

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 27 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410042

研究課題名(和文)ヘテロ架橋オリゴチオフェンの高効率的合成法の開発と機能性材料への応用

研究課題名(英文)Efficient Synthesis of Heteroatom-Bridged Oligothiophenes

研究代表者

光藤 耕一 (Mitsudo, Koichi)

岡山大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：40379714

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：硫黄を含む五員環、共役分子であるチオフェンは安定かつ分子修飾が容易であるだけでなく、半導体特性等の興味深い特性を示す様々な誘導体が報告されている。

著者らは、窒素、ケイ素等のヘテロ原子で架橋した一連の新規オリゴチオフェンの効率的合成法の開発とその基本的物性の解明を目的とした。その合成戦略としては、合成プラットフォームとして臭素を複数導入したビチオフェン、ターチオフェンを合成し、それらを基点としてヘテロ架橋オリゴチオフェンを効率よく合成する手法を開発した。

研究成果の概要(英文)：Thiophene, a five-membered  $\pi$ -conjugated ring including a sulfur, has been on focus because it is a stable molecule and can be modified easily. Therefore, several thiophene derivatives which exhibited interesting properties, such as semi-conductivity, have been reported. In this project, we objected to develop efficient methods to construct heteroatom-bridged oligothiophenes. As the platforms for such molecules, we first synthesized multi-brominated bithiophenes and terthiophenes, and we developed efficient methods to synthesize heteroatom-bidged oligothiophenes from these platforms.

研究分野：有機合成化学

キーワード：チオフェン ヘテロ架橋 窒素 ケイ素 拡張 電子系分子 シロール クロスカップリング反応

## 1. 研究開始当初の背景

近年、これまでは無機材料が主流であった半導体や太陽電池の分野において有機材料を活物質に用いた有機電解効果トランジスタ

(OFET) や太陽電池が強く注目を集めている。そのため、これらのデバイスを指向した新規

電子系有機化合物の合成及び物性が相次いで報告されている。我々はその中でOFETに注目し研究を行っている。OFETは従来のシリコンを用いた無機半導体に比べ軽量、安価かつ曲げ耐性が期待できるので、無機トランジスタをOFETに代替することができれば、安価・軽量かつ曲げて持ち運べる有機デバイスの作成が可能となる。しかし、現在用いられる有機半導体の移動度は無機半導体に比べてまだまだ低い。更に、ペンタセンに代表されるアセン系分子には有機溶媒への溶解度が著しく低いという問題点を有する。そのためにペンタセンをデバイス化するには、蒸着により薄膜を形成する必要がある。蒸着法は塗布法に比べると、装置が大がかりになり、高コストな上に大型化・量産化が難しい。この問題点を解決する手法は主に二つある。一つは (i) 溶解性に優れた熱分解性のペンタセン前駆体を用いる方法であり、一つは (ii) 骨格そのものを変える、すなわち、アセン系骨格にヘテロ原子を導入することで溶解性を向上させる方法である。いずれの手法も多様な報告例があるが、特に後者は導入する原子によって、ペンタセン以上の移動度を有するヘテロアセン分子を構築できる可能性を有する。様々なヘテロ原子を導入したヘテロアセン類が報告されているが、最も広く研究されているのが硫黄原子を有するチオフェン骨格を導入したチエノアセン類である。様々なチエノアセン類が合成され、その移動度が報告されているが、その構造によって著しく移動度が変化することがわかっており、非常に興味深い。しかし、チエノアセン類にさらに異

なるヘテロ原子を置換・導入したヘテロチエノアセン類の研究はまだ報告例が少ない。例えば、右に示すようなターチオフェン骨格をヘテロ原子で架橋したチエノアセン類縁体は硫黄原子で架橋したペンタチエノアセンとその酸化物が知られているのみである。

我々はターチオフェンを様々なヘテロ原子で架橋することによりその性質を制御できるのではないかと考えた。そこで、ヘテロ原子架橋ターチオフェンの分子軌道(DFT)計算をおこなったところ、期待通り、ヘテロ原子架橋ターチオフェンのHOMO-LUMO準位及びバンドギャップは導入するヘテロ原子によって大きく変化することが示唆された。そこで、『ヘテロ架橋オリゴチオフェンを効率良く合成する方法論の開発と機能性材料への応用』を目的として研究に着手した。特にLUMO準位が著しく低下するケイ素及びホウ素を導入すれば、n型半導体特性の発現も期待されるので興味深い。

## 2. 研究の目的

(1) 上述したように、ヘテロ原子架橋オリゴチオフェンは導入するヘテロ原子とヘテロ原子上の置換基の組み合わせにより、高い半導体特性と高い溶解性を併せ持つ分子が実現可能であると考えられた。そこで、本申請では『多様なヘテロ原子を導入した可溶性架橋オリゴチオフェンの合成及びその半導体特性評価』を研究目的とした。研究期間内に窒素、酸素、リン、ケイ素、ホウ素等のヘテロ原子で架橋したヘテロチエノアセン分子の触媒的に合成する手法を確立すると共にその分子構造や光学的特性、電気化学的特性を明らかにする。エチレン架橋オリゴチオフェンも同様に合成したい。合成戦略としては、カギとなる前駆体(テンプレート)となるオリゴチオフェン骨格にヘテロ原子を組み込む汎用性の高い合成手法の確立をめざした。

(2) 本研究の学術的な特色としては現在機能性材料の主骨格として注目を集めるチエノアセン系分子へのアプローチとして、鍵となるテンプレートにヘテロ原子を導入することで様々なヘテロ原子で架橋したオリゴチオフェン骨格を合成可能な点が挙げられる。また、ヘテロアセンを合成する手法として、新規開発した触媒反応を駆使するのも本研究の独創的な点である。遷移金属触媒を用いた分子変換、特にC-H結合活性化は今や、ポルフィリンや天然物合成にも使われる有機合成上欠かせないツールではあるが、ヘテロアセン類の合成に用いられた例はまだ少ない。予測される結果としては、導入するヘテロ原子によってヘテロ原子架橋ターチオフェンのHOMO-LUMO準位が大きく変化するので、ヘテロチエノアセン類はアセン類ともチエノアセン類とも異なる機能の発現が期待される。また、ヘテロ原子の導入により共役系に電子の偏りが発生し、対称性も低下するので、有機溶媒への溶解性の向上も見込まれる。触媒反応を駆使した新奇骨格の構築法の開発は材料化学の観点からはもちろんのこと、有機合成化学の観点からも非常に意義深い。

### 3. 研究の方法

合成戦略としては既に合成法を確立している多プロモ置換ターチオフェンをテンプレートとして用い、これにヘテロ原子を導入することとした。平成25年度は、ケイ素及びリン原子を導入した架橋ターチオフェンの合成をめざした。ケイ素導入の戦略としては (i) テトラプロモターチオフェンを用いた連続的カップリング反応による手法と (ii) ジプロモターチオフェンを出発原料とし、ジシリル化の後のC-H結合官能基化による変換反応を考えた。前者はテトラプロモターチオフェンとジスタンニルシランを反応剤とする連続的

Stille型反応により、一気にケイ素架橋ターチオフェンを合成する方法であり、後者はジプロモターチオフェンをジリチオ化した後、クロロシランを作用させて時シリル化し、その後遷移金属触媒 (PdまたはRuまたはRh触媒) を用いたC-H結合官能基化により合成する方法である。

ケイ素架橋ターチオフェンの合成と並行してリン架橋ターチオフェンの合成をめざした。本系の合成法としては二つの合成法手法を考えた。一つは (iii) テトラアリアルターチオフェンとモノアリアルホスフィンを用いたタンデム型ホスフィネーションであり、もう一つは (iv) ジプロモターチオフェンにジリチオ化を経てリン原子を導入した後に、C-H結合官能基化により縮環する手法である。

### 4. 研究成果

種々検討した結果、ケイ素架橋オリゴチオフェンがイリジウム触媒によるSi-H/C-H結合切断を経る脱水素型環化反応により合成可能であることを見出した。本反応はかさ高く電子豊富な配位子を有するイリジウム触媒を用いた時にもっとも効率よく反応が進行した。本反応は基質適用範囲が広く、様々なオリゴチオフェン誘導体が合成可能である。例えば、ケイ素架橋ピチオフェン (ジチエノシロール誘導体) については、チオフェン環の結合様式によって6種類の異性体が考えられるが、本法を用いれば、6種類全てを合成することが可能であることを見出した。

チオフェン環とベンゼン環がヘテロ原子で架橋した分子もロジウム触媒を用いた脱水素型環化反応により合成可能であることを明らかとした。

得られたケイ素架橋オリゴチオフェンについては、光学的特性、電気化学的特性も精査したところ、予想通り、ケイ素の導入により

LUMOが低下することが確認され、分子軌道計算の結果と良い一致を示した。

リン架橋オリゴチオフェンの合成も試みたが、種々条件検討したものの、原料合成、本反応共に収率が悪く、効率的な合成法の確立には至っていない。現在、改良法の開発を目指して検討中である。

酸素架橋体の合成も試みた。現在のところ、オリゴチオフェンが酸素架橋した化合物の合成には至っていないが、チオフェンとベンゼン環が酸素架橋した分子群については、ゼオライトを用いたジオールの脱水環化により効率よく合成できることを見出した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計11件)

Natsuyo Kamimoto, Nariaki Nakamura, Akina Tsutsumi, Hiroki Mandai, Koichi Mitsudo, Atsushi Wakamiya, Yasujiro Murata, Jun-ya Hasegawa, Seiji Suga, Facile Synthesis of 1,4-Bis(diaryl)-1,3-butadiynes Bearing Two Amino Moieties by Electrochemical Reaction Site Switching, and Their Solvatochromic Fluorescence, *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2016, 5, 373-379, 査読有  
DOI:10.1002/ajoc.201500502

Koichi Mitsudo, Hidehiko Sato, Arata Yamasaki, Natsuyo Kamimoto, Jun Goto, Hiroki Mandai, Seiji Suga, Synthesis and Properties of Ethene-Bridged Terthiophenes, *Organic Letters*, 2015, 17, 4858-4861, 査読有  
DOI:10.1021/acs.orglett.5b02417

Natsuyo Kamimoto, Dieter Schollmeyer, Koichi Mitsudo, Seiji Suga, Siegfried R. Waldvogel, Palladium-Catalyzed Domino C-H/N-H Functionalization: An Efficient Approach to Nitrogen-Bridged Heterocenes, *Chemistry - A European Journal*, 2015, 21, 8257-8261, 査読有  
DOI:10.1002/chem.201500897

Koichi Mitsudo, Jyunji Harada, Yo Tanaka, Hiroki Mandai, Chie Nishioka,

Hideo Tanaka, Atsushi Wakamiya, Yasujiro Murata, Seiji Suga, Synthesis of Hexa(furan-2-yl)benzenes and Their  $\pi$ -Extended Derivatives, *The Journal of Organic Chemistry*, 2013, 78, 2763-2768, 査読有  
DOI:10.1021/jo302652r

Koichi Mitsudo, Takahiro Okada, Shuichi Shimohara, Hiroki Mandai, Seiji Suga, Electro-reductive Halogen-Deuterium Exchange and Methylation of Aryl Halides in Acetonitrile, *Electrochemistry*, 2013, 81, 362-364, 査読有  
DOI:10.5796/electrochemistry.81.362

Koichi Mitsudo, Satoshi Fukunaga, Tomoya Fujita, Hiroki Mandai, Seiji Suga, Hideo Tanaka, Recyclable Palladium Catalyst in PEG/CH<sub>3</sub>CN Biphasic System for Electro-oxidative Wacker-type Reaction, *Electrochemistry*, 2013, 81, 347-349, 査読有  
DOI:10.5796/electrochemistry.81.347

[学会発表](計63件)

光藤 耕一・神本 奈津代・中村 成明・堤明菜・菅 誠治、電気化学的な反応点制御による両末端にアミノ基を有する 拡張ブタジンの合成と蛍光ソルバトクロミズム、電気化学会第83大会、2016年3月29-31日、大阪大学吹田キャンパス(大阪)

田中 聖一・磯淵 僚太・光藤 耕一・是永敏伸・菅 誠治、脱水素シリル化反応によるベンゾシロロチオフェン誘導体の合成、日本化学会第96春季年会、2016年3月24-27日、同志社大学京田辺キャンパス(京都)

光藤 耕一・神本 奈津代・山崎 新・佐藤秀彦・菅 誠治、エテン架橋ターチオフェンの効率的合成とその電気化学的挙動、日本化学会第96春季年会、2016年3月24-27日、同志社大学京田辺キャンパス(京都)

稲田 智大・塩津 辰真・中村 成明・光藤 耕一・菅 誠治、ゼオライトを用いた脱水環化を経る新規 拡張チエノフランの合成と電気化学的特性の評価、日本化学会第96春季年会、2016年3月24-27日、同志社大学京田辺キャンパス(京都)

Ryota Isobuchi, Koichi Mitsudo, Seiji Suga, Iridium-catalyzed dehydrogenative cyclization leading to dithienosilole derivatives and their electrochemical

properties, Pacificchem2015, 2015 年 12 月 15-20 日, Honolulu (USA)

Koichi Mitsudo, Hidehiko Sato, Jun Goto, Arata Yamasaki, Seiji Suga, Facile synthesis of ethene-bridged terthiophenes and their physical properties, Pacificchem2015, 2015 年 12 月 15-20 日, Honolulu (USA)

神本 奈津代・Dieter Schollmeyer・光藤 耕一・菅 誠治・Siegfried R. Waldvogel、Pd 触媒を用いたドミノ型 C-H/N-H 官能基化による窒素架橋チエノアセン類の合成、第 45 回複素環化学討論会、2015 年 11 月 19-21 日、早稲田大学(東京)

稲田 智大・塩津 辰真・中 村成明・光藤 耕一・菅 誠治、フロチエノアセンの効率的合成法の開発、2015 年日本化学会中国四国支部大会、2015 年 11 月 14-15 日、岡山大学(岡山)

Koichi Mitsudo, Natsuyo Kamimoto, Hidehiko Sato, Arata Yamasaki, Jun Goto, Seiji Suga, Synthesis of Ethene-Bridged Terthiophenes by Double Sonogashira Coupling of Dibromoterthiophene and Sequential Double Cyclization, The Thirteenth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 2015 年 11 月 9-13 日, リーガロイヤル京都(京都)

Natsuyo Kamimoto, Dieter Schollmeyer, Koichi Mitsudo, Seiji Suga, Siegfried R. Waldvogel, Palladium-Catalyzed Domino C-H/N-H Functionalization for the Synthesis of Novel Nitrogen-Bridged Thienoacenes, The Thirteenth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 2015 年 11 月 9-13 日, リーガロイヤル京都(京都)

田中聖一・光藤耕一・菅 誠治、脱水素シリル化反応によるベンゾシロチオフェン誘導体の合成および物性評価、第 26 回基礎有機化学討論会、2015 年 9 月 24-26 日、愛媛大学・松山大学(愛媛)

神本 奈津代・ショールマイヤー ディーター・光藤 耕一・菅 誠治・ヴァルトフォーゲル ジークフリート R.、Pd 触媒を用いたドミノ C-H/N-H 官能基化による窒素架橋チエノアセンの合成、第 62 回有機金属化学討論会、2015 年 9 月 7-9 日、関西大学(大阪)

磯淵 僚太・田中 聖一・光藤 耕一・菅 誠

治、イリジウム触媒を用いた Si-H/C-H 結合切断を伴う脱水素型環化反応によるジチエノシロール誘導体の合成、第 62 回有機金属化学討論会、2015 年 9 月 7-9 日、関西大学(大阪)

光藤 耕一・佐藤 秀彦・山崎 新・後藤 淳・菅 誠治、ジプロモターチオフェンの二重頭クロスカップリングと続く二重環化反応によるエテン架橋ターチオフェンの合成、第 62 回有機金属化学討論会、2015 年 9 月 7-9 日、関西大学(大阪)

Koichi Mitsudo, Hidehiko Sato, Jun Goto, Arata Yamasaki, Seiji Suga, Synthesis of ethene-bridged terthiophenes via double Sonogashira cross-coupling and sequential cyclization, 18th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis, 2015 年 6 月 28 日-7 月 2 日, Sitges (Spain)

神本奈津代・光藤耕一・菅 誠治、拡張した新規デヒドロベンゾ[18]アヌレンの合成および物性評価、第 39 回有機電子移動化学討論会、2015 年 6 月 25-26 日、長崎大学(長崎)

光藤耕一・佐藤秀彦・山崎 新・神本奈津代・後藤 淳・菅 誠治、エテン架橋トリチオフェンの合成と電気化学的物性評価、第 39 回有機電子移動化学討論会、2015 年 6 月 25-26 日、長崎大学(長崎)

田中聖一・磯淵僚太・光藤耕一・菅 誠治、脱水素型環化反応によるシロール誘導体の直接的合成および物性評価、第 39 回有機電子移動化学討論会、2015 年 6 月 25-26 日、長崎大学(長崎)

村上孝志・光藤耕一・菅誠治、連続的 Friedel-Crafts アシル化反応によるアントラジチオフェンジオンの合成とその電気化学的性質、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26-29 日、日本大学(千葉)

磯淵僚太・光藤耕一・菅誠治、イリジウム触媒を用いた脱水素環化反応によるジチエノシロール誘導体の直接的合成、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26-29 日、日本大学(千葉)

② 佐藤秀彦・磯淵僚太 光藤耕一・菅誠治、ケイ素架橋 拡張ベンゾジチオフェン誘導体の合成と物性評価、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26-29 日、日本大学(千葉)

②② 菅 誠治, 光藤 耕一, 磯淵 僚太, 田中 聖一, ジチエノシロール誘導体の効率的合成法および電気化学的挙動、電気化学会第 82 回大会、2015 年 3 月 15-17 日、横浜国立大学( 神奈川県 )

②③ Takashi Murakami, Koichi Mitsudo, Seiji Suga, Synthesis of Anthradithiophenedione by a Double Friedel-Crafts Acylation and Their Electrochemical Properties, 2015 BK21 Plus Symposium on HRD Center for Creative Convergence Chemical Science & The 2nd SKKU-OU Joint Symposium on Advanced Chemistry, 2015 年 2 月 12-13 日, Gangwon-do (Korea)

②④ Natsuyo Kamimoto, Koichi Mitsudo, Seiji Suga, Synthesis of -Extended Dehydrobenzoannulenes Bearing Thiophenes and Their Physical Properties, The 9th International Symposium on Integrated Synthesis, 2014 年 11 月 14-15 日, 淡路夢舞台国際会議場 (兵庫)

②⑤ Koichi Mitsudo, Natsuyo Kamimoto, Nariaki Nakamura, Akina Tsutsumi, Seiji Suga, Integrated Synthesis of Bis(diaryl)butadiynes Bearing Two Amino Moieties by Sequential Coupling Reactions and Their Solvatochromic Fluorescence, The 9th International Symposium on Integrated Synthesis, 2014 年 11 月 14-15 日, 淡路夢舞台国際会議場 (兵庫)

②⑥ Koichi Mitsudo, Junji Harada, Yo Tanaka, Ryo Shibahara, Seiji Suga, Synthesis and Electrochemical Behavior of -Extended Hexa(2-thienyl)benzenes, The 5th German-Japanese Symposium on Electrosynthesis, 2014 年 9 月 22-24 日, Mainz (Germany)

②⑦ 光藤耕一・中村成明・神本奈津代・菅誠治、連続的カップリング反応による両端にアミノ基を有するビス(ジアリール)ブタジインの合成とその蛍光ソルバトクロミズム特性、第 25 回基礎有機化学討論会、2014 年 9 月 7-9 日、東北大学川内キャンパス (宮城)

②⑧ 柴原 涼・田中 陽・原田 淳司・光藤 耕一・菅 誠治、ヘキサ - 2 - チエニルベンゼン誘導体の合成および物性、若手化学者のための化学道場、2014 年 8 月 29-30 日、下電ホテル (岡山)

②⑨ Koichi Mitsudo, Junji Harada, Yo

Tanaka, and Seiji Suga, Integrated Synthesis of -Extended Hexa(2-furyl)benzenes by Rh-Catalyzed Cyclotrimerization and the Following Suzuki-Miyaura Coupling, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, 2014 年 7 月 13-18 日, Royton Sapporo (北海道)

③⑩ 光藤耕一・田中陽・柴原涼・菅誠治、高度に 拡張されたヘキサ - 2 - チエニルベンゼンの合成と電気化学的特性、第 38 回有機電子移動化学討論会、2014 年 6 月 26-27 日、長良川国際会議場 (岐阜)

③⑪ Natsuyo Kamimoto, Nariaki Nakamura, Koichi Mitsudo, Seiji Suga, Site-Selective Sequential Coupling Reactions Controlled By "Electrochemical Reaction Site Switching": A Straightforward Approach to 1,4-Bis(diaryl)Buta-1,3-Diynes, ECS 225th Annual Meeting, 2014 年 5 月 11-15 日, Orlando (USA)

③⑫ Koichi Mitsudo, Natsuyo Kamimoto, Nariaki Nakamura, Seiji Suga, Synthesis of 1,4-Bis(diaryl)-1,3-Butadiynes Bearing Two Amino Moieties by Electrochemical Reaction Site Switching and Their Solvatochromic Fluorescence, ECS 225th Annual Meeting, 2014 年 5 月 11-15 日, Orlando (USA)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 0 件)  
取得状況 (計 0 件)

〔その他〕  
研究室 website  
<http://achem.okayama-u.ac.jp/reacting/>

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

光藤 耕一 (MITSUDO, Koichi)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号 : 40379714