

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 3月31日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22350042

研究課題名（和文） ヘテロ芳香族の触媒的 CH カップリング反応と共役系の拡張した機能材料の創製

研究課題名（英文） Catalytic CH coupling reactions of heteroaromatic compound and design of advanced materials with extended  $\pi$ -conjugation

研究代表者

森 敦紀（MORI ATSUNORI）

神戸大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90210111

研究成果の概要（和文）：チオフェン-チオフェン，チオフェン-チアゾール結合形成などのヘテロ芳香族の触媒的カップリング反応をCH結合を利用しておこない，ヘテロ芳香族どうしのCHカップリング反応に適した触媒設計，反応設計（添加剤効果，溶媒効果など）をすることで， $\pi$ 共役の拡張したヘテロ芳香族オリゴマーを簡便に合成することができる手法の確立をめざし研究をおこなった。目標生成物の構造多様性を活かし，置換基グラジエント型オリゴチオフェン，ドナー・アクセプター性をもつヘテロ芳香族オリゴマーを種々合成し，有機色素増感太陽電池，有機薄膜半導体などの有機機能材料創製をめざした。

研究成果の概要（英文）：Catalytic CH coupling reactions forming thiophene-thiophene and thiophene-thiazole bond formation are carried out. Heteroaromatic oligomers of extended  $\pi$ -conjugation are synthesized with the optimized reaction conditions. Diversity-oriented gradient and donor-acceptor-type oligomeric heteroaromatic compounds are developed directed toward solar cells, semi-conducting organic thin films.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	9,000,000	2,700,000	11,700,000
2011年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2012年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	14,200,000	4,260,000	18,460,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：選択的合成・反応

## 1. 研究開始当初の背景

（1）ヘテロ芳香族骨格が連続的に結合した

化合物は広い共役系をもち、さまざまな有機機能材料として利用されることが期待されている。

(2) これらの分子を効率的に合成するためには、遷移金属錯体を用いる触媒のカップリング反応が有効な手段である。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究ではこれまでの研究の経緯を踏まえ、チオフェン-チオフェンやチオフェン-チアゾールなどヘテロ芳香族どうしの結合をCHカップリング反応を用いて効率的に形成させるための、触媒設計、反応設計に着目した。

(2) ヘテロ芳香族ユニットが複数個つながった化合物を創製するための効率的かつ一般的な合成方法論を確立するとともに、新規な構造を分子設計することによる高度な機能を発現しうる共役系有機分子の合成をめざした。

## 3. 研究の方法

(1) CHカップリングとハロゲン交換の連続反応により、チオフェンユニットを逐次的に伸張するオリゴチオフェン合成法において、ハロゲン交換手法としてブチルリチウムとヨウ素を利用する系を検討した。

(2) 新規なCH結合置換反応として、チオフェン類2位のCHアリール化反応に着目し、パラジウム触媒による反応においてリチウムtブトキシドが有効な活性化剤であることを検討した。

(3) より効率的なオリゴチオフェン合成法として、3位置換チオフェンの二つのCH結合のうち一方のみを選択的に有機金属種とする方法が、嵩高いマグネシウムアミドを用いることを検討した

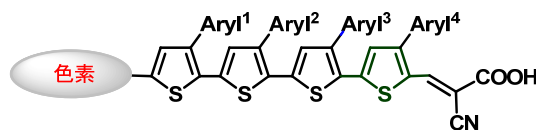
## 4. 研究成果

(1) 前項(1)の方法が、カルバゾール骨格をもつオリゴチオフェン系に有効であることを明らかにした。この方法を利用して、アルキル置換からフルオロアルキル置換へとグラジエント型の置換構造をもつオリゴチオフェン合成に成功した。

(2) 前項(2)の反応により、従来法ではヨウ化アリールのみにも有効であった反応が、

臭化アリールや塩化アリールを用いても効率的に進行することが明らかになった。

(3) 3位置換チオフェンの二つのCH結合のうち一方のみを選択的に有機金属種とする方法が、嵩高いマグネシウムアミドを用いると実現できることを発見した。この方法を利用することにより、これまでの方法とは飛躍的に簡便かつ効率的にチオフェン-チオフェン結合を形成することができ、この結果を利用することで、色素増感太陽電池に用いられる色素で高い光電変換効率を示す有機色素 MK-1, 2 を短い反応行程で合成することに成功した。



## 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7件)

① Shota Tanaka, Daiki Tanaka, Go Tatsuta, Kohei Murakami, Shunsuke Tamba, Atsushi Sugie, and Atsunori Mori, Concise Synthesis of Well-Defined Linear and Branched Oligothiophenes with Nickel-Catalyzed Regiocontrolled Cross Coupling of 3-Substituted Thiophenes by Catalytically-Generated Magnesium Amide, *Chem. Eur. J.*, 査読あり, **2013**, *19* (5), 1658-1665.  
DOI: 10.1002/chem.201203331.

② Shota Tanaka, Daiki Tanaka, Atsushi Sugie and Atsunori Mori, Generation of Metalated Thiophenes with Grignard Reagent and Catalytic Secondary Amine for the Cross Coupling Reaction with Aryl Halides, *Tetrahedron Lett.*, 査読あり, **2012**, *53* (9), 1173-1176,  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.12.108>.

③ Shota Tanaka, Shunsuke Tamba, Daiki Tanaka, Atsushi Sugie, Atsunori Mori,

Synthesis of Well-defined Head-to-tail-type Oligothiophenes by Regioselective Deprotonation of 3-Substituted Thio-phenes and Nickel-catalyzed Cross Coupling Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 査読あり, **2011**, *133* (42), 16734-16737.

doi/abs/10.1021/ja205953g

④ Shunsuke Tamba, Keisuke Shono, Atsushi Sugie, Atsunori Mori, C-H Functionalization polycondensation of chlorothiophenes in the presence of nickel catalyst with stoichiometric or catalytically-generated magnesium amide, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 査読あり, *133* (25), 9700-9703.

Doi/abs/10.1021/ja2033525

⑤ Shunsuke Tamba, Ryosuke Fujii, Atsunori Mori, Kohjiro Hara, and Nagatoshi Koumura, Synthesis and Properties of Seleno-analogue of MK-organic Dye for Photovoltaic Cells Prepared by C-H Functionalization Reactions of Selenophene Derivatives, *Chem. Lett.* 査読あり, **2011**, *40* (9) 922-924. <http://dx.doi.org/10.1246/cl.2011.922>.

⑥ Shunsuke Tamba, Youhei Okubo, Shota Tanaka, Daiki Monguchi, Atsunori Mori, Palladium-catalyzed C-H Functionalization of Heteroarenes with Aryl Bromides and Chlorides, *J. Org. Chem.* 査読あり, **2010**, *75* (20), 6998-7001. DOI: 10.1021/jo101433g

⑦ Shunsuke Tanba, Atsushi Sugie, Naoyuki Masuda, Daiki Monguchi, Nagatoshi Koumura, Kohjiro Hara, Atsunori Mori, Iterative Extension of Thiophene Ring Leading to Head-to-tail-type Oligothiophenes via Stepwise CH Arylation and Halogen Exchange Sequence, *Heterocycles* 査読あり, **2010**, *82* (1), 505-529. DOI: 10.3987/COM-13-S(S)12

[学会発表] (計3件)

① Atsunori Mori, 4th International conference for Young Chemists 20-13 (4thICYC2013), Penang, Malaysia, Keynote Lecture (Jan, 31), C-H coupling reactions

of heteroaromatic compounds by transition-metal catalysis, Atsunori Mori

② Atsunori Mori, Shota Tanaka, Daiki Tanaka, Kohei Murakami, Go Tatsuta, Shunsuke Tamba, and Atsushi Sugie, Cambodian Malaysian Chemical Conference (CMCC) 2012, October 19 - 21, 2012, Angkor Century Resort & Spa, Siem Reap, Cambodia, Synthesis of well-defined linear and branched oligothiophenes by regioselective metalation and nickel-catalyzed cross-coupling sequence

③ 森 敦紀, 第2回「光・電子材料科学における現状と展望」平成23年5月27日, 香川大学工学部 (招待講演)  
「オリゴチオフェン、ポリチオフェンの革新的合成法開発：ヘテロ芳香族 CH 結合でのクロスカップリング反応」

[図書] (計1件)

① Atsunori Mori, 有機合成化学協会誌 *69* 巻, *11* 号 (英文版特集号) 1201-1211, Transition metal-catalyzed bond-forming reactions at the C-H bond of heteroaromatic compounds.

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: ポリチオフェン重合用触媒およびポリ (置換チオフェン) の製造方法  
発明者: 岡本秀二, 目黒 晃, 森 敦紀  
権利者: 綜研化学, 神戸大学  
種類: 特許公開  
番号: 2011-183366  
出願年月日: 2010年7月26日  
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等  
[http://wiki.livedoor.jp/moriorg3/d/Topics?wiki\\_id=45657](http://wiki.livedoor.jp/moriorg3/d/Topics?wiki_id=45657)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森 敦紀 (MORI ATSUNORI)

神戸大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90210111