

# オリゴチオフェン、ポリチオフェンの革新的合成法： C-Hカップリング反応によるアプローチ

神戸大学 大学院 工学研究科 博士課程 田中 将太  
神戸大学 大学院 工学研究科 博士課程 丹波 俊輔  
神戸大学 大学院 工学研究科 教授 森 敦紀

## 1 はじめに

$\pi$ 共役系が拡張した芳香族化合物、ヘテロ芳香族化合物は、さまざまな有機機能材料として幅広く用いられている。とくに、硫黄原子を含む五員環のヘテロ芳香族化合物であるチオフェン骨格が複数個連結した、オリゴチオフェン、ポリチオフェンは導電性材料<sup>1)</sup>、有機半導体材料<sup>2)</sup>、液晶材料<sup>3)</sup>などに広く応用が期待されている化合物である。

一方、このような $\pi$ 共役系有機材料を創製するには、遷移金属触媒の存在下に有機金属反応剤と有機ハロゲン化物とのクロスカップリングを利用する炭素-炭素結合の生成が非常に有効な手段となるものの<sup>4)</sup>、カップリング反応に用いるためには有機金属反応剤を前もって調製しなければならない。さらに、反応後には目的とするカップリング生成物に加え、金属塩が必ず副生するため、原子効率の観点からも改良の余地がある。もし、有機化合物のC-H結合を直接活性化しカップリング反応を起こすことが可能ならば<sup>5)</sup>、合成プロセスを簡略化することができ、より実用的な有機機能材料創製法となりうるため、近年C-Hカップリング反応を利用する $\pi$ 共役系有機化合物合成に関する研究が盛んにおこなわれるようになった<sup>6)</sup>。本稿では、われわれの研究グループで最近おこなっている、C-Hカップリング反応を用いるオリゴチオフェン、ポリチオフェン合成法の開発について解説する。

## 2 オリゴチオフェン

オリゴチオフェン誘導体は、薄膜型トランジスタ<sup>7)</sup>、液晶性半導体<sup>8)</sup>、色素増感太陽電池<sup>9)</sup>など多くの先端材料に用いられる素材として期待されており、盛んに研究がなされている (Figure 1)。

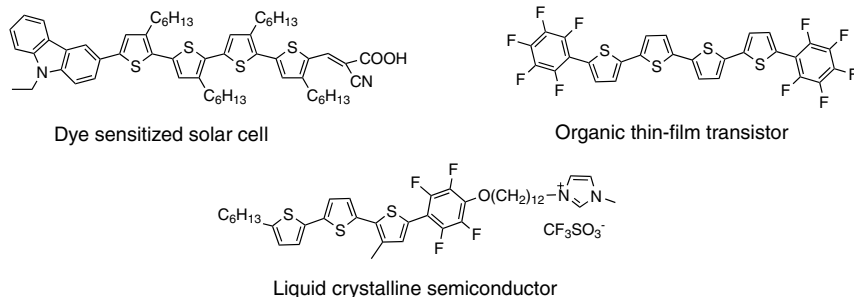


Figure 1. Oligothiophene derivatives as advanced materials

3位に置換基を有するオリゴチオフェンでは、その結合の様式から Figure 2 に示すように、head-to-head (HH), tail-to-tail (TT), head-to-tail (HT) の3種の構造異性体が生成し得る。3種類の位置異性のうち、主鎖のねじれが最も少なく、平面性にすぐれた head-to-tail 型のオリゴチオフェンは、材料物性に最も優れた性質を発現する例が多く<sup>2c, 7d, 9d</sup>、その効率的な合成法を開発することは有機化学において、興味深い課題である。

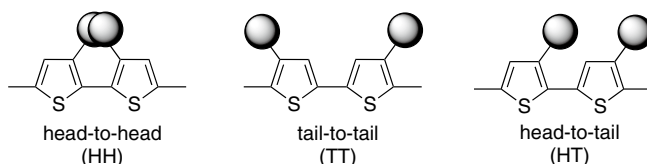
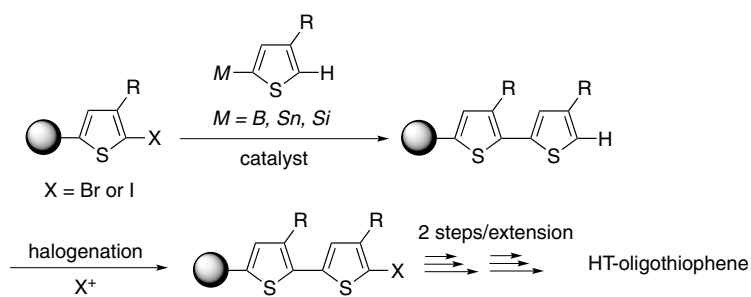


Figure 2. Regioregularity of oligothiophenes

## 2-1. 従来の Head-to-tail (HT) 型オリゴチオフェン合成法

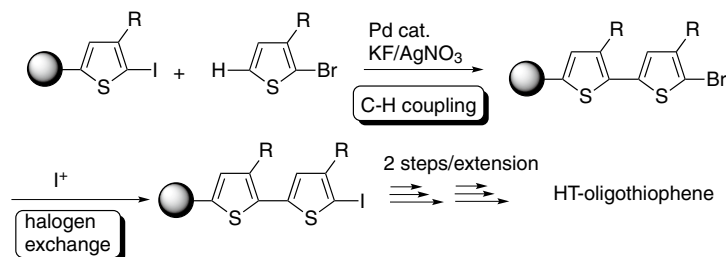
オリゴチオフェン合成には、遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応によりチオフェン-チオフェン結合を形成させる方法が一般的に用いられており、Suzuki - Miyaura カップリング (有機ホウ素化合物)、Migita - Kosugi - Stille カップリング (有機スズ化合物) などが多用されている<sup>10, 11</sup>。この方法では、得られたピチオフェンの末端の C-H 結合をハロゲン化し、再びクロスカップリング反応させることによって、さらなるチオフェンユニットの拡張を行うことができる。したがって、クロスカップリング反応とハロゲン化を繰り返すことにより、逐次的にチオフェンユニットを拡張していくことが可能であり、head-to-tail 型のオリゴチオフェンも、この手法を利用することによりおこなわれてきた (Scheme 1)<sup>12, 13, 14</sup>。



Scheme 1. Synthetic strategy for the stepwise preparation of HT-oligothiophene

また、我々のグループでも、パラジウム触媒を用いる C-H カップリング反応を利用したオリゴチオフェンの合成法を報告している<sup>15</sup>。我々は以前に、C-H 結合をもつチオフェンとヨウ化アリアルをフッ化カリウム / 硝酸銀、パラジウム触媒存在下で反応させると、チオフェンの C-H アリアル化が進行するが、同様の反応は、臭化アリアルとは全く進行しないことを見出している<sup>16</sup>。この性質を利用することで、C-H 結合をもつプロモチオフェンとヨードチオフェンを反応させると C-I 結合がチオフェンに置換したカップリング生成物が得られるが、チオフェン環状の炭素-臭素結合はまったく反応せず

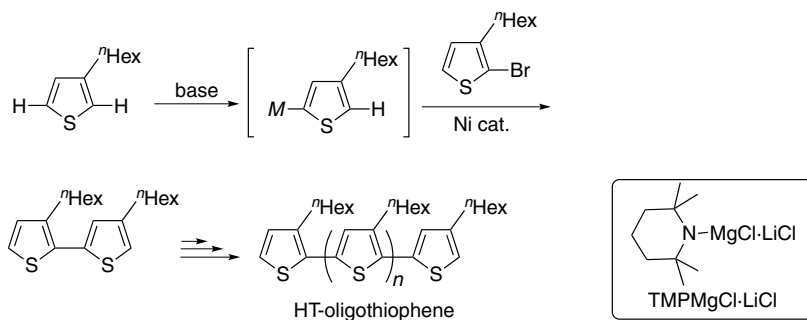
生成物に残るため、プロモビチオフェンが得られる。その炭素-臭素結合をハロゲン交換反応によりヨウ素に変換することで得られるヨードビチオフェンは、再度プロモチオフェンとのC-Hカップリング反応に用いることができるため、カップリング反応とハロゲン交換を繰り返すことで、チオフェンユニットの拡張を行うことができる (Scheme 2)。



Scheme 2. Iterative synthesis of oligothiophene by C-H functionalization and halogen exchange

## 2-2. 位置選択的なC-Hカップリング反応を利用するHT型オリゴチオフェンの合成<sup>17)</sup>

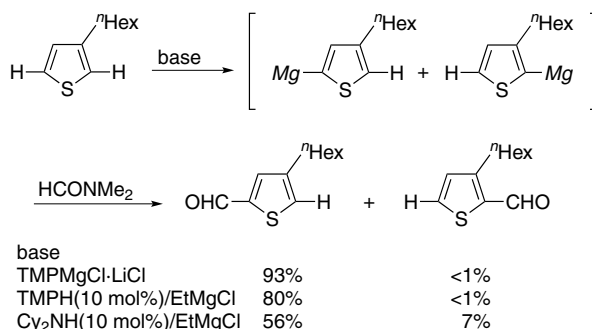
我々は、3-ヘキシルチオフェンの位置選択的なC-Hカップリング反応を利用することによって、従来よりもはるかに簡便なオリゴチオフェンの合成法開発に成功した。3-ヘキシルチオフェンの2つのC-H結合のうち5位のみを位置選択的に活性化することが可能ならば、遷移金属触媒を用いて2-プロモ-3-ヘキシルチオフェンの炭素-臭素結合でクロスカップリングさせHT型のビチオフェンが得られると考えた。また、得られたビチオフェンのC-H結合で再度、位置選択的にカップリングするならばHT型のターチオフェン(三量体)となる。したがって、同様の反応を繰り返すことで、1チオフェンユニットの拡張を1ステップで達成できる。従来の合成法では、チオフェンユニットを拡張するために、カップリングと官能基変換の2ステップを必要とするため、この方法を用いるならば、従来の合成法よりも飛躍的に効率的な合成法となり得るだろう (Scheme 3)。



Scheme 3. Oligothiophene synthesis by regioselective metalation

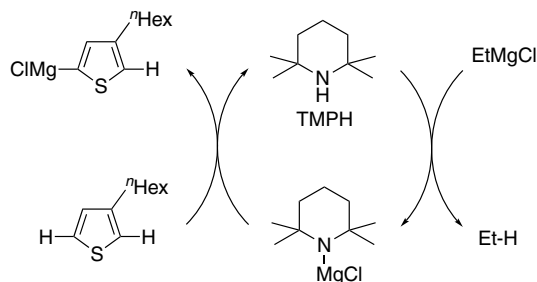
位置選択的なC-H結合の活性化とカップリングによるHT型オリゴチオフェンの合成は、 $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$  (Knochel – Hauser 塩基)<sup>18,19</sup> とニッケル触媒を用いることで実現することができた。かさ高いマグネシウムアミドである  $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$  を3-ヘキシルチオフェンと反応させると5位が位置選択的にメタル化され、対応する Grignard 反応剤が生成することを確認した。 $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$  を3-ヘキシルチオフェンと室温3時間反応させた後、*N,N*-ジメチルホルムアミドと反応させると5位のみがホルミル化されたチオフェンが得られた (Scheme 4)。

Asselin らは、触媒量 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン (TMPH) とエチルグリニャール反応剤 ( $\text{EtMgCl}$ ) を用いると、3-メチルチオフェンの5位のプロトンを高選択的にメタル化し、カルボニル化合物と反応させることにより炭素-炭素結合生成反応が起こることを報告している<sup>20</sup>。我々も、3-ヘキシルチオフェンに対して 10 mol% の TMPH と  $\text{EtMgCl}$  を反応させたところ、5位が選択的にメタル化されることがわかった。一方、TMPH の代わりにジシクロヘキシルアミン ( $\text{Cy}_2\text{NH}$ ) を二級アミンとして用いると2位のメタル化も起こり、位置選択性が低下した。



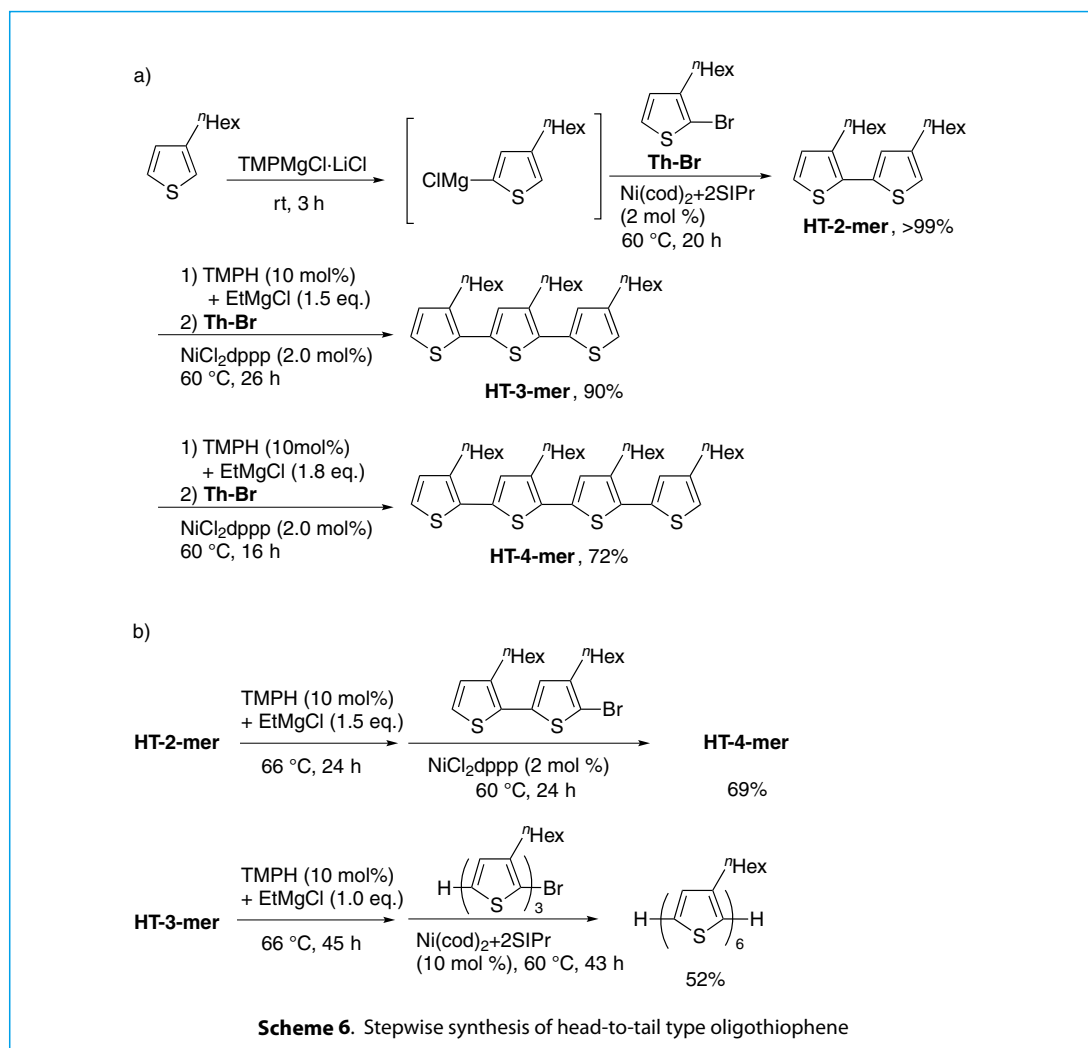
**Scheme 4.** Regiochemical study on the metalation of 3-hexylthiophene with  $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$  or cat.TMPH/ $\text{EtMgCl}$

触媒量の TMPH と  $\text{EtMgCl}$  を用いてチオフェンの C-H 結合がメタル化される機構を Scheme 5 に示した。まず、TMPH と  $\text{EtMgCl}$  が反応してマグネシウムアミド ( $\text{TMPMgCl}$ ) が形成される。この  $\text{TMPMgCl}$  が3-ヘキシルチオフェンの5位の C-H 結合をメタル化すると同時に、TMPH が再生するため、触媒量の二級アミンを用いるだけで、チオフェン C-H 結合のメタル化が進行すると考えられる。

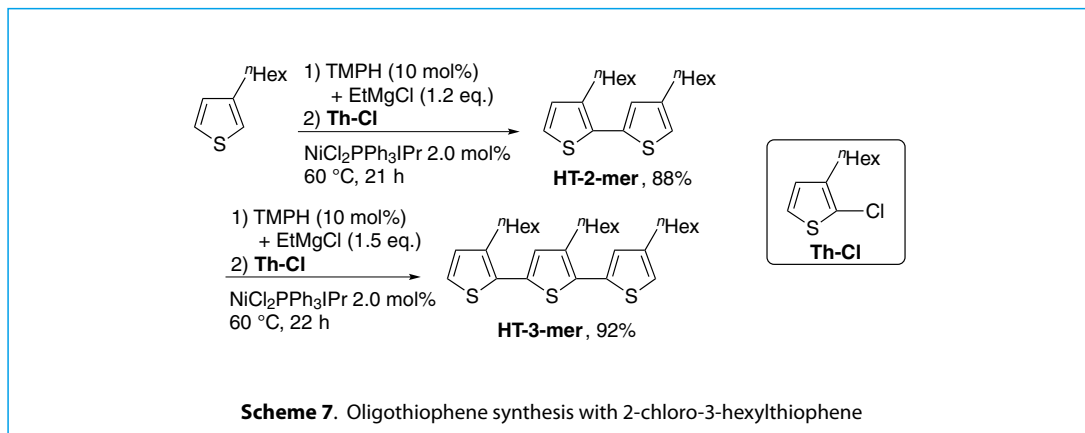


**Scheme 5.** Mechanism of metalation of thiophene with cat.TMPH/ $\text{EtMgCl}$

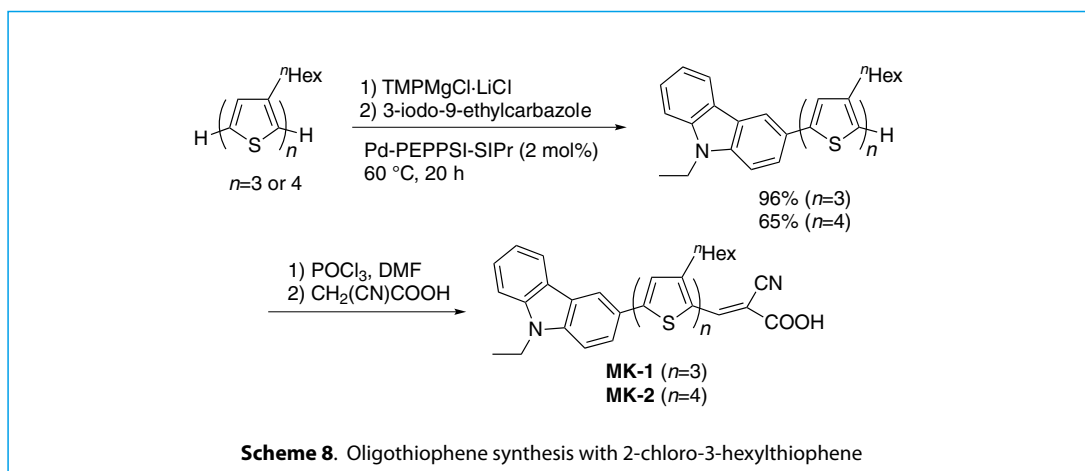
Scheme 6 に示すように、 $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$  もしくは触媒量の  $\text{TMPH}$  と  $\text{EtMgCl}$  を用いて得られたメタル化チオフェンからの、head-to-tail 型オリゴチオフェンの合成に成功した。3-ヘキシルチオフェンと  $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$  を室温で3時間反応させた後、2.0 mol% のニッケル触媒  $\text{Ni}(\text{cod})_2/2\text{SIPr}$  の存在下、2-ブロモ3-ヘキシルチオフェンと反応させると、head-to-tail 型ビチオフェンが定量的に得られた。また、得られたビチオフェンに対し 10 mol% の  $\text{TMPH}$  と  $\text{EtMgCl}$  を  $66^\circ\text{C}$  で24時間反応させた後、 $\text{NiCl}_2\text{dppp}$  存在下、2-ブロモ3-ヘキシルチオフェンと反応させるとターチオフェンが90%の収率で得られた。さらに、得られたターチオフェンに対して2-ブロモ3-ヘキシルチオフェンとカップリングさせることにより四量体を72%で得ることに成功した (Scheme 6 a)。また、HT 型ビチオフェンに対して、プロモビチオフェンをカップリングさせることで四量体が69%で得られ、HT 型ターチオフェンに、プロモターチオフェンをカップリングさせると、六量体を52%の収率で得ることも可能となった (Scheme 6 b)。



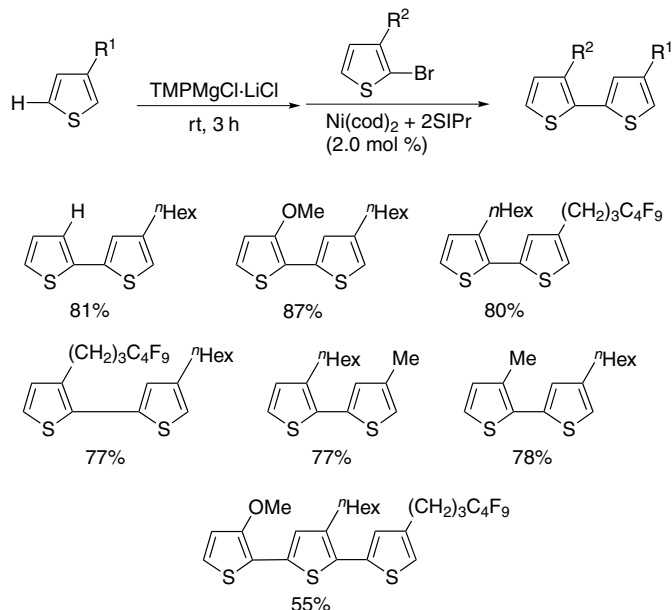
また、2-ブロモ3-ヘキシルチオフェンの代わりに2-クロロ3-ヘキシルチオフェンを用いても、触媒として  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_3\text{IPr}$  を利用することで、高収率で HT 型ビチオフェンおよびターチオフェンが得られることもわかった (Scheme 7)。



今回開発したオリゴチオフェン合成法を色素増感太陽電池の有機色素として用いられる MK-1 および MK-2 の形式全合成にも応用が可能である。MK-1 および MK-2 は優れた光電変換効率を示すことが知られる有機色素であり<sup>9b, 9d</sup>, 従来のルテニウム錯体型の色素に替わる次世代の色素増感太陽電池材料として期待されているものである。HT 型三量体および四量体オリゴチオフェンに対して、 $\text{TMPMgCl} \cdot \text{LiCl}$  を反応させた後、3-ヨード-9-エチルカルバゾールをパラジウム触媒 (PEPPSI-SIPr)<sup>21-23</sup> 存在下で反応させることによりカルバゾール部位を良好な収率で導入することに成功した。また、得られた生成物は Vilsmeier-Haack 反応と Knoevenagel 反応を用いる既存の変換反応を利用することで、オリゴチオフェンの末端にシアノアクリレート部位を導入することができ MK-1, MK-2 へと誘導することができる (Scheme 8)<sup>9</sup>。



3 位に異なる置換基をもつチオフェンどうしのカップリングも、同様の反応を利用することにより合成することができる。種々の 3 位置換チオフェンに対して、同様の反応条件により位置選択的に 5 位 C-H 結合を活性化し、異なる 2-ブロモ-3-置換チオフェンとのカップリング反応を行ったところ良好な収率で置換基の異なるジチオフェンが得られた。また得られたジチオフェンに対してさらに置換基の異なるチオフェンをカップリングさせることにより 3 つとも置換基の異なるターチオフェンの合成にも成功した (Scheme 9)。



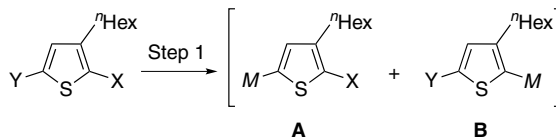
Scheme 9. Differently-substituted oligothiophenes

### 3 プロモチオフェンを用いるポリチオフェン合成

Head-to-tail 構造に制御されたポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) の合成は、2,5-ジブromo-3-置換チオフェンに対して、亜鉛またはマグネシウム反応剤を作用させ、5位を選択的にメタル化した後に、残った炭素-臭素結合に対して Grignard 反応剤を用いる熊田-玉尾クロスカップリング、もしくは有機亜鉛を用いる根岸カップリング反応による重縮合反応から合成される。1992年に Rieke らは、Rieke 亜鉛 (Zn\*) と呼ばれる活性化した金属亜鉛を2,5-ジブromo-3-ヘキシルチオフェンと低温で反応させチオフェン5位の炭素-臭素結合を位置選択的に有機亜鉛と変換した後に、パラジウムまたはニッケル触媒を加えることでクロスカップリング重合が進行して、head-to-tail 型の P3HT が得られることを発表している<sup>24)</sup>。後に McCullough らは、Grignard 反応剤によるマグネシウム-ハロゲン交換反応により同様な有機金属種を発生させ、ポリチオフェン合成に成功した (GRIM 法)<sup>25)</sup>。また、横澤らは、5-ヨード-2-プロモチオフェンを用いることにより金属種発生的位置選択性を向上させるとともに、反応のリビング重合性などにも言及した<sup>26)</sup>。

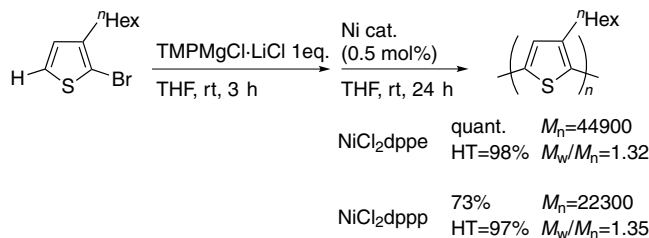
一方、チオフェンの C-H 結合を利用して、同様な重合反応活性種を発生させポリチオフェン合成をおこなう試みとしては、McCullough らが、リチウムアミドを用いて低温でチオフェン5位の水素引き抜きをおこない、続いて塩化亜鉛などを加えることにより金属交換し、ニッケルやパラジウム触媒によりポリチオフェン合成をおこなっているが、低温の反応条件や煩雑な操作を要する<sup>27)</sup>。我々は、より簡便で実用的な head-to-tail 型 P3HT の合成法開発をめざし、オリゴチオフェン合成の時に有効であった Knochel-Hauser 塩基に着目し、2-プロモ-3-ヘキシルチオフェンとの反応により重合活性のある有機金属種を発生させ、触媒反応によるポリチオフェン合成をめざした。その結果、室温で C-H 結合から金属種を位置選択的に発生することができ、しかもメタル化はわずか30分以内で完了することがわかった (Table 1)。

**Table 1.** Generation of metalated thiophen as polythiophene precursor



Method	X	Y	Step1	ratio A/B (M)
Rieke	Br	Br	Zn*, -78 °C to rt, 4 h	97 : 3 (ZnBr)
GRIM	Br	Br	RMgX, rt, 30 min	~85 : ~15 (MgX)
Yokozawa	Br	I	<sup>i</sup> PrMgCl, 0 °C, 30 min	~99 : ~1 (MgCl)
McCullough	Br	H	1) LDA, -40 °C, 40 min 2) ZnCl <sub>2</sub> , -60 to -40 °C, 40 min	~98 : ~2 (ZnCl)
<b>Our group</b>	<b>Br</b>	<b>H</b>	<b>TMPMgCl-LiCl, rt, 30 min</b>	<b>~99 : ~1 (MgCl-LiCl)</b>

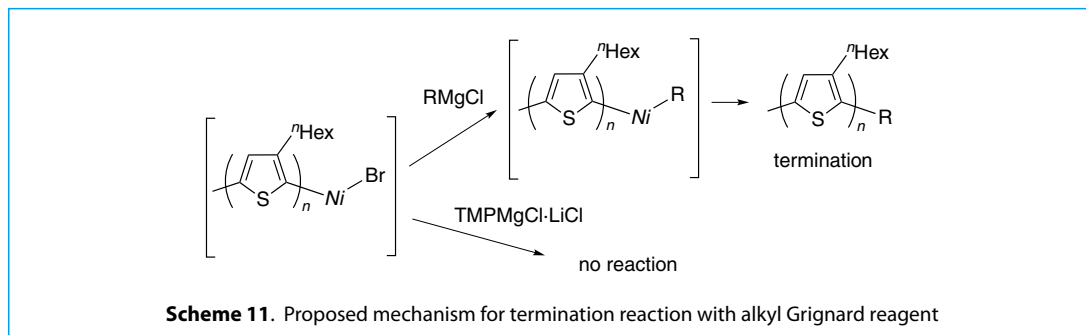
この方法を用いてプロモチオフェンの重合反応を行ったところ、既存の重合法で高い反応性を示している NiCl<sub>2</sub>dppe もしくは NiCl<sub>2</sub>dppp を用いたとき反応が速やかに進行し、目的とする P3HT を良好な収率、高い HT 構造選択性で得られた (Scheme 10)<sup>28)</sup>。反応はほぼ定量的に進行し目的とするポリチオフェンが得られ、その分子量はモノマーとニッケル触媒の仕込み比により決まる。触媒をプロモチオフェンに対して 0.5 mol% 用いた場合には、4万を超える分子量のポリチオフェンが 98% 以上の HT 選択性で得られ、分子量分布も比較的狭い値を示している。



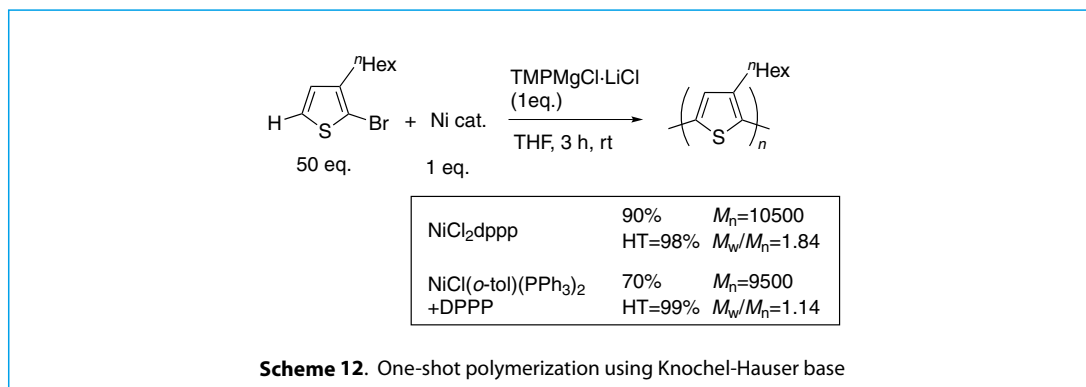
**Scheme 10.** Synthesis of HT-P3HT with 2-bromo-3-hexylthiophene and Knochel-Hauser base

必要な基質、試薬、触媒を同時に添加する one-shot 型の重合法は操作の簡便さという点で非常に興味深い。2,5-ジブromo-3-ヘキシルチオフェンの脱臭素型の重合 (GRIM 法) においては、ジブromoチオフェンに等量のアルキル Grignard 反応剤を加えて、すべてをメタル化されたチオフェンに変換した後に遷移金属触媒を加えて重合反応をおこなわないと目的とするポリマーはまったく得られない。これは、ポリマーの成長末端である、Thienyl-Ni-Br に対し未反応のアルキル Grignard 反応剤が作用することでチオフェン末端のアルキル化が進行し、重合の停止反応となるためである<sup>29)</sup>。一方、かさ高いマグネシウムアミドである Knochel-Hauser 塩基がポリマー成長末端とは反応しないならば、基質であるチオフェン、ニッケル触媒、塩基を同時に入れても重合が進行すると期待して検討を行った (Scheme 11)。



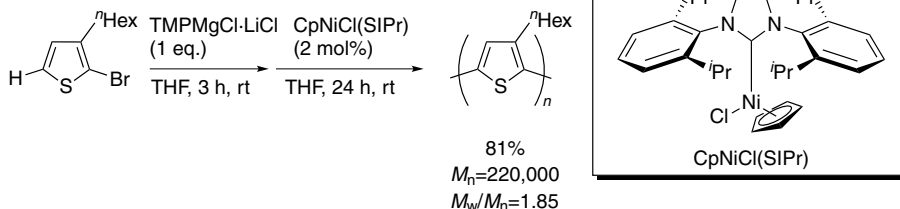


ニッケル触媒に  $\text{NiCl}_2\text{dppp}$  を用いて one-shot 型の重合反応を行ったところ分子量分布が比較的広いが良好な収率、高い HT 選択性で目的のポリマーが得られることが分かった。分子量分布の狭いポリマーを得るには、分子内に 2-メチルフェニル (*o*-tol) 基を持つニッケル錯体と DPPP から発生させた  $\text{NiCl}(\textit{o}\text{-tol})\text{dppp}$ <sup>30)</sup> を触媒として用い行うことが有効であり、ポリマー末端を 2-メチルフェニル基で置換した P3HT が非常に狭い分子量分布、高い HT 選択性で得られた (Scheme12)。この方法を用いるならば、反応後のモノマーのつぎ足しや異種モノマーによるブロック共重合体合成をおこなう場合でも、それらのメタル化されたチオフェンをモノマー前駆体である 2-ブロモ-3-置換チオフェンから別途合成する必要がないため反応操作の簡便さは格段に向上する。GRIM 法とは異なる CH カップリング重合法の特長である。



## 4 超高分子量ポリチオフェンの合成

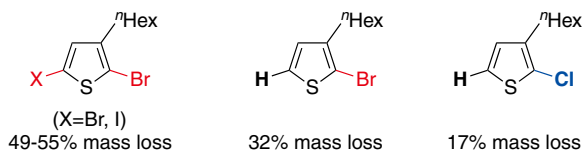
ブロモチオフェンの重合反応においてニッケル触媒の最適化を行っていた際、Nolan らによって開発された、ニッケル配位子として *N*-ヘテロ環状カルベン (SIPr) シクロペンタジエニル基を有する触媒  $\text{CpNiCl}(\text{SIPr})$ <sup>31)</sup> を 2 mol% 用いて重合反応を行ったところ数平均分子量が 10 万を超えるポリチオフェンが得られることがわかった。これは 2 mol% の触媒を用いて重合を行った際の理論上の分子量 (ca. 8000) を遥かに超えている。重合反応条件の最適化を行ったところ、以下のような条件で反応を行うことで重量平均分子量 40 万を超えるポリチオフェンが得られた (Scheme 13)。既存の重合法により分子量が 10 万を超える HT 型に構造が制御されたポリチオフェンが合成された例はほとんど知られず、市販品として入手できるポリチオフェンの分子量は最大でも 5 万程度であり、この触媒系を用いることによる合成できる超高分子量ポリチオフェンには、新規な物性等の発現が期待される。



**Scheme 13.** Polymerization of 2-bromo-3-hexylthiophene using CpNiCl(SIPr)

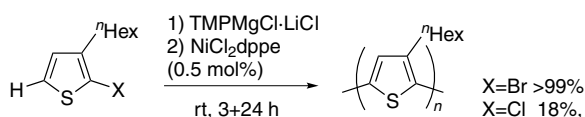
## 5 クロロチオフィンの重合反応

ポリチオフィンの大量合成を志向するには、反応前後の原子効率の最適化は非常に重要な課題である。McCulloughらによるジプロモチオフィンのGRIM重合反応では、反応がもっとも効率的に進行した場合でも100 gのモノマーから得られるポリチオフィン(P3HT)は、最大50 gである。一方、モノプロモチオフィンからC-Hカップリング重合により得られるポリチオフィンは、100 gから約70 gとなる。そこで、クロロチオフィンをモノマーとして用いポリチオフィン合成が可能ならば、さらなる原子効率の向上が期待できるのではないかと考え検討した。クロロチオフィンを用いた脱塩化水素型の重縮合反応では反応前後の質量損失を最大17%にまで抑えることができる(Scheme 14)。しかし、クロスカップリング反応では一般に、塩化アリールのカップリング反応の反応性は対応するヨウ化物、臭化物にくらべると著しく低下することも知られている。



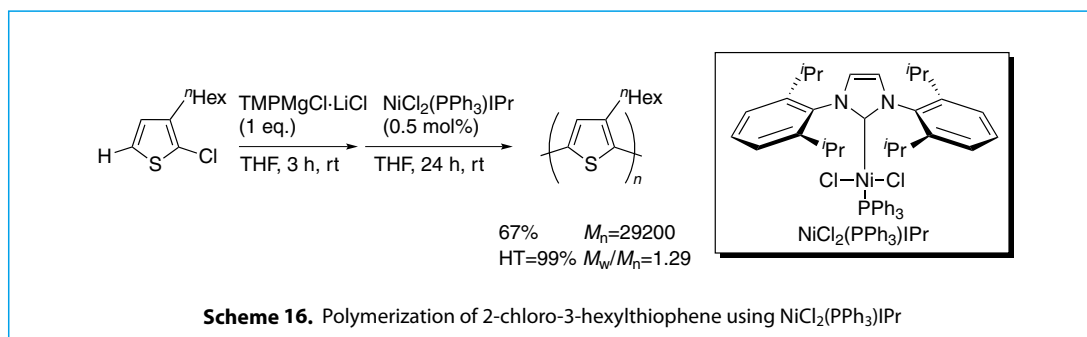
**Scheme 14.** Atom efficiency in the polythiophene synthesis

実際にクロロチオフィンの重合反応を、プロモチオフィンで効率よく重合が進行した反応条件、TMPMgCl·LiClと0.5 mol%のNiCl<sub>2</sub>dppfを用いて25°C、24時間行ったところ、得られたポリマーの収率は18%に低下し、数平均分子量もわずかに4000程度のポリマーが得られるのみであった( $M_w/M_n=1.34$ ) (Scheme 15)。

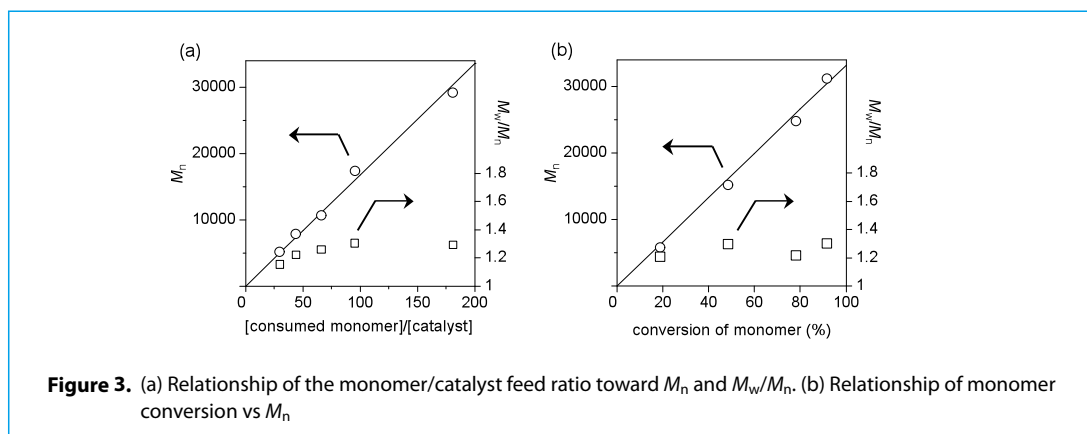


**Scheme 15.** Effect of halogen atom in the Ni-catalyzed P3HT synthesis

Knochel-Hauser 塩基を用いた 2-クロロ-3-ヘキシルチオフェンの重合反応について配位子の検討を行った。NiCl<sub>2</sub>dppp を用いたときは収率 57% で目的のポリマーを得ることができたが、数平均分子量は 9700 で、その理論値 (ca. 33000) と比較してはるかに低い。しかし、触媒を市販品として入手できるトリフェニルホスフィンと *N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) 配位子をもつニッケル (II) 錯体 NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)IPr<sup>32)</sup> に代えたところ、触媒活性が飛躍的に向上し数平均分子量 29200 のポリチオフェンが比較的狭い分子量分布 ( $M_w/M_n = 1.29$ ) で得られた (Scheme 16)<sup>33)</sup>。



この重合について消費したモノマー濃度比と仕込み触媒濃度の比を横軸にとり数平均分子量と分子量分布をそれぞれ縦軸にとったものを Figure 3 (a) に示す。実線はリビング的に進行していると仮定した場合の分子量の理論値を示しており、消費モノマー濃度と触媒濃度の比が分子量と比例関係で得られたこと、その値が理論値と良い一致を示していることが確認できる。また、モノマーの転化率と分子量、分子量分布の関係を Figure 3 (b) に示す。反応が進行するにつれて分子量が、比較的狭い分子量分布を保ったまま直線的に増大している。これら二つよりモノマーにクロロチオフェンを、触媒に *N*-ヘテロ環状カルベンを配位子に用いたニッケル触媒を用いたときも重合がリビング的に進行しており、分子量、分子量分布の制御が可能であることがわかった。

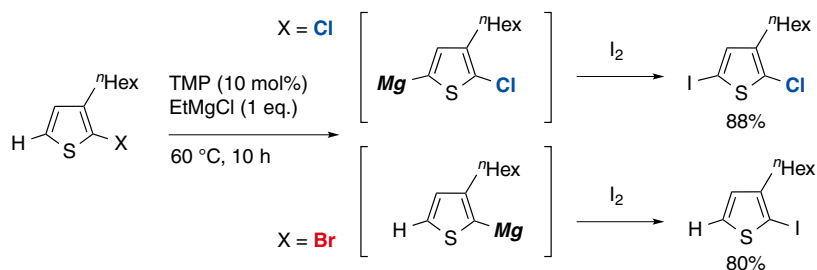


## 6 触媒量のアミンと Grignard 反応剤の組み合わせを利用する方法

脱塩化水素型の重縮合反応に必要な、モノマーである有機金属種を発生させるために、オリゴチオフェン合成の時と同様に触媒量のアミンと Grignard 反応剤を用いて行うことでポリチオフェン合成の効率をさらに向上させられると考え検討を行った。P3HT 合成のモノマーである 2-ハロチオフェンの

メタル化が可能かどうかまず検討した。10 mol% の TMP と 1 当量の EtMgCl を用いて 2-クロロ-3-ヘキシルチオフェンを 60 °C で 10 時間反応させ、続いてヨウ素を反応させたところ 5 位がヨウ素化した化合物が 88% の収率で得られ、触媒的にメタル化が進行していることが確認できた。

一方、基質としてプロモチオフェンを用いた場合には、5 位のメタル化はほとんど進行せず、80% の転化率で 2 位の臭素がヨウ素に交換されたものが得られるだけであった。これは、触媒量用いたアミンは反応に関与することなく Grignard 反応剤による金属-ハロゲン交換反応が優先したものと推定される (Scheme 17)。そこでクロロチオフェンを基質に用いたアミンと Grignard 反応剤との組み合わせの最適化を行った。この際、位置選択性の発現を要する 3-ヘキシルチオフェンの 5 位選択的メタル化反応とは異なり 2-クロロ-3-ヘキシルチオフェンのメタル化反応では、それほどかさ高いアミンを必要としないと考え、アミンとアルキル Grignard 反応剤を変えていくつか検討を行った。その結果、塩素原子の置換基効果により無置換の 3-ヘキシルチオフェンと 2-クロロ-3-ヘキシルチオフェンでは脱プロトン化反応の反応性が大きく異なることが判明した。特に EtMgCl とジシクロヘキシルアミン (Cy<sub>2</sub>NH) を用いたとき 60 °C、1 時間で反応が完結していることが分かった (Table 2)。



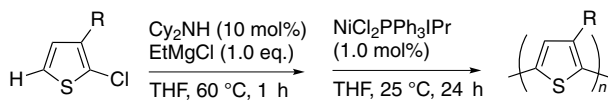
**Scheme 17.** Metalation of 2-halothiophene with Grignard reagent and a catalytic amount of amine

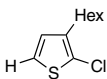
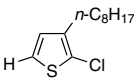
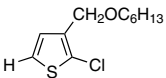
**Table 2.** Generation of thienyl magnesium species with a Grignard reagent and a catalytic amount of amine

Grignard reagent	amine	time, h	conversion (%)
EtMgCl	none	10	26
	Et <sub>2</sub> NH	2	73
	<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> NH	10	85
	Cy <sub>2</sub> NH	1	85
	TMP	10	88
<sup>i</sup> PrMgBr	none	10	21
	Et <sub>2</sub> NH	10	85
	<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> NH	5	73
	Cy <sub>2</sub> NH	2	83
	TMP	10	35
<sup>t</sup> BuMgCl	none	10	6
	Et <sub>2</sub> NH	10	71
	<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> NH	10	90
	Cy <sub>2</sub> NH	10	95
	TMP	10	5

最適化した条件を用い、いくつかの異なった側鎖を持つクロロチオフェンの重合反応を試みた。置換基としてヘキシル基を有するもの、オクチル基を有するもの、エーテル結合を有するものすべてにおいて良好な収率、高いHT選択制で比較的分子量分布の狭いポリマーを得ることに成功した (Table 3)<sup>33)</sup>。

**Table 3.** Polycondensation of chlorothiophene using Grignard reagent and catalytic amine

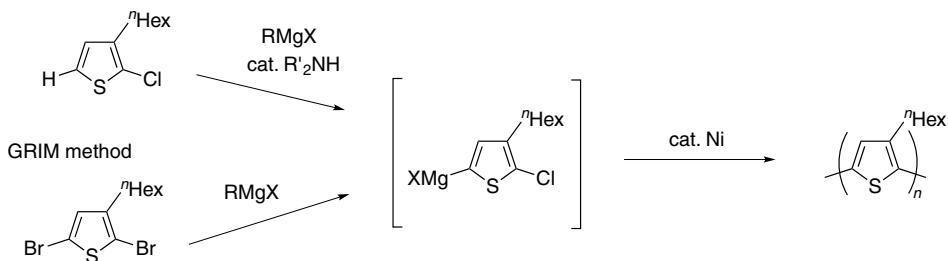


Chlorothiophene	$M_n$	$M_w/M_n$	%HT	Yield (%)
	14900	1.21	98	82
	23100	1.29	99	76
	17000	1.31	99	84

## 7 実用的な head-to-tail 型ポリチオフェン合成法に関する考察

Scheme 18 に、これまでに用いられてきた GRIM 法によるポリチオフェン合成と、われわれが最終的に到達した触媒量のアミン、アルキル Grignard 反応剤、ニッケル触媒を用いる方法の比較を示す。原料となるモノマーが異なる以外には (2-クロロ-3-ヘキシルチオフェン vs. 2,5-ジブromo-3-ヘキシルチオフェン)、触媒の金属種 (Ni) と得られるポリマーの構造は同じであり、メタル化に要する反応剤に関しても、触媒量二級アミン添加の有無が異なるのみである。両者を比較する際に、原子効率において遙かに優位である 2-クロロ-3-ヘキシルチオフェンを用いる方法に実用的な手法となり得る可能性があることは明白であり、スケールアップ等を含めたさらなる検討が期待されるものである。

C-H coupling polymerization



**Scheme 18.** Synthesis of HT-P3HT by C-H coupling polymerization/GRIM method

## 8 おわりに

以上述べたように、チオフェンのC-H結合を利用してマグネシウムアミドまたは、アルキル Grignard 反応剤と触媒量のアミンの組み合わせを用いることにより有機金属種を発生させ、ハロゲン化チオフェンとカップリングさせることによりチオフェン-チオフェン結合を形成する方法が、head-to-tail 型に構造を制御されたオリゴチオフェン、ポリチオフェンの合成に極めて効率的で有用であることが示された。これらの手法を利用することにより、さまざまな有機機能材料としての応用が期待されるチオフェン誘導体が簡便に合成可能となるものであり、広く合成に利用されることを大いに期待する。

## 文献

- 1) R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 93.
- 2) (a) H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science* **1998**, *280*, 1741. (b) H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, W. W. Meijer, P. Herwig, D. M. deLeeuw, *Nature* **1999**, *401*, 685. (c) Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, M. Ree, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 197. (d) Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868.
- 3) (a) H. Goto, X. Dai, H. Narihito, K. Akagi, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2353. (b) M. Kijima, K. Setoh, H. Shirakawa, *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 936. (c) X. M. Hong, D. M. Collard, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6916.
- 4) (a) S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324. (b) P.-L. T. Boudreault, A. Najari, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 456.
- 5) (a) T. Satoh, M. Miura, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 200. (b) O. Daugulis, V. G. Zaitsev, D. Shabashov, Q.-N. Pham, A. Lazareva, *Synlett* **2006**, 3382. (c) D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174. (d) L. Ackermann, R. Vicente, A. R. Kapdi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792. (e) D. Lapointe, K. Fagnou, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1118. (f) I. V. Seregin, V. Gevorgyan, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1173.
- 6) (a) Q. Wang, R. Takita, T. Kikuzaki, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11420. (b) W. Lu, J. Kuwabara, T. Kanbara, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1252. (c) Y. Fujinami, J. Kuwabara, W. Lu, H. Hayashi, T. Kanbara, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 67.
- 7) (a) J. A. Letizia, J. Rivnay, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 50. (b) M.-H. Yoon, A. Facchetti, C. E. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5792. (c) A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066. (d) S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070.
- 8) (a) T. Yasuda, H. Ooi, J. Morita, Y. Akama, K. Minoura, M. Funahashi, T. Shimomura, T. Kato, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 411. (b) S. Yazaki, M. Funahashi, J. Kagimoto, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7702. (c) M. Funahashi, F. Zhang, N. Tamaoki, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 353.
- 9) (a) A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474. (b) N. Koumura, Z.-S. Wang, S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki, K. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14256. (c) M. Miyashita, K. Sunahara, T. Nishikawa, Y. Uemura, N. Koumura, K. Hara, A. Mori, T. Abe, E. Suzuki, S. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17874. (d) Z.-S. Wang, N. Koumura, Y. Cui, M. Takahashi, H. Sekiguchi, A. Mori, T. Kubo, A. Furube, K. Hara, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3993.
- 10) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- 11) J. K. Stille, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508.
- 12) T. Kirschbaum, C. A. Briehn, P. Bäuerle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, 1211.
- 13) A. C. Spivey, D. J. Turner, M. L. Turner, S. Yeates, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1899.
- 14) Y. Nakao, J. Chen, M. Tanaka, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11694.
- 15) (a) N. Masuda, S. Tanba, A. Sugie, D. Monguchi, N. Koumura, K. Hara, A. Mori, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2297. (b) S. Tanba, A. Sugie, N. Masuda, D. Monguchi, N. Koumura, K. Hara, A. Mori, *Heterocycles* **2010**, *82*, 505.
- 16) A. Sugie, A. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 548.
- 17) S. Tanaka, S. Tamba, D. Tanaka, A. Sugie, A. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16734.
- 18) A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2958.
- 19) C. R. Hauser, H. G. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 295.
- 20) S. M. Asselin, M. M. Bio, N. F. Langille, K. Y. Ngai, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 1427.

- 21) PEPPSI™: Pyridine-Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization and Initiation.
- 22) C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C – Hopkinson, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4743.
- 23) M. G. Organ, S. Calimsiz, M. Sayah, K. H. Hoi, A. J. Lough, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2383.
- 24) T. A. Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10087.
- 25) R. S. Loewe, S. M. Khersonsky, R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 250.
- 26) (a) R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17542. (b) T. Yokozawa, A. Yokoyama, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5595.
- 27) R. D. McCullough, R. D. Lowe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, *1*, 70.
- 28) S. Tamba, S. Tanaka, Y. Okubo, S. Okamoto, H. Meguro, A. Mori, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 398.
- 29) M. C. Stefan, A. E. Javier, I. Osaka, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2009**, *42*, 30.
- 30) H. A. Bronstein, C. K. Luscombe, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12894.
- 31) R. A. Kelly, III, N. M. Scott, S. Díez-González, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 3442.
- 32) K. Matsubara, K. Ueno, Y. Shibata, *Organometallics* **2006**, *25*, 3422.
- 33) S. Tamba, K. Shono, A. Sugie, A. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9700.

(Received January 2012)

## 執筆者紹介

田中 将太 (Shota Tanaka) 神戸大学 大学院 工学研究科 応用化学専攻 博士課程

【ご経歴】 2011年 神戸大学工学部応用化学科卒業, 2012年 神戸大学大学院工学研究科修了, 神戸大学大学院工学研究科 応用化学専攻博士後期課程進学, 現在に至る。

【専門分野】 有機合成化学, 有機金属化学

丹波 俊輔 (Shunsuke Tamba) 神戸大学 大学院 工学研究科 応用化学専攻 博士課程

【ご経歴】 2009年 神戸大学工学部応用化学科卒業, 2011年 神戸大学大学院工学研究科修了, 神戸大学大学院工学研究科 応用化学専攻博士後期課程進学, 現在に至る。2012年より日本学術振興会特別研究員。

【専門分野】 有機合成化学, 有機金属化学

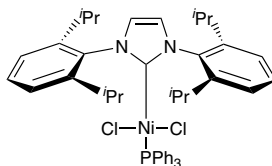
森 敦紀 (Atsunori Mori) 神戸大学 大学院 工学研究科 教授

【ご経歴】 1987年 名古屋大学大学院工学研究科応用化学専攻博士課程修了, 1987-1988年 米国カリフォルニア大学パークレー校研究員, 1988-1993年 東京大学工学部助手, 1993-1995年 北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科助手, 1995-2005年 東京工業大学資源化学研究所助教授, 2005-2006年 神戸大学工学部教授, 2007年より現職。2006-2008年 東京工業大学資源化学研究所客員教授, 2009年より東京工業大学統合研究院協力教員。

【専門分野】 応用有機化学

寄稿論文 TCI 関連製品

ニッケル触媒



NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)IPr  
200mg 6,500 円 1g 17,900 円 [B3235]

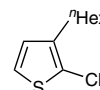
3-アルキルチオフェン



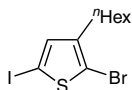
3-Hexylthiophene  
1g 3,000 円 5g 8,900 円 25g 30,900 円  
[H0756]



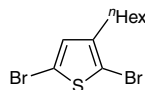
2-Bromo-3-hexylthiophene  
5g 20,100 円 [B3507]



2-Chloro-3-hexylthiophene  
5g 16,000 円 [C2613]



2-Bromo-3-hexyl-5-iodothiophene  
(stabilized with Copper chip)  
1g 6,600 円 5g 22,800 円  
[B3865]



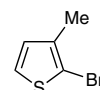
2,5-Dibromo-3-hexylthiophene  
5g 22,200 円  
[D3896]



3-Methoxythiophene  
1g 5,500 円 5g 15,900 円  
[M1093]

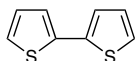


3-Methylthiophene  
25g 6,100 円 500g 55,900 円  
[M0440]

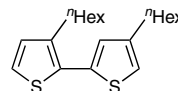


2-Bromo-3-methylthiophene  
5g 6,800 円 25g 20,300 円  
[B1025]

ビチオフェン



2,2'-Bithiophene  
1g 3,600 円 10g 17,900 円 25g 35,800 円  
[B1276]



3,4'-Dihexyl-2,2'-bithiophene  
1g 16,500 円 5g 52,500 円  
[D3928]

その他アルキルチオフェン

B3691	2-Bromo-3-dodecylthiophene		5g	15,700 円
D4053	2,5-Dibromo-3- <i>n</i> -octylthiophene		5g	22,200 円
D4031	2,5-Dibromo-3-dodecylthiophene		5g	25,900 円
P1128	3-Propylthiophene	1g	8,700 円	5g 25,300 円
B1458	3-Butylthiophene	1g	6,700 円	5g 23,700 円
P1127	3-Pentylthiophene	1g	11,900 円	5g 34,600 円
H0722	3-Heptylthiophene	1g	6,500 円	5g 16,800 円
O0213	3- <i>n</i> -Octylthiophene	1g	4,300 円	5g 12,400 円 25g 42,100 円
N0533	3-Nonylthiophene	1g	14,200 円	5g 41,200 円
D2098	3-Decylthiophene	1g	6,600 円	5g 21,600 円
U0056	3-Undecylthiophene	1g	11,600 円	5g 33,900 円
D2016	3-Dodecylthiophene	1g	7,900 円	5g 22,000 円 25g 65,900 円
O0245	3-Octadecylthiophene	1g	10,800 円	5g 35,800 円

各製品の詳細はオンラインカタログで [www.TCIchemicals.com/ja/jp](http://www.TCIchemicals.com/ja/jp)