は、高い導電性を有すると共に、優れた着色効率と高速スイッチング能力を有していることが知られており、様々なポリ（ 3 , 4 - アルキレンジオキシチオフエン ）誘導体が報告されている（非特許文献 1 ）。しかしながら、得られるポリ（ 3 , 4 - アルキレンジオキシチオフエン ）誘導体の溶解性がそれほど高くなく、成膜等の操作が困難な面があり改善が望まれていた。

【 0 0 0 4 】

【非特許文献 1】L. Groenendaal et al., Electrochemistry of Poly(3,4-alkylenedioxy thiophene) Derivatives, Advanced Materials 2003, Vol.15, No.11, p.855-879

【 発明の開示 】

10

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、溶解性が高く加工性が優れるとともに、導電性材料やエレクトロクロミック材料として好適な新規重合体、及びその原料である新規化合物を提供することを目的とするものである。

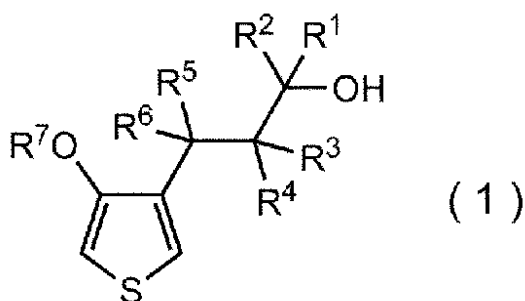
【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

上記課題は、下記一般式（ 1 ）で示される 3 - （ 4 - アルコキシ - チオフエン - 3 - イル ） - プロパン - 1 - オールを提供することによって解決される。

【 化 1 】

20



〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 R^7 は、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。〕

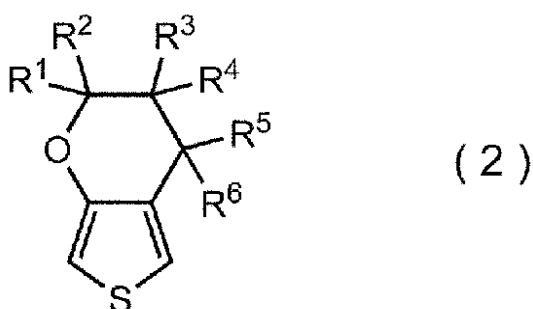
30

【 0 0 0 7 】

また、上記課題は、下記一般式（ 2 ）で示される 3 , 4 - ジヒドロ - 2 H - チエノ [3 , 4 - b] ピランを提供することによっても解決される。

【 化 2 】

40



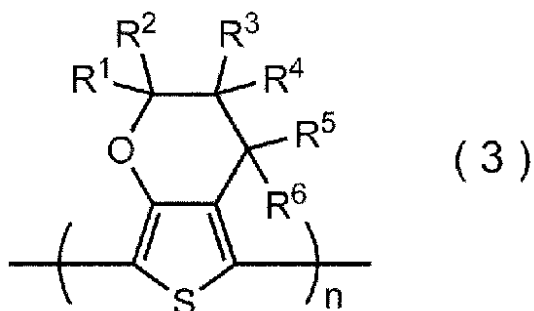
〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基である。〕

【 0 0 0 8 】

更に、上記課題は、下記一般式（ 3 ）で示される構成単位を有する重合体を提供することによっても解決される。

50

【化 3】



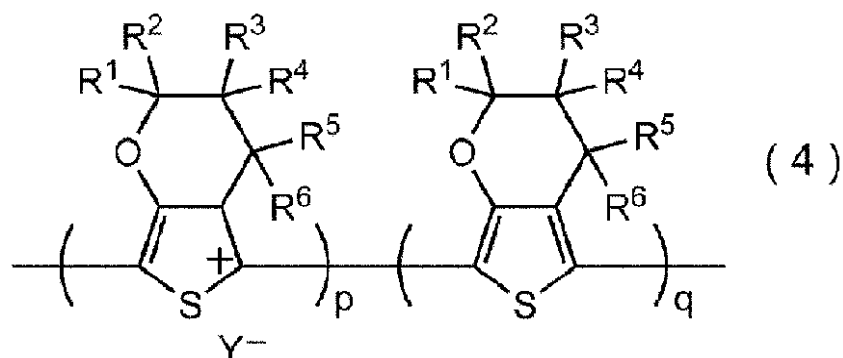
10

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 n は 2 以上の整数である。]

【 0 0 0 9 】

また、上記課題は、下記一般式 (4) で示される構成単位を有する重合体を提供することによっても解決される。

【化 4】



20

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 $p + q = 1$ 、 $0 < p < 1$ 、 $0 < q < 1$ であり、 Y^- はアニオンである。]

【 0 0 1 0 】

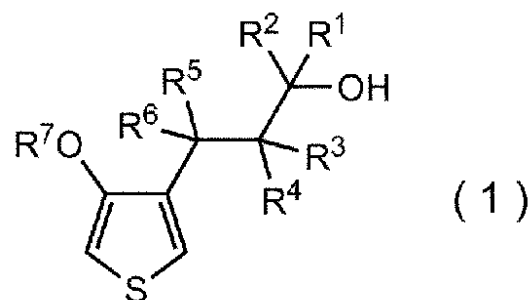
30

このとき、一般式 (3) で示される構成単位を有する重合体又は一般式 (4) で示される構成単位を有する重合体からなるエレクトロクロミック材料が好適な実施態様であり、一般式 (4) で示される構成単位を有する重合体からなる導電性材料も好適な実施態様である。

【 0 0 1 1 】

また、上記課題は、下記一般式 (1) :

【化 5】



40

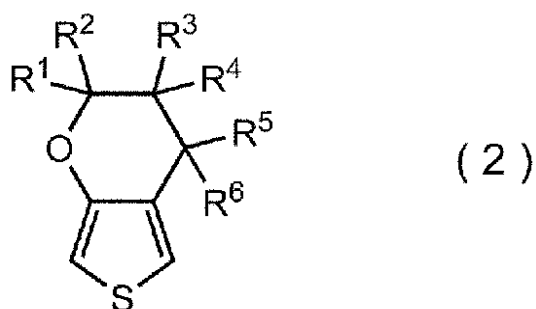
[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 R^7 は、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。]

で示される 3 - (4 - アルコキシ - チオフェン - 3 - イル) - プロパン - 1 - オールを分

50

子内環化反応させる、下記一般式(2)：

【化6】



10

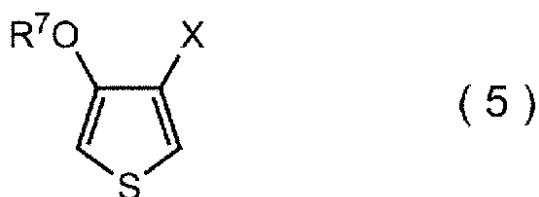
[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、前記と同義である。]

で示される3,4-ジヒドロ-2H-チエノ[3,4-b]ピランの製造方法を提供することによって解決される。

【0012】

また、上記課題は、下記一般式(5)：

【化7】

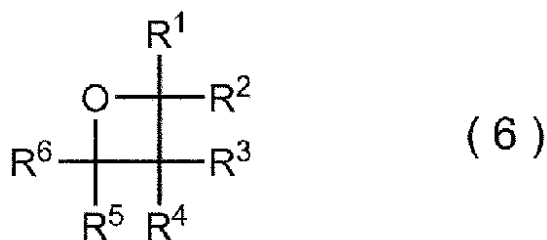


20

[式中、 R^7 は、置換基を有してもよい炭素数1～10のアルキル基であり、Xは、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。]

で示される化合物と有機リチウム化合物を反応させ、次いで下記一般式(6)：

【化8】

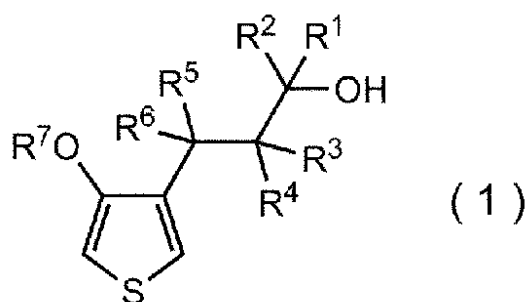


30

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～20の炭化水素基である。]

で示されるオキセタン誘導体と反応させる、下記一般式(1)：

【化9】



40

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、前記と同義である。]

で示される3-(4-アルコキシ-チオフェン-3-イル)-プロパン-1-オールの製造方法を提供することによっても解決される。

50

【発明の効果】

【0013】

本発明により、新規化合物及びこれを用いて得られる新規な重合体を提供することができる。こうして得られた重合体は、溶解性が高く加工性が優れるとともに、導電性が良好であり、優れたエレクトロクロミズムを示すため、導電性材料やエレクトロクロミック材料として適している。

【発明を実施するための最良の形態】

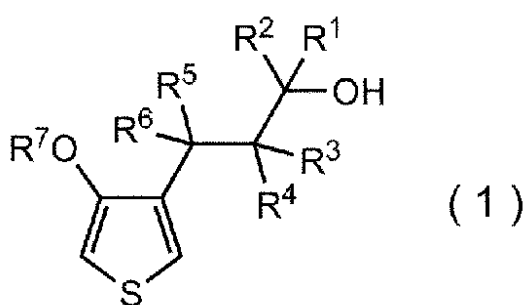
【0014】

本発明によれば、一般式(1)で示される3-(4-アルコキシ-チオフェン-3-イル)-プロパン-1-オール、一般式(2)で示される3,4-ジヒドロ-2H-チエノ[3,4-b]ピラン、及びこれを用いて得られる一般式(3)で示される重合体や一般式(4)で示される重合体を提供することができる。これらの化合物はいずれも新規化合物である。以下詳細について述べる。

10

【0015】

【化10】

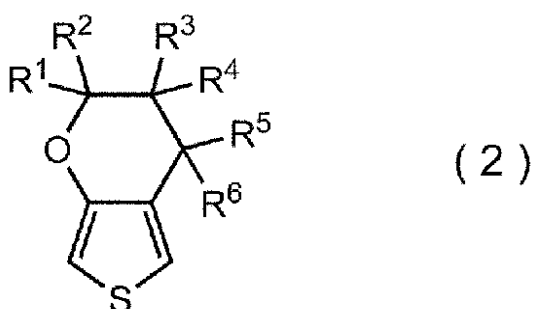


20

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～20の炭化水素基であり、 R^7 は、置換基を有してもよい炭素数1～10のアルキル基である。]

【0016】

【化11】



30

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～20の炭化水素基である。]

40

【0017】

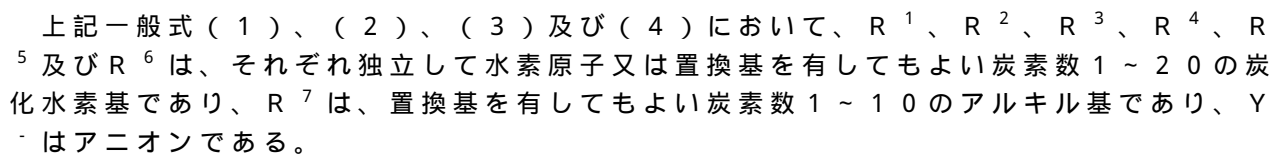
10



30

40

50



置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基は、例えば、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいシクロアルキル基等が挙げられる。

置換基を有してもよいアルキル基は、直鎖であっても分岐鎖であってもよい。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等が挙げられる。中でも、後述の工程2における分子内環化反応させる際の反応速度を考慮すると、 R^1 又は R^2 の少なくとも一方が水素原子であることが好ましく、 R^1 及び R^2 の両方ともが水素原子であることがより好ましい。即ち、一般式(1)で示される3-(4-アルコキシ-チオフェン-3-イル)-プロパン-1-オールが第1級アルコール又は第2級アルコールであることが好ましく、第1級アルコールであることがより好ましい。

また、 R^7 は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、上述に挙げら

れたものの中でも炭素数 1 ~ 10 のものを用いることができる。後述の工程 2 における分子内環化反応させる際の反応速度を考慮すると、 R^7 は、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であることが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基であることが好ましい。

【0023】

置換基を有してもよいアルケニル基は、直鎖であっても分岐鎖であってもよい。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

【0024】

置換基を有してもよいアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。

【0025】

置換基を有してもよいシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプタニル基、シクロオクタニル基、シクロノナニル基、シクロデカニル基、シクロウンデカニル基、シクロドデカニル基等が挙げられる。

【0026】

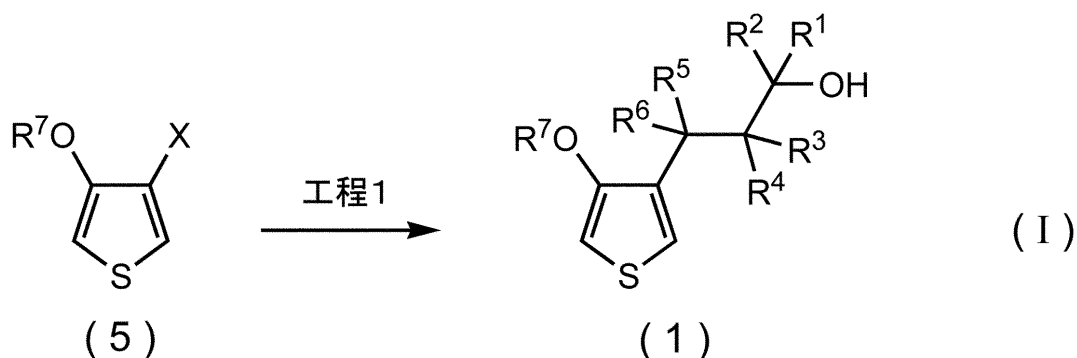
Y^- はアニオンであり、ドーパントとして機能するものである。 Y^- の具体例としては、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 等の 5 B 族元素のハロゲン化アニオン、 BF_4^- 等の 3 B 族元素のハロゲン化アニオン、 I^- (I_3^-)、 Br^- 、 Cl^- 等のハロゲンアニオン、 ClO_4^- 等のハロゲン酸アニオン、 $AlCl_4^-$ 、 $FeCl_4^-$ 、 $SnCl_5^-$ 等の金属ハロゲン化物アニオン、 NO_3^- で示される硝酸アニオン、 SO_4^{2-} で示される硫酸アニオン、*p*-トルエンスルホン酸アニオン、ナフタレンスルホン酸アニオン、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 等の有機スルホン酸アニオン、 CF_3COO^- 、 $C_6H_5COO^-$ 等のカルボン酸アニオン、および、上記のアニオン種を主鎖または側鎖に有する変性ポリマー等が挙げられる。これらのアニオンは単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。また、アニオンの添加方法については特に限定されず、例えば、重合後に所望のアニオンを適宜添加してもよいし、化学酸化重合により重合させる場合には、用いられる酸化剤由来のアニオンをそのまま用いることができる。また、電解重合により重合させる場合には、電解質由来のアニオンをそのまま用いることができる。

【0027】

本発明において、一般式 (1) で示される 3 - (4 - アルコキシ - チオフェン - 3 - イル) - プロパン - 1 - オールを得る方法としては、下記化学反応式 (I) で示される工程 1 のように、一般式 (5) で示される化合物から合成する方法が好ましい。

【0028】

【化 14】



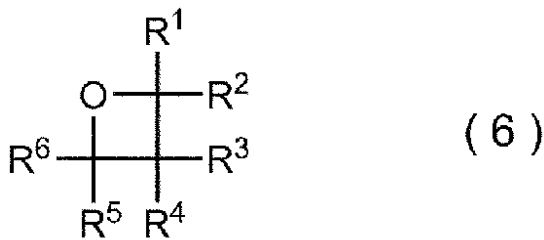
[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、前記一般式 (1) ~ (4) の場合と同義であり、 X は、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。]

【0029】

上記化学反応式 (I) で示される工程 1 は、一般式 (5) で示される化合物と有機リチウム化合物を反応させ、次いで、下記一般式 (6) で示されるオキセタン誘導体と反応させる工程である。

【0030】

【化15】



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、前記一般式 (1) ~ (4) の場合と同義である。]

【0031】

上記工程 1 の好適な実施態様としては、例えば、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で、溶媒の存在下に有機リチウム化合物を滴下した後、必要に応じて三フッ化ホウ素エーテラート ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) 等を添加し、次いでオキセタン誘導体を反応させる方法が挙げられる。

【0032】

上記工程 1 の反応は、溶媒の存在下で行われることが好ましい。かかる溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、キシレン、エチルトルエンなどの芳香族炭化水素；ジメチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル等が挙げられる。これらの中でも、エーテルを用いることが好ましく、具体的には、ジエチルエーテルやテトラヒドロフランを使用するのが好ましい。溶媒は、単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。かかる溶媒の使用量は、一般式 (5) で示される化合物 1 質量部に対して、1 ~ 100 質量部であることが好ましく、1 ~ 50 質量部であることがより好ましい。

【0033】

上記工程 1 で用いられる有機リチウム化合物としては、例えば、メチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムなどのアルキルリチウム化合物；フェニルリチウムなどのアリールリチウム化合物；ビニルリチウムなどのアルケニルリチウム化合物；リチウムジイソプロピルアミド、リチウムビストリメチルシリルアミドなどのリチウムアミド化合物などが使用される。これらの中でもアルキルリチウム化合物を用いることが好ましい。有機リチウム化合物の使用量については特に限定されず、一般式 (5) で示される化合物 1 モルに対して 0.5 ~ 5 モルであることが好ましい。有機リチウム化合物の使用量が 5 モルを超える場合、副反応や生成物の分解を促進するおそれがあり、2 モル以下であることがより好ましい。

【0034】

上記工程 1 において、一般式 (5) で示される化合物と有機リチウム化合物を反応させる際の反応温度については特に限定されず、 $-100 \sim 100$ の範囲であることが好ましい。反応温度が -100 未満の場合、反応速度が極めて遅くなるおそれがあり、 -80 以上であることがより好ましい。一方、反応温度が 100 を超える場合、生成物の分解を促進するおそれがあり、 50 以下であることがより好ましく、 0 以下であることが更に好ましい。反応時間は、1 分 ~ 20 時間であることが好ましく、 $0.5 \sim 5$ 時間であることがより好ましい。また、反応圧力は、 $0 \sim 3 \text{ MPa}$ (ゲージ圧) であることが好ましい。

10

20

30

40

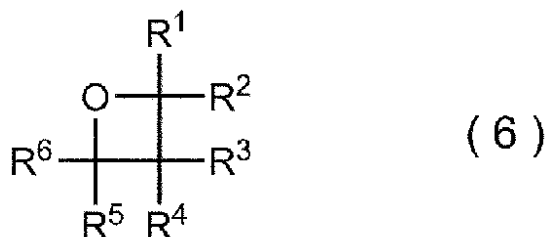
50

【 0 0 3 5 】

上記化学反応式（Ⅰ）で示される工程 1 は、上述のようにして一般式（5）で示される化合物と有機リチウム化合物を反応させた後に、下記一般式（6）で示されるオキセタン誘導体を反応させる工程である。

【 0 0 3 6 】

【 化 1 6 】



10

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、前記一般式（1）～（4）の場合と同義である。]

【 0 0 3 7 】

一般式（6）で示されるオキセタン誘導体における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 としては、上述のものと同様のものを用いることができる。中でも、後述の工程 2 における分子内環化反応させる際の反応速度を考慮すると、 R^1 又は R^2 の少なくとも一方が水素原子であることが好ましく、 R^1 及び R^2 の両方が水素原子であることがより好ましい。

20

【 0 0 3 8 】

上記工程 1 において、オキセタン誘導体の使用量は特に限定されず、一般式（5）で示される化合物 1 モルに対して 0.5 ～ 5 モルの範囲で用いることが好ましい。オキセタン誘導体の使用量が 0.5 モル未満の場合、反応が十分に進行しないため原料である一般式（5）で示される化合物と生成物である一般式（1）で示される化合物との分離精製が煩雑になるおそれがあり、0.7 モル以上であることがより好ましい。一方、オキセタン誘導体の使用量が 5 モルを超える場合、余剰のオキセタン誘導体と生成物である一般式（1）で示される化合物との分離精製が煩雑になるおそれがあり、3 モル以下であることがより好ましく、1.5 モル以下であることが更に好ましい。

30

【 0 0 3 9 】

上記工程 1 において、オキセタン誘導体を用いて反応させる際の反応温度については特に限定されず、一般式（5）で示される化合物と有機リチウム化合物を反応させる際の反応温度と同様の反応温度が好適に採用される。即ち、反応温度は、 $-100 \sim 100$ の範囲であることが好ましい。反応温度が -100 未満の場合、反応速度が極めて遅くなるおそれがあり、 -80 以上であることがより好ましい。一方、反応温度が 100 を超える場合、生成物の分解を促進するおそれがあり、 50 以下であることがより好ましく、 0 以下であることが更に好ましい。反応時間は、 $0.5 \sim 30$ 時間であることが好ましい。また、反応圧力は、 $0 \sim 3 \text{ MPa}$ （ゲージ圧）であることが好ましい。

【 0 0 4 0 】

また、上記工程 1 では、反応を円滑に進めるために添加物を添加しても良い。添加剤はオキセタン誘導体を加えた後に添加することが好ましい。かかる添加物としては、例えば、三フッ化ホウ素エーテラート（ $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ）、アルミニウムトリイソプロポキシド（ $\text{Al}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ ）等が挙げられ、中でも、三フッ化ホウ素エーテラートが好ましく、その使用量は、オキセタン誘導体 1 モルに対して、 $0.1 \sim 10$ モルが好ましい。三フッ化ホウ素エーテラートの使用量が 0.1 モル未満の場合、反応を円滑に進める効果が得られないおそれがあり、 0.5 モル以上であることがより好ましい。三フッ化ホウ素エーテラートの使用量が 10 モルを超える場合、生成物の分解を促進するおそれがあり、 5 モル以下であることがより好ましく、 2 モル以下であることが更に好ましい。

40

【 0 0 4 1 】

50

本発明では、上記工程 1 により得られた反応混合物から溶媒を留去して、得られた残留物をそのまま工程 2 で用いることができる。さらに、必要に応じて再結晶やカラムクロマトグラフィーにより精製することで純度の高い一般式 (1) で示される 3 - (4 - アルコキシ - チオフェン - 3 - イル) - プロパン - 1 - オールを得て、工程 2 で用いることもできる。

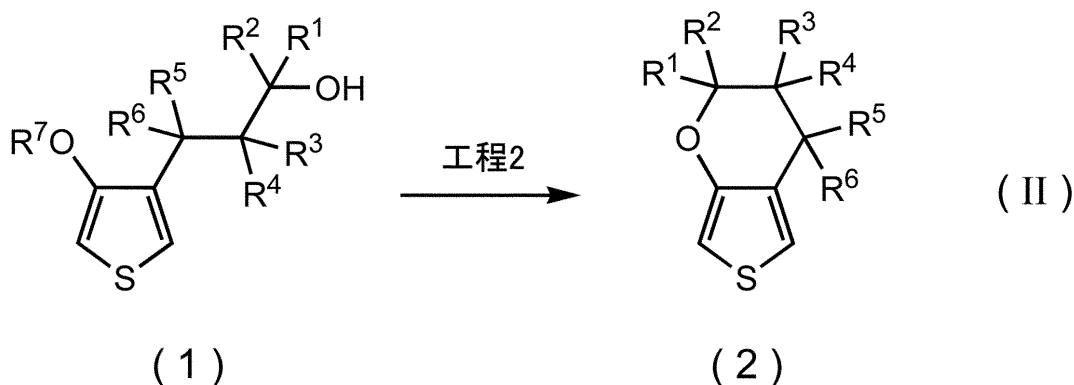
【0042】

続いて、上記工程 1 により得られた一般式 (1) で示される 3 - (4 - アルコキシ - チオフェン - 3 - イル) - プロパン - 1 - オールを出発化合物として、下記化学反応式 (II) で示される工程 2 のように、酸の存在下で分子内環化反応させて一般式 (2) で示される 3, 4 - ジヒドロ - 2 H - チエノ [3, 4 - b] ピランが得られる。

10

【0043】

【化 17】



20

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、前記一般式 (1) ~ (4) の場合と同義である。]

【0044】

上記工程 2 の好適な実施態様としては、例えば、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で、溶媒及び酸の存在下に 3 - (4 - アルコキシ - チオフェン - 3 - イル) - プロパン - 1 - オールを反応させる方法が挙げられる。

【0045】

上記工程 2 の反応は、溶媒の存在下で行われることが好ましい。かかる溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、キシレン、エチルトルエンなどの芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジブチルエーテルなどのエーテル；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2 - ジクロロエタン、1, 1 - ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼンなどが挙げられる。これらの中でも、芳香族炭化水素を用いることが好ましく、具体的には、トルエン、キシレンを使用するのが好ましい。溶媒は、単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。かかる溶媒の使用量は、化合物 (1) 1 質量部に対して、1 ~ 100 質量部の範囲であるのが好ましい。

30

40

【0046】

上記工程 2 で用いられる酸としては特に限定されず、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、リン酸二水素カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、リンタンゲステン酸、リンモリブデン酸、ケイタンゲステン酸、ケイモリブデン酸などの無機酸又はその塩；メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸などのスルホン酸；酢酸、プロピオン酸、安息香酸、テレフタル酸などのカルボン酸；シリカ、アルミナ、シリカ - アルミナ、チタニア、シリカ - チタニア、酸化ニオブなどの固体酸；スルホン酸系イオン交換樹脂、カルボン酸系イオン交換樹脂などの酸性イオン交換樹脂などが挙げられる。これらの中でも、反応温度、操

50

作性、触媒の経済性などを考慮すれば、無機酸又はその塩、及びスルホン酸からなる群から選択される少なくとも１種が好適に使用され、具体的には、硫酸水素カリウム、硫酸水素ナトリウム及び *p*-トルエンスルホン酸からなる群から選択される少なくとも１種がより好適に使用される。かかる酸の使用量は、一般式（１）で示される 3-(4-アルコキシ-チオフェン-3-イル)-プロパン-1-オールに対して、0.001～100モル％であることが好ましく、反応の効率を考慮すれば0.1～50モル％であることがより好ましい。

【0047】

上記工程２において、分子内環化反応させる際の反応温度については特に限定されず、0～150であることが好ましい。反応温度が0未満の場合、反応速度が極めて遅くなるおそれがあり、20以上であることがより好ましい。一方、反応温度が150を超える場合、生成物の分解を促進するおそれがあり、120以下であることがより好ましい。反応時間は、通常、1～30時間であり、また、反応圧力は、通常、0～3MPa（ゲージ圧）である。

10

【0048】

上記工程２により得られた反応混合物から溶媒を留去して、得られた残留物をそのまま重合反応に用いることができる。さらに、必要に応じて再結晶やカラムクロマトグラフィーにより精製することで純度の高い一般式（２）で示される 3,4-ジヒドロ-2H-チエノ[3,4-b]ピランを得ることができる。

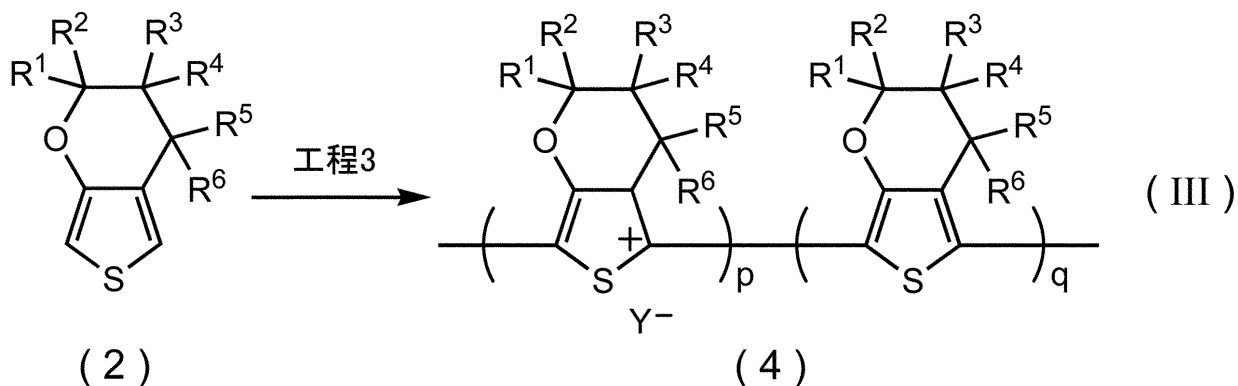
20

【0049】

続いて、上記工程２により得られた一般式（２）で示される 3,4-ジヒドロ-2H-チエノ[3,4-b]ピランから、下記化学反応式（III）で示される工程３のように、一般式（４）で示される重合体が得られる。

【0050】

【化１８】



30

【式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、前記一般式（１）～（４）の場合と同義であり、 $p + q = 1$ 、 $0 < p < 1$ 、 $0 < q < 1$ であり、 Y^- はアニオンである。】

【0051】

40

上記工程３は、一般式（２）で示されるモノマー化合物から重合反応により一般式（４）で示される重合体を得る工程である。上記一般式（４）で示される重合体は、ドーピングされた状態を表しており、このことにより導電性を有している。また、アニオンである Y^- はドーパントとして機能している。一方、後述する工程４により得られる脱ドーピングされた中性状態の重合体は、絶縁体として機能することとなる。ここで、本発明においてドーピングされた状態とは、重合体の主鎖がプラスにチャージされた状態をいい、脱ドーピングされた状態とは、重合体の主鎖の電荷が中性となった状態をいう。また、上記一般式（４）で示される重合体、及び後述する工程４で得られる一般式（３）で示される重合体は、Head-to-Tail型の結合状態を示しているが、本発明で得られる重合体はこれに限定されず、Tail-to-Tail型やHead-to-Head型の結

50

合を含むものであってよい。本発明者らは、 ^1H -NMR測定により得られる重合体の結合状態がランダムであることを確認している。

【0052】

上記工程3の重合反応としては特に限定されないが、好適な重合反応は、化学酸化重合又は電解重合である。化学酸化重合としては、酸化剤を用いてモノマー化合物から脱水素することにより重合体を得る方法が好適に採用される。このとき、酸化剤由来のアニオンである Y^- がドーパントとして機能することとなる。 Y^- としては、前述に挙げられたものが好適に使用される。

【0053】

化学酸化重合で用いられる酸化剤としては特に限定されないが、遷移金属塩であることが好ましい。遷移金属塩としては、例えば、塩化第二鉄(FeCl_2)、硫酸第二鉄($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)、炭素数1~16のアルコキシベンゼンスルホン酸鉄、炭素数1~16のアルキルベンゼンスルホン酸鉄、ナフタレンスルホン酸鉄、フェノールスルホン酸鉄、スルホイソフタル酸鉄ジアルキルエステル、アルキルスルホン酸鉄、ナフタレンスルホン酸鉄、アルコキシナフタレンスルホン酸鉄、テトラリンスルホン酸鉄、炭素数1~12のテトラリンスルホン酸鉄などの第二鉄塩や、これら前記化合物の鉄(III)塩の代わりにセリウム(IV)塩、銅(II)塩、マンガン(VII)塩、ルテニウム(III)塩になったもの等を用いることができる。中でも、鉄(III)塩が好適に用いられる。

【0054】

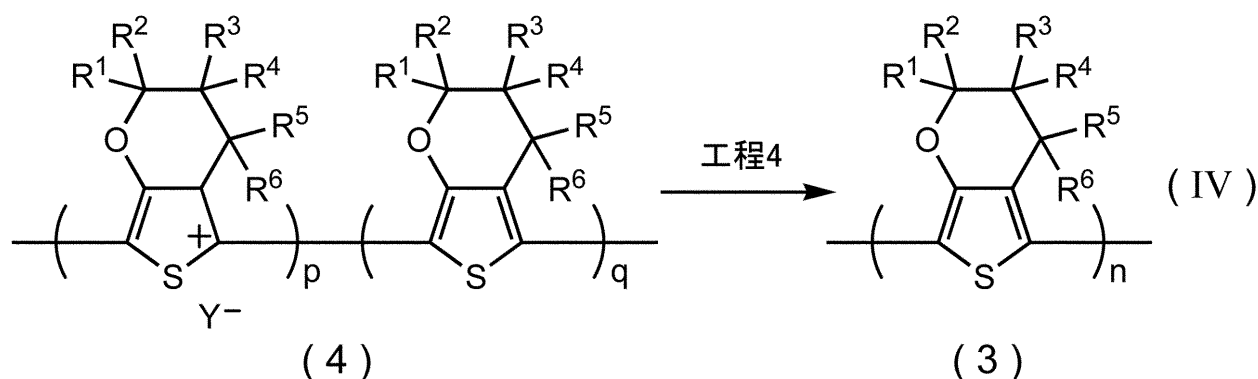
上記工程3において、電解重合により重合させる場合、重合原料となる単量体を溶解させた電解液を作製し、この電解液を介して電極間に電圧印加することによって陽極酸化された重合物が陽極上に得られる方法が好適に採用される。電解液に用いる溶媒としてはニトロメタン、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、ニトロベンゼン、シアノベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン等が例示される。電解液に用いる支持電解質としてリチウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン等アルカリ金属類のイオンや四級アンモニウムイオンといったカチオンと、過塩素酸イオン、四フッ化ホウ素イオン、六フッ化リンイオン、ハロゲン原子イオン、六フッ化ヒ素イオン、六フッ化アンチモンイオン、硫酸イオン、硫酸水素イオンといったアニオンの組み合わせからなる支持塩が添加されることが好ましい。また電解液としてはアルキルイミダゾリウム塩、アルキルピリジニウム塩などのイオン液体を用いることもできる。電極材料としては白金、金、ニッケル、ITO等を用いることができる。

【0055】

上記工程3により得られた一般式(4)で示される重合体は、更に下記化学反応式(IV)で示される工程4のようにアンモニア、ヒドラジン等のアルカリ溶液を用いて還元することにより、下記一般式(3)で示される脱ドーピングされた重合体を得ることもできる。

【0056】

【化19】



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、前記一般式(1)~(4)の

場合と同義であり、 $p + q = 1$ 、 $0 < p < 1$ 、 $0 < q < 1$ であり、 Y^- はアニオンであり、 n は2以上の整数である。]

【0057】

ここで、上記一般式(4)及び上記一般式(3)で示される重合体の数平均分子量(M_n)は、通常、250~1,000,000であり、重量平均分子量(M_w)は、通常、250~1,000,000である。

【0058】

上記一般式(4)及び上記一般式(3)で示される本発明の新規重合体は平面性が高いため、高度に自己集積化したり、精密な層構造を形成したりできるなどの特性を有するとともに、溶剤への溶解性が高く、特にポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)と比較して溶解性が高く加工性に優れるものである。したがって、例えば、導電性材料、エレクトロクロミック材料、光電変換材料、エレクトロルミネッセンス材料、非線形光学材料、電界効果トランジスタ材料、RF-ID材料、メモリ材料、センサー材料、導電性プリントペースト、インクジェット塗料等に好適に用いられ、中でも、導電性材料、エレクトロクロミック材料としてより好適に用いられる。

10

【実施例】

【0059】

以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。

【0060】

(実施例1)

20

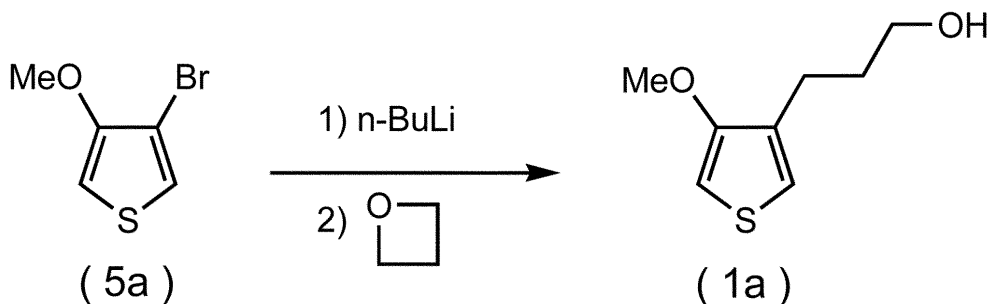
[式(1a)で示される3-(4-アルコキシ-チオフェン-3-イル)-プロパン-1-オールの合成]

温度計および滴下漏斗を備えた内容積50mlの三口フラスコに、3-ブロモ-4-メトキシチオフェン580mg(3.09mmol)およびテトラヒドロフラン20mlを加えてから、系内を窒素置換して-78℃に冷却した。この反応混合液に、 n -ブチルリチウムの1.6Mヘキサン溶液2ml(3.2mmol)を内温が-70℃以下を保つように添加し、その後-78℃で45分間攪拌した。次いで、オキセタン196mg(3.37mmol)を加えた後、三フッ化ホウ素エーテラート($BF_3 \cdot Et_2O$)錯体460mg(3.24mmol)をテトラヒドロフラン10mlで希釈した溶液を滴下した。滴下終了後、-78℃でさらに6時間攪拌した。反応終了後、飽和重曹水10mlを添加し、有機層と水層を分離し、水層を10mlの酢酸エチルで3回抽出した。合わせた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下に濃縮することにより粗生成物を得た。この粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することにより、下記の物性を有する3-(4-メトキシ-チオフェン-3-イル)-プロパン-1-オール399mg(2.32mmol、単離収率75%)を得た。化学反応式を以下に示す。

30

【0061】

【化20】



40

【0062】

式(1a)で示される3-(4-アルコキシ-チオフェン-3-イル)-プロパン-1-オールのNMRデータは以下のとおりであった。

1H -NMR(270MHz、 $CDCl_3$ 、TMS) δ : 6.87(d, 1H, J =

50

3.1 Hz)、6.20 (d, 1H, J = 3.3 Hz)、3.82 (s, 3H)、3.63 (t, 2H, J = 6.3 Hz)、2.60 (t, 2H, J = 7.3 Hz)、2.16 (s, 1H)、1.85 (pentet, 2H, J = 7.4 Hz)、1.80 (s, 1H) ;

^{13}C -NMR (67.8 MHz, CDCl_3 , TMS) δ : 156.42、132.59、119.92、96.04、61.86、57.21、32.12、23.33
【0063】

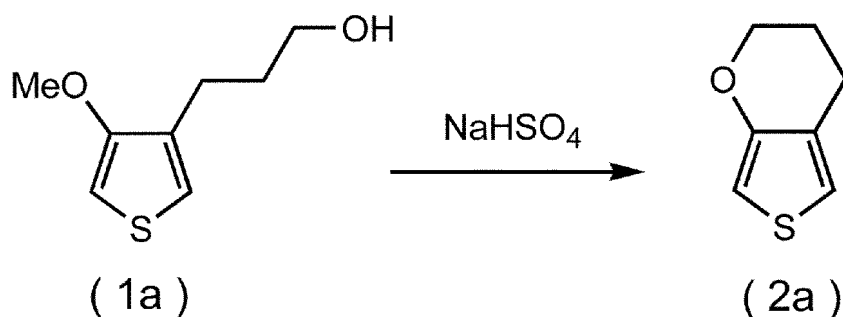
(実施例2)

[式(2a)で示される3,4-ジヒドロ-2H-チエノ[3,4-b]ピランの合成]

温度計および滴下漏斗を備えた内容積50mlの三口フラスコに、式(1a)で示される3-(4-メトキシ-チオフェン-3-イル)-プロパン-1-オール212mg (1.23mmol)およびトルエン20mlを加えた。次いで、硫酸水素ナトリウム30mgを添加した後、系内を窒素置換して100にて5時間加熱撹拌した。反応終了後、水10mlを添加した。有機層と水層を分離し、水層を10mlのジエチルエーテルで抽出した。合わせた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下に濃縮することにより粗生成物を得た。この粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することにより、下記の物性を有する式(2a)で示される3,4-ジヒドロ-2H-チエノ[3,4-b]ピラン124mg (0.88mmol、単離収率72%)を得た。化学反応式を以下に示す。

【0064】

【化21】



【0065】

式(2a)で示される3,4-ジヒドロ-2H-チエノ[3,4-b]ピランのNMRデータは以下のとおりであった。

^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3 , TMS) δ : 6.82 (d, 1H, J = 3.5 Hz)、6.29 (d, 1H, J = 3.5 Hz)、4.14 (t, 2H, J = 5.3 Hz)、2.75 (t, 2H, J = 6.2 Hz)、1.93 (m, 2H)

^{13}C -NMR (67.8 MHz, CDCl_3 , TMS) δ : 152.23、125.96、99.18、67.44、23.06、22.41

【0066】

(実施例3)

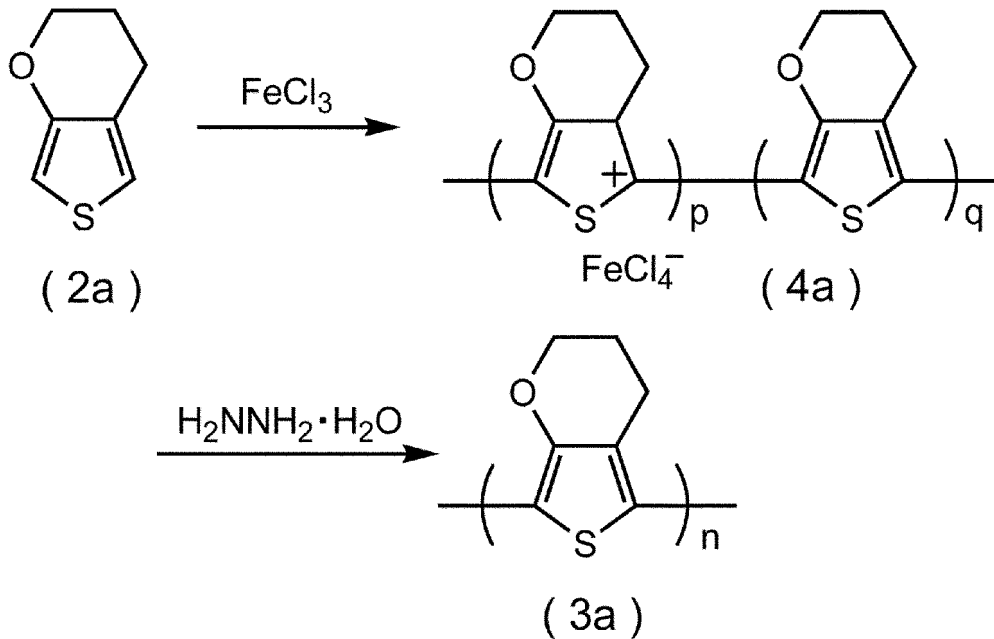
[式(4a)で示される重合体及び式(3a)で示される重合体の合成(化学酸化重合)]

温度計を備えた内容積50mlの三口フラスコに、式(2a)で示される3,4-ジヒドロ-2H-チエノ[3,4-b]ピラン130mg (0.93mmol)、クロロホルム10mlおよび三塩化鉄(FeCl_3)1.05g (6.47mmol)を加え、室温で24時間撹拌した。反応終了後、反応混合液を大量のメタノールに移し、生成した沈殿物を濾別し、濾取物をさらにメタノールで洗浄することにより、下記式(4a)で示される重合体を得た。この式(4a)で示される重合体を、ヒドラジン・一水和物で還元処理を行うことにより、下記式(3a)で示される重合体である暗赤色の粉末状物80mg (単離収率: 62%)を得た。得られた下記式(3a)で示される重合体の数平均分子量(

Mn) は 810 であり、重量平均分子量 (Mw) は 2450 であった。化学反応式を以下に示し、¹H-NMR チャートを図 1 に示す。

【0067】

【化 2 2】



10

20

【0068】

(実施例 4)

[式(4b)で示される重合体の合成(電解重合)]

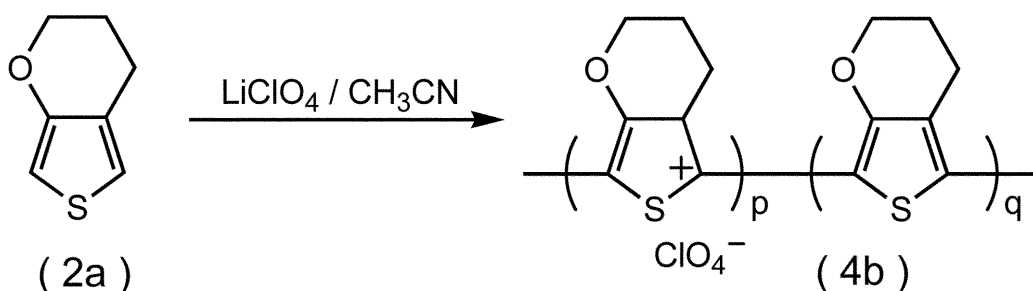
I T O 膜付ガラス板(表面抵抗値: 10 Ω / □)を陽極、白金線を陰極、銀 / 過塩素酸銀(0.1 M アセトニトリル溶液)を参照極として配置した電解槽に、0.1 M 過塩素酸リチウム / アセトニトリル溶液 10 mL を加え、3, 4 - ジヒドロ - 2 H - チエノ [3, 4 - b] ピラン 14 mg (0.1 mmol) を溶解させて、窒素置換を行った。この電解槽の各電極に、北斗電工(株)製ポテンショスタット / ガルバノスタット H A B - 151 を接続した。ポテンショスタットモードにて 0.9 V の定電位で電圧印加し、電解重合を行ったところ、陽極上に下記式(4b)で示される膜状の黒色重合体が生成した。化学反応式を以下に示す。生成した膜を脱水アセトニトリルで洗浄後、乾燥させて導電率を四端子法で測定したところ、130 S / cm であった。この結果から、式(4b)で示される本発明の重合体は、優れた導電性材料であることが分かった。この時生成した膜に対して、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行い、更に、モノマーのない 0.1 M 過塩素酸リチウム / アセトニトリル溶液中にて印加電圧を変えながら紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、ドーブ状態では長波長側に新たな吸収ピークが現れ、肉眼でも赤色から濃青色への変化が確認された。CV 測定及び紫外可視吸収スペクトル測定の結果を図 2 及び図 3 に示す。この結果から、式(4b)で示される本発明の重合体は、優れたエレクトロクロミック材料であることが分かった。

30

40

【0069】

【化 2 3】



50

【図面の簡単な説明】

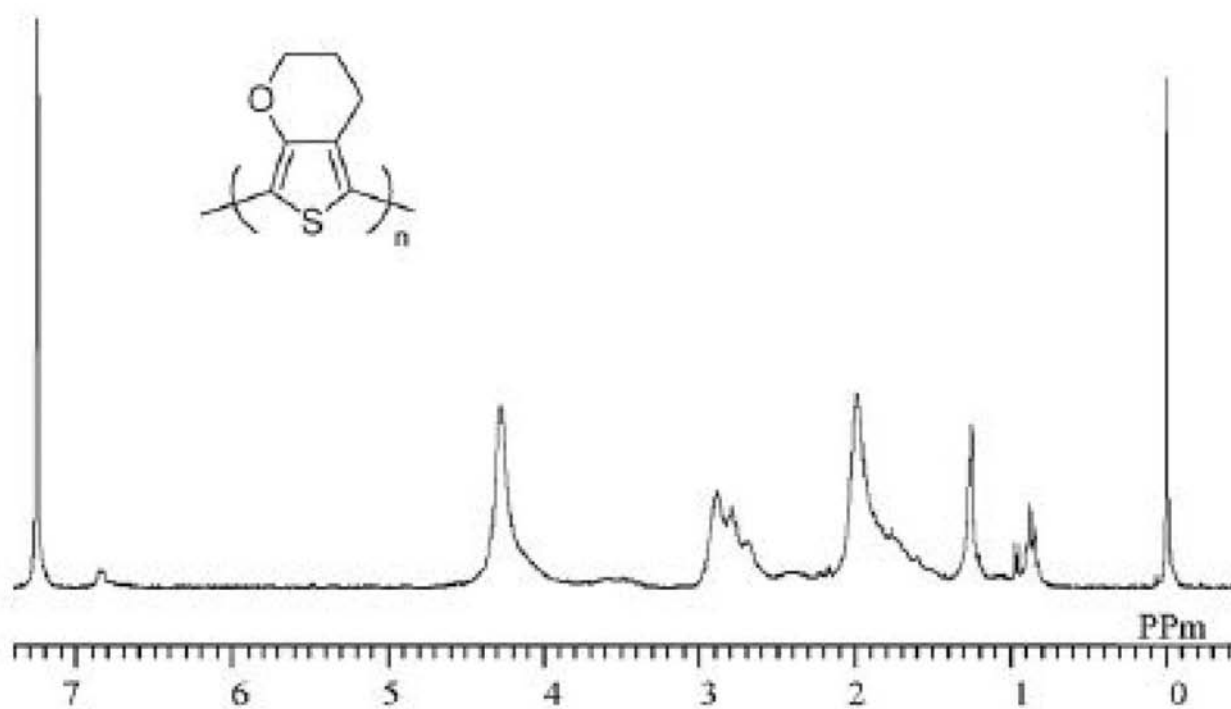
【 0 0 7 0 】

【図 1】実施例 3 で得られた式 (3 a) で示される重合体の ^1H - NMR チャートである。

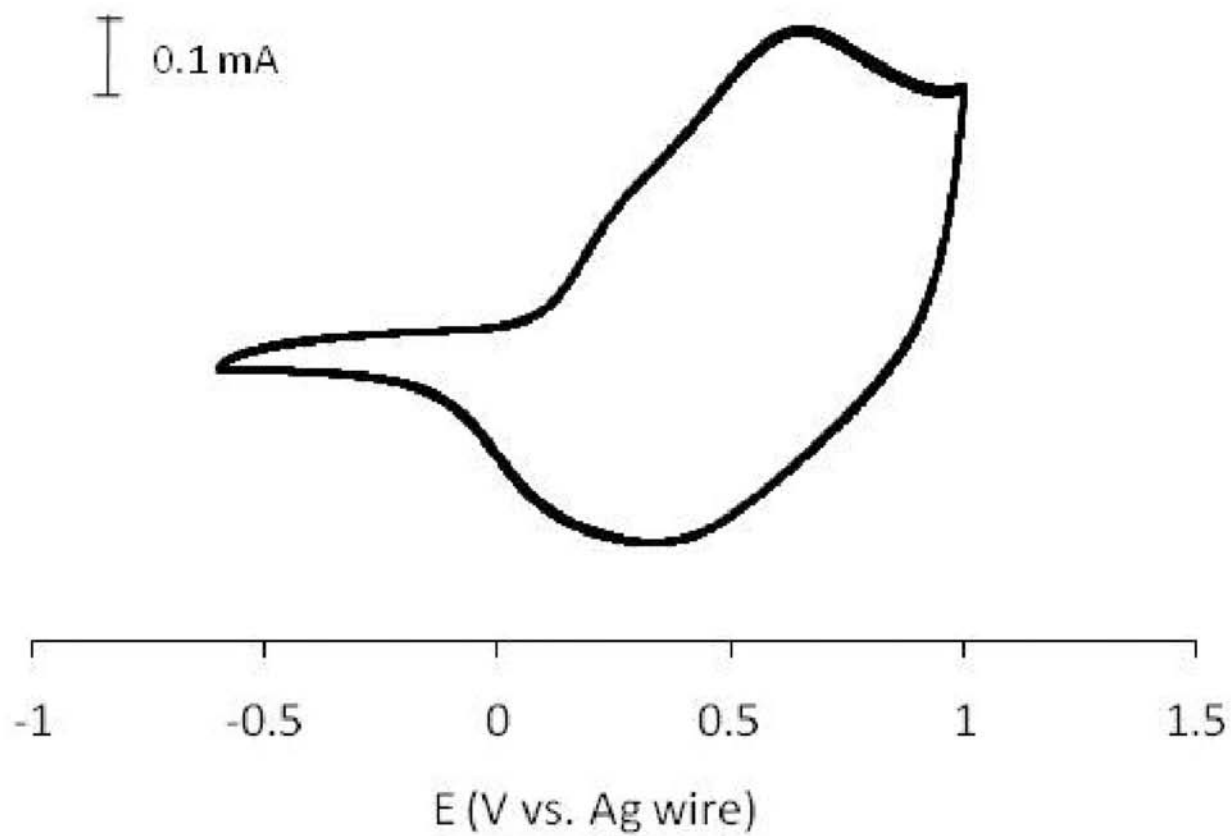
【図 2】実施例 4 で得られた式 (4 b) で示される重合体のサイクリックボルタモグラムである。

【図 3】実施例 4 で得られた式 (4 b) で示される重合体の紫外可視吸収スペクトルである。

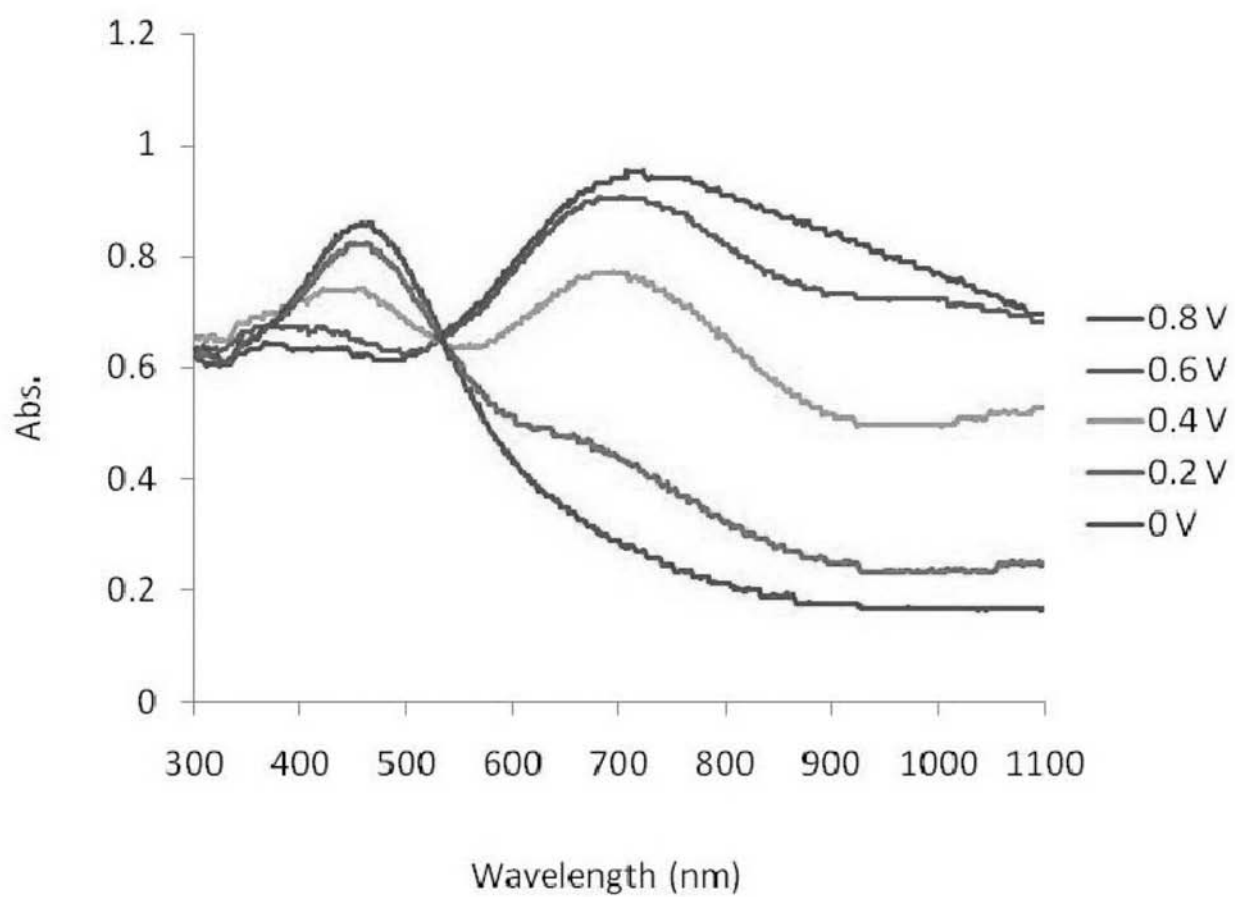
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4C071 AA01 BB01 CC11 CC21 DD16 EE13 FF17 KK01 LL03
4J032 BA04 BB01 BC03 BC21 BD02 CG01

【要約の続き】

【選択図】図3