



遷移金属触媒を用いたカップリング反応を利用する 共役系有機材料創製法の開発

田中, 将太

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2014-09-25

(Date of Publication)

2015-09-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6223号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006223>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

遷移金属触媒を用いたカップリング反応を利用
する共役系有機材料創製法の開発

平成 26 年 7 月

神戸大学大学院工学研究科

田中将太

目次

第 1 章. 緒言

1-1. 背景	2
1-2. 構造が明確に制御されたオリゴチオフエン	
1-2-1. head-to-tail 型オリゴチオフエン	4
1-2-2. 分岐状オリゴチオフエン	9
1-2-3. オリゴチエニレンビニレン	12
1-3. C-H 結合直接変換反応	
1-3-1. チオフエンの C-H 結合直接変換反応	14
1-3-2. チオフエンの C-H 結合脱プロトン化反応	19
1-3-3. C-H 結合直接変換反応を用いた π 共役系有機材料の創製	23
1-4. 本論文の目的	27
1-5. 参考文献	31

第 2 章. ニッケル触媒を用いる 3 位置換チオフエンの位置選択的なカップリング反応を利用した head-to-tail 型 オリゴチオフエンの精密合成

2-1. 緒言	40
2-2. 結果と考察	
2-2-1. TPMgCl·LiCl を用いた 3 位置換チオフエンの位置選択的なカップリング反応を利用する head-to-tail 型オリゴチオフエンの合成	41
2-2-2. 触媒的に発生させたマグネシウムアミドを用いた 3 位置換チオフエンの位置選択的なカップリング反応を利用する head-to-tail 型オリゴチオフエンの合成	46
2-3. 結論	53
2-4. 実験項	53
2-5. 参考文献	63

第 3 章. 3 位置換チオフエンの位置選択的な脱プロトン化と遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応を利用した, 構造が明確に制御された分岐状オリゴチオフエンの精密合成

3-1. 緒言	68
3-2. 結果と考察	
3-2-1. 3 位置換チオフエンの位置選択的なカップリング反応を用いる構造が明確に制御された分岐状オリゴチオフエンの合成	69
3-2-2. 分岐状オリゴチオフエン合成における多重カップリングの反応性	74
3-3. 結論	81
3-4. 実験項	81

3-5. 参考文献	99
-----------	----

第4章. マグネシウムアミドを用いた脱プロトンのカップリング反応を用いるチオフェンのC-H結合直接アリール化反応

4-1. 緒言	104
4-2. 結果と考察	
4-2-1. TMPMgCl·LiCl を用いた 3 位置換チオフェンの位置選択的な脱プロトンのアリール化反応	105
4-2-2. 触媒量の 2 級アミンと Grignard 反応剤を用いて発生させたチオフェン金属種とハロゲン化アリールとのクロスカップリング反応	112
4-3. 結論	120
4-4. 実験項	121
4-5. 参考文献	131

第5章. ロジウム触媒を用いたアリールアルミニウムとビニルアレーンとのクロスカップリング反応

5-1. 緒言	134
5-2. 結果と考察	137
5-3. 結論	149
5-4. 実験項	149
5-5. 参考文献	155

第6章. 3 位置換チオフェンの位置選択的なカップリング反応を用いる構造が明確に制御されたチエニレン - ビニレンオリゴマーの創製

6-1. 緒言	160
6-2. 結果と考察	162
6-3. 結論	166
6-4. 実験項	167
6-5. 参考文献	172

第7章. 結論

175

論文リスト, 学会発表

謝辞

第 1 章

緒言

1-1. 背景

硫黄を含む 5 員環ヘテロ芳香族オリゴマーの一種である、オリゴチオフェンは、半導体性や液晶性を示すことが知られており、有機薄膜型トランジスタ¹、色素増感型太陽電池²、液晶性半導体³など次世代の有機エレクトロニクスに用いられる π 共役系材料として注目され盛んに研究がなされている。オリゴチオフェンは、分子修飾が容易に行えることから、様々なオリゴチオフェン誘導体が合成されており、有機半導体としてだけではなく、有機 EL 材料⁴、自己組織化材料⁵およびバイオセンサー⁶など、様々な有機機能性材料への応用が期待されている。一方、ポリチオフェンやポリフェニレンなどの π 共役系高分子は、低分子半導体材料よりも成膜が容易である半導体材料として期待されており、有機電子デバイスへの応用が期待されている。そのような π 共役系高分子の特性を理解するモデルとして、単分散のオリゴチオフェンを用いる研究も盛んに行われている⁷。また、オリゴチオフェンは、ポリチオフェンに比べ、構造を明確に制御することができ、様々な官能基を導入することによって、様々な機能の発現が可能であるという利点がある。特に、構造が明確に制御されたオリゴチオフェンは、制御されていないオリゴチオフェンに比べて、高度な機能を発現する例が知られている。

オリゴチオフェンの合成において、チオフェン-チオフェン結合の形成が最も重要となる。チオフェン-チオフェン結合の形成には、有機金属種（スズ、ホウ素、亜鉛）と有機ハロゲン化物（臭化物、ヨウ化物、塩化物）とを遷移金属触媒存在下、反応させるクロスカップリング反応⁸が最も有効な手法として用いられてきた⁹。クロスカップリング反応は、非常に有用な反応であるものの、有機金属種をあらかじめ調製することが必要であるという問題点を有している。

一方、芳香族化合物の炭素 - 水素結合を活性化し、炭素 - 炭素結合を形成させる C-H カップリング反応が、近年、数多く報告されている。C-H カップリング反応は、従来のクロスカップリング反応に比べ、あらかじめ有機金属種を調製する必要はなくなり、合成プロセスを簡略できるため非常に有用な反応として盛んに研究がなされている¹⁰。しかしながら、非常に多くの C-H カップリング反応が報告されているにもかかわらず、位置選択性や官能基許容性の問題から、機能性有機材料の創製に用いることができる反応は非常に限られているため、複雑な構造を有する機能性材料を合成するためには依然として従来のクロスカップリング反応が用いられている。

1-2. 構造が明確に制御されたオリゴチオフエン

1-2-1. head-to-tail 型オリゴチオフエン

オリゴチオフエンの分子設計において、溶解性を向上させるためや、機能を付与するために、チオフエンのβ位に側鎖を導入することがある。側鎖が導入されたオリゴチオフエンは、Figure 1-2-1-1 に示すように、head-to-head 型、tail-to-tail 型、head-to-tail 型の 3 つの位置異性体が存在する^{1d}。3 つの異性体のうち、head-to-tail 型にチオフエン環が連結したオリゴマーは、側鎖の立体反発が少なくチオフエン環どうしのねじれが最も小さいため、平面性が高く、高度な機能が発現する例が知られている¹¹。

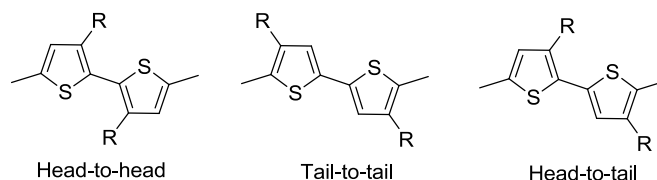
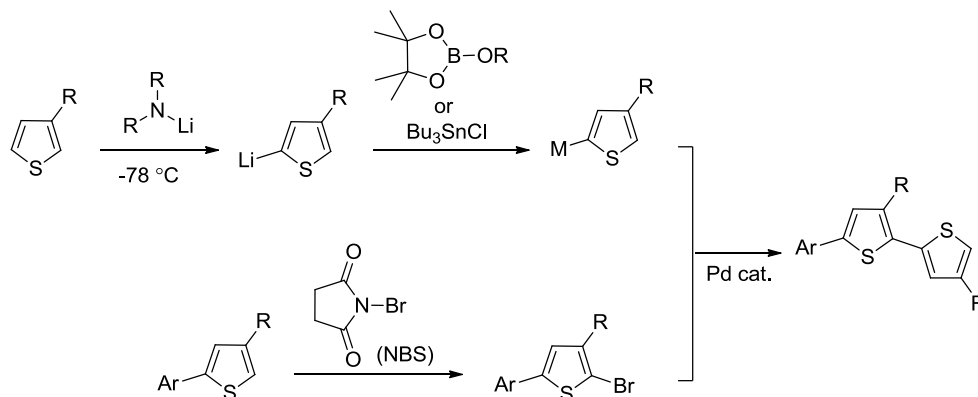


Figure 1-2-1-1. β位に側鎖を有するオリゴチオフエンの位置異性体.

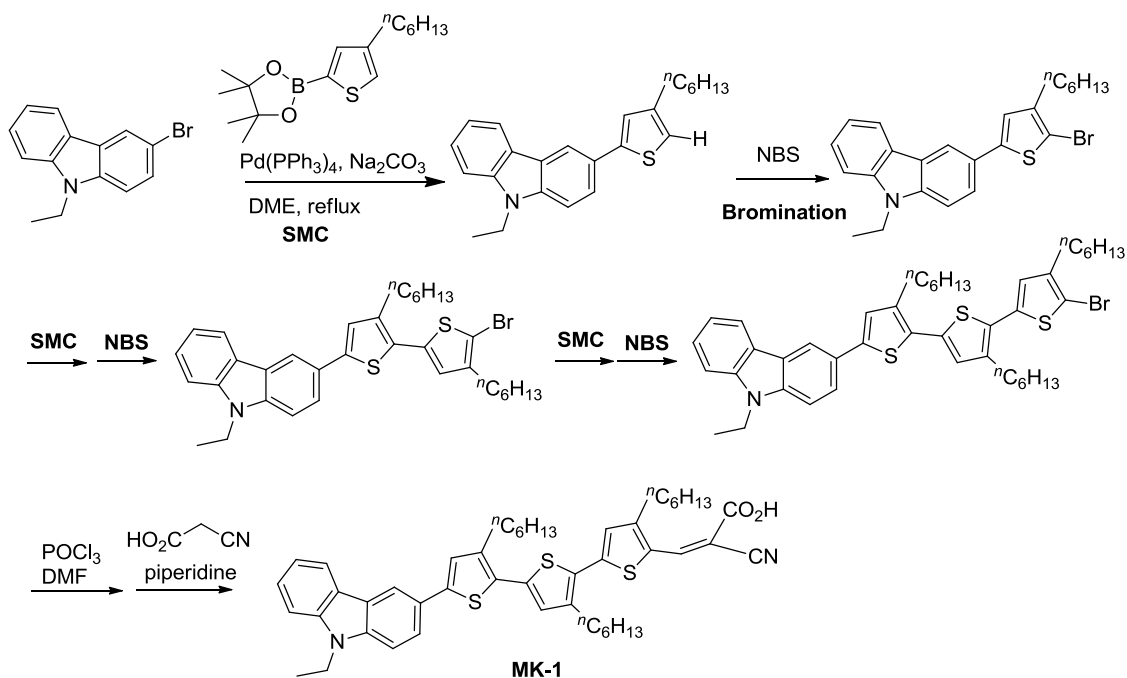
一般的に、head-to-tail 型オリゴチオフエンの合成においては、チオフエン金属種（主に、ホウ素¹²、スズ¹³）とブロモチオフエンとのパラジウム触媒を用いたクロスカップリング反応とチオフエンのブロモ化反応を繰り返すことによって、チオフエンユニットの拡張する手法が用いられている。クロスカップリング反応のためのチオフエン金属種は、3 位置換チオフエンの 5 位をリチウムアミドでリチオ化した後に、ホウ素もしくはスズへ金属交換して得られ、ブロモチオフ

エンは、チオフエンと *N*-ブロモコハク酸イミド (NBS) を反応させると、チオフエンの α 位は容易にブロモ化され、得られる⁹。(Scheme 1-2-1-1)



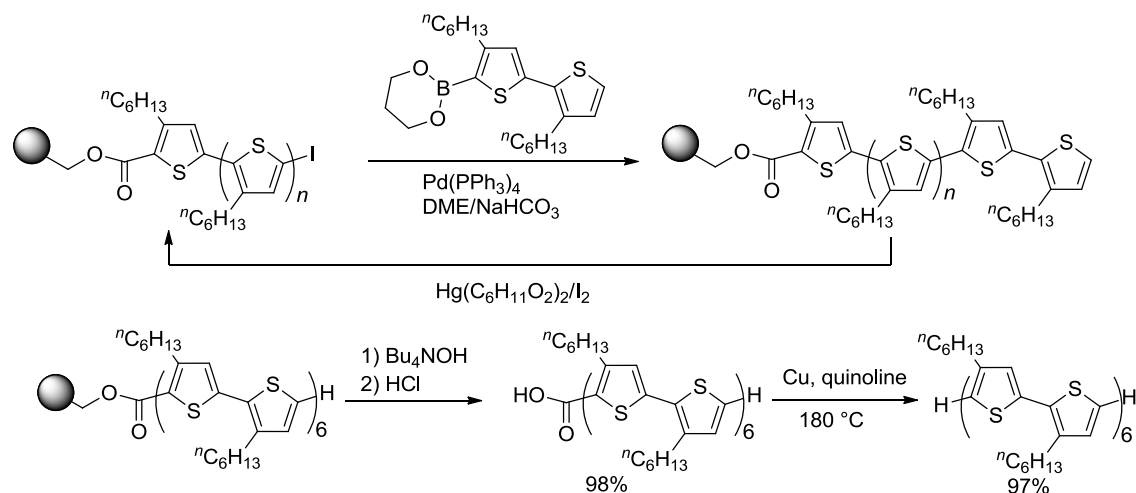
Scheme 1-2-1-1. Head-to-tail 型チオフエン-チオフエン結合形成法.

原, 甲村らは, 色素増感型太陽電池の増感色素として, head-to-tail 型オリゴチオフエンを主骨格にもつ D- π -A 型有機色素, MK 色素, を開発し, 高い光電変換効率を達成した^{2b-d}. その合成において, あらかじめ調製したチエニルボロン酸エステルとブロモチオフエンとの鈴木-宮浦カップリング反応 (SMC) と *N*-ブロモコハク酸イミド (NBS) を用いたブロモ化を繰り返すことによってチオフエンユニットの拡張が行われている。(Scheme 1-2-1-2)



Scheme 1-2-1-2. 有機機能性色素（MK 色素）における head-to-tail 型オリゴチオフエン骨格の合成.

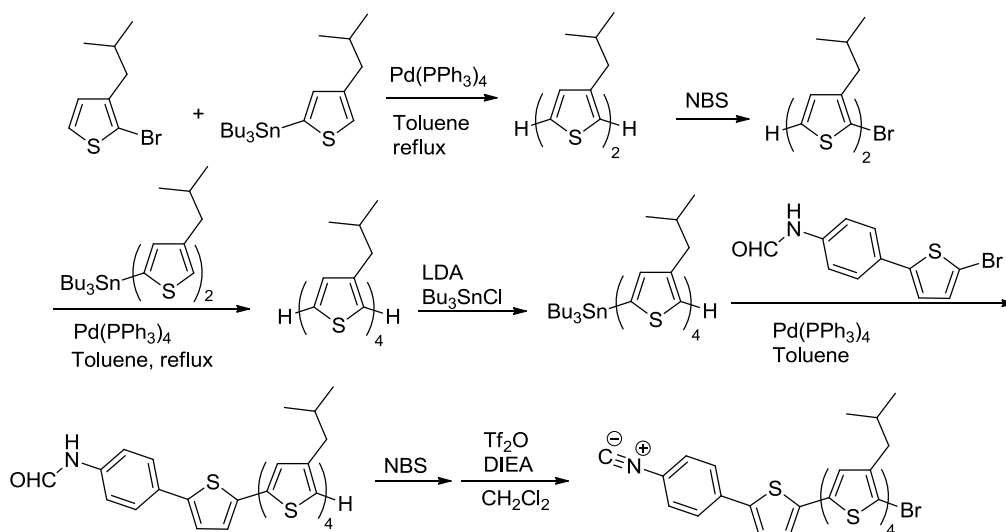
Bäuerle らは、クロロメチルポリスチレン樹脂に固定化されたヨードビチオフェンとビチオフェンボロン酸エステルとの鈴木宮浦カップリング反応と、水銀塩 $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$ とヨウ素を用いたチオフェン α 位のヨウ素化を繰り返すことによって 12 量体までの head-to-tail 型オリゴチオフエンの合成に成功している¹⁴。得られたオリゴチオフエンは水酸化テトラブチルアンモニウム (Bu_4NOH) を用いて、加水分解させることによって、樹脂表面から取り除くことができる。また、金属銅とキノリンを用いた脱カルボキシ化によって、head-to-tail 型オリゴチオフエンが得られることを報告している。



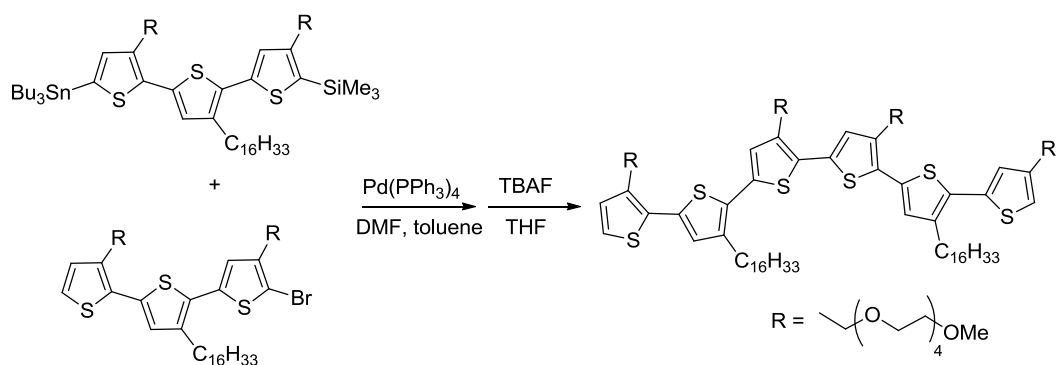
Scheme 1-2-1-3. 固相反応を用いた head-to-tail 型オリゴチオフェンの合成.

Breslow らは、イソシアニドをアンカーにもつ、head-to-tail 型オリゴチオフェンを白金基板上に化学吸着させることによって、白金上でのオリゴチオフェンの自己組織化の状態の解明に成功した¹⁵。彼らは、リチウムアミドを用いてチオフェンの 5 位を選択的に脱プロトン化した後に、金属交換して得られるチエニルズ右田-小杉-Stille カップリング反応と NBS を用いたブロモ化を繰り返すことによって、head-to-tail 型オリゴチオフェンの合成を行っている。

van Esch らは、アルキル鎖とエチレングリコール鎖を交互にもつ、6 量体の head-to-tail 型オリゴチオフェンを合成し、そのオリゴチオフェンが水中で特異的な立体配座をとることによって、自己組織化することを報告している¹⁶。Scheme 1-2-1-4 に示すように、TMS 保護された 3 量体のオリゴチオフェンスズ化合物と、ブロモターチオフェンとの右田-小杉-Stille カップリング反応および脱シリル化によって、合成を行っている。



Scheme 1-2-1-4. Head-to-tail 型オリゴチオフエン骨格の合成法.



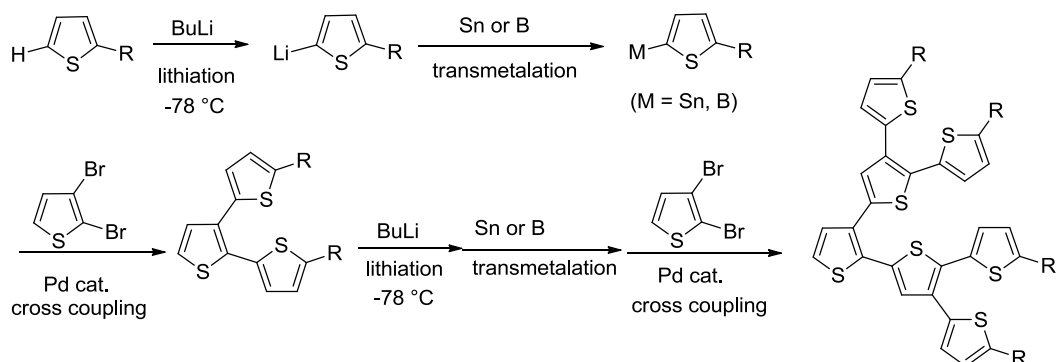
Scheme 1-2-1-5. 疎水基と親水基を有する head-to-tail 型オリゴチオフエン.

また、Heeney らは、右田-小杉-Stille カップリング反応を繰り返すことによってフィボナッチ数列的に head-to-tail 型オリゴチオフエンの合成を行い 36 個のチオフエンユニットをもつオリゴチオフエン合成に成功した¹⁷.

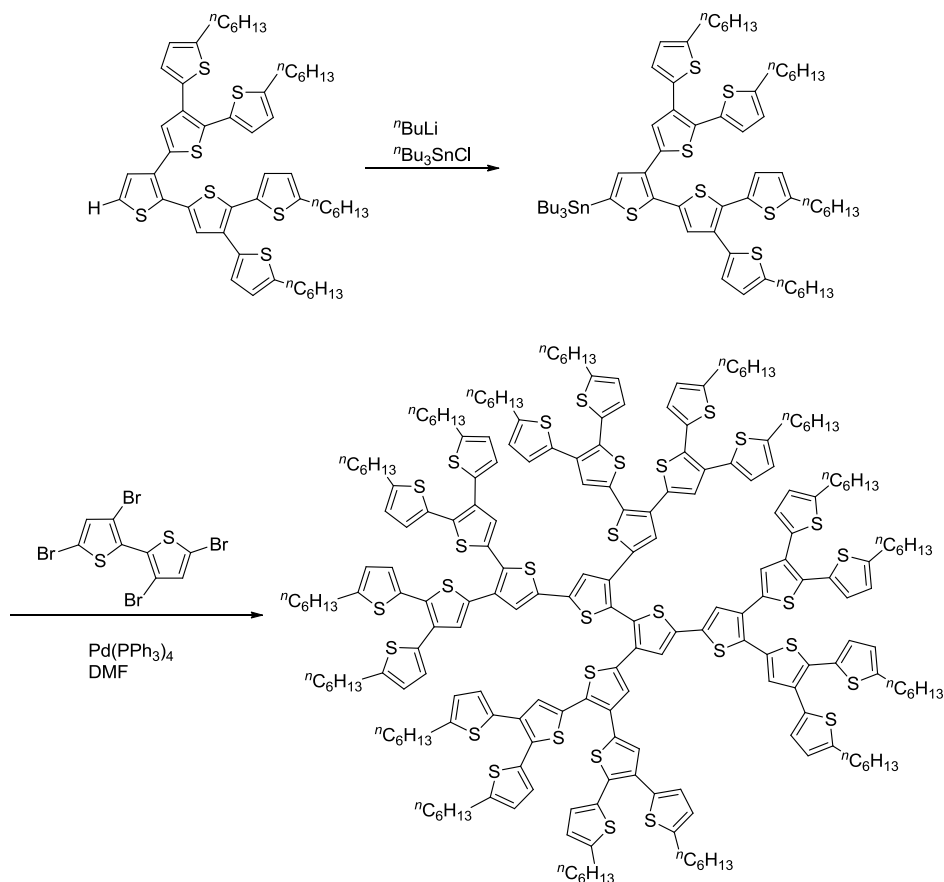
1-2-2. 分岐状オリゴチオフェン

チオフェンが分岐状に連結した分岐状オリゴチオフェン（オリゴチオフェン dendrimer）は、直鎖状のオリゴチオフェンに比べて、幅広い吸収波長領域を持ち、集光性材料¹⁸、自己組織化材料¹⁹および光電子デバイス²⁰などへの応用が期待されている。

従来、分岐状オリゴチオフェンの合成においては、ブチルリチウムやリチウムアミドを用いるチオフェンの α 位でのリチオ化とスズもしくはホウ素への金属交換を経て得られるチオフェン金属種と2,3-ジブロモチオフェンとのクロスカップリング反応を繰り返すことによって合成が行われている⁹。

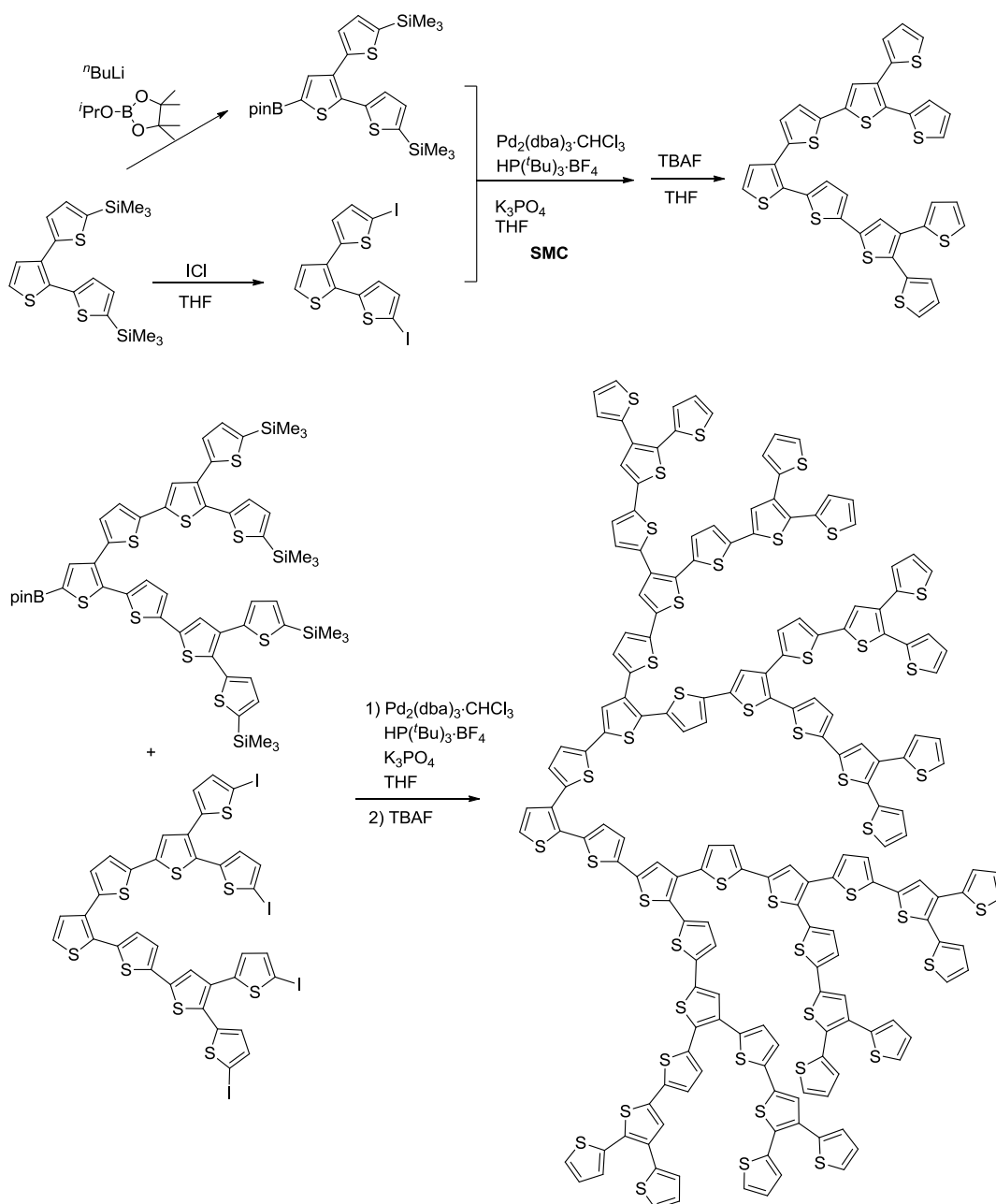


Scheme 1-2-2-1. クロスカップリングを用いた分岐状オリゴチオフェンの合成法.



Scheme 1-2-2-2. 右田-小杉-Stille カップリング反応を用いたオリゴチオフエンドリマーの合成.

分岐状オリゴチオフエンの最初の合成は、2001年に Advincula らによって達成された。彼らは、 n -ブチルリチウムを用いたチオフエンのリチオ化と塩化トリブチルスズ (Bu_3SnCl) との金属交換により得られたチエニルスズと 2,3-ジブromoチオフエンとの右田-小杉-Stille カップリング反応を繰り返すことによって、30量体までのオリゴチオフエンドリマーの合成に成功している。得られたオリゴチオフエンドリマーの紫外可視吸収スペクトルを測定した結果、非常に幅広い吸収波長領域を有しており、グラファイト上で、自己組織化し2次元の結晶構造をとることを明らかにした²¹。



Scheme 1-2-2-3. 鈴木-宮浦カップリング反応を用いたオリゴチオフエン dendrimer の合成.

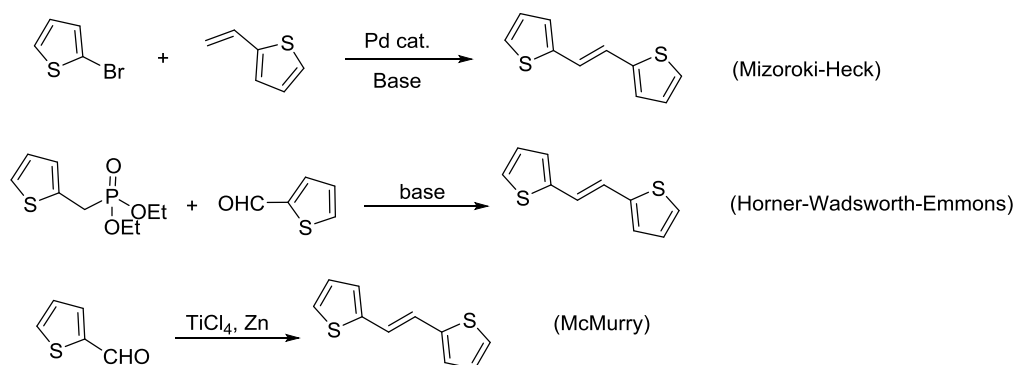
Bäuerle らは、一塩化ヨウ素 (ICl) を用いるチオフエン dendron のヨウ素化と、チオフエンの末端の C-H 結合の n -ブチルリチウムを用いたリチオ化とホウ素への金属交換を利用し得られるチオフエン dendron のホウ素化合物との、鈴木-

宮浦カップリング反応を繰り返すことによって、90 量体までのオリゴチオフェン dendromer の合成を達成している。(Scheme 1-2-2-3) また、得られたチオフェン dendromer をバルクヘテロ型有機薄膜型太陽電池の p 型半導体として用いたところ、1.24%の光電変換効率をしたことを報告している²²。

1-2-3. オリゴチエニレンビニレン

オレフィン部位をスペーサーとして有するオリゴチエニレンビニレンは、対応するオリゴチオフェン誘導体と比較して、より拡張された π 共役系を有しており、長波長側に吸収端をもつなど特徴的な物性を示すため、有機薄膜型太陽電池などへの π 共役系材料としての応用が期待されている²³。

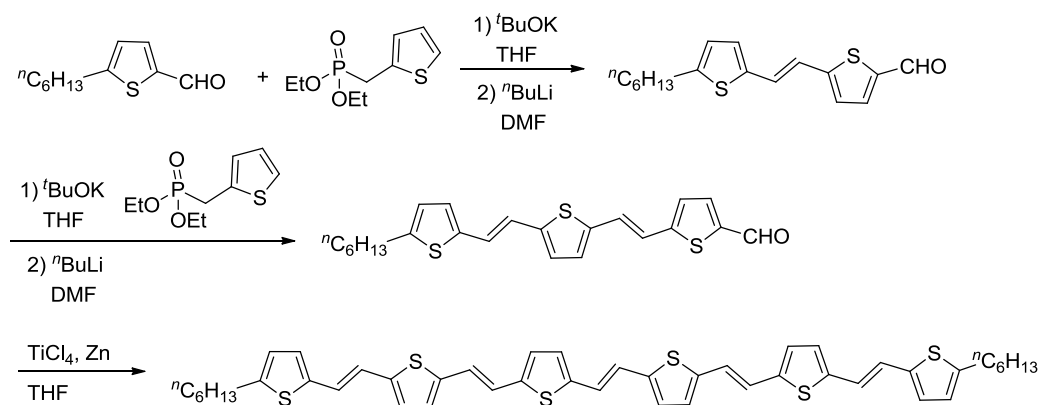
オリゴチエニレンビニレンの合成には、ビニルチオフェンとチオフェンハロゲン化物との溝呂木-Heck 反応、チエニルメチルホスホン酸ジエステルとチオフェンカルボキシアルデヒドとの Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) 反応もしくは、チオフェンカルボキシアルデヒドの McMurry カップリング反応などが一般に用いられている^{24,25}。



Scheme 1-2-3-1. チオフェン-ビニル結合の形成法.

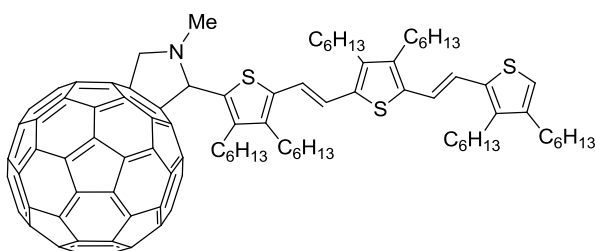
Roncali らは、末端の α 位もしくは β 位にアルキル基を導入することによって、

溶解性の向上したチエニレンビニレンオリゴマーの 10 チオフェンユニットまでの合成に成功した。彼らは、*n*-ブチルリチウムを用いたホルミル化、McMurry カップリング反応および Horner-Wadsworth-Emmons 反応を繰り返すことによって、ユニットの拡張を行っている。(Scheme 1-2-3-2) 得られたチエニレンビニレンオリゴマーは、繰り返し単位が拡張するに従い、紫外可視吸収スペクトルの最大吸収波長 λ_{\max} が長波長シフトし、HOMO-LUMO ギャップが減少することを明らかにしている²⁶。



Scheme 1-2-3-2. チオフェン-ビニル結合の形成法。

また、Roncali らは、オリゴチエニレンビニレンの末端に C₆₀ を結合させた化合物を合成し、電気化学的および分光学的な手法を用いて、その物性を明らかにしている。HOMO-LUMO ギャップの狭さから、有機太陽電池などへの応用を示唆している²⁷。



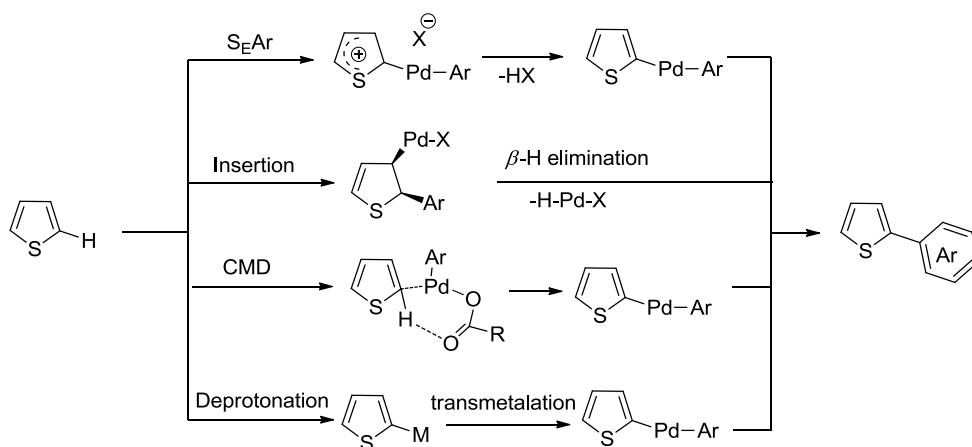
Scheme 1-2-3-2. オリゴチエニレンビニレンをもつ有機機能性材料。

1-3 C-H 結合直接変換反応

1-3-1. チオフェンの C-H 結合直接変換反応

近年、ヘテロ芳香族化合物の炭素-水素 (C-H) 結合での直接アリール化反応が効率的に進行する例が多数報告されており、特に、 π 共役系電子材料の基本骨格であるチオフェンに関する研究は盛んに行われている¹⁰.

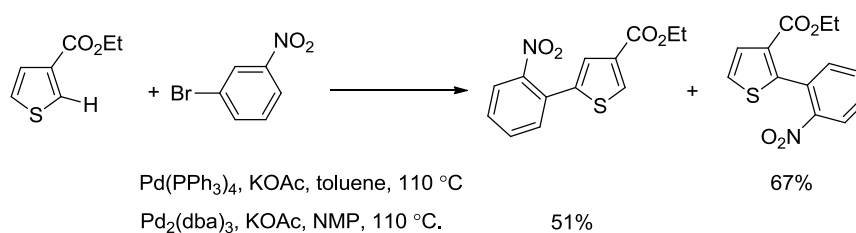
チオフェンの C-H 直接アリール化反応に関する研究のほとんどが、パラジウム触媒を用いたハロゲン化アリールとのカップリング反応に関する報告例であり、それらの反応機構は、Scheme 1-3-1-1 に示すように分類される. アリールパラジウム種がチオフェンの α 位に対し求電子置換反応を起こす機構、アリールパラジウム種がチオフェン環へ付加-脱離する溝呂木-Heck 型の機構、チオフェンのメタル化と脱プロトン化が協奏的に進行する協奏的メタル化-脱プロトン化 (CMD) を経る機構、もしくはチオフェンの α 位を強塩基で引き抜き生じるチオフェン金属種とのクロスカップリング反応を経て進行する機構などが提唱されている.



Scheme 1-3-1-1. チオフェンの C-H カップリング反応の反応機構.

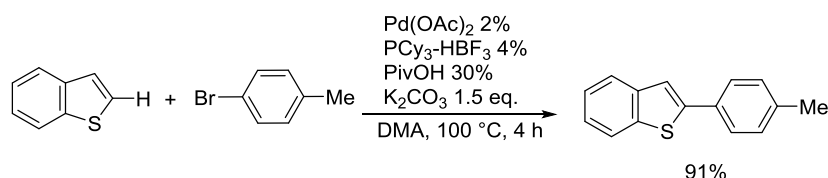
Sharp らは 3-チオフェンカルボン酸エステルに対し、酢酸カリウムとテトラキ

ストリフェニルホスフィンパラジウム触媒存在下，トルエン溶媒中で 1-ブロモ-3-ニトロベンゼンと 110 °C 反応させると，2 位が選択的にアリール化され，NMP 中で $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ を用いて反応させると 5 位が選択的にアリール化されることを見いだしている．トルエン溶媒中では，溝呂木-Heck 型の機構で，NMP 溶媒中では， $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ 反応で進行していることが提唱されている²⁸．(Scheme 1-3-1-2)



Scheme 1-3-1-2.

Fagnou らはトリシクロヘキシルホスフィンパラジウム錯体と触媒量のピバル酸を用いるとチオフェン誘導体とブロモアリアルとの間で効率的に C-H アリール化反応が進行すると報告している．協奏的メタル化-脱プロトン化 (CMD) を経る機構を提唱しており，DFT 計算の結果もこれを支持している²⁹．(Scheme 1-3-1-3)

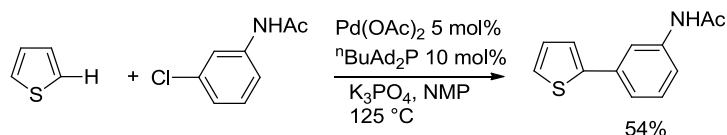


Scheme 1-3-1-3.

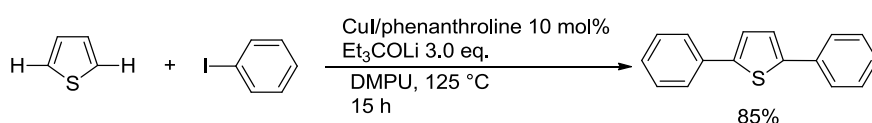
Daugulis らは 2007 年に酢酸パラジウム，配位子としてブチルジアマンチルホスフィン，リン酸カリウムを用いるとチオフェン誘導体と塩化アリアルとの間で効率的に C-H アリール化反応が進行すると報告しており³⁰(Scheme 1-3-1-4), 2008 年には，触媒量のヨウ化銅とフェナントロリン配位子，塩基として tBuOLi あるいは Et_3COLi を用いるとヨウ化アリアルとの間で反応が進行すると報告し

ている。この反応は、 $t\text{BuOLi}$ によるチオフエン α 位の脱プロトン化後、ヨウ化アリールとのクロスカップリング反応が進行していると考えられている³¹。

(Scheme 1-3-1-5)

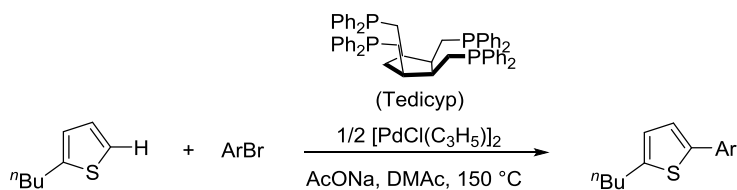


Scheme 1-3-1-4.



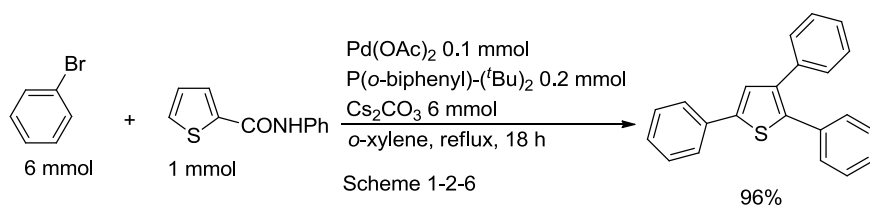
Scheme 1-3-1-5.

Doucet らは 2007 年にパラジウム触媒と 4 座のホスフィン配位子である *cis,cis,cis*-1,2,3,4-tetrakis(diphenylphosphinomethyl)cyclopentane (Tedicyp) を用いる、チオフエン誘導体の C-H アリール化に成功している³²。(Scheme 1-3-1-6)



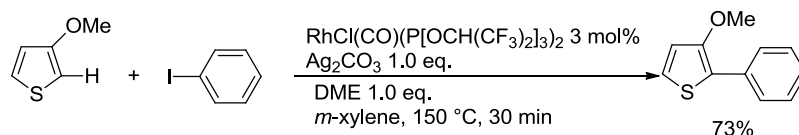
Scheme 1-3-1-6.

三浦らは、2 位にアミド基を有するチオフエン誘導体をパラジウム触媒と炭酸セシウムを用いて 2 位 3 位 5 位のアリール化に成功している³³。(Scheme 1-3-1-7)



Scheme 1-3-1-7.

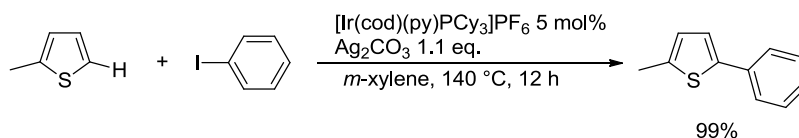
伊丹らは、2006年に電子吸引性のホスフィン配位子をもつロジウム触媒と炭酸銀を用いて、ヨウ化アリールとの間でC-Hカップリングが進行することを報告している³⁴。(Scheme 1-3-1-8)



Scheme 1-3-1-8

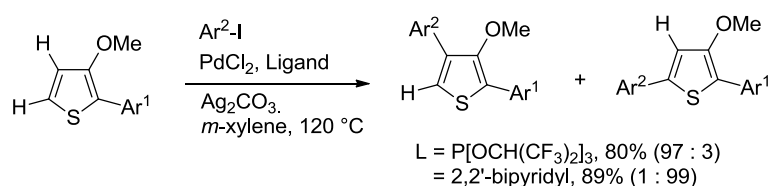
また、2009年には、 $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{py})\text{PCy}_3]\text{PF}_6$ (Crabtree's catalyst)と炭酸銀を用いてヨウ化アリールとの間でC-Hカップリングが進行することを報告している³⁵。

(Scheme 1-3-1-9)



Scheme 1-3-1-9.

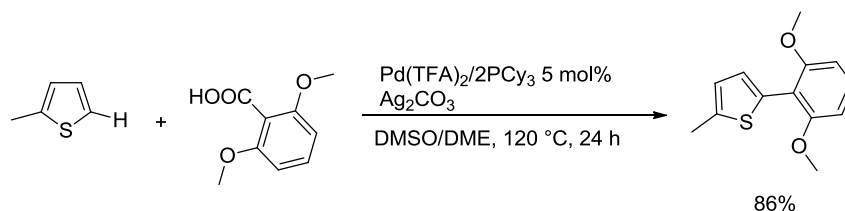
さらに2009年には、3-メトキシチオフェンに対し、塩化パラジウム、炭酸銀存在下、配位子を使い分けることで位置選択的なアリール化が進行すると報告している³⁶。(Scheme 1-3-1-10)



Scheme 1-3-1-10.

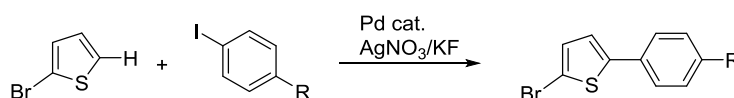
Suらは2011年に、2-メチルチオフェンと2,6-dimethoxybenzoic acidをDMSO/DME混合溶媒中、炭酸銀、パラジウム触媒存在下120 °C反応させる脱

カルボキシル化反応を伴いながらチオフエンの C-H 結合との間に C-C 結合が形成されることを報告している³⁷. (Scheme 1-3-1-11)



Scheme 1-3-1-11.

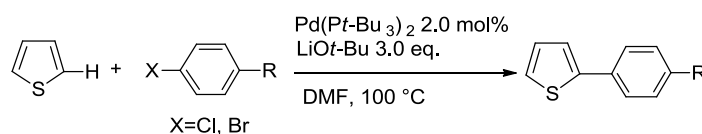
当研究グループは、チオフエンの C-H 結合に対して、ヨウ化アリール存在下、硝酸銀およびフッ化カリウムを添加剤とし、パラジウム触媒を用いて 60-100 °C で反応を行うと、チオフエンの α 位がアリール化されたクロスカップリング生成物が得られることを見出した³⁸. (Scheme 1-3-1-12)



Scheme 1-3-1-12

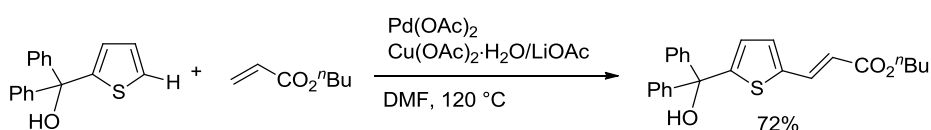
また、2010年には、チオフエン誘導体の C-H 結合に対し、触媒として $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ 、塩基として $t\text{BuOLi}$ を用いて DMF 中 100 °C で反応させると、臭化アリールおよび塩化アリールとの間で C-H カップリングが進行することを報告している³⁹.

(Scheme 1-3-1-13)



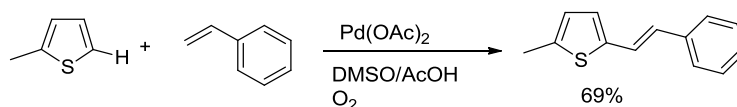
Scheme 1-3-1-13

アリール化反応以外にも、チオフェンの C-H 結合直接オレフィン化反応に関する報告も盛んに行われている。三浦らは、パラジウム触媒と酸化剤として酢酸銅(II)、酢酸リチウムを添加剤として用いると、アクリル酸エステルとの反応が効率的に進行しチオフェンの C-H 結合が直接オレフィン化された生成物を与えることを見出した⁴⁰。(Scheme 1-3-1-14)



Scheme 1-3-1-14

また、Bras らは、金属酸化剤の代わりに分子状酸素を酸化剤として用いる、チオフェンやフランの α 位での効率的な C-H オレフィン化反応を報告している⁴¹。(Scheme 1-3-1-15)

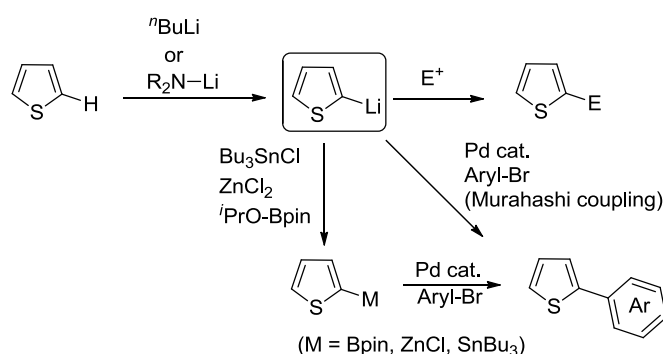


Scheme 1-3-1-15

1-3-2. チオフェンの C-H 結合脱プロトン化反応

チオフェンの α 位の脱プロトン化反応は、様々な求電子剤と反応させることにより、様々な官能基を導入できるためチオフェンの C-H 結合変換反応として重要であり、様々な脱プロトン化のための塩基や方法論が研究されている。従来、チオフェン α 位の脱プロトン化には、ブチルリチウムやリチウムアミドが用いられてきた⁹。チオフェン-リチウム種は、様々な求電子剤と求核置換反応を起こすことによって、様々な変換を行うことができる。一方、有機リチウ

ム種とハロゲン化アールのパラジウム触媒を用いるクロスカップリング反応は村橋カップリング反応として知られているが、チエニルリチウム種は反応性が非常に高いため、ハロゲン化アールとのカップリング反応を効率的に進行させることは困難である。(Scheme 1-3-2-1)



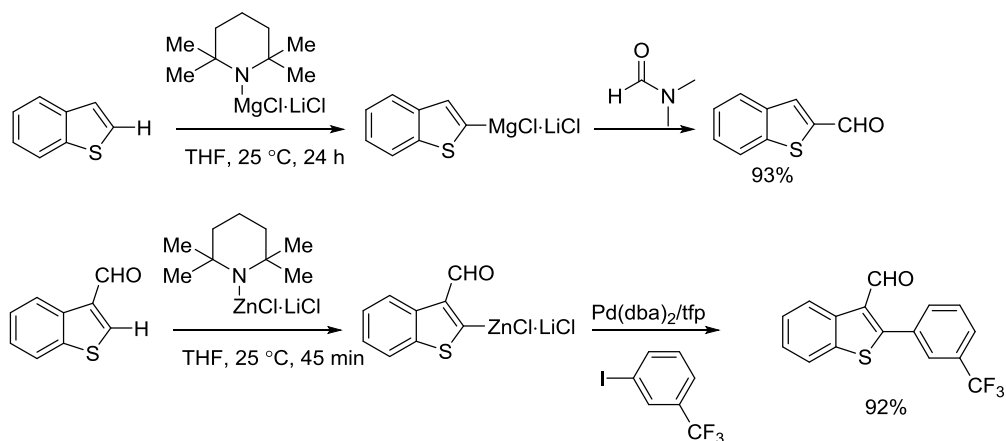
Scheme 1-3-2-1. チエニルリチウム種の変換反応.

そこで、リチオ化した後に、マグネシウム、スズ、ホウ素もしくは亜鉛などへ金属交換することによって得られるチエニル金属種とのカップリング反応が一般に行われている。その一例として、McCulloughらは2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェンの5位をリチウムジイソプロピルアミド(LDA)存在下、リチオ化した後に、 $\text{MgBr}_2 \cdot \text{OEt}_2$ と金属交換させることによってチオフェンマグネシウム種を発生させ、それをモノマーとして用い、ニッケル触媒存在下、重縮合反応により head-to-tail 選択性の高いポリ-3-ヘキシルチオフェンを得ることに成功した⁴²。一方、最近では、有機リチウムを用いるクロスカップリング反応を効率的に進行させる条件の見直しがなされており、Feringaらは、チエニルリチウム種とハロゲン化アールとのクロスカップリング反応を達成した⁴³。ブチルリチウムで脱プロトン化したチエニルリチウム種を、金属交換せずに、直接カップリン

グ反応に用いることができる点で非常に有用な方法であるが、シリンジポンプで1時間かけて滴下が必要であるなどの点で改善の余地を残している。

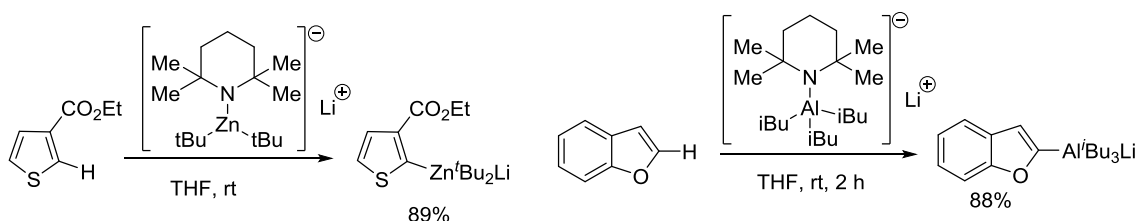
ブチルリチウムやリチウムアミドを用いるチオフェンの脱プロトン化によって発生するチエニルリチウム種は、チオフェンの C-H 結合変換反応において、非常に有用であるが、官能基許容性が低く、クロスカップリング反応を効率的に進行させるためには金属交換を必要とする。近年、マグネシウムアミド、亜鉛アミドおよびアルミニウムアミドを用いたチオフェンの脱プロトン化反応の開発が盛んに行われている。

Knochel らは、かさ高いマグネシウムアミドである $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ (TMP: 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン) を用いるとさまざまなヘテロ芳香族化合物の $\text{C}(sp^2)\text{-H}$ 結合の引き抜きが温和な条件で進行し、有機マグネシウム種を発生させる手法を報告している⁴⁴。 $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ は Knochel-Hauser 塩基として知られ、LiCl の効果によりが会合体の形成を妨げることによって、温和な条件でも反応が進行することが知られている⁴⁵。また、彼らは、かさ高い亜鉛アミド、 $\text{TMPZnCl}\cdot\text{LiCl}$ を開発し、ベンゾチオフェンのメタル化を行った後に、パラジウム触媒を用いるハロゲン化アリアルとのクロスカップリング反応に成功している⁴⁶。



Scheme 1-3-2-2. TMPMgCl·LiCl および TMPZnCl·LiCl を用いたチオフェンの脱プロトン化.

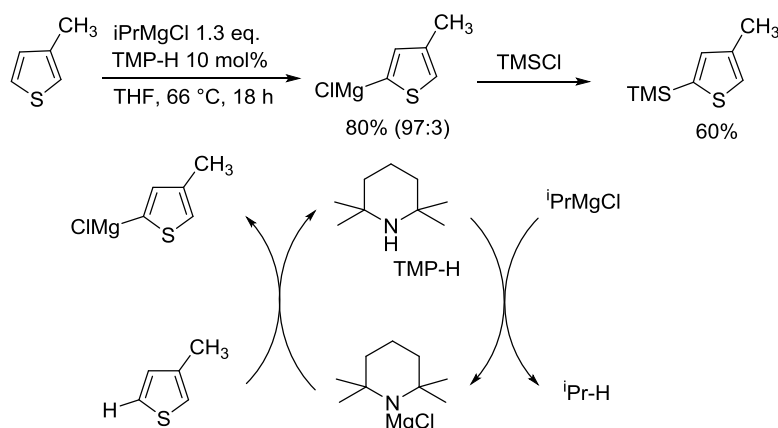
内山らは、アート型のアルミニウムアミド $\text{TMPAl}^i\text{Bu}_3\text{Li}^{47}$ もしくは亜鉛アミド $\text{TMPZn}^i\text{Bu}_2\text{Li}^{48}$ を用いて芳香族化合物の $\text{C}(sp^2)\text{-H}$ 結合を脱プロトン化することによって、様々なヘテロ芳香族化合物の有機アルミニウムおよび有機亜鉛を調製する方法を報告している。(Scheme 1-3-2-3)



Scheme 1-3-2-3. アルミニウムアートおよび亜鉛アートを用いた $\text{C}(sp^2)\text{-H}$ 結合の脱プロトン化.

Asselin, Langille らは、3-メチルチオフェンに対して 10 mol% の TMP-H と Grignard 反応剤を用いて反応させると 5 位の C-H 結合が選択的に脱プロトン化されることを報告している⁴⁹。まず TMP-H と Grignard 反応剤が反応してマグネ

シウムアミド (TMPMgCl) が発生する. このマグネシウムアミドがチオフェンのプロトンを引き抜くと同時に TMP-H が再生し, 触媒量のアミンで反応が進行するという機構が提唱されている. (Scheme 1-3-2-4)

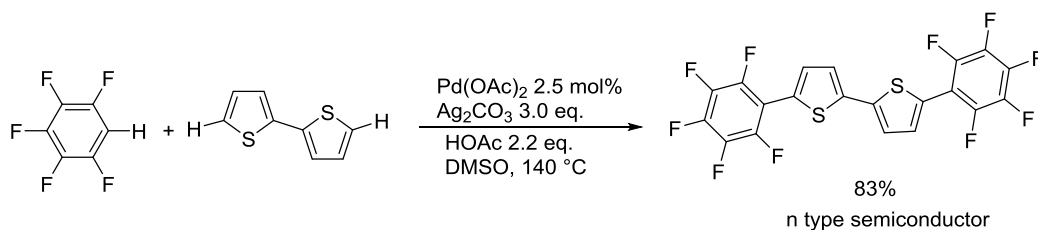


Scheme 1-3-2-4. 触媒量 TMP-H と Grignard 反応剤から発生させた TMPMgCl を用いたチオフェンの脱プロトン化.

1-3-3. C-H 結合直接変換反応を用いた π 共役系有機材料の創製

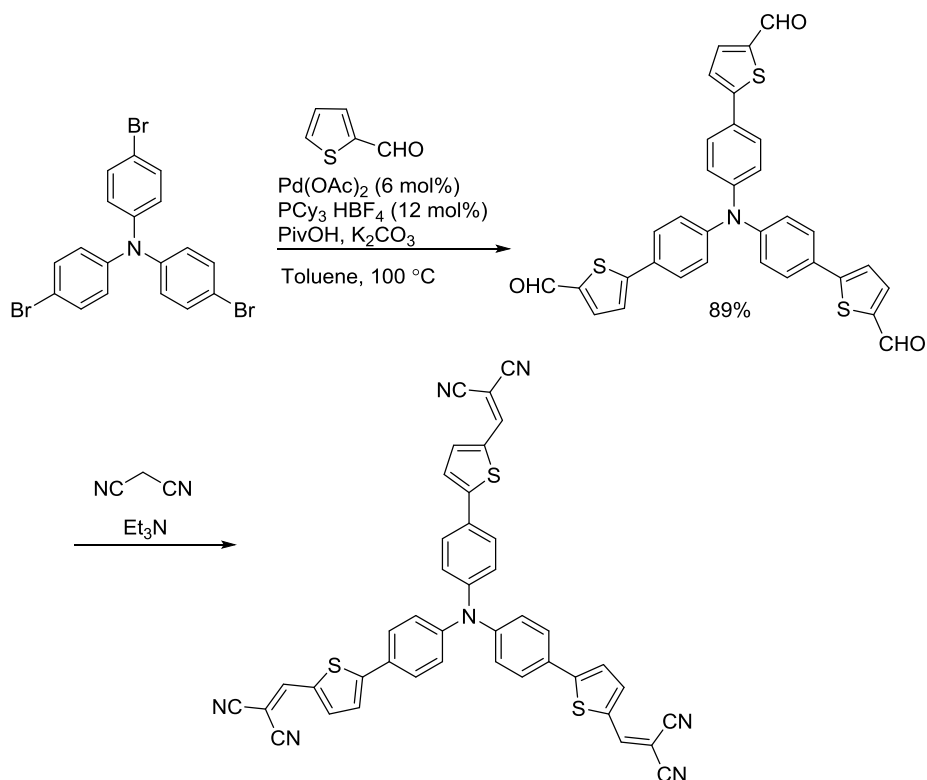
π 共役系有機材料の合成にはこれまで, 有機金属種と有機ハロゲン化物とのクロスカップリング反応が用いられてきたが, 最近では, C-H 結合直接カップリング反応を用いる, 合成プロセスが簡略化を目指した有機機能性材料の創製研究が盛んに行われている.

Zhang らは, チオフェン誘導体とペンタフルオロベンゼンの酸化的カップリングを報告している. チオフェンとペンタフルオロベンゼンを炭酸銀, 酢酸を添加剤として酢酸パラジウム存在下, DMSO 中で反応させると, チオフェンの C-H 結合とペンタフルオロベンゼンの C-H 結合で新たに結合が形成され, この反応を用いて n 型半導体の簡便な合成に成功した⁵⁰. (Scheme 1-3-3-1)



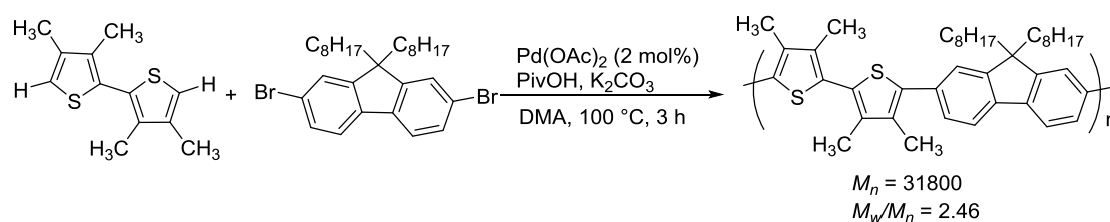
Scheme 1-3-3-1

Schipper, Fagnou らは、バルクヘテロ型有機薄膜型太陽電池に用いられるドナー材料として期待されている、トリフェニルアミンを中心としたスター型 π 共役系材料の合成において、C-H カップリング反応を用いることによって、右田-小杉-Stille カップリングを用いていた従来法に比べて、合成プロセスの簡略化に成功した⁵¹。(Scheme 1-3-3-2)



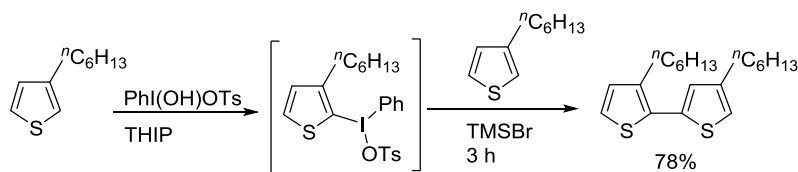
Scheme 1-3-3-2. チオフェンの C-H カップリング反応を利用したスター型 π 共役系材料の合成.

桑原, 神原らは, ビチオフェンとジブロモフルオレンとの C-H カップリング反応を利用する重縮合反応の開発に成功した. Scheme 1-3-3-3 に示すように, 酢酸パラジウム, ピバル酸, 炭酸カリウム存在下, DMA 溶媒中で, 重合が進行し数平均分子量 31800 の π 共役系高分子が得られたことを報告している⁵².



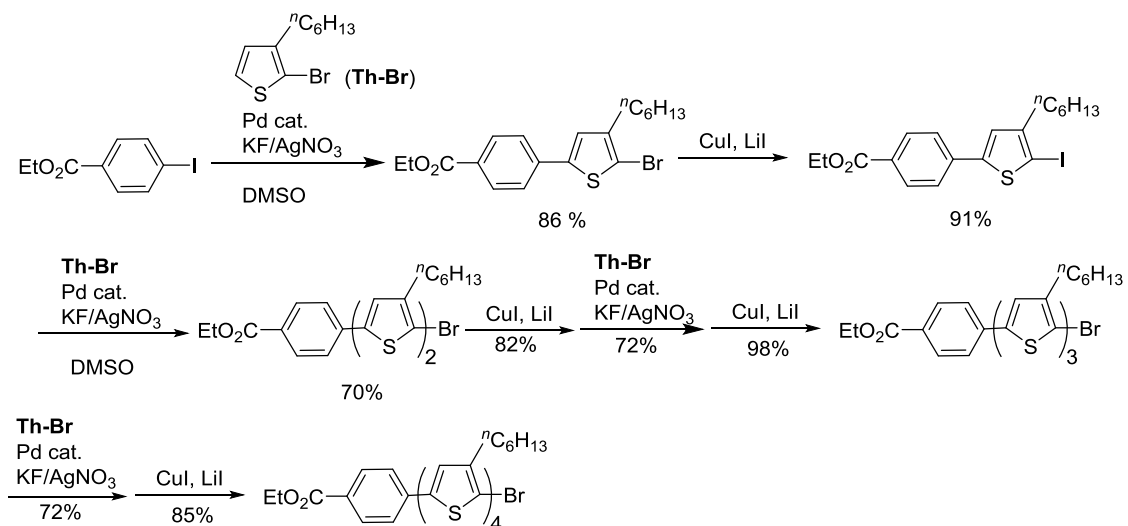
Scheme 1-3-3-3.

北らは, 3-アルキルチオフェンに対し, 3 価ヨウ素試薬, $\text{PhI}(\text{OH})\text{OTs}$ (HTIB), と臭化トリメチルシランを $(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (HFIP) 溶媒中, 反応させると, 2 量化が起こり, head-to-tail 型のビチオフェンを選択的に与えることを見出している. この反応は, 3-アルキルチオフェンの 2 位で $\text{PhI}(\text{OH})\text{OTs}$ が反応して生じるチエンルヨードニウム塩が TMSBr 存在下, もう一分子の 3-アルキルチオフェンと反応することによってビチオフェンが得られると考えられている. また, 彼らは, 得られた head-to-tail 型ビチオフェンを用いた MK-2 の形式全合成に成功している⁵³.



Scheme 1-3-3-4.

また、当研究グループでは、パラジウム触媒とフッ化銀を用いるチオフエンとヨウ化アリールとの C-H カップリング反応とハロゲン交換反応を繰り返し用いることによって、head-to-Tail 型オリゴチオフエンの合成に成功した⁵⁴. (Scheme 1-3-3-5)

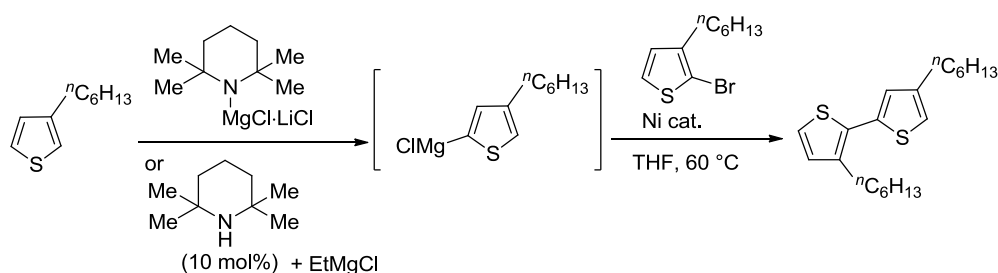


Scheme 1-3-3-5

1-4. 本論文の目的

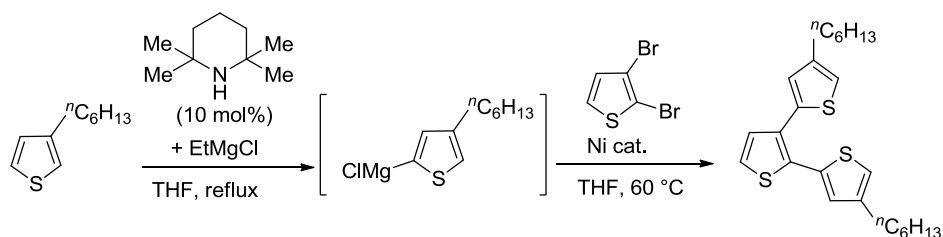
本研究では、チオフェンの C-H 結合直接カップリング反応に注目し、チオフェン-チオフェン結合、チオフェン-アリーール結合およびチオフェン-ビニル結合の効率的な形成法の開発を行った。特に、チオフェンの C-H 結合直接カップリング反応を利用したチオフェン-チオフェン結合形成法は、head-to-tail 型オリゴチオフェンや分岐状オリゴチオフェンなどの構造が明確に制御されたオリゴチオフェンの合成において、従来のクロスカップリング反応を用いる方法よりも効率的な手法になり得るため、その反応系の開発を行った。

第 2 章では、3 位置換チオフェンの位置選択的な C-H カップリング反応を用いることによって側鎖が head-to-tail 構造に制御されたオリゴチオフェンの創製法の開発に成功した。著者は、Knochel-Hauser 塩基として知られている、かさ高いマグネシウムアミドを用いる、3 位置換チオフェンの 5 位で位置選択的な脱プロトン化と、ニッケル触媒を用いる 2-ブロモ-3 置換チオフェンとのカップリング反応によって head-to-tail 型ビチオフェンが得られることを見出した。この反応を繰り返すことによって、1 工程でチオフェンユニットを拡張できる head-to-tail 型オリゴチオフェンの革新的な合成法の開発に成功した。化学量論量の 2,2,6,6,-テトラメチルピペリジン (TMP-H) を必要とする Knochel-Hauser 塩基の代わりに、10 mol%の TMP-H と塩化エチルマグネシウム (EtMgCl) を用いても同様に、位置選択的な脱プロトン化とニッケル触媒を用いるカップリング反応が進行し、head-to-tail 型オリゴチオフェンの合成に成功した。(Scheme 1-4-1)



Scheme 1-4-1.

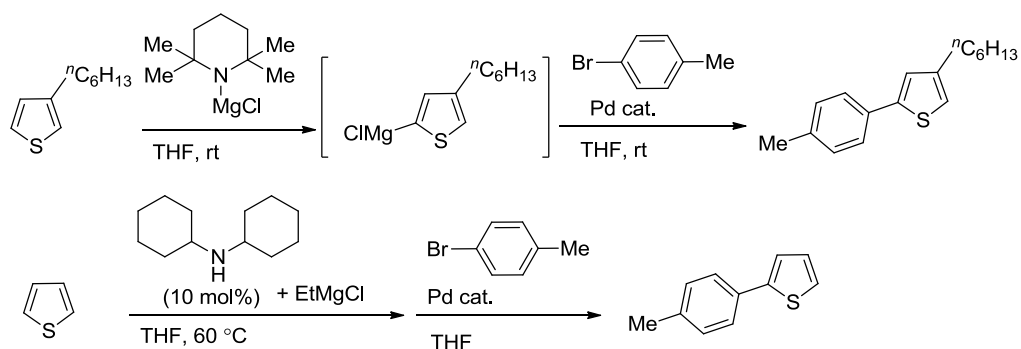
第 3 章では、3 位置換チオフェンと 2,3-ジブロモチオフェンとの位置選択的カップリング反応を繰り返すことによる分岐状オリゴチオフェンの合成に成功し、有機スズや有機ホウ素を用いる従来の分岐状オリゴチオフェンの合成法に比べ合成プロセスの簡略化に成功した。また、分岐状オリゴチオフェンの合成法開発の研究過程において、*N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) 配位子を有するニッケル触媒を用いるとチオフェンマグネシウムと 2,3-ジブロモチオフェンが多重カップリングを起こすという特異な反応性を示すことを見出した。



Scheme 1-4-2.

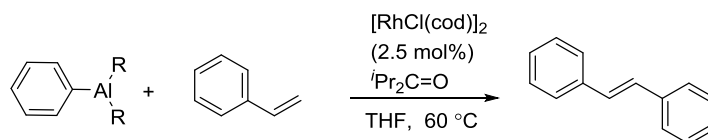
第 4 章では、マグネシウムアミドを用いたチオフェンの脱プロトン化と遷移金属触媒を用いるカップリング反応を利用したチオフェンの C-H 結合直接アリール化反応の開発に成功したので記述する。3 位置換チオフェンに対して、Knochel-Hauser 塩基を反応させると、位置選択的な脱プロトン化が進行し、パラジウム触媒存在下、ハロゲン化アリールと反応させるとアリール置換チオフェンが得られた。また、触媒量のアミンと Grignard 反応剤を用いる脱プロトン化

反応を利用しても同様にハロゲン化アリールとのカップリング反応が進行することを見出した。(Scheme 1-4-3)



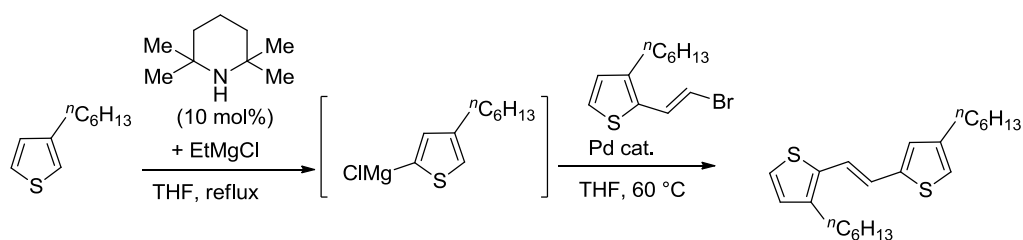
Scheme 1-4-3.

第5章では、アリ-レンビニレンオリゴマーの効率的な合成法の開発を行った、アリール金属種とビニルアレーンとのクロスカップリング反応の検討を行ったところ、ロジウム触媒を用いるとアリールアルミニウムとビニルアレーンとのクロスカップリング反応が効率的に進行し *E* 体のスチルベン誘導体を与える反応を見出した。またこの反応にケトンを追加すると反応が促進され収率が飛躍的に向上することがわかった。ケトンの添加効果を調査したところ、系中で発生したロジウムヒドリド種とケトンが反応し、ロジウムアルコキシド種を与えることによって触媒反応が効率的に進行したことを明らかにした。(Scheme 1-4-4)



Scheme 1-4-4.

第6章では、3位置換チオフェンの位置選択的なカップリング反応を利用する側鎖が head-to-tail 型に制御されたオリゴチエニレンビニレンの合成を行った。3位置換チオフェンと (*E*)-2-(2-ブロモエチニル)チオフェンとの位置選択的なカップリング反応はパラジウム触媒存在下、効率的に進行し、2つのチオフェン環の間にオレフィンが結合したビチオフェンが得られた。位置選択的なカップリング反応を繰り返すことによって、4チオフェンユニットをもつ head-to-tail 型オリゴチエニレンビニレンの合成に成功した。従来から用いられてきた Mizoruki-Heck 反応もしくは Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) 反応を用いる合成法に比べ、合成プロセスの簡略化が達成された。



Scheme 1-4-5.

1-5. 参考文献

- [1] (a) A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066. (b) I. Osaka, R. D. McCullough, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1202. (c) A. Facchetti, M.-H. Yoon, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1705. (d) S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070.
- [2] (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. (e) B.-G. Kim, K. Chung, J. Kim, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5220.
- [3] (a) T. Yasuda, H. Ooi, J. Morita, Y. Akama, K. Minoura, M. Funahashi, T. Shimomura, T. Kato, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 411. (b) M. Prehm, G. Götz, P. Bäuerle, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7856. (c) H. Zhang, S. Shiino, A. Shishido, A. Kanazawa, O. Tsutsumi, T. Shiono, T. Ikeda, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1336. (d) I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabynyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 328. (e) W.-S. Li, Y. Yamamoto, T. Fukushima, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, H. Masunaga, S. Sasaki, M. Takata, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8886.
- [4] (a) F. Geiger, M. Stoldt, H. Schweizer, P. Bäuerle, E. Umbach, *Adv. Mater.* **1993**,

- 5, 922. (b) I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, H. Meng, F. Wudl, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2281.
- [5] (a) E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 447. (b) F. D. Maria, P. Olivelli, M. Gazzano, A. Zanelli, M. Biasiucci, G. Gigli, D. Gentili, P. D'Angelo, M. Cavallini, G. Barbarella, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8654.
- [6] (a) H. Rockel, J. Huber, R. Gleiter, W. Schuhmann, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 568. (b) R. Pande, S. Kamtekar, M. S. Ayyagari, M. Kamath, K. A. Marx, J. Kumar, S. K. Tripathy, D. L. Kaplan, *Bioconjugate Chem.* **1996**, *7*, 159.
- [7] (a) K. Müllen, G. Wegner, Eds. *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH: Weinheim, 1998. (b) R. E. Martin and F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1350.
- [8] F. Diederich, P. J. Stang, Eds. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reaction*, Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- [9] A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1141.
- [10] Reviews on C–H functionalization of heteroaromatic compounds: (a) L.-C. Campeau, K. Fagnou, *Chem. Commun.* **2006**, 1253. (b) L. Ackermann, R. Vicente, A. R. Kapdi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792. (c) G. P. McGlacken, L. M. Bateman, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2447. (d) D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174. (e) I. V. Seregin, V. Gevorgyan. *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 1173. (f) S. H. Cho, J. Y. Kim, J. Kwak, S. Chang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5068. (g) O. Daugulis, H.-Q. Do, D. Shabashov, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1074. (h) T. Satoh, M. Miura, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 200. (i) A. Sugie, A. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 548. (j) D. Lapointe, K. Fagnou, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1118.

- [11] (a) R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 93. (b) I. Osaka, R. D. McCullough, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1202.
- [12] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [13] J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508.
- [14] (a) T. Kirschbaum, C. A. Briehn, P. Bäuerle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, 1211. (b) T. Kirschbaum, P. Bäuerle, *Synthetic Metals*, **2001**, *119*, 127.
- [15] D. Bong, I. Tam, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11796.
- [16] P. van Rijn, D. Janeliunas, A. M. A. Brizard, M. C. A. Stuart, R. Eelkema, J. H. van Esch, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13417.
- [17] F. P. V. Koch, P. Smith, M. Heeney, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13695.
- [18] (a) S. Deng, T. M. Fulghum, G. Krueger, D. Patton, J.-Y. Park, R. C. Advincula, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8929. (b) J. Locklin, D. Patton, S. Deng, A. Baba, M. Millan, R. C. Advincula, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5187. (c) S. Deng, G. Krueger, P. Taraneekar, S. Sriwichai, R. Zong, R. P. Thummel, R. C. Advincula, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3302.
- [19] (a) C.-Q. Ma, W. Pisula, C. Weber, X.-L. Feng, K. Müllen, P. Bäuerle, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1507. (b) M. Kimura, A. Kitao, T. Fukawa, H. Shirai, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6821.
- [20] (a) A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020. (b) N. Kopidakis, W. J. Mitchell, J. Van de Lagemaat, D. S. Ginley, G. Rumbles, S. E. Shaheen, W. L. Rance, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 103524. (c) M. E. Köse, W. J. Mitchell, N. Kopidakis, C. H. Chang, S. E. Shaheen, K. Kim, G. Rumbles, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14257. (d) W. W. H. Wong, C. Q. Ma, W. Pisula, C. Yan, X. Feng, D. J. Jones, K. Müllen, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, A. B. Holmes,

- Chem. Mater.* **2010**, *22*, 457.
- [21] (a) C. Xia, X. Fan, J. Locklin, R. C. Advincula, A. Gies, W. Nonidez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8735. (b) C. Xia, X. Fan, J. Locklin, R. C. Advincula, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2067.
- [22] C.-Q. Ma, E. Mena-Osteritz, T. Debaerdemaeker, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1679.
- [23] (a) I. Jestin, P. Frère, N. Mercier, E. Levillain, D. Stievenard, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8150. (b) E. H. Elandaloussi, P. Frère, P. Richomme, J. Orduna, J. Garin, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10774. (c) F. Oswald, D.-M. S. Islam, Y. Araki, V. Troiani, P. de la Cruz, A. Moreno, O. Ito, F. Langa, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3924. (d) D. M. Stevens, Y. Qin, M. A. Hillmyer, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11408. (e) J. Y. Kim, Y. Qin, D. M. Stevens, O. Ugurlu, V. Kalihari, M. A. Hillmyer, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10790. (f) J. Casado, S. R. González, M. C. R. Delgado, M. M. Oliva, J. T. L. Navarrete, R. Caballero, P. de la Cruz, F. Langa, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2548. (g) B. Lim, K.-J. Baeg, H.-G. Jeong, J. Jo, H. Kim, J.-W. Park, Y.-Y. Noh, D. Vak, J.-H. Park, J.-W. Park, D.-Y. Kim, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2808.
- [24] Y. Lee, Y. Liang, L. Yu, *Synlett* **2006**, *18*, 2879.
- [25] (a) C. Zhang, J. Sun, R. Li, S.-S. Sun, E. Lafalce, X. Jiang, *Macromolecules* **2011**, *44*, 6389. (b) E. Lafalce, X. Jiang, C. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 13139.
- [26] E. H. Elandaloussi, P. Frère, P. Richomme, J. Orduna, J. Garin, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10774.
- [27] C. Martineau, P. Blanchard, D. Rondeau, J. Delaunay, J. Roncali, *Adv. Mater.*

- 2002**, *14*, 283.
- [28] B. Glover, K. Harvey, A. B. Liu, M. J. Sharp, M. F. Tymoschenko, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 301.
- [29] B. Liégault, D. Lapointe, L. Caron, A. Vlassova, K. Fagnou, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1826.
- [30] H. A. Chiong, O. Daugulis, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1449.
- [31] H.-Q. Do, R. M. Kashif Khan, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15185.
- [32] A. Battace, M. Lemhadri, T. Zair, H. Doucet, M. Santellia, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2507.
- [33] T. Okazawa, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5286.
- [34] S. Yanagisawa, T. Sudo, R. Noyori, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11748.
- [35] B. Join, T. Yamamoto, K. Itami, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3644.
- [36] S. Yanagisawa, K. Ueda, H. Sekizawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14622.
- [37] P. Hu, M. Zhang, X. Jie, W. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 227.
- [38] K. Kobayashi, A. Sugie, M. Takahashi, K. Masui, A. Mori, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5083.
- [39] S. Tamba, Y. Okubo, S. Tanaka, D. Monguchi, A. Mori, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6998.
- [40] A. Maehara, T. Satoh, M. Miura, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 5982.
- [41] A. Vasseur, D. Harakat, J. Muzart, J. L. Bras, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 59.

- [42] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 904.
- [43] M. Giannerini, M. Fañanás-Mastral, B. L. Feringa, *Nature Chem.* **2013**, *5*, 667.
- [44] (a) B. Haag, M. Mosrin, H. Ila, V. Malakhov, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9794. (b) A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2958. (c) C. R. Hauser, F. C. Frostick, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1350.
- [45] D. R. Armstrong, P. García-Álvarez, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, J. A. Parkinson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3185.
- [46] (a) L. Klier, T. Bresser, T. A. Nigst, K. Karaghiosoff, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13584. (b) T. Bresser, P. Knochel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1914. (c) S. Duez, A. K. Steib, S. M. Manolikakes, P. Knochel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7686. (d) M. Mosrin, P. Knochel, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1837.
- [47] (a) M. Uchiyama, H. Naka, Y. Matsumoto, T. Ohwada, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10526. (b) H. Naka, M. Uchiyama, Y. Matsumoto, A. E. H. Wheatley, M. McPartlin, J. V. Morey, Y. Kondo, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1921.
- [48] (a) Y. Kondo, M. Shilai, M. Uchiyama, T. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3539. (b) M. Uchiyama, Y. Matsumoto, D. Nobuto, T. Furuyama, K. Yamaguchi, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8748.
- [49] S. M. Asselin, M. M. Bio, N. F. Langille, K. Y. Ngai, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 1427.
- [50] C.-Y. He, S. Fan, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12850.
- [51] D. J. Schipper, K. Fagnou, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1594.

- [52] Y. Fujinami, J. Kuwabara, W. Lu, H. Hayashi, T. Kanbara, *ACS Macro Lett.*, **2012**, *1*, 67.
- [53] (a) K. Morimoto, N. Yamaoka, C. Ogawa, T. Nakae, H. Fujioka, T. Dohi, Y. Kita, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3804. (b) T. Dohi, N. Yamaoka, S. Nakamura, K. Sumida, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2067. (c) K. Morimoto, T. Nakae, N. Yamaoka, T. Dohi, Y. Kita, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 6326.
- [54] (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.

第 2 章

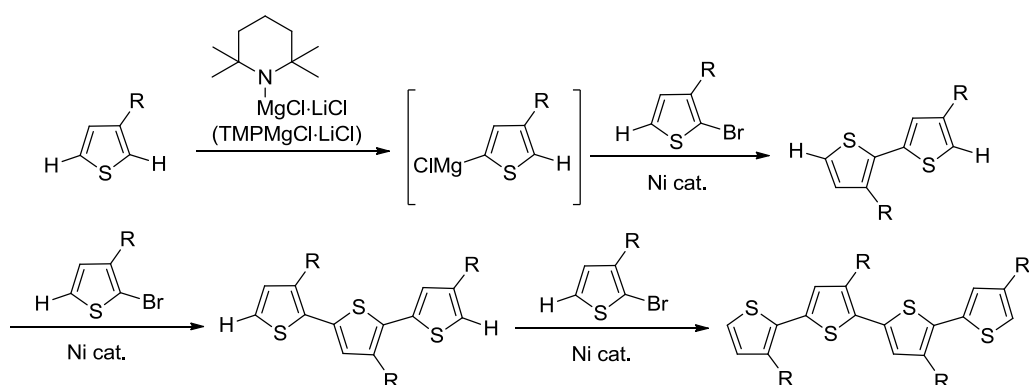
ニッケル触媒を用いる 3 位置換チオフェンの位置選択的なカップリング反応を利用した head-to-tail 型オリゴチオフェンの精密合成

2-1. 緒言

オリゴチオフェン，ポリチオフェンは，有機薄膜型トランジスタ¹，色素増感型太陽電池²，液晶性半導体³など次世代の有機エレクトロニクスに用いられる， π 共役系材料として期待されている．分子内に側鎖をもつポリチオフェン，オリゴチオフェンにおいて，側鎖が head-to-tail 構造に制御されたものは，他の異性体である head-to-head 型および tail-to-tail 型と比較して最も平面性が高く，高度な機能が発現される例が多く報告されている^{1d, 2b-d, 4}．そのため，head-to-tail 型に制御されたオリゴチオフェンの精密合成法の開発は有機合成化学において非常に重要な課題である．

Head-to-tail 型オリゴチオフェン合成において，末端の C-H 結合のブロモ化とチオフェン金属種（スズ，ホウ素）とのクロスカップリング反応を繰り返すことによって，合成がなされてきた^{5, 6}．しかしながら，従来法ではチエニルボロン酸やチエニルスズを別途調製する必要があり，チオフェンユニットの拡張に 2 工程を要するという問題点があった．当研究室では，チオフェンの C-H カップリング反応とハロゲン交換反応の 2 工程を繰り返す head-to-tail 型オリゴチオフェンの合成法を報告している．

もし，3 置換チオフェンの位置選択的な脱プロトン化が進行し，金属へ変換できれば，遷移金属触媒を用いた 2-ハロ-3-置換チオフェンとのクロスカップリング反応を行うことによって，head-to-tail 型のチオフェン-チオフェン結合が形成できると考えた．この位置選択的カップリング反応を繰り返すことによって 1 工程でチオフェンユニットを拡張できる革新的な合成法になるのではないかと考えた．



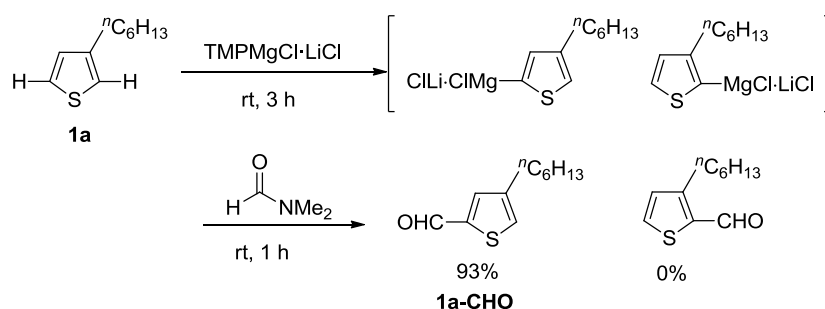
Scheme 2-1. 3-へキシルチオフェンの脱プロトン化における位置選択性の検討.

本研究では、かさ高いマグネシウムである $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ (Knochel-Hauser 塩基)⁷を用いる位置選択的な脱プロトン化とニッケル触媒を利用するクロスカップリング反応に注目し、head-to-tail 型オリゴチオフェンの合成法の開発を達成した。

2-2. 結果と考察

2-2-1. $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ を用いた 3 位置換チオフェンの位置選択的なカップリング反応を利用する head-to-tail 型オリゴチオフェンの合成

最初に、3-へキシルチオフェン (**1a**) の $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ (Knochel-Hauser 塩基) を用いた脱プロトン化における位置選択性について検討した。 $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ と **1a** を反応させた後に、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) と反応させることによって得られるホルミルチオフェンを確認することによって、位置選択性を評価した。 Scheme 2-2-1-1 に示すように、**1a** と $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ を室温 3 時間反応させた後、DMF と反応させ得られた生成物を $^1\text{H NMR}$ により解析したところ、5 位のみが位置選択的にホルミル化された生成物 **1a-CHO** が 93% の転化率で確認され、2 位がホルミル化されたチオフェンは全く確認されなかった。

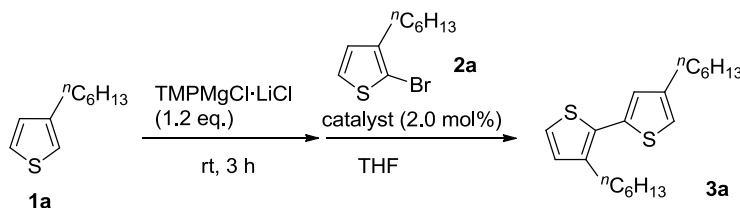


Scheme 2-2-1-1. 3-ヘキシルチオフェンの脱プロトン化における位置選択性の検討.

続いて、**1a** の5位での位置選択的な脱プロトン化を利用する head-to-tail 型チオフェンチオフェン結合形成を行った。TMPMgCl·LiCl と **1a** を反応させた後、遷移金属触媒存在下、2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェンとのカップリング反応を行い head-to-tail 型のビチオフェン (**3a**) を与える反応を行った。Table 2-2-1-1 に示すように、*N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) 配位子⁸ を有するパラジウム触媒、Pd-PEPPSI-SIPr⁹ を用いて反応を行ったところ、74%の収率で **3a** が得られた。ビス(トリ-*tert*-ブチルホスフィン)パラジウム(0)を用いたところ、反応が進行し、収率は74%であった。NHC 配位子である、SIPr (1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン) を有するニッケル触媒を用いたところ、反応が効率的に進行し、定量的に **3a** が得られることがわかった。またこのニッケル触媒を用いると室温でも反応が進行し、良好な収率で目的物が得られた(88%)。一方、NHC 配位子を用いずに、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) , Ni(cod)₂ のみを用いて反応を行ったところ、反応はほとんど進行しなかった。二座ホスフィン配位子、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン (dppp) を有する塩化ニッケルを用いて、60 °C, 27 時間反応させたところ、反応が進行したが、収率52%にとどまった。塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)錯体を

用いたところ、反応はほとんど進行せず、8%の収率で **3a** を与えた。

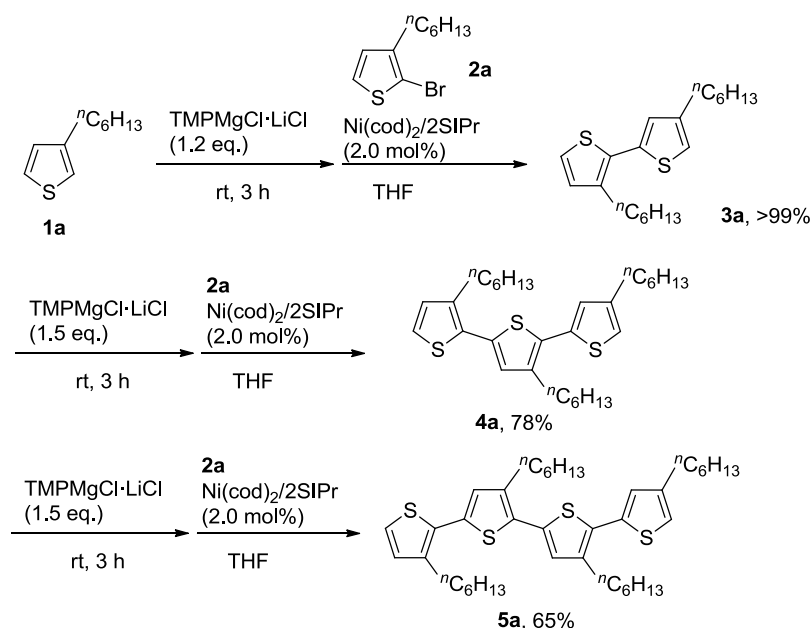
Table 2-2-1-1. 遷移金属触媒を用いた、3-ヘキシルチオフェン (**1a**) と 2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェン (**2a**) との位置選択的なカップリング反応。^a



Entry	Catalyst	Temp./°C, Time/h	Yield/% ^b
1	Pd-PEPPSI-SIPr	60, 20	74
2	Pd(P ^t Bu ₃) ₂	60, 20	74
3	Ni(cod) ₂ /2SIPr	60, 20	>99
4	Ni(cod) ₂ /2SIPr	rt, 20	88
5	Ni(cod) ₂	60, 20	11
6	NiCl ₂ (dppp)	60, 27	52
7	NiCl ₂ (PPh ₃) ₂	60, 20	8

^a Unless otherwise noted, the reaction was carried out with **1a** (0.5 mmol), TMPMgCl·LiCl (0.6 mmol), **2a** (0.75 mmol) and catalyst (0.01 mmol) in THF. ^b Isolated yield.

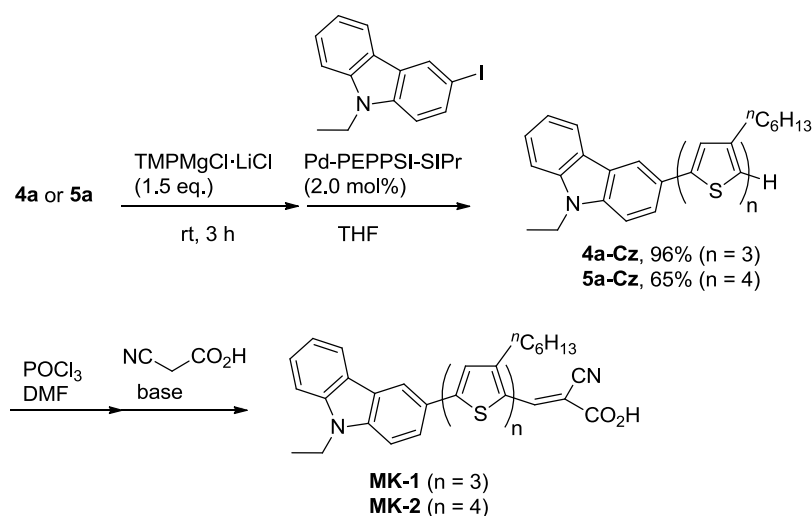
位置選択的なカップリング反応を利用して 4 量体までの head-to-tail 型オリゴチオフェンの合成を行った。結果を Scheme 2-2-1-2 にまとめた。得られたビチオフェン **3a** と TMPMgCl·LiCl を反応させると、位置選択的な脱プロトン化が進行し、ニッケル触媒存在下、**2a** と反応させたところ、head-to-tail 型の 3 量体オリゴチオフェン **4a** が 78%の収率で得られた。得られた **4a** も同様に位置選択的なカップリング反応が進行し、4 量体オリゴチオフェン **5a** が収率 65%で得られた。



Scheme 2-2-1-2. 位置選択的なカップリング反応を用いた head-to-tail 型オリゴチオフエンの合成.

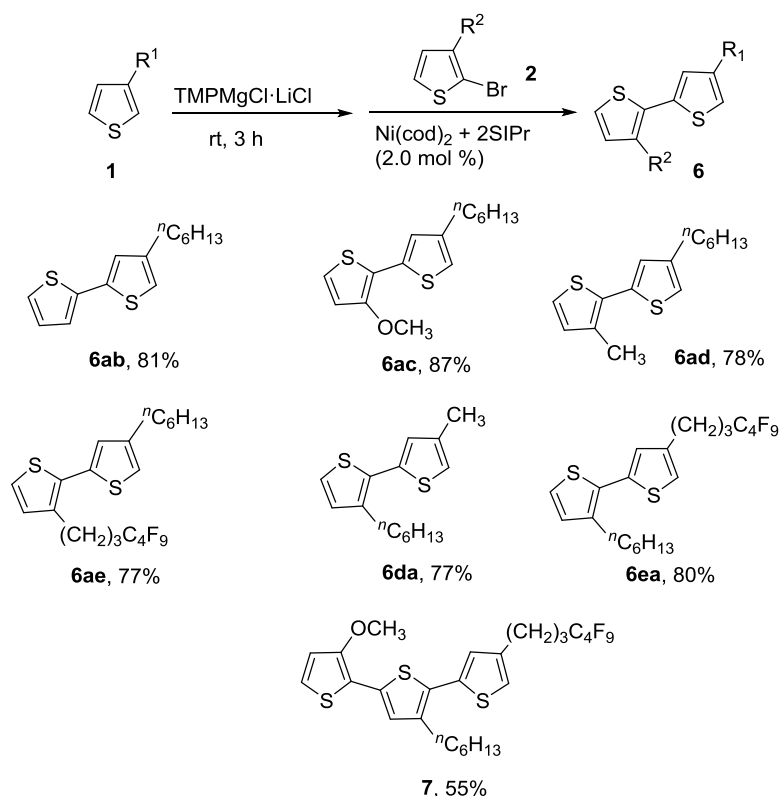
次に、位置選択的なカップリング反応を用いた、head-to-tail 型オリゴチオフエンの簡便な合成法を、機能性有機色素である MK-1, MK-2 の形式全合成に応用した. MK-1, MK-2 は、色素増感型太陽電池に用いられる有機色素として開発され、高い光電変換効率を示す^{2b-d}. Scheme 2-2-1-3 に示すように、3 量体 **4a** および 4 量体オリゴチオフエン **5a** に対して TMPMgCl·LiCl を反応させた後、パラジウム触媒存在下、3-ヨード-9-エチルカルバゾールと反応させたところ、オリゴチオフエンに対し位置選択的にカルバゾールが導入された生成物 **4a-Cz**, **5a-Cz** がそれぞれ良好な収率で得られた. 得られた生成物は既存の合成法の間媒体と一致し、Vilsmeier-Haack 反応を用いたホルミル化とシアノ酢酸との Knoevenagel 縮合を行うことによって、MK-1 および MK-2 へと誘導可能である

^{2d}.



Scheme 2-2-1-3. MK-1, MK-2 の形式全合成.

様々な置換基を有する 3 位置換チオフェンの位置選択的なカップリング反応を利用し, head-to-tail 型オリゴチオフェンの合成を行った. 結果を Scheme 2-2-1-4 にまとめた. 様々な置換基を有する 3 位置換チオフェンを TMPMgCl·LiCl を用いる 3-ヘキシルチオフェン (**1a**) に対して, 2-ブロモチオフェン (**2b**), 2-ブロモ-3-メトキシチオフェン (**2c**), 2-ブロモ-3-メチルチオフェン (**2d**) および 2-ブロモ-3-フルオロアルキルチオフェン **2e** をニッケル触媒存在下, カップリング反応させたところ, head-to-tail 型に制御されたビチオフェンがいずれも良好な収率で得られた. また, 3-メチルチオフェン (**1d**) および 3-フルオロアルキルチオフェン **1e** に対しても, 位置選択的な脱プロトン化反応が進行し, 対応するビチオフェンが良好な収率で得られた. 得られたビチオフェン **6ea** と **2c** の反応を行ったところ, 位置選択的なカップリング反応が進行し置換基の異なるターチオフェン **7** が 55%の収率で得られた.



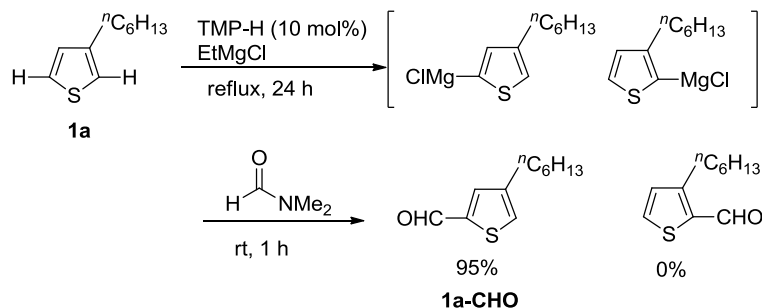
Scheme 2-2-1-4. 様々な置換基を有する head-to-tail 型オリゴチオフェン

2-2-2. 触媒的に発生させたマグネシウムアミドを用いた 3 位置換チオフェンの位置選択的なカップリング反応を利用する head-to-tail 型オリゴチオフェンの合成

TMPMgCl·LiCl (Knochel-Hauser 塩基) は、化学量論量の 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン (TMP-H) を必要とするが、用いる TMP-H を触媒量に減らすことが可能となれば、head-to-tail 型オリゴチオフェンのより効率的な合成法になりうると考え研究を行った。

3-ヘキシルチオフェン (1a) と 10 mol% の TMP-H と塩化エチルマグネシウム (EtMgCl) とを還流下、24 時間反応させた後、DMF と反応させたところ、5 位

のみが選択的にホルミル化された生成物が得られ、2位がホルミル化されたチオフエンは全く確認されなかった¹⁰.



Scheme 2-2-2-1. 触媒量 TMP-H と EtMgCl を用いた **1a** の位置選択的脱プロトン化反応

その他の2級アミンを用いて、**1a**の脱プロトン化における位置選択性の検討を行った。結果をTable 2-2-2-1にまとめた。塩化エチルマグネシウムと10 mol%のアミン存在下、**1a**の脱プロトン化反応を行った後、DMFと反応させることによって、得られるホルミルチオフエンの位置選択性を調査した。**1a**に対して、10 mol%のTMP-HとEtMgClを、THF溶媒中、還流下で24時間反応させると反応が完了し、**1a-CHO**を選択的に与えたが、反応時間を10時間にすると転化率が減少した(56%)。TMP-Hを用い、室温で24時間反応させると**1a-CHO**のみを選択的に与えるが、転化率は28%まで減少した。TMP-Hを用いずにEtMgClと**1a**を還流下、24時間反応させたところ、反応は全く進行しなかった。ジイソプロピルアミン($i\text{Pr}_2\text{NH}$)およびジシクロヘキシルアミン(Cy_2NH)を用いて反応を行ったところ、転化率および選択性ともに減少する結果となった。テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)を用いたところ、反応は全く進行しなかった。

Table 2-2-2-1. 触媒量 2 級アミンと EtMgCl を用いた **1a** の脱プロトン化における位置選択性の検討. ^a

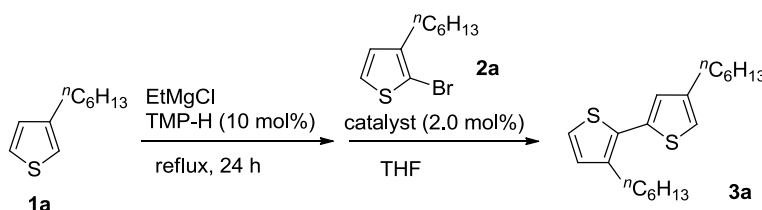
Entry	Amine	Temp./°C, Time/h	Conv./% (5 位/2 位) ^b
1	none	reflux, 24	<1%
2	TMP-H	rt, 24	28 (>99/1)
3		reflux, 10	56 (>99/1)
4		reflux, 24	95 (>99/1)
5	ⁱ Pr ₂ NH	reflux, 24	86 (93/7)
6	Cy ₂ NH	reflux, 24	80 (90/10)
7	TMEDA	reflux, 24	<1%

^a The reaction was performed with **1a** (0.5 mmol), EtMgCl (0.6 mmol), and amine (0.05 mmol) in THF (0.6 mL). ^b Conversion and the ratio of 5-formylated and 2-formylated product was estimated by ¹H NMR spectroscopic analysis.

触媒量の TMP-H と EtMgCl を用いる, 3 位置環チオフェンの位置選択的な脱プロトン化反応を利用する head-to-tail 型チオフェン-チオフェン結合の形成を行った. Table 2-2-2-2 に示すように, 種々のニッケル触媒を用いて, **1a** と **2a** のカップリング反応の検討を行った. NiCl₂(dppp)を用いて, 60 °C, 24 時間反応を行ったところ, 90%の収率で head-to-tail 型ビチオフェン **3a** が得られた. NiCl₂(dpep)を用いても同様に反応が進行し, 良好な収率で **3a** を与えた. TMPMgCl·LiCl を用いた反応において, 最も良い結果を与えた, SIPr を有するニッケル触媒を用いて 60 °C, 20 時間反応を行ったところ, 反応は完了せず, 77%の収率で **3a** 与えた. NHC 配位子である IPr (1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン) とトリフェニルホスフィン (PPh₃) をもつニッケル触媒 ¹¹,

NiCl₂(PPh₃)IPr, を用いたところ, 最も効率的に反応が進行し, 定量的に **3a** を与えることがわかった. NiCl₂(PPh₃)IPr を用いると, 2 時間でも良好な収率で **3a** を与えることがわかった.

Table 2-2-2-2. 種々のニッケル触媒を用いた **1a** と **2a** のカップリング反応. ^a

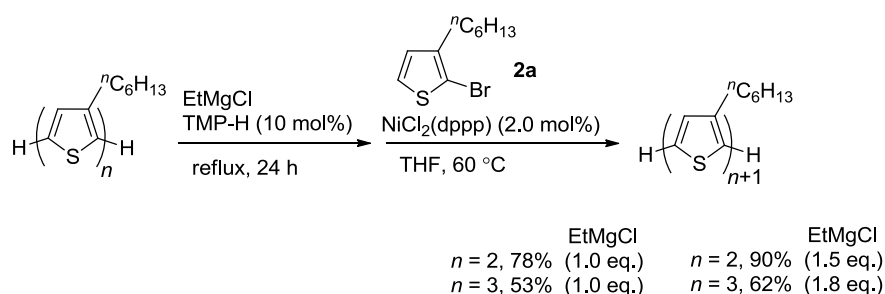


Entry	catalyst	EtMgCl (eq.)	2a (eq.)	Temp./°C, Time/h	Yield/% ^b
1	NiCl ₂ (dppp)	1.0	1.0	60, 24	90
2 ^c	NiCl ₂ (dppe)	1.0	1.0	60, 24	77
3	Ni(cod) ₂ /2SIPr	1.0	1.0	60, 20	77
4	NiCl ₂ (PPh ₃)IPr	1.2	1.2	60, 2	89
5 ^c	NiCl ₂ (PPh ₃)IPr	1.2	1.2	60, 20	>99

^a Unless otherwise noted, the reaction was performed with **1a** (0.50 mmol) in THF (2.0 mL). ^b Yield of the isolated product. ^c The reaction was carried out with **1a** (1.0 mmol) in THF (3.0 mL).

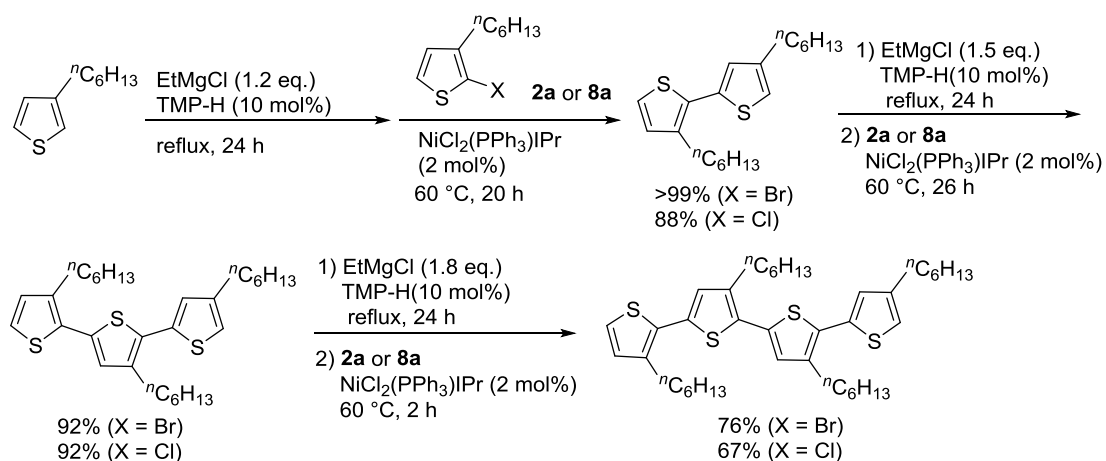
続いて, 4 量体までの head-to-tail 型オリゴチオフェンの合成における条件の検討を行った. 得られた **3a** に対して, 10 mol% の TMP-H と EtMgCl を反応させると位置選択的な脱プロトン化が進行し, NiCl₂(dppp) 存在下, **2a** とカップリング反応を行うと, 78% の収率で head-to-tail 型ターチオフェン **4a** が得られた. **4a** と **2a** の位置選択的なカップリング反応も進行し, 53% の収率で 4 量体 **5a** が得られた. チオフェンユニットの拡張にしたがって, 収率の低下が確認されたため,

条件の検討を行ったところ、**3a** に対して 1.5 当量の EtMgCl を用いて反応を行ったところ、90%の収率で**4a** が得られることがわかった。また、**4a** に対し、1.8 当量の EtMgCl を用いて反応を行ったところ、**5a** の収率が 62%に向上した。用いる EtMgCl の当量を増加させると、収率が向上することを調査するために、ホルミル化による脱プロトン化の確認を行った。**3a** に対し、1.0 当量の EtMgCl と 10 mol%の TMP-H を用いて還流下、24 時間反応させた後、DMF と反応させたところヘキシル基に隣接していない方の位置で選択的にホルミル化された生成物**3a-CHO** が得られたが、転化率は 83%と反応は完了していなかった。**3a** に対し、1.5 当量の EtMgCl を用いて脱プロトン化反応後、DMF と反応させたところ、反応は完了し、**3a-CHO** とビチオフェンの 2 つの α 位がともにホルミル化された生成物が、それぞれ 69%、31%の転化率で得られていることがわかった。この結果から、1.0 当量の EtMgCl を用いた時、脱プロトン化されていないビチオフェンが残り、収率の低下を招いていたと考えられ、1.5 当量の EtMgCl を用いるとジアニオンを含め、脱プロトン化が定量的に進行し、ジアニオンと**2a** とのカップリングは立体的に込み合っていない位置で選択的に進行したため収率が向上したと考えている。



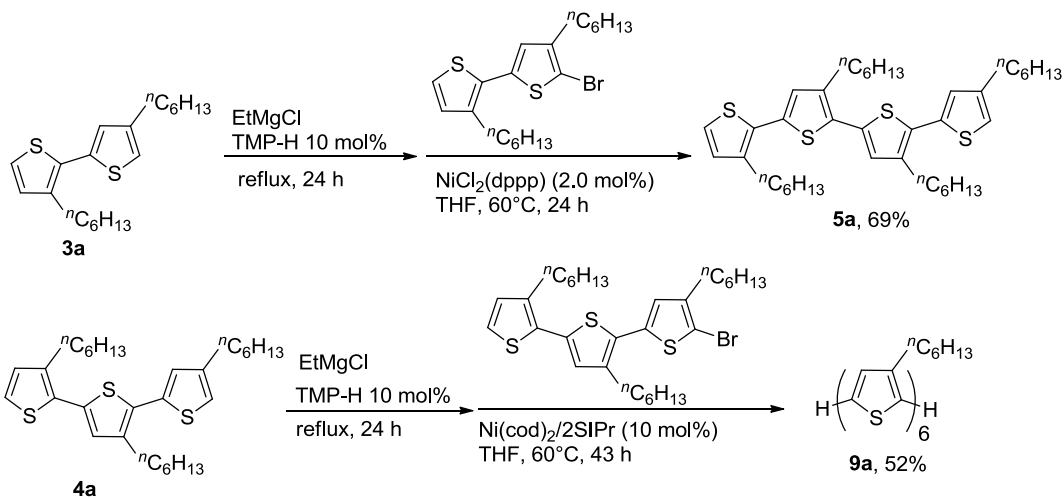
Scheme 2-2-2-2. 位置選択的カップリング反応を利用した head-to-tail 型オリゴチオフェンの合成

2a の代わりに、2-クロロ-3-ヘキシルチオフェン (**8a**) を用いた、head-to-tail 型オリゴチオフェン合成の検討を行った。NiCl₂(dppp)を触媒に用いて、**1a** と **8a** の反応を 60 °C, 20 時間行ったところ、19%の収率にとどまった。NiCl₂(PPh₃)IPr を用いて反応を行ったところ、反応が効率的に進行し、88%の収率で **3a** が得られた。**3a** と **8a** の反応も、NiCl₂(PPh₃)IPr 存在下、進行し、収率 92%で **4a** が得られ、**4a** と **8a** のカップリング反応を行ったところ、**5a** が 67%の収率で得られた。



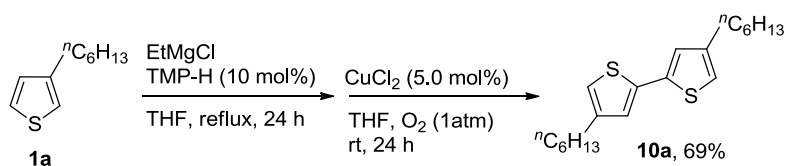
Scheme 2-2-2-3. 位置選択的カップリング反応を利用した head-to-tail 型オリゴチオフェンの合成

ビチオフェンとビチオフェンもしくはターチオフェンとターチオフェンの位置選択的カップリング反応を利用した head-to-tail 型オリゴチオフェンの合成を行った。Scheme 2-2-2-4 に示すように、**3a** に対してブロモ化されたビチオフェンのカップリング反応を行ったところ、4 量体オリゴチオフェンが 69%の収率で得られた。**4a** とブロモターチオフェンとのカップリング反応も進行し、6 量体オリゴチオフェン **9a** が 52%で得られた。



Scheme 2-2-2-4. ビチオフェンとビチオフェンもしくはターチオフェンとターチオフェンの位置選択的カップリング反応

3-ヘキシルチオフェンの (**1a**) の位置選択的な脱プロトン化を利用することによって、酸化的ホモカップリング反応の検討を行った¹²。 **1a** の位置選択的な脱プロトン化を行った後、5 mol%の塩化銅 (II) 存在下、酸素雰囲気下、室温 24 時間反応させたところ、 tail-to-tail 型ビチオフェン 69%の収率で得られた。



Scheme 2-2-2-5. 酸化的ホモカップリング反応を用いる tail-to-tail 型チオフェン-チオフェン結合の形成

2-3. 結論

かさ高いマグネシウムである $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ (Knochel-Hauser 塩基) を用いると 3 位置換チオフェンの位置選択的な脱プロトン化反応が進行し、ニッケル触媒存在下、2-ブロモ-3-置換チオフェンとカップリング反応を行うと head-to-tail 型のビチオフェンが得られ、この反応を繰り返すことによって、head-to-tail 型オリゴチオフェンの合成を達成した。また、この合成法を機能性有機色素である MK-1 および MK-2 の形式全合成に応用することができた。 $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ の代わりに、触媒量の TMP-H と塩化エチルマグネシウムを用いても 3 位置換チオフェンの位置選択的な脱プロトン化が進行し、6 量体までの head-to-tail 型オリゴチオフェンの合成に成功した。

2-4. 実験項

General

All the reactions were carried out under nitrogen atmosphere. ^1H NMR (300 MHz) and ^{13}C NMR (75 MHz) spectra were measured on Varian Gemini 300 as a CDCl_3 solution unless noted. The chemical shifts were expressed in ppm with CHCl_3 (7.26 ppm for ^1H) or CDCl_3 (77.0 ppm for ^{13}C) as internal standards. IR spectra were recorded on Bruker Alpha with an ATR attachment (Ge). High resolution mass spectra (HRMS) were measured by JEOL JMS-T100LP AccuTOF LC-Plus (ESI) with a JEOL MS-5414DART attachment or JEOL JMS-700 MStation (FAB) at the Graduate School of Material Science, Nara Institute of Science and Technology. For thin layer chromatography (TLC) analyses throughout this work, Merck precoated TLC plates (silica gel 60 F254) were used. Purification by HPLC with preparative SEC column (JAI-GEL-2H) was performed by JAI LC-9201. Gas chromatography analyses were carried out with

SHIMADZU GCMS-QP2010 Plus. $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ was prepared by following the literature procedure¹² and stored in the freezer as 1.0 M THF solution. Nickel catalysts, $\text{Ni}(\text{cod})_2$, $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ and $\text{NiCl}_2(\text{dppf})$ were prepared according to the literature procedures¹³. $\text{Ni}(\text{cod})_2/2\text{SIPr}$ solution was prepared prior to use by the addition of THF to the mixture of $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (0.01 mmol) and 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-ylidene (0.02 mmol) in a Schlenk tube under a nitrogen atmosphere. Other chemicals were purchased and used without further purification.

The reaction of 3-hexylthiophene with *N,N*-dimethylformamide in the presence of Knochel-Hauser base: To a solution of $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ (0.75 mmol) in 0.75 mL of THF was added 3-hexylthiophene (**1a**, 0.090 mL, 0.50 mmol) dropwise under an nitrogen atmosphere. After stirring at room temperature for 3 h, 1.25 mL of THF and *N,N*-dimethylformamide (0.50 mL, 6.46 mmol) were successively added and stirring was continued for further 1 h. The mixture was quenched by hydrochloric acid (1.0 M, 1.0 mL) and the solution was poured into the mixture of diethyl ether/water and two phases were separated. Aqueous was extracted with diethyl ether twice and the combined organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate and concentrated under reduced pressure to leave a crude oil, which was purified by column chromatography on silica gel (hexane/EtOAc = 20/1) to afford 91.0 mg of 5-formyl-3-hexylthiophene¹⁴ (**1a-CHO**, colorless oil, 93%), while 2-formyl-3-hexylthiophene was not obtained at all. ¹H NMR δ 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.17-1.40 (m, 6H), 1.59-1.71 (m, 2H), 2.64 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.37 (s, 1H), 7.60 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 9.87 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H); ¹³C NMR δ 14.0, 22.5, 28.8, 30.1, 30.3, 31.5, 130.3, 137.1, 143.6, 144.7, 182.9; IR (ATR) 2956, 2928, 2856, 1671, 1435, 1388, 1236,

1191, 1133, 858, 756, 734, 666 cm^{-1} ; HRMS (DART-ESI+) Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{OS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 197.1000; found: m/z 197.0997.

5-(3-Hexylthiophen-2-yl)-3-hexylthiophene¹⁵ (3a): To 25 mL Schlenk tube equipped with a magnetic stirring bar was added 0.60 mL of THF solution of $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ (0.60 mmol). To the solution was added 3-hexylthiophene (**1a**, 0.090 mL, 0.50 mmol) and stirring was continued for 3 h. Then, 0.90 mL of THF, 2-bromo-3-hexylthiophene (**2a**, 0.15 mL, 0.75 mmol) and a 0.02 M THF solution of $\text{Ni}(\text{cod})_2/2\text{SIPr}$ (0.01 mmol) were added successively. The mixture was allowed to stir at 60 °C for 20 h. After cooling to room temperature the mixture was quenched by hydrochloric acid (1.0 M, 1.0 mL). The solution was poured into the mixture of diethyl ether/water and two phases were separated. The aqueous phase was extracted with diethyl ether twice and the combined organic phase was dried over anhydrous sodium sulfate. Removal of the solvent left a crude oil, which was purified by chromatography on silica gel using hexanes as an eluent to afford 169.8 mg of **3a** as a light yellow oil (>99%). ^1H NMR δ 0.79-0.96 (m, 6H), 1.20-1.45 (m, 12H), 1.57-1.70 (m, 4H), 2.60 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 2.74 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 6.88 (m, 1H), 6.92 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 6.93 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 7.14 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR δ 14.1 ($\times 2$), 22.6 ($\times 2$), 29.0, 29.1, 29.2, 30.4, 30.5, 30.7, 31.6, 31.7, 119.9, 123.3, 127.3, 129.8, 131.0, 135.8, 139.3, 143.5; IR (ATR) 2955, 2926, 2855, 1457, 1411, 1377, 1200, 1085, 832, 724, 687, 651 cm^{-1} ; HRMS (DART-ESI+) Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 335.1867; found: m/z 335.1864.

5-(5-(3-Hexylthiophen-2-yl)-3-hexylthiophen-2-yl)-3-hexylthiophene¹⁶ (4a):

Synthesis of **4a** was carried out in a similar manner to that of **3a** with **2a** and **1a** shown

above. ^1H NMR δ 0.79-0.99 (m, 9H), 1.19-1.46 (m, 18H), 1.51-1.73 (m, 6H), 2.61 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 2.69-2.82 (m, 4H), 6.89 (m, 1H), 6.923 (d, $J = 5.2$ Hz 1H), 6.924 (s, 1H), 6.96 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 7.15 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR δ 14.1 ($\times 3$), 22.6 ($\times 3$), 29.0, 29.2 ($\times 2$), 29.3 ($\times 2$), 30.4, 30.5, 30.6 ($\times 2$), 31.7 ($\times 3$), 119.9, 123.5, 127.1, 128.6, 130.0, 130.6, 130.9, 133.9, 135.5, 139.5($\times 2$), 143.6; IR (ATR) 2955, 2926, 2856, 1462, 1378, 1214, 1194, 1085, 832, 759, 729, 688, 649 cm^{-1} ; HRMS (DART-ESI+) Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{S}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 501.2683; found: m/z 501.2697.

5-(5-(5-(3-Hexylthiophen-2-yl)-3-hexylthiophen-2-yl)-3-hexylthiophene-2-yl)-3-hexylthiophene^{5b} (5a): Synthesis of **5a** was carried out in a similar manner to that of **3a** with **2a** and **1a** shown above. ^1H NMR δ 0.79-1.07 (m, 12H), 1.20-1.50 (m, 24H), 1.58-1.80 (m, 8H), 2.61 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 2.71-2.83 (m, 6H), 6.90 (s, 1H), 6.928 (d, $J = 5.2$ Hz 1H), 6.935 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 6.97 (s, 1H), 7.16 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR δ 14.1 ($\times 4$), 22.6 ($\times 4$), 29.0, 29.21, 29.22 ($\times 2$), 29.3 ($\times 2$), 29.4, 30.4, 30.50, 30.51, 30.56, 30.64, 31.7 ($\times 4$), 120.0, 123.5, 127.2, 128.4, 128.7, 130.1, 130.5, 130.6, 130.9, 133.6, 134.0, 135.5, 139.6 ($\times 2$), 139.7, 143.6; IR (ATR) 2953, 2923, 2855, 1671, 1534, 1463, 1377, 1200, 1086, 832, 727, 690, 650 cm^{-1} ; HRMS (ESI+) Calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{59}\text{S}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 667.3517; found: m/z 667.3500.

9-Ethyl-3-(3,4',4''-tris-*n*-hexyl-[2,2',5',2'']terthiophene-5-yl)-9*H*-carbazole¹⁷

(4a-Cz) : To 20 mL Schlenk tube equipped with a magnetic stirring bar was added **4a** (173.6 mg, 0.34 mmol) at room temperature. To the resulting mixture $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ (0.41 mmol, 1.0 M in THF) was added and stirring was continued for 3 h. Then, THF (0.60 mL), 3-iodo-9-ethylcarbazole (133.5 mg, 0.41 mmol) and PEPPSI-SIPr (4.62 mg,

0.0068 mmol) were added successively. The mixture was allowed to stir at 60 °C for 28 h. After cooling to room temperature the mixture was quenched by hydrochloric acid (1.0 M, 1.0 mL). The solution was poured into the mixture of diethyl ether/water and two phases were separated. The aqueous phase was extracted with diethyl ether twice and the combined organic phase was dried over anhydrous sodium sulfate. Removal of the solvent left a crude oil, which was purified by chromatography on silica gel (hexanes/EtOAc = 50/1) and preparative HPLC to afford 226.9 mg of **9a** (yellow oil, 96%). ¹H NMR δ 0.81-1.00 (m, 9H), 1.21-1.49 (m, 18H), 1.46 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.55-1.82 (m, 6H), 2.63 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 2.71-2.91 (m, 4H), 4.39 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 6.90 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 6.99 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 7.00 (s, 1H), 7.19 (s, 1H), 7.23-7.29 (m, 1H), 7.35-7.44 (m, 2H), 7.49 (ddd, *J* = 8.0, 7.1, 1.1 Hz, 1H), 7.72 (dd, *J* = 8.5, 1.7 Hz, 1H), 8.15 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.31 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H); ¹³C NMR δ 13.8, 14.08 (×2), 14.1, 22.60, 22.63, 22.64, 29.0, 29.2, 29.3 (×2), 29.7, 30.1, 30.47, 30.54, 30.6, 31.67 (×2), 31.7, 37.5, 108.6, 108.7, 117.4, 119.0, 119.8, 120.5, 122.8, 123.3, 123.8, 124.9, 125.3, 125.9, 127.0, 128.0, 128.8, 130.4, 134.2, 135.7, 139.4, 139.5, 140.3, 140.4, 143.1, 143.6; IR (ATR) 3048, 2953, 2926, 2854, 1599, 1492, 1468, 1378, 1345, 1232, 1153, 1125, 834, 800, 745, 727, cm⁻¹; HRMS (ESI+) Calcd for C₄₄H₅₆NS₃ [M+H]⁺: 694.3575; found: m/z 694.3553.

9-Ethyl-3-(3,4',4'',4''')-tetra-*n*-hexyl-[2,2',5',2'',5'',2''']quaterhiophene-5-yl)-9*H*-carbazole¹⁷ (5a-Cz**):** Synthesis of **11a** was carried out in a similar manner to the synthesis of **10a** (orange oil, 65%) from **8a** (183.0 mg, 0.27 mmol), TMPMgCl·LiCl (0.32 mmol, 1.0 M in THF), 3-iodo-9-ethylcarbazole (102.7 mg, 0.32 mmol) and PEPPSI-SIPr (3.67 mg, 0.0054 mmol) at 60 °C for 27 h. ¹H NMR δ 0.80-1.00 (m, 12H), 1.23-1.43 (m, 24H),

1.46 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.59-1.84 (m, 8H), 2.62 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 2.69-2.91 (m, 6H), 4.39 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 6.90 (s, 1H), 6.95-7.00 (m, 2H), 7.01 (s, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.23-7.29 (m, 1H), 7.36-7.45 (m, 2H), 7.50 (ddd, $J = 8.2, 6.9, 1.1$ Hz 1H), 7.73 (dd, $J = 8.5, 1.7$ Hz, 1H), 8.15 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 8.32 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H); ^{13}C NMR δ 13.8, 14.09 ($\times 2$), 14.11, 14.13, 22.62, 22.63, 22.65, 22.66, 29.0, 29.24, 29.27, 29.29, 29.3, 29.5, 29.7, 30.4, 30.5 ($\times 2$), 30.55, 30.59, 31.67, 31.69, 31.72, 31.73, 37.6, 108.63, 108.7, 117.5, 119.1, 119.9, 120.6, 122.9, 123.4, 123.8, 125.0, 125.3, 126.0, 127.1, 128.2, 128.3, 128.8, 130.0, 130.8, 133.7, 134.3, 135.6, 139.5, 139.6, 139.7, 140.4, 140.5, 143.2, 143.6; IR (ATR) 3048, 2953, 2925, 2854, 1599, 1492, 1466, 1456, 1378, 1346, 1331, 1299, 1275, 1232, 1200, 1153, 1125, 833, 799, 780, 765, 745, 727, 629, 616 cm^{-1} ; HRMS (ESI+) Calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{69}\text{NS}_4\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 882.4211; found: m/z 882.4297.

General procedure for the preparation of bithiophene (terthiophene) of different substituents: The reaction was carried out in a similar manner to the synthesis of **6a** with $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ for metalation (room temp., 3 h) and 2 mol % of $\text{Ni}(\text{cod})_2/2\text{SIPr}$ (60 °C for 24 h).

5-(Thiophen-2-yl)-3-hexylthiophene (6ab): ^1H NMR δ 0.90 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H), 1.21-1.42 (m, 6H), 1.57-1.70 (m, 2H), 2.58 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 6.79 (m, 1H), 7.00 (dd, $J = 3.6, 5.4$ Hz, 1H), 7.01 (s, 1H), 7.15 (dd, $J = 1.1, 3.6$ Hz, 1H), 7.19 (dd, $J = 1.1, 5.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR δ 14.1, 22.6, 29.0, 30.3, 30.5, 31.6, 118.9, 123.3, 124.0, 125.0, 127.6, 136.9, 137.8, 143.9; IR (ATR) 2955, 2926, 2856, 1462, 1453, 833, 817, 729, 690 cm^{-1} ; HRMS (DART-ESI+) Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 251.0928; found: m/z 251.0930.

5-(3-Hexylthiophen-2-yl)-3-methylthiophene (6ea): ^1H NMR δ 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz,

3H), 1.21-1.41 (m, 6H), 1.55-1.68 (m, 2H), 2.28 (d, $J = 0.9$ Hz, 3H), 2.74 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 6.87 (m, 3H), 6.92 (m, 2H), 7.15 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H); ^{13}C NMR δ 14.1, 15.7, 22.6, 29.1, 29.2, 30.7, 31.6, 120.6, 123.4, 128.2, 129.8, 130.8, 136.0, 137.8, 139.4; IR (ATR) 2955, 2925, 2856, 1462, 1453, 855, 832, 723, 686, 648 cm^{-1} ; HRMS (DART-ESI+) Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 265.1085; found: m/z 265.1086.

5-(3-Methylthiophen-2-yl)-3-hexylthiophene (6ae): ^1H NMR δ 0.89 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H), 1.21-1.43 (m, 6H), 1.56-1.70 (m, 2H), 2.38 (s, 3H), 2.60 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 6.88 (s, 1H), 6.96 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H), 7.12 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.1, 15.3, 22.6, 29.0, 30.4, 30.5, 31.7, 119.7, 122.9, 126.8, 131.3, 131.4, 133.6, 136.2, 143.6; IR (ATR) 2955, 2926, 2855, 1462, 1453, 864, 830, 703, 643, 617 cm^{-1} ; HRMS (DART-ESI+) Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 265.1085; found: m/z 265.1088.

5-(3-Methoxythiophen-2-yl)-3-hexylthiophene (6ac): ^1H NMR δ 0.89 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H), 1.21-1.40 (m, 6H), 1.56-1.68 (m, 2H), 2.58 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 3.94 (s, 3H) 6.79 (s, 1H), 6.86 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 7.05 (s, 1H); ^{13}C NMR δ 14.1, 22.6, 29.0, 30.4, 30.4, 31.7, 58.8, 115.6, 116.9, 118.4, 121.2, 124.2, 134.5, 143.0, 153.0; IR (ATR) 2954, 2928, 2854, 1563, 1535, 1461, 1378, 1256, 1071, 826, 757, 708, 642 cm^{-1} ; HRMS (DART-ESI+) Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{OS}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 281.1034; found: m/z 281.1034.

5-(3-Hexylthiophen-2-yl)-3-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptan-1-yl)thiophene

(6da): ^1H NMR δ 0.87 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H), 1.20-1.43 (6H, m), 1.56-1.69 (2H, m),

1.89-2.24 (4H, m), 2.67-2.78 (4H, m), 6.90-6.95 (3H, m), 7.16 (1H, d, $J = 5.2$ Hz); ^{13}C NMR δ 14.0, 21.0 (t, $J_{\text{C-F}} = 3.4$ Hz), 22.6, 29.1, 29.2, 29.6, 30.2 (t, $J_{\text{C-F}} = 22$ Hz), 30.7, 31.6, 120.7, 123.6, 126.7, 129.9, 130.6, 136.8, 139.7, 141.2; IR (ATR) 2942, 2920, 2852, 1458, 1347, 1219, 1132, 832, 719 cm^{-1} ; HRMS (DART-ESI+) Calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{F}_9\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 511.1176; found: m/z 511.1176.

5-(3-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-Nonafluoroheptan-1-yl)thiophen-2-yl)-3-hexylthiophene

(6ad): ^1H NMR δ 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.20-1.43 (6H, m), 1.56-1.69 (2H, m), 1.86-2.20 (4H, m), 2.60 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 2.85 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 6.89-6.95 (3H, m), 7.20 (1H, d, $J = 5.2$ Hz); ^{13}C NMR δ 14.0, 21.2 (t, $J_{\text{C-F}} = 3.5$ Hz), 22.6, 28.2, 29.0, 30.4 (t, $J_{\text{C-F}} = 22$ Hz), 30.4, 30.5, 31.7, 120.3, 124.2, 127.8, 129.2, 132.0, 135.1, 137.1, 143.8; IR (ATR) 2942, 2926, 2851, 1456, 1351, 1223, 1132, 879, 719 cm^{-1} ; HRMS (DART-ESI+) Calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{F}_9\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 511.1176; found: m/z 511.1169.

5-(5-(3-Methoxythiophene-2-yl)-3-hexylthiophen-2-yl)-3-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptan-1-yl)thiophene (7):

^1H NMR δ 0.88 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H), 1.23-1.44 (m, 6H), 1.57-1.72 (m, 2H), 1.89-2.24 (m, 4H), 2.72 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H), 3.97 (s, 3H), 6.87 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 6.92 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H), 6.95 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H), 7.03 (s, 1H), 7.07 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H); ^{13}C NMR δ 14.0, 21.0 (t, $J_{\text{C-F}} = 3.4$ Hz), 22.6, 29.2, 29.3, 30.1 (t, $J_{\text{C-F}} = 22$ Hz), 30.6, 31.7, 58.9, 115.2, 116.9, 120.4, 121.6, 125.6, 126.2, 128.8, 132.9, 136.9, 139.4, 141.1, 153.5; IR (ATR) 2956, 2930, 2857, 1565, 1545, 1528, 1460, 1385, 1356, 1220, 1167, 1132, 1105, 1071, 1010, 928, 880, 828, 737, 718, 642 cm^{-1} ; HRMS (ESI+) Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{F}_9\text{OS}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 623.1159; found: m/z 623.1169.

General procedure for the reaction of 3-hexylthiophene (1a) with EtMgCl/TMP-H (10 mol%) and 2-bromo-3-hexylthiophene (2a) : To a 20 mL Schlenk tube equipped with a magnetic stirring bar was added a THF solution of EtMgCl (1.21 mL, 1.2 mmol) and TMP-H (0.017 mL, 0.1 mmol). To the solution was added 3-hexylthiophene (**1a**, 0.180 mL, 1.0 mmol) and stirring was continued under reflux for 24 h. Then, 1.8 mL of THF, 2-bromo-3-hexylthiophene (**2a**, 0.239 mL, 1.2 mmol) and NiCl₂(PPh₃)IPr (15.6 mg, 0.02 mmol) were added successively. The mixture was allowed to stir at 60 °C for 20 h. After cooling to room temperature the mixture was quenched by saturated aqueous solution of ammonium chloride (1.0 mL). The solution was poured into the mixture of diethyl ether/water and two phases were separated. Aqueous was extracted with diethyl ether twice and the combined organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate and concentrated under reduced pressure to leave a crude oil, which was purified by column chromatography on silica gel using hexanes as an eluent to afford 335.2 mg of 5-(3-hexylthiophen-2-yl)-3-hexylthiophene (**3a**, light yellow oil, >99%).

Synthesis of head-to-tail-type-sexithiophene 9a from 4a and 2-bromo-5-(5-(3-Hexylthiophen-2-yl)-3-hexylthiophen-2-yl)-3-hexylthiophene:

Synthesis of **9a** was carried out in a similar manner to that of **3a** with **2a** and **1a** shown above. The reaction of **4a** (160 mg, 0.31 mmol), TMP-H (0.031 mmol), and EtMgCl (0.31 mmol, 0.99 M in THF), at 66 °C for 45 h and following addition of 2-bromo-5-(5-(3-Hexylthiophen-2-yl)-3-hexylthiophen-2-yl)-3-hexylthiophene (270 mg, 0.47 mmol) and Ni(cod)₂/2SIPr (0.031 mmol) (stirring at 60 °C for 43 h) afforded 160.9 mg of the sexithiophene as a reddish solid (52%). ¹H NMR δ 0.79-1.00 (m, 18H),

1.12-1.50 (m, 36H), 1.57-1.75 (m, 12H), 2.51-2.66 (m, 4H), 2.70-2.83 (m, 8H), 6.90 (s, 1H), 6.92 (d, $J = 5.2$ Hz 1H), 6.93 (s, 1H), 6.94-7.00 (m, 3H), 7.01 (s, 1H), 7.15 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H); IR (ATR) 2925, 2855, 1463, 832, 730 cm^{-1} ; HRMS (FAB+) Calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{86}\text{S}_6[\text{M}]^+$: 998.5054; found: m/z 998.5023.

2-5. 参考文献

- [1] (a) A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066. (b) I. Osaka, R. D. McCullough, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1202. (c) A. Facchetti, M.-H. Yoon, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1705. (d) S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070.
- [2] (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. (e) B.-G. Kim, K. Chung, J. Kim, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5220.
- [3] (a) T. Yasuda, H. Ooi, J. Morita, Y. Akama, K. Minoura, M. Funahashi, T. Shimomura, T. Kato, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 411. (b) M. Prehm, G. Götz, P. Bäuerle, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7856. (c) H. Zhang, S. Shiino, A. Shishido, A. Kanazawa, O. Tsutsumi, T. Shiono, T. Ikeda, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1336. (d) I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 328.
- [4] (a) M.-K. Ng, L. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3598. (b) Y. Liu, X. Wan, F. Wang, J. Zhou, G. Long, J. Tian, Y. Chen, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5387. (c) P. van Rijn, D. Janeliunas, A. M. A. Brizard, M. C. A. Stuart, R. Eelkema, J. H.

- van Esch, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13417. (d) D. Bong, I. Tam, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11796.
- [5] For conventional synthetic methodologies for head-to-tail type oligothiophenes, see: a) R. S. Loewe, P. C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4324. (b) T. Kirschbaum, C. A. Briehn, P. Bäuerle, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 1211. (c) A. C. Spivey, D. J. Turner, M. L. Turner, S. Yeates, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1899. (d) J. Cremer, C. A. Briehn, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4155. (e) J. M. Tour, R. Wu, J. S. Schumm, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7064.
- [6] See also: (a) F. P. V. Koch, P. Smith, M. Heeney, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13695. (b) Y. Nakao, J. Chen, M. Tanaka, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11694.
- [7] (a) B. Haag, M. Mosrin, H. Ila, V. Malakhov, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9794. (b) A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2958. (c) C. R. Hauser, F. C. Frostick, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1350.
- [8] Reviews on transition metal catalyst with NHC ligand, see: (a) Herrmann, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290. (b) Diez-Gonzalez, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612. (c) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768.
- [9] PEPPSI: Pyridine-enhanced precatalyst preparation stabilization and initiation. See: (a) O'Brien, C. J.; Kantchev, E. A. B.; Valente, C.; Hadei, N.; Chass, G. A.; Lough, A.; Hopkinson, A. C.; Organ, M. G. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4743; (b) Organ, M. G.; Calimsiz, S.; Sayah, M.; Hoi, K. H.; Lough, A. J. *Angew. Chem.*

Int. Ed. **2009**, *48*, 2383.

- [10] S. M. Asselin, M. M. Bio, N. F. Langille, K. Y. Ngai, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 1427.
- [11] K. Matsubara, K. Ueno, Y. Shibata, *Organometallics* **2006**, *25*, 3422.
- [12] H.-Q. Do, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17052.
- [13] G. Booth, J. Chatt, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3239.
- [14] L. Zhao Li, D. Jianfu, S. Naiheng, L. Jianping, T. Ye, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 13160.
- [15] W. Li, T. Maddux, L. Yu, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7329.
- [16] G. Barbarella, A. Bonghi, M. Zambianchit, *Macromolecules* **1994**, *27*, 3039.
- [17] Z.-S. Wang, N. Koumura, Y. Cui, M. Takahashi, H. Sekiguchi, A. Mori, T. Kubo, A. Furube, K. Hara, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3993.

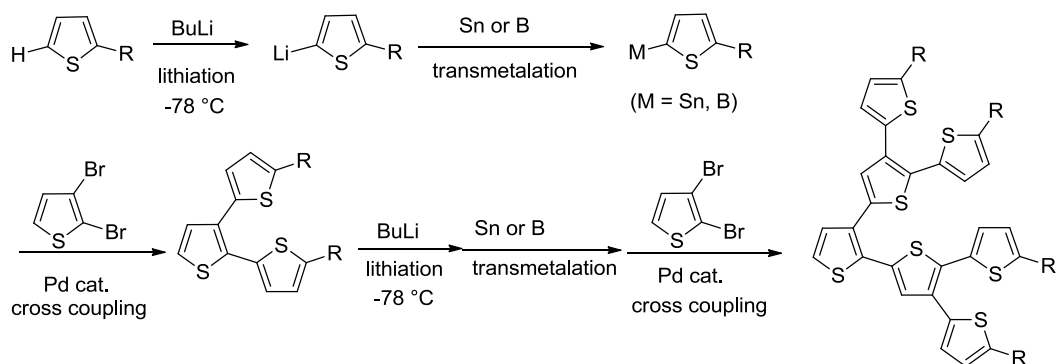
第3章

3 位置換チオフェンの位置選択的な脱プロトン化と遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応を利用した、構造が明確に制御された分岐状オリゴチオフェンの精密合成

3-1. 緒言

オリゴチオフェン誘導体は、導電性、液晶性を示すことが知られており、様々な有機電子材料に用いられる π 共役系材料として注目されている。特に、有機薄膜型トランジスタ¹、液晶性半導体²および色素増感型太陽電池³など次世代の有機電子デバイスへの応用が期待されており、盛んに研究がなされている。

チオフェンが分岐状に連結したオリゴチオフェン dendrimer は、Advincula や Bäuerle らの先駆的な研究に代表されるように、集光性材料⁴、自己組織化材料⁵および光電子デバイス^{6,7}などへの応用が期待されている。従来、オリゴチオフェン dendrimer の合成においては、有機ホウ素⁸や有機スズ⁹と 2,3-ジブロモチオフェンとのクロスカップリング反応を繰り返すことによって合成が行われてきた。¹⁰ この合成法は、得られたカップリング体のスズ化もしくはホウ素化と遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応の 2 工程を要して、世代を拡張していく方法である。したがって、数世代先までのオリゴチオフェン dendrimer を得るためには非常に多くの工程を必要とする (Scheme 3-1-1)。そのため、効率的な合成法の開発研究は有機化学において非常に重要な課題である。



Scheme 3-1-1. 従来のオリゴチオフェン dendrimer の合成法

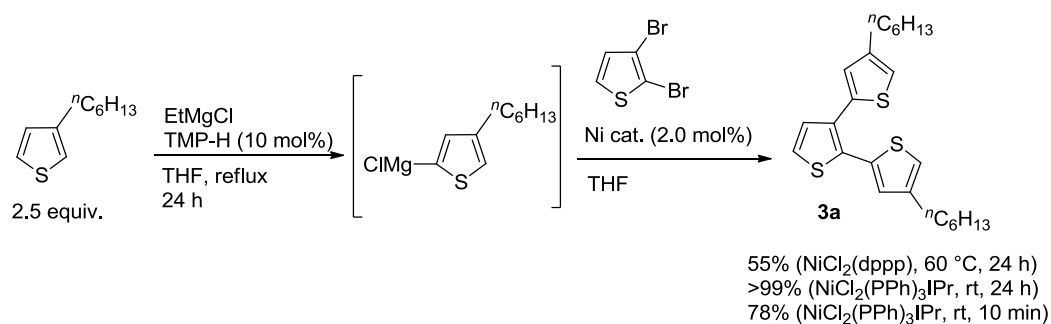
筆者は、第 2 章で述べたように、Knöchel-Hauser 塩基 (TMPMgCl·LiCl)^{11,12} または触媒量の TMP-H と Grignard 反応剤を用いる 3 位置換チオフェンの位置選

択的な脱プロトン化とニッケル触媒を用いたカップリング反応を利用することによって、head-to-tail 型のオリゴチオフェン合成法の開発に成功している。¹³ そこで、第3章では、3位置換チオフェンを位置選択的に脱プロトン化した後に、ニッケル触媒存在下、2,3-ジブロモチオフェンとカップリングを行うと分岐状の3量体オリゴチオフェンが得られ、この脱プロトンのカップリング反応を繰り返すことによって、従来の有機スズや有機ホウ素とのクロスカップリング反応を用いる方法に比べ、合成プロセスの簡略化されたオリゴチオフェンデンドリマーの効率的な合成法の開発に成功したので記述する。

3-2. 結果と考察

3-2-1. 3位置換チオフェンの位置選択的なカップリング反応を用いる構造が明確に制御された分岐状オリゴチオフェンの合成

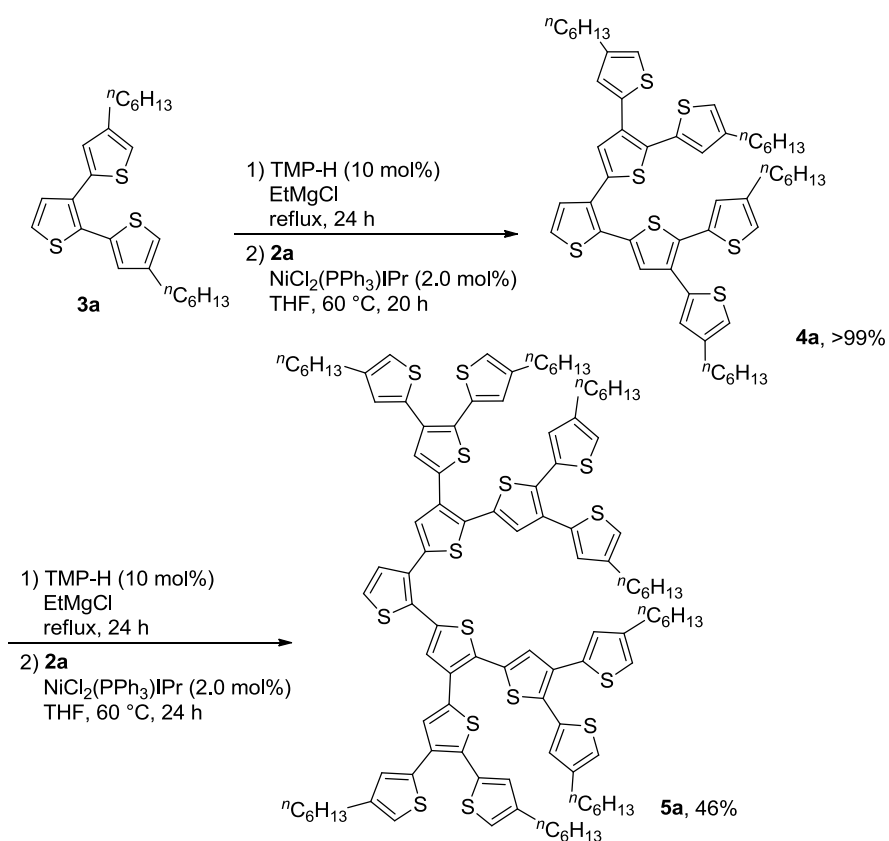
最初に、遷移金属触媒を用いる、3-ヘキシルチオフェン (**1a**) と 2,3-ジブロモチオフェン (**2a**) とのカップリング反応の検討を行った。Scheme 3-2-1-1 に示すように、**1a** と 10 mol% の TMP-H と塩化エチルマグネシウム (EtMgCl) を反応させ、5位を位置選択的に脱プロトン化した後に、2.0 mol% の NHC 配位子¹⁴ を有するニッケル触媒、NiCl₂(PPh₃)IPr¹⁵ 存在下、室温 24 時間反応させたところ、分岐状の3量体オリゴチオフェン **3a** が定量的に得られた。また、室温、10 分でも 78% という良好な収率で **3a** を与えた。NiCl₂(dppp) をニッケル触媒として用い、60 °C、24 時間反応させたところ、反応は進行したが、収率が低下した (55%)。



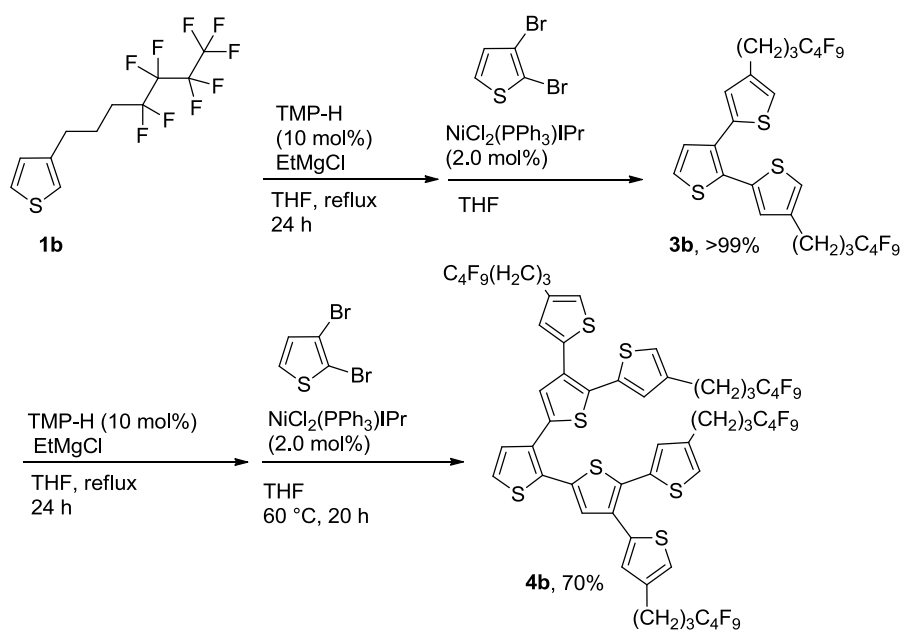
Scheme 3-2-1-1. 3-ヘキシルチオフェン (**1a**) と 2,3-ジブロモチオフェン (**2a**) のカップリング反応.

位置選択的なカップリング反応を繰り返すことによって、15 量体までの分岐状オリゴチオフェンの合成を行った。Scheme 3-2-1-2 に示すように、得られた **3a** と 10 mol% の TMP-H および EtMgCl を還流下、24 時間反応させると、立体的に混み合っていない α 位において位置選択的に脱プロトン化が進行し、ニッケル触媒存在下、**2a** とカップリング反応を 60 °C、24 時間行うことによって 7 量体の分岐状オリゴチオフェン **4a** が 99% の収率で得られた。得られた **4a** と **2a** の位置選択的なカップリング反応も進行し、**5a** を 46% の収率で与えた。

次に、フルオロアルキル基を有するオリゴチオフェン合成を行った。3 位にフルオロアルキル基を有する **1b**¹⁶ と触媒量の TMP-H および EtMgCl の反応を行ったところ、5 位での選択的な脱プロトン化が進行し、続いて NiCl₂(PPh)₃IPr 存在下、**2a** と反応を行うと 3 量体オリゴチオフェン **3b** が定量的に得られた。得られた 3 量体と **2a** とのカップリング反応も効率的に進行し、70% の収率でフルオロアルキル基を有する 7 量体 **4b** が得られた。

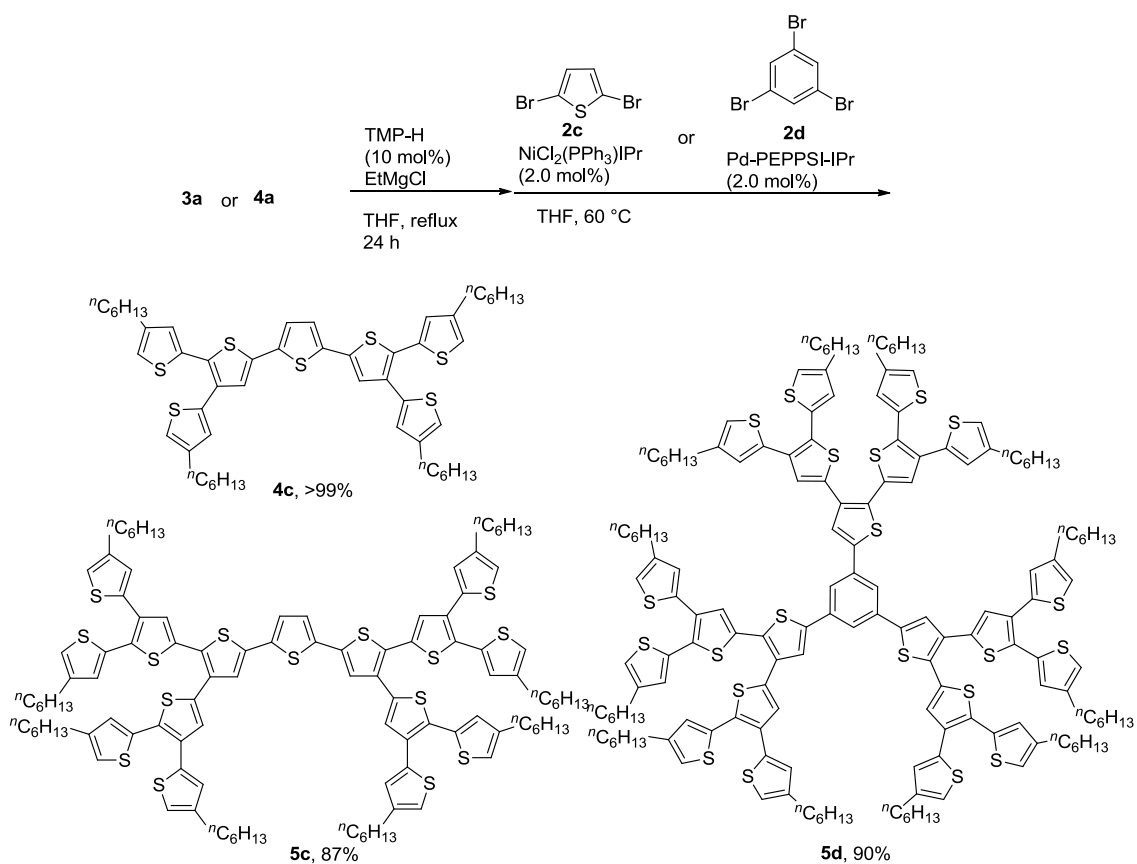


Scheme 3-2-1-2. 位置選択的カップリングを用いた 15 量体までの分岐状オリゴチオフェンの合成.



Scheme 3-2-1-3. フルオロアルキル基をもつ分岐状オリゴチオフェンの合成.

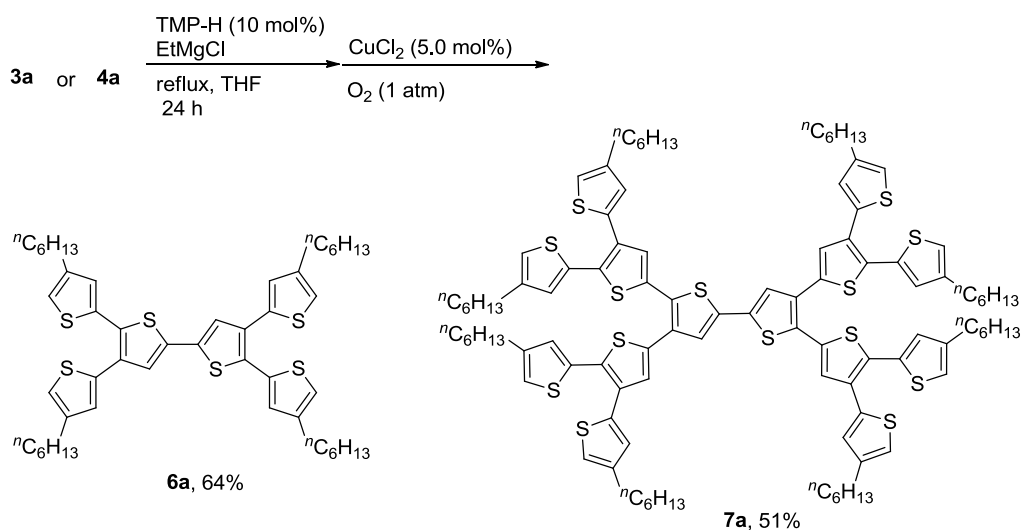
次に、得られた分岐状オリゴチオフエン **3a**, **4a** と様々なジブロモチオフエンやハロゲン化アリールとのカップリング反応を行い、様々な分岐状オリゴチオフエン誘導体の合成を行った。その結果を Scheme 3-2-1-4 のまとめた。**3a** と 2,5-ジブロモチオフエン (**2c**) とのカップリング反応を $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)\text{IPr}$ 存在下、行ったところ、効率的に反応が進行し、定量的に **4c** を与えた。**4a** と **2c** との反応を行ったところ、15 量体 **5c** を良好な収率で与えた。**4a** と 1,3,5-トリブロモベンゼン (**2d**) との反応は、パラジウム触媒、 $\text{Pd-PEPPSI-IPr}^{17}$ 存在下、進行しベンゼン環を中心に有する分岐状オリゴチオフエン誘導体 **5d** が収率 90% で得られた。



Scheme 3-2-1-4. 様々な分岐状オリゴチオフエン誘導体の合成.

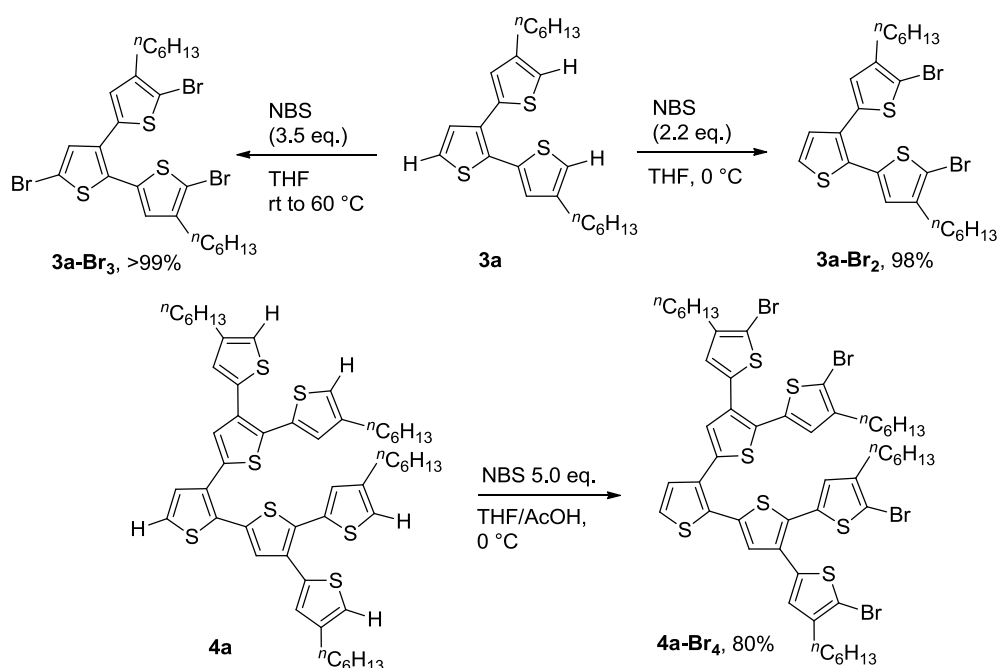
分岐状オリゴチオフエン, **3a** および **4a**, の酸化的ホモカップリング反応の検討

を行った¹⁸. **3a** もしくは **4a** と、触媒量の TMP-H および EtMgCl を還流下、24 時間反応させた後、5.0 mol% の塩化銅 (II) 存在下、反応を行ったところ、ホモカップリング体である **6a**, **7a** が中程度の収率で得られた. (Scheme 3-2-1-5)



Scheme 3-2-1-5. 分岐状オリゴチオフェンの酸化的ホモカップリング反応.

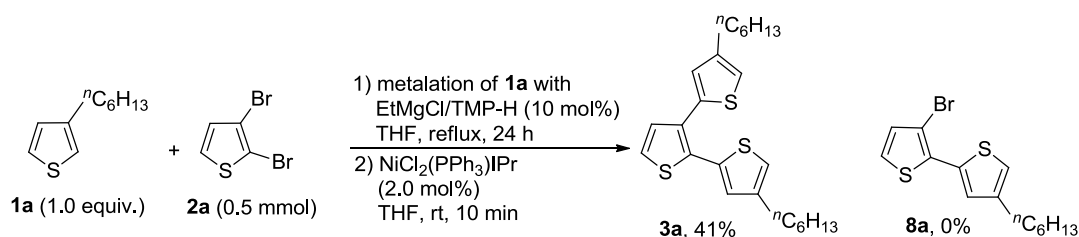
合成した分岐状の 3 量体, 7 量体オリゴチオフェンのさらなる変換のため, α 位の C-H 結合での, ブロモ化の検討を行った. **3a** に対して 3.5 当量の *N*-ブロモスクシンイミド (NBS) を反応させると 3 つの C-H 結合がブロモ化された **3a-Br₃** が得られ, 2.2 当量の NBS を 0 °C で反応させるとヘキシル基に隣接した C-H 結合のみで位置選択的にブロモ化が進行した **3a-Br₂** が得られた. **4a** に対して, 5 当量の NBS を反応させるとヘキシル基に隣接した C-H 結合のみで位置選択的にブロモ化が進行し, **3a-Br₄** が良好な収率で得られた. (Scheme 3-2-1-6)



Scheme 3-2-1-6. 分岐状オリゴチオフエンの位置選択的ブロモ化反応.

3-2-2. 分岐状オリゴチオフエン合成における多重カップリングの反応性

第3章 2-1 節で述べたように、分岐状オリゴチオフエン合成において、**2a** に対して 2.5 当量の **1a** との反応は、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)\text{IPr}$ を触媒に用いると効率的に反応が進行し、室温 10 分で 78% の収率で **3a** を与えるということがわかった。この反応において、反応が完了していないにもかかわらず、ジカップリング体 **3a** のみが選択的に得られ、モノカップリング体 **8a** は全く得られないということがわかった。Scheme 3-2-2-1 に示すように、**1a** に対して、1.0 当量の **2a** の反応を行ったところ、**3a** のみが 41% の収率で得られ、**8a** は全く得られず、未反応の **2a** が 54% 回収された。チオフエン 3 位の C-Br 結合は、2 位の C-Br 結合よりも反応性が低いことが一般的に知られているにもかかわらず、この反応はジカップリング体のみを与えるという特異な反応性を示したため、さらなる検討を行った。



Scheme 3-2-2-1. **1a** と **2a** の 1:1 反応における選択性.

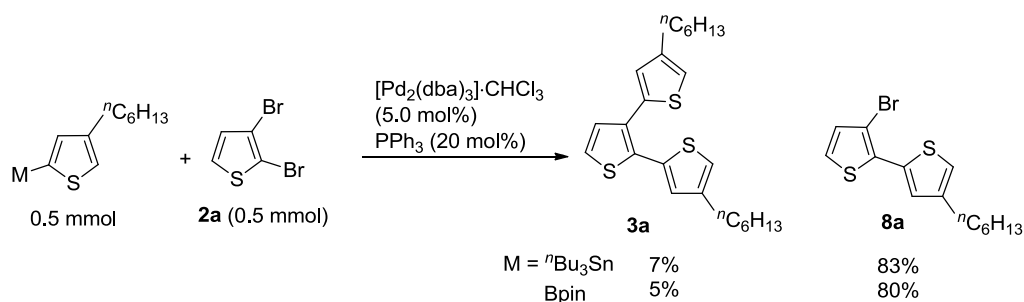
様々な遷移金属触媒を用いて、**1a** と **2a** の 1:1 反応を行い得られる生成物の選択性について調査を行った。その結果を Table 3-2-2-1 にまとめた。パラジウム触媒 Pd-PEPPSI-IPr を用いて 60 °C, 23 時間, 1:1 反応を行ったところ、**3a** と **8a** の混合物がそれぞれ 17%, 32%の収率で得られた。二座ホスフィン配位子を有するニッケル触媒, NiCl₂(dppe), を用いたところ、**3a** のみが 33%の収率で得られた。NiCl₂(dppp)を用いて 1:1 反応を行ったところ、**3a** と **8a** の混合物がそれぞれ 6%, 14%の収率で得られた。NiCl₂(dppf)もしくは Pd(P^tBu₃)₂ を用いて反応を行ったところ、モノカップリング体 **8a** が選択的に得られることがわかったが、収率は低下した。

Table 3-2-2-1. 様々な遷移金属触媒を用いた, **1a** と **2a** の 1:1 反応における選択性^a.

Entry	catalyst	Temp./°C, Time/h	Yield/% ^b	
			3a	8a
1	NiCl ₂ (PPh ₃)IPr	rt, 10 min	41	0
2	Pd-PEPPSI-IPr	60, 23	17	32
3 ^c	NiCl ₂ (dppe)	60, 24	33	0
4 ^c	NiCl ₂ (dppp)	60, 24	6	14
5 ^c	NiCl ₂ (dppf)	60, 24	<1	21
6 ^c	Pd(P ^t Bu ₃) ₂	60, 24	<1	26

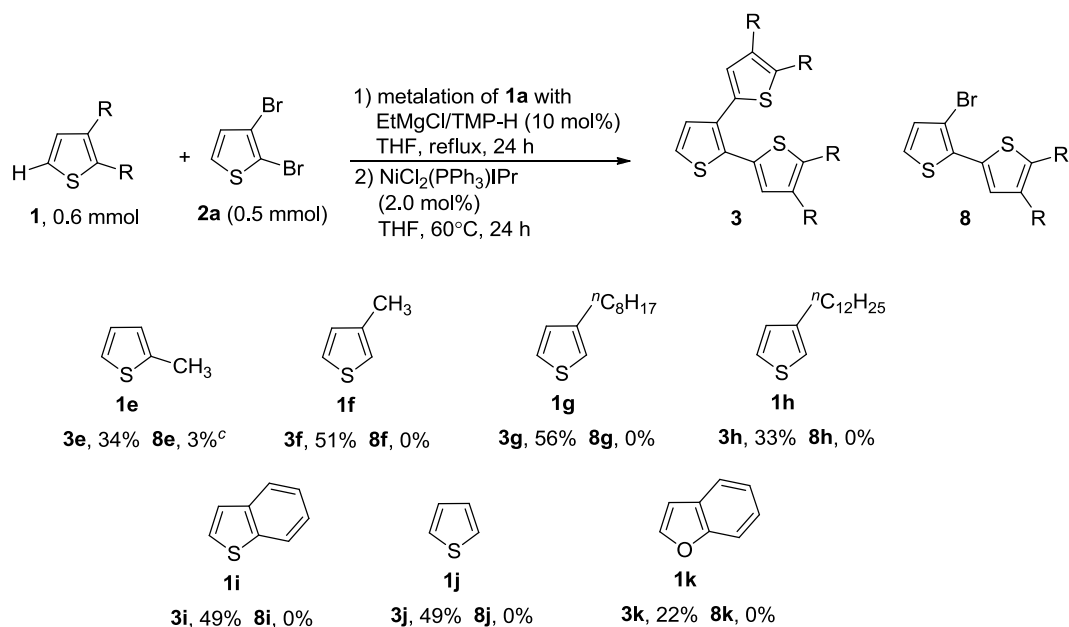
^a Unless otherwise noted, the reaction was carried out with **1a** (0.50 mmol), **2a** (0.5 mmol), TMP-H (0.05 mmol), EtMgCl (0.50 mmol), and catalyst (0.01 mmol) in THF (2.0 mL). ^b Yield of the isolated product. ^c The yield of **3a** and **8a** was estimated by ¹H NMR spectroscopic analysis.

次に, チェニルマグネシウム種の代わりに, チェニルボロン酸エステルもしくはチェニルスズと **2a** との 1:1 反応をパラジウム触媒行った. Scheme 3-2-2-2 に示すように, 4-ヘキシル-2-トリブチルスタニルチオフェンと **2a** との 1:1 反応を, パラジウム触媒存在下, 行ったところモノカップリング体 **8a** を収率 83% で優先的に与え, ジカップリング体 **3a** は 7%であった. チェニルボロン酸エステルを用いて 1:1 反応を行っても同様の傾向が確認され, **8a** および **3a** をそれぞれ 80%, 5%の収率で与えた.



Scheme 3-2-2-2. チエニルボロン酸エステルおよびチエニルスズと **2a** との 1:1 反応.

様々なチオフェン誘導体 **1** と、**2a** との反応を行った。**2a** に対して、1.2 当量の **1** を、TMP-H (10 mol%) と EtMgCl を用いて脱プロトン化した後に、ニッケル触媒存在下、**2a** と反応を行い、得られた生成物の選択性を確認した。Scheme 3-2-2-3 にその結果をまとめた。2-メチルチオフェン **1e** と **2a** の反応は、60 °C、24 時間で、ジカップリング体 **3e** が 34% の収率で優先的に得られ、モノカップリング体 **8e** はわずかに確認するだけであった。3-アルキルチオフェンである 3-メチルチオフェン (**1f**)、3-オクチルチオフェン (**1g**) および 3-ドデシルチオフェン (**1h**) と **2a** との反応を行ったところ、ジカップリング体のみが選択的に得られた。ベンゾ [*b*] チオフェン (**1i**) と **2a** との反応は選択的に進行し、ジカップリング体 **3i** を収率 49% で与えた。無置換のチオフェン (**1j**) の反応も進行し、ジカップリング体 **3j** のみを収率 49% で与えた。ベンゾ [*b*] フラン (**1k**) と **2a** との反応を行ったところ、ジカップリング体 **3k** が収率 22% の収率で得られ、モノカップリング体は全く得られなかった。



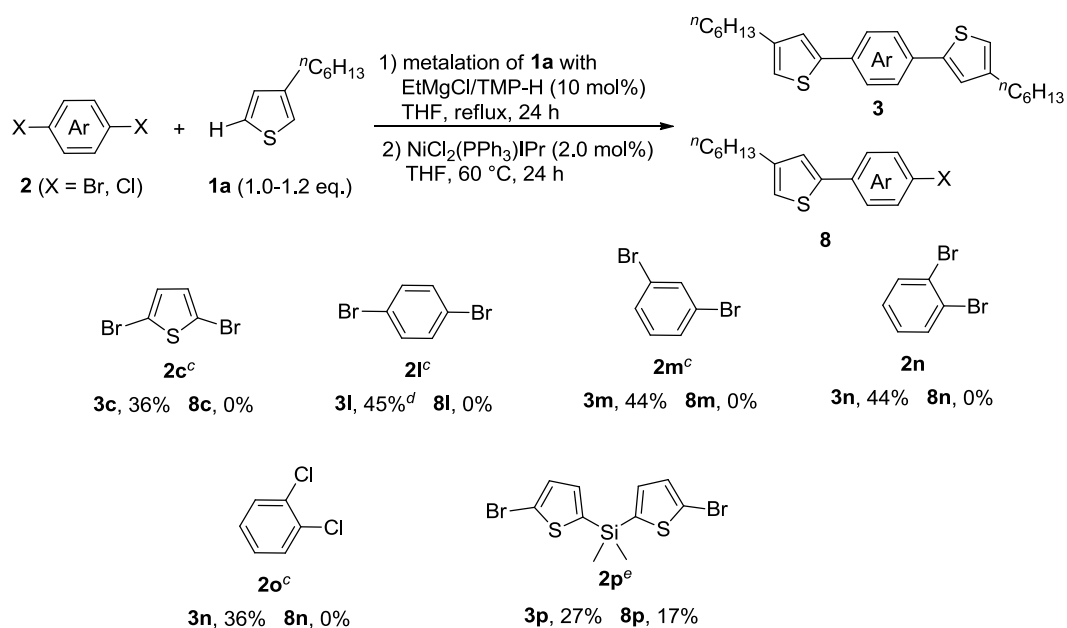
^a Unless otherwise noted, the reaction was carried out with **1** (0.6 mmol), **2a** (0.5 mmol), and NiCl₂(PPh₃)IPr (0.01 mmol) in 2.0 mL of THF at 60 °C for 24 h. ^b Isolated yield. The yield was calculated on the basis of amount of **2a**. ^c The yield was determined by GC analysis.

Scheme 3-2-2-3. 様々なチオフエン誘導体 (1.2 当量) と **2a** との反応 ^{a, b}.

次に、1.0 から 1.2 当量の 3-ヘキシルチオフエン (**1a**) と様々なハロゲン化アリール **2** とのカップリング反応の検討を行った。Scheme 3-2-2-4 にそれらの結果をまとめた。2,5-ジブロモチオフエン (**2c**) と **1a** との反応は、効率的に進行し、ターチオフエン **3c** を選択的に与え、モノカップリング体 **8c** 得られなかった。ジブロモベンゼン、1,4-ジブロモベンゼン (**2l**)、1,3-ジブロモベンゼン (**2m**) および 1,2-ジブロモベンゼン (**2n**) と **1a** との反応を行ったところ、ジカップリング体 **3l**, **3m**, **3n** のみをそれぞれ良好な収率で与えた。1,2-ジクロロベンゼン (**2o**) との 1:1 反応を行ったところ、**3n** のみを選択的に与え、**8n** は全く得られなかった。シリル基をスペーサーに有するジブロモビチオフエン **2p** と **1a** との反応を行ったところ、ジカップリング体とモノカップリング体との混合物が得られ、

それぞれ 27%および 17%の収率であった。

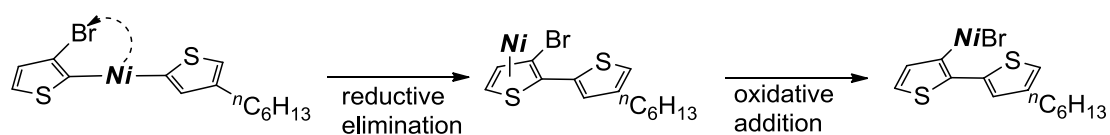
Scheme 3-2-2-3 および Scheme 3-2-2-4 の結果から、ジハロゲン化アリールとチエニルマグネシウムとの 1:1 反応は、NHC 配位子を有するニッケル触媒を用いると、炭素-ハロゲン結合において連続的にカップリング反応が進行し、ジカップリング体が選択的に得られるということがわかった。多重カップリングが進行した詳細な理由は明確にはわかっていないが、ニッケルの高い還元電位や NHC 配位子による電子供与による遅いチオフェン-Ni-チオフェンの還元的脱離が 2 つ目の C-Br 結合への移動が促されたと考えられる。一方、Larrosa らが報告したアルキル亜鉛とハロゲン化アリールの多重カップリング¹⁹を効率的に進行させるパラジウム触媒、Pd-PEPPSI-IPr を用いたところモノカップリング体を優先的に与えたことから、チオフェン-チオフェン結合形成反応においては多重カップリングを起こさないことが示唆される。臭化フェニルマグネシウムと 2,3-ジブロモチオフェン (**2a**) との 1:1 反応を NiCl₂(PPh₃)IPr を用いて行ったところ、モノカップリング体が主生成物として得られることが確認された。²⁰ これらの結果から、多重カップリング反応の発現は、触媒と基質の種類に依存すると考えられる。



^a Unless noted, the reaction was performed with **1a** (0.6 mmol), haloarene (0.5 mmol) and NiCl₂(PPh₃)IPr (0.01 mmol) in 2.0 mL of THF. ^b Isolated yield. The yield was calculated on the basis of amount of **1a**. ^c The reaction was carried out with **2a** (0.5 mmol). ^d The yield was estimated by ¹H NMR analysis. ^e The reaction was carried out with 0.254 mmol of **2p**.

Scheme 3-2-2-4. 様々なハロゲン化アリールと **1a** (1.0-1.2 当量) との反応^{a, b}.

π 共役系を有する基質において、多重カップリング反応が発現すると考えられ、実際に、**1a** のマグネシウム種とシリル基をスペーサーに有するジプロモビチオフェン **2p** との反応は、モノカップリング体とジカップリング体の混合物が得られた。これらの結果は、横澤らによって報告されたクロスカップリング反応を用いた連鎖縮合重合における、触媒移動反応に関係している。^{21, 22} この反応は、ニッケル種が酸化的付加と還元的脱離を繰り返して、π 共役系を分子内移動していくものである。そのような触媒移動の効果によって、2つ目の C-Br 結合において連続反応が加速されたものと考えられる (Scheme 3-2-2-5)。



Scheme 3-2-2-5. 酸化的付加と還元的脱離をともなう触媒移動

3-3. 結論

3位置換チオフェンの位置選択的な脱プロトン化反応と2,3-ジブロモチオフェンとのカップリング反応を繰り返すことによって、構造が明確に制御された分岐状オリゴチオフェンの効率的な合成法の開発に成功した。また、得られた分岐状オリゴチオフェンは様々なハロゲン化物とのカップリング反応が進行し、様々な分岐状オリゴチオフェン誘導体を与えた。

NHC配位子を有するニッケル触媒を用いると、3-ヘキシルチオフェンと2,3-ジブロモチオフェンとのカップリング反応は、非常に短時間で完了し、それらを1:1で反応したところ、ジカップリング体のみを与え、モノカップリング体は全く与えないという特異な反応を見出した。

3-4. 実験項

General

All the reactions were carried out under nitrogen atmosphere. ^1H NMR (300 MHz) and ^{13}C NMR (75 MHz) spectra were measured on Varian Gemini 300 as a CDCl_3 solution unless noted. The chemical shifts were expressed in ppm with CHCl_3 (7.26 ppm for ^1H) or CDCl_3 (77.0 ppm for ^{13}C) as internal standards. IR spectra were recorded on Bruker Alpha with an ATR attachment (Ge). High resolution mass spectra (HRMS) were measured by JEOL JMS-T100LP AccuTOF LC-Plus (ESI) with a JEOL MS-5414DART attachment or JEOL JMS-700 MStation (EI) at the Graduate School of Material Science,

Nara Institute of Science and Technology. For thin layer chromatography (TLC) analyses throughout this work, Merck precoated TLC plates (silica gel 60 F254) were used. Purification by HPLC with preparative SEC column (JAI-GEL-2H) was performed by JAI LC-9201. Gas chromatography analyses were carried out with SHIMADZU GCMS-QP2010 Plus. Nickel catalysts, NiCl₂(dppe) and NiCl₂(dppp), was prepared according to the literature procedures.²³ Other chemicals were purchased and used without further purification.

The reaction of 3-hexylthiophene (1a) with EtMgCl and a catalytic amount of TMP-H followed by coupling with 2,3-dibromothiophene (2a): To a 50 mL Schlenk tube equipped with a magnetic stirring bar were added a 0.99 M solution of EtMgCl in THF (7.5 mL, 7.5 mmol) and TMP-H (0.01 mL, 0.75 mmol). To the solution was added 3-hexylthiophene (**1a**, 0.048 mL, 7.5 mmol) and stirring was continued under reflux for 24 h. *The reaction mixture was cooled to 0 °C (CAUTION: Otherwise, exotherm by the reaction causes boiling of the solvent.)* and then 1.5 mL of THF, 2,3-dibromothiophene (**2a**, 0.074 mL, 3.0 mmol) and NiCl₂(PPh₃)IPr (7.8 mg, 0.01 mmol) were added successively. The mixture was allowed to stir at room temperature for 24 h. The mixture was quenched by saturated aqueous solution of ammonium chloride (1.0 mL). The solution was poured into the mixture of diethyl ether/water and two phases were separated. Aqueous was extracted with diethyl ether twice and the combined organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate. Concentration of the solvent under reduced pressure left a crude oil, which was purified by column chromatography on silica gel using hexanes as an eluent to afford 1.25 g of **3a** (yellow oil, >99%). ¹H NMR δ 0.80-0.97 (m, 6H), 1.16-1.43 (m, 12H), 1.46-1.69 (m, 4H), 2.55 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H),

2.56 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 6.83 (d, $J = 0.8$ Hz, 1H), 6.89-6.92 (m, 2H), 6.96 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 7.14 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 7.23 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H); ^{13}C NMR δ 14.1 ($\times 2$), 22.6 ($\times 2$), 28.9 ($\times 2$), 30.39 ($\times 3$), 30.43, 31.6, 31.7, 119.9, 121.2, 124.1, 127.7, 129.1, 129.6, 131.6, 132.2, 134.6, 137.1, 143.2, 143.3; IR (ATR) 2954, 2926, 2855, 1465, 1457, 1377, 1271, 1201, 840, 780, 728, 695, 673, 649 cm^{-1} ; HRMS (DART-ESI+) Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{S}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 417.1744; found: m/z 417.1746.

Synthesis of 4a: To a 20 mL Schlenk tube equipped with a magnetic stirring bar was added **3a** (520.9 mg, 2.5 mmol) at room temperature. A 0.99 M solution of EtMgCl (1.26 mL, 1.25 mmol) in THF and TMP-H (0.021 mL, 0.125 mmol) were added and stirring was continued under reflux for 24 h. Then, THF (0.74 mL), 2,3-dibromothiophene (**2a**, 0.057 mL, 0.50 mmol) and $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)\text{IPr}$ (7.8 mg, 0.01 mmol) were added successively. The mixture was allowed to stir at 60 °C for 20 h. After cooling to room temperature the mixture was quenched by saturated aqueous solution of ammonium chloride (1.0 mL). The solution was poured into the mixture of diethyl ether/water and two phases were separated. The aqueous phase was extracted with diethyl ether twice and the combined organic phase was dried over anhydrous sodium sulfate. Removal of the solvent left a crude oil, which was purified by chromatography on silica gel (hexanes/EtOAc = 50/1) to afford 466.9 mg of **4a** (orange oil, >99%). ^1H NMR δ 0.88 (t, $J = 6.5$ Hz, 12H), 1.19-1.41 (m, 24H), 1.49-1.66 (m, 8H), 2.55 (t, $J = 7.6$ Hz, 8H), 6.84 (s, 1H), 6.85 (s, 1H), 6.89 (s, 2H), 6.70 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 6.92 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 6.97 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 6.98 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 7.19 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.24 (s, 1H), 7.31 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H); ^{13}C NMR δ 14.1, 22.6, 28.9, 30.36, 30.41, 31.6, 120.0, 120.2, 121.2, 121.4, 124.9, 127.9, 128.1, 128.9, 129.0, 129.2,

129.5, 130.4, 130.9, 131.3, 131.85, 131.93, 132.0, 132.8, 133.1, 134.2, 134.4, 135.3, 136.6, 136.9, 143.1 (×2), 143.2 (×2); IR (ATR) 2954, 2925, 2854, 1464, 1377, 1202, 839, 800, 777, 731, 673, 645 cm⁻¹; HRMS (ESI+) Calcd for C₅₂H₆₄NaS₇ [M+Na]⁺: 935.2951; found: m/z 935.2955.

Synthesis of 5a: Synthesis of **5a** was carried out in a similar manner to the synthesis of **4a** (dark red viscous oil, 46%) from **4a** (538.5 mg, 0.589 mmol), EtMgCl (0.59 mL, 0.589 mmol, 0.99 M in THF), TMP-H (0.010 mL, 0.059 mmol), 2,3-dibromothiophene (**10**, 0.027 mL, 0.235 mmol) and NiCl₂(PPh₃)IPr (9.17 mg, 0.012 mmol) at 60 °C for 24 h in 1.0 mL of THF. ¹H NMR δ 0.77-0.98 (br m, 24H), 1.22-1.44 (br m, 48H), 1.45-1.71 (br m, 16H), 2.42-2.64 (br m, 16H), 6.77 (s, 1H), 6.80 (s, 1H), 6.80-6.83 (m, 3H), 6.84 (s, 1H), 6.86 (s, 2H), 6.87-6.92 (m, 4H), 6.94-6.98 (m, 4H), 7.221 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 7.225 (s, 1H), 7.24 (s, 1H), 7.26-7.29 (m, 3H), 7.30 (s, 1H), 7.35 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H); ¹³C NMR δ 14.1, 22.6, 28.9, 30.3, 30.4, 30.5, 31.66, 31.67, 120.0, 120.1, 120.20, 120.23, 121.17, 121.22, 121.40, 121.44, 125.4, 128.0, 128.1, 128.19, 128.21, 128.1, 129.04, 129.09, 129.1, 129.2, 129.3, 129.6, 129.7, 129.8, 130.42, 130.44, 130.6, 131.1, 131.39, 131.43, 132.0, 132.06, 132.12, 132.2, 132.31, 132.34, 132.59, 132.64, 133.2, 133.4, 133.7, 134.2, 134.3, 134.45, 134.47, 134.50, 134.8, 135.10, 135.11, 136.1, 136.57, 136.63, 136.90, 136.94, 143.18, 143.20, 143.22 (×2), 143.3 (×2), 143.4 (×2); IR (ATR) 2954, 2925, 2854, 1462, 1454, 1434, 1414, 1391, 1378, 1203, 1092, 838, 732, 667, 642 cm⁻¹; HRMS (FAB+) Calcd for C₁₀₈H₁₂₈S₁₅ [M]⁺: 1904.5827; found: m/z 1904.5823.

Synthesis of 3b: Synthesis of **3b** was carried out in a similar manner to the synthesis of **3a** (yellow oil, >99%) from 3-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptan-1-yl)thiophene (**1b**,

0.277 mL, 1.25 mmol), EtMgCl (1.26 mL, 1.25 mmol, 0.99 M in THF), TMP-H (0.021 mL, 0.125 mmol), 2,3-dibromothiophene (**2a**, 0.057 mL, 0.5 mmol) and NiCl₂(PPh₃)IPr (7.8 mg, 0.01 mmol) at 60 °C for 27 h in 2.0 mL of THF. ¹H NMR δ 1.82-2.20 (m, 8H), 2.67 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.68 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 6.89 (s, 2H), 6.94 (s, 1H), 6.96 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.14 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 7.27 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H); ¹³C NMR δ 21.0 (t, *J*_{C-F} = 3.8 Hz), 29.52, 29.54, 30.1 (t, *J*_{C-F} = 22 Hz), 121.0, 122.2, 124.5, 127.3, 128.7, 129.6, 131.6, 132.2, 135.4, 137.9, 141.0, 141.1; IR (ATR) 1219, 1168, 1132, 1010, 880, 848, 737, 719 cm⁻¹; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₂₆H₁₉F₁₈S₃ [M+H]⁺: 769.0361; found: m/z 769.0338.

Synthesis of 4a: Synthesis of **4a** was carried out in a similar manner to the synthesis of **4a** (yellow viscous oil, 80%) from **3b** (960.7 mg, 1.25 mmol), EtMgCl (1.26 mL, 1.25 mmol, 0.99 M in THF), TMP-H (0.021 mL, 0.125 mmol), 2,3-dibromothiophene (**2a**, 0.057 mL, 0.5 mmol) and NiCl₂(PPh₃)IPr (7.8 mg, 0.01 mmol) at 60 °C for 19 h in 2.0 mL of THF. ¹H NMR δ 1.79-2.22 (m, 16H), 2.66 (t, *J* = 7.4 Hz, 8H), 6.89 (s, 2H), 6.89-6.91 (m, 4H), 6.96-7.00 (m, 2H), 7.198 (s, 1H), 7.199 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 7.24 (s, 1H), 7.33 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H); ¹³C NMR δ 21.00, , 21.01, 29.54, 29.55, 29.59, 30.2 (t, *J*_{C-F} = 23 Hz), 121.1, 121.3, 122.2, 122.4, 125.3, 127.6, 127.7, 128.5, 128.7, 129.3, 129.7, 130.5, 131.1, 131.5, 131.97, 132.03, 132.1, 133.1, 133.3, 134.9, 135.2, 135.8, 137.4, 137.7, 141.0, 141.1, 141.16, 141.20; IR (ATR) 2952, 1462, 1356, 1219, 1168, 1132, 1010, 927, 880, 849, 737, 720, 646 cm⁻¹; HRMS (ESI+) Calcd for C₅₆H₃₆F₃₆S₇ [M]⁺:1616.0287; found: m/z 1616.0262.

Synthesis of 4c: To a 20 mL Schlenk tube equipped with a magnetic stirring bar was

added **3a** (416.7 mg, 1.0 mmol) at room temperature. To the solution 0.99 M EtMgCl (1.01 mL, 1.0 mmol) in THF and TMP-H (0.017 mL, 0.10 mmol) were added and stirring was continued under reflux for 24 h. Then, THF (0.6 mL), 2,5-dibromothiophene (**2c**, 0.045 mL, 0.40 mmol) and NiCl₂(PPh₃)IPr (6.2 mg, 0.008 mmol) were added successively. The mixture was allowed to stir at 60 °C for 23 h. After cooling to room temperature the mixture was quenched by saturated aqueous solution of ammonium chloride (1.0 mL). The solution was poured into the mixture of diethyl ether/water and two phases were separated. The aqueous phase was extracted with diethyl ether twice and the combined organic phase was dried over anhydrous sodium sulfate. Removal of the solvent left a crude oil, which was purified by chromatography on silica gel (hexanes/EtOAc = 50/1) to afford 371.2 mg of **4c** (yellow oil, >99%). ¹H NMR δ 0.89 (t, *J* = 6.6 Hz, 12H), 1.19-1.43 (m, 24H), 1.48-1.73 (m, 8H), 2.56 (t, *J* = 7.6 Hz, 8H), 6.88 (s, 4H), 6.94 (d, *J* = 1.2 Hz, 2H), 6.99 (d, *J* = 1.2 Hz, 2H), 7.10 (s, 2H), 7.19 (s, 2H); ¹³C NMR δ 14.1, 22.6, 28.9, 30.36, 30.38, 30.42, 30.44, 31.65, 31.67, 120.3, 121.4, 124.5, 126.2, 128.2, 128.9, 131.0, 132.5, 134.3, 134.8, 135.7, 136.5, 143.3, 143.4; IR (ATR) 2954, 2925, 2854, 1513, 1464, 1377, 1202, 834, 793, 734, 643, 626 cm⁻¹; HRMS (ESI+) Calcd for C₅₂H₆₄S₇[M]⁺: 912.3053; found: *m/z* 912.3076.

Synthesis of 5c: Synthesis of **5c** was carried out in a similar manner to the synthesis of **4c** (dark red viscous oil, 87%) from **4a** (228.38 mg, 0.25 mmol), EtMgCl (0.25 mL, 0.25 mmol, 0.99 M in THF), TMP-H (0.004 mL, 0.025 mmol), 2,5-dibromothiophene (**2c**, 0.011 mL, 0.1 mmol) and NiCl₂(PPh₃)IPr (1.56 mg, 0.002 mmol) at 60 °C for 20 h in 0.5 mL of THF. ¹H NMR δ 0.88 (t, *J* = 6.5 Hz, 24H), 1.14-1.40 (br m, 48H), 1.50-1.66 (br m, 16H), 2.55 (t, *J* = 7.6 Hz, 16H), 6.85 (d, *J* = 1.1 Hz, 2H), 6.86 (d, *J* =

1.1 Hz, 2H), 6.87-6.89 (m, 4H), 6.91-6.94 (m, 4H), 6.98 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H), 7.00 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H), 7.15 (s, 2H), 7.25 (s, 4H), 7.26 (s, 2H); ^{13}C NMR δ 14.05, 14.06, 22.58, 22.59, 28.92, 28.93, 30.35, 30.36, 30.38, 30.41, 30.5, 31.6, 31.7, 120.2, 120.3, 121.3, 121.5, 125.0, 126.2, 128.1, 128.3, 129.1, 129.2, 129.8, 130.32, 130.34, 130.4, 131.8, 132.09, 132.13, 132.4, 133.4, 134.1, 134.4, 134.7, 135.6, 135.8, 136.5, 136.8, 143.28, 143.31, 143.40, 143.42; IR (ATR) 2955, 2925, 2855, 1723, 1680, 1464, 1377, 1261, 1200, 1093, 1019, 839, 798, 735, 673, 663, 640 cm^{-1} ; HRMS (ESI+) Calcd for $\text{C}_{108}\text{H}_{128}\text{S}_{15} [\text{M}]^+$: 1904.5827; found: m/z 1904.5855.

Synthesis of 5d: Synthesis of **5d** was carried out in a similar manner to the synthesis of **5c** (dark red viscous oil, 90%) from **4a** (328.9 mg, 0.36 mmol), EtMgCl (0.36 mL, 0.36 mmol, 0.99 M in THF), TMP-H (0.006 mL, 0.036 mmol), 1,3,5-tribromobenzene (**2d**, 31.48 mg, 0.1 mmol) and PEPPSI-IPr (1.35 mg, 0.002 mmol) at 60 °C for 20 h in 0.5 mL of THF. ^1H NMR δ 0.86-0.90 (m, 36H), 1.18-1.42 (m, 72H), 1.49-1.66 (m, 24H), 2.55 (t, $J = 7.6$ Hz, 24H), 6.83-6.87 (m, 6H), 6.88 (br s, 6H), 6.94 (br s, 6H), 6.99 (d, $J = 1.4$ Hz, 3H), 7.00 (d, $J = 1.3$ Hz, 3H), 7.30 (s, 3H), 7.32 (s, 3H), 7.51 (s, 3H), 7.77 (s, 3H); ^{13}C NMR δ 14.0, 22.60, 22.61, 29.0, 30.35, 30.41, 30.47, 31.66, 31.68, 120.1, 120.3, 121.3, 121.5, 122.2, 126.7, 128.1, 128.2, 129.0, 129.1, 129.9, 130.3, 131.6, 132.00, 132.06, 132.11, 132.4, 132.7, 133.3, 134.2, 134.4, 134.9, 135.0, 136.5, 136.9, 141.5, 143.2 ($\times 2$), 143.3, 143.4; IR (ATR) 2954, 2926, 2854, 1682, 1591, 1521, 1463, 1410, 1377, 1202, 1143, 1096, 1048, 837, 734, 684, 643, 612 cm^{-1} ; HRMS (ESI+) Calcd for $\text{C}_{162}\text{H}_{192}\text{S}_{21} [\text{M}]^+$: 2808.9159; found: m/z 2808.93512.

Synthesis of 6a: To a 20 mL Schlenk tube equipped with a magnetic stirring bar was

added **3a** (208.35 mg, 0.50 mmol) at room temperature. To the solution 0.99 M EtMgCl (0.61 mL, 0.6 mmol) in THF and TMP-H (0.008 mL, 0.050 mmol) were added and stirring was continued under reflux for 24 h. Then, 1.4 mL of THF and copper(II) chloride (3.36 mg, 0.025 mmol) were added successively. The mixture was allowed to stir under O₂ atmosphere at 60 °C for 26 h. The mixture was quenched by saturated aqueous solution of ammonium chloride (1.0 mL). The solution was poured into the mixture of diethyl ether/water and two phases were separated. Aqueous was extracted with diethyl ether twice and the combined organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate and concentrated under reduced pressure to leave a crude oil, which was purified by chromatography on silica gel (hexanes) to afford 132.4 mg of homo-coupling product **6a**. ¹H NMR δ 0.89 (t, *J* = 6.6 Hz, 12H), 1.23-1.42 (m, 24H), 1.52-1.66 (m, 8H), 2.56 (t, *J* = 7.6 Hz, 8H), 6.85-6.90 (m, 4H), 6.94 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H), 6.98 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H), 7.20 (s, 2H); ¹³C NMR δ 14.06, 14.07, 22.59, 22.60, 28.9, 30.37, 30.40, 30.43, 30.46, 30.66, 31.68, 120.3, 121.4, 126.4, 128.2, 129.0, 131.2, 132.6, 134.3, 134.6, 136.6, 143.3, 143.5; IR (ATR) 2955, 2925, 2854, 1465, 1457, 1437, 1377, 1260, 1201, 1091, 1018, 828, 798, 734, 672, 638 cm⁻¹; HRMS (ESI+) Calcd for C₄₈H₆₃S₆ [M+H]⁺: 831.3254; found: m/z 831.3264.

Synthesis of 7a: Synthesis of **7a** was carried out in a similar manner to the synthesis of **6a** (red viscous oil, 51%) from **4a** (182.7 mg, 0.20 mmol), EtMgCl (0.20 mL, 0.20 mmol, 0.99 M in THF), TMP-H (0.003 mL, 0.02 mmol) and CuCl₂ (1.34 mg, 0.01 mmol) under oxygen atmosphere at room temperature for 20 h in 0.8 mL of THF. ¹H NMR δ 0.89 (t, *J* = 6.6 Hz, 24H), 1.21-1.44 (br m, 48H), 1.51-1.66 (br m, 16H), 2.55 (t, *J* = 7.6 Hz, 16H), 6.85 (d, *J* = 1.1 Hz, 2H), 6.86 (d, *J* = 1.1 Hz, 2H), 6.87-6.90 (m, 4H),

6.90-6.95 (m, 4H), 6.99 (d, $J = 1.3$ Hz, 2H), 7.00 (d, $J = 1.3$ Hz, 2H), 7.26 (s, 2H), 7.27 (s, 4H); ^{13}C NMR δ 14.08, 14.09, 22.60, 22.62, 28.94, 28.95, 28.96, 30.37, 30.38, 30.40, 30.43, 30.47, 31.66, 31.68, 120.2, 120.3, 121.4, 121.6, 126.6, 128.1, 128.3, 129.1, 129.2, 129.9, 130.4, 130.8, 131.9, 132.1, 132.2, 132.4, 132.5, 133.4, 134.1, 134.4, 134.6, 135.0, 136.5, 136.8, 143.29, 143.32, 143.41, 143.44; IR (ATR) 2954, 2925, 2854, 1519, 1464, 1377, 1261, 1201, 1094, 1043, 830, 799, 734, 643 cm^{-1} ; HRMS (FAB+) Calcd for $\text{C}_{104}\text{H}_{126}\text{S}_{14} [\text{M}]^+$: 1822.5949; found: m/z 1822.5782.

Bromination of 3a and 4a with *N*-bromosuccinimide (NBS)

Synthesis of 3a-Br₂: To a 20 mL of Schlenk tube equipped with a magnetic stirring bar were added **3a** (208.35 mg, 0.5 mmol) and THF (3.0 mL). After cooling to 0 °C in ice bath, NBS (35.6 mg, 0.20 mmol) was added in one portion and the resulting mixture was stirred at 0 °C for 1 h. Additional NBS (35.6 mg \times 4 + 17.8mg, 0.2 mmol \times 4 + 0.1 mmol) was then added at 0 °C with an interval of each 1 h. The mixture was quenched by water and the solution was poured into the mixture of diethyl ether/water and two phases were separated. Aqueous was extracted with diethyl ether twice and the combined organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate and concentrated under reduced pressure to leave a crude oil, which was purified by chromatography on silica gel (hexanes) to afford 280.7 mg of **3a-Br₂** (yellow oil, 98%). ^1H NMR δ 0.79-0.96 (m, 6H), 1.14-1.42 (m, 12H), 1.43-1.67 (m, 6H), 2.52 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.54 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 6.77 (s, 1H), 6.84 (s, 1H), 7.08 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H); ^{13}C NMR δ 14.1, 22.6, 28.8, 29.5, 29.61, 29.63, 31.59, 31.61, 109.1, 110.3, 124.8, 127.6, 129.0, 129.3, 131.2, 131.7, 134.1, 136.5, 142.1, 142.3; IR (ATR) 2954, 2925, 2855, 1463, 1402, 1377, 1201, 1177, 1092, 999, 876, 837, 783, 729, 695, 641

cm⁻¹; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₂₄H₃₁⁷⁹Br⁸¹BrS₃ [M+H]⁺: 574.9934; found: m/z 574.9924.

Synthesis of 3a-Br₃: To a 20 mL of Schlenk tube equipped with a magnetic stirring bar were added **3a** (208.35 mg, 0.5 mmol) and THF (3.0 mL). NBS (177.99 mg, 1.0 mmol) was added in one portion and the resulting mixture was stirring at room temperature for 1 h. Additional NBS (133.49 mg, 0.75 mmol) was then added and the reaction mixture was heated to 60 °C and was allowed to stir at 60 °C for 1 h. Further addition of NBS (17.80 mg, 0.10 mmol) followed and the mixture was allowed to stir at 60 °C for 12 h. After cooling to room temperature, the mixture was quenched by water and the solution was poured into the mixture of diethyl ether/water and two phases were separated. Aqueous was extracted with diethyl ether twice and the combined organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate and concentrated under reduced pressure to leave a crude oil, which was purified by chromatography on silica gel (hexanes) to afford 335.5 mg of **3a-Br₃** (yellow oil, >99%). ¹H NMR δ 0.76-1.01 (m, 6H), 1.12-1.44 (m, 12H), 1.45-1.62 (m, 6H), 2.52 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.53 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.74 (s, 1H), 6.80 (s, 1H), 7.06 (s, 1H); ¹³C NMR δ 14.1, 22.6, 28.9, 29.4, 29.57, 29.60, 31.57, 31.60, 109.7, 111.0, 112.0, 127.9, 129.4, 131.6, 132.1, 132.2, 132.8, 135.2, 142.1, 142.4; IR (ATR) 2955, 2925, 2855, 1522, 1461, 1403, 1377, 1200, 1174, 1096, 1002, 972, 829, 793, 776, 725, 705, 665, 642 cm⁻¹; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₂₄H₃₀⁷⁹Br⁸¹Br₂S₃ [M+H]⁺: 654.9019; found: m/z 654.9019.

Synthesis of 4a-Br₄: To a 20 mL of Schlenk tube equipped with a magnetic stirring bar were added **4a** (182.7 mg, 0.2 mmol), acetic acid (2.0 mL) and THF (2.0 mL). After

cooling to 0 °C in ice bath, NBS (71.19 mg, 0.40 mmol) was added in one portion and the resulting mixture was stirring at 0 °C for 1 h. Additional NBS (35.6 mg×3, 0.2 mmol×3) was then added at 0 °C with an interval of each addition for 1 h and then the mixture was allowed to stir for 1.5 h. The mixture was quenched by water and the solution was poured into the mixture of diethyl ether/water and two phases were separated. Aqueous was extracted with diethyl ether twice and the combined organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate and concentrated under reduced pressure to leave a crude oil, which was purified by chromatography on silica gel (hexanes) to afford 280.7 mg of **4a-Br₄** (orange oil, 80%) ¹H NMR δ 0.89 (t, *J* = 6.5 Hz, 12H), 1.17-1.41 (br m, 24H), 1.46-1.64 (m, 8H), 2.53 (t, *J* = 7.6 Hz, 8H), 6.77 (s, 1H), 6.79 (s, 1H), 6.845 (s, 1H), 6.852 (s, 1H), 7.10 (s, 1H), 7.15 (s, 1H), 7.17 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 7.32 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H); ¹³C NMR δ 14.07, 14.08, 22.57, 22.58, 28.8, 29.46, 29.48, 29.6, 29.7, 31.58, 31.61, 109.2, 109.4, 110.4, 110.7, 125.4, 127.9, 128.1, 128.8, 128.90, 128.94, 129.6, 130.0, 131.0, 131.3, 131.48, 131.51, 131.6, 132.6, 133.5, 133.6, 133.8, 135.9, 136.0, 136.3, 142.23, 142.26, 142.37, 142.41; IR (ATR) 2953, 2925, 2855, 1512, 1461, 1408, 1377, 1200, 1178, 1095, 1001, 974, 835, 759, 728, 710, 677, 668, 649, 612 cm⁻¹; HRMS (ESI+) Calcd for C₅₂H₆₀⁷⁹Br₂⁸¹Br₂NaS₇ [M+Na]⁺: 1250.9330; found: m/z 1250.9363.

Synthesis of 2-(4-hexylthiophene-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (1a-Bpin) with EtMgCl and TMP-H (10 mol%): To a 50 mL Schlenk tube equipped with a magnetic stirring bar were added 0.99 M EtMgCl (3.9 mL, 3.9 mmol) in THF and TMP-H (0.051 mL, 0.3 mmol). To the solution was added 3-hexylthiophene (**1a**, 0.539 mL, 3.0 mmol) and stirring was continued under reflux for 24 h. After cooling to

room temperature 2.0 mL of THF was added. The reaction mixture was cooled to 0 °C and then trimethylborate (0.681 mL, 3.3 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was stirred at room temperature for 10 min and then was quenched with 0.1 M hydrochloric acid. The mixture was poured into water/EtOAc and two phases were separated. Aqueous was extracted with diethyl ether twice. The combined organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate and concentrated under reduced pressure to leave a crude oil (yellow oil). To 50 mL Schlenk tube equipped with a magnetic stirring bar were added the obtained crude oil, pinacol (389.9 mg, 3.3 mmol) and 5.0 mL of 1,4-dioxane. After stirring at 80 °C for 40 h, the mixture was poured into water/EtOAc and two phases were separated. Aqueous was extracted with diethyl ether twice. The combined organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate and concentrated under reduced pressure to leave a crude oil, which was purified by column chromatography on silica gel using hexane/EtOAc (100/1) as an eluent to afford 521 mg of 2-(4-hexylthiophene-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane²⁴ (**1a-Bpin**, yellow oil, 59%). ¹H NMR δ 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H), 1.24-1.40 (m, 6H), 1.34 (s, 12H), 1.51-1.67 (m, 2H), 2.62 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.21 (s, 1H), 7.47 (s, 1H); ¹³C NMR δ 14.0, 22.5, 24.6 (×4), 28.9, 29.9, 30.5, 31.6, 127.4, 138.3, 144.5; IR (ATR) 2978, 2957, 2928, 2856, 1688, 1545, 1444, 1380, 1372, 1326, 1301, 1270, 1214, 1198, 1165, 1142, 1112, 1026, 1000, 961, 854, 832, 772, 685, 665 cm⁻¹; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₁₆H₂₈BO₂S [M+H]⁺: 295.1903; found: m/z 295.1900.

The reaction of 2-(4-hexylthiophene-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (1a-Bpin) with 2a: To a 20 mL Schlenk tube equipped with a magnetic stirring bar were added 2-(4-hexylthiophene-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (**1a-Bpin**,

147.1 mg, 0.5 mmol), 2,3-dibromothiophene (**2a**, 0.057 mL, 0.5 mmol), Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (25.8 mg, 0.025 mmol), PPh₃ (26.2 mg, 0.1 mmol), aqueous solution of potassium carbonate (2.0 M, 0.75 mL, 1.5 mmol) and 2.0 mL of THF. The reaction mixture was allowed to warm to 70 °C and stirred for 41 h. The mixture was poured into the mixture of diethyl ether/water and two phases were separated. Aqueous was extracted with diethyl ether twice. The combined organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate and concentrated under reduced pressure to leave a crude oil, which was purified by column chromatography on silica gel using hexane as an eluent to afford 132.9 mg of 2-(3-bromothiophene-2-yl)-4-hexylthiophene (**8a**, pale yellow oil, 81%) and 9.7 mg of **3a** (5%)

2-(3-Bromothiophene-2-yl)-4-hexylthiophene (8a): ¹H NMR δ 0.89 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H), 1.24-1.44 (m, 6H), 1.57-1.72 (m, 2H), 2.61 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 6.94 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 7.00 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 7.15 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 7.24 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H); ¹³C NMR δ 14.0, 22.6, 28.9, 30.3, 30.4, 31.6, 107.5, 120.8, 124.0, 128.0, 131.8, 132.6, 133.9, 143.5; IR (ATR) 2955, 2926, 2855, 1511, 1463, 1377, 1343, 1209, 1140, 1081, 864, 854, 836, 798, 738, 701, 668, 647, 629, 611 cm⁻¹; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₁₄H₁₈⁷⁹BrS₃ [M+H]⁺: 329.0033; found: *m/z* 329.0036.

Synthesis of 4-hexyl-2-tributylstannylthiophene (1a-SnⁿBu₃)²⁵ with EtMgCl and TMP-H (10 mol%): To a 20 mL Schlenk tube equipped with a magnetic stirring bar were added 0.99 M EtMgCl (1.2 mL, 1.2 mmol) in THF and TMP-H (0.017 mL, 0.1 mmol). To the solution was added 3-hexylthiophene (**1a**, 0.18 mL, 1.0 mmol) and stirring was continued under reflux for 24 h. After cooling to room temperature 2.8 mL of THF was added. The reaction mixture was cooled to 0 °C and then tributyltin

chloride (0.325 mL, 1.2 mmol) was added dropwise. The reaction was allowed to warm to room temperature and stirred for 1 h. The mixture was poured into water and aqueous was extracted with diethyl ether. The combined organic extracts were washed with KF aqueous solution to remove the unreacted tin residue and then dried over anhydrous Na₂SO₄. After removal of the solvent, the residue (pale yellow oil) was used directly to further coupling reactions. ¹H NMR δ 0.83-0.94 (m, 12H), 1.02-1.15 (m, 6H), 1.21-1.42 (m, 12H), 1.46- 1.69 (m, 8H), 2.65 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 6.96 (d, *J* = 0.8 Hz, 1H), 7.19 (d, *J* = 0.8 Hz, 1H)

The reaction of 4-hexyl-2-tributylstannylthiophene (1a-SnⁿBu₃) with 2a: To a 20 mL Schlenk tube equipped with a magnetic stirring bar were added 4-hexyl-2-tributylstannylthiophene (1a-SnⁿBu₃, 228.7 mg, 0.5 mmol), 2,3-dibromothiophene (2a, 0.057 mL, 0.5 mmol), Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (25.8 mg, 0.025 mmol), PPh₃ (26,2 mg, 0.1 mmol) and 3.0 mL of DMF. The mixture was allowed to stir at 100 °C for 34 h. After cooling to room temperature the mixture was quenched by water. The solution was poured into the mixture of diethyl ether/water and two phases were separated. Aqueous was extracted with diethyl ether twice and the combined organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate and concentrated under reduced pressure to leave a crude oil, which was purified by chromatography on silica gel (containing 10 wt% of K₂CO₃) using hexanes as an eluent to afford 137.3 mg of 8a (83%) and 15.1 mg of 3a (7%).

Representative procedure for the 1:1 reaction of thiophene derivatives with haloarenes: To a 20 mL Schlenk tube equipped with a magnetic stirring bar were added 0.99 M EtMgCl (0.505 mL, 0.5 mmol) in THF and TMP-H (0.008 mL, 0.05 mmol). To

the solution were added 3-hexylthiophene (**2a**, 0.09 mL, 0.50 mmol) and stirring was continued under reflux for 24 h. Then, 1.4 mL of THF, 1,3-dibromobenzene (**2m**, 118 mg, 0.5 mmol) and NiCl₂(PPh₃)IPr (7.8 mg, 0.01 mmol) were added successively. The mixture was allowed to stir at 60 °C for 24 h. The mixture was quenched by saturated aqueous solution of ammonium chloride (1.0 mL). The solution was poured into the mixture of diethyl ether/water and two phases were separated. Aqueous was extracted with diethyl ether twice and the combined organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate and concentrated under reduced pressure to leave a crude oil, which was purified by column chromatography on silica gel using hexanes as an eluent to afford 89.7 mg 1,3-bis(3-hexylthiophen-5-yl)benzene (**3m**, 44%, pale yellow oil). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 0.90 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H), 1.18-1.48 (m, 12H), 1.59-1.75 (m, 4H), 2.63 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H), 6.89 (d, *J* = 0.9 Hz, 2H), 7.20 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H), 7.31-7.39 (m, 1H), 7.48 (dd, *J* = 1.7, 7.0 Hz, 2H), 7.79 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 14.1, 22.6, 29.0, 30.4, 30.6, 31.7, 119.7, 123.1, 124.7, 124.8, 129.3, 135.3, 143.6, 144.3; IR (ATR) 2954, 2926, 2854, 1600, 1577, 1559, 1549, 1489, 1465, 1458, 1377, 1261, 1204, 1088, 1025, 880, 837, 787, 729, 687, 668, 652, 633 cm⁻¹; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₂₆H₃₅S₂ [M+H]⁺:411.2180; found: m/z 411.2164.

2,3-bis(3-methylthiophen-5-yl)thiophene (3f)

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 2.23 (d, *J* = 0.9 Hz, 3H), 2.25 (d, *J* = 0.9 Hz, 3H), 6.82-6.86 (m, 1H), 6.89-6.91 (m, 2H), 6.95 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 7.12 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 15.65, 15.69, 120.7, 120.8, 122.0, 122.1, 124.1, 124.2, 128.7, 129.7, 130.1, 131.6, 132.1, 134.6, 137.2, 137.5, 137.6; IR (ATR) 1551, 1523, 1444, 1399, 1380, 1253, 1201, 142, 1090, 1031, 991, 875, 837, 797, 779, 737, 693, 645 cm⁻¹; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₁₄H₁₃S₃

$[M+H]^+$:277.0179; found: m/z 277.0188.

2,3-bis(3-octylthiophen-5-yl)thiophene (3g)

1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H), 1.11-1.42 (m, 20H), 1.47-1.68 (m, 4H), 2.47-2.63 (m, 4H), 6.83 (s, 1H), 6.87-6.92 (m, 2H), 6.96 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 7.13 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 7.23 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 14.1, 22.7, 29.3, 29.41, 29.43, 30.40, 30.43, 31.9, 119.9, 121.2, 124.1, 127.7, 129.1, 129.6, 131.7, 132.2, 134.6, 137.1, 143.2, 143.3; IR (ATR) 2955, 2924, 2854, 1462, 1378, 1256, 1201, 1045, 840, 797, 725, 695, 645 cm^{-1} ; HRMS (DART-ESI+) Calcd for $C_{28}H_{41}S_3$ $[M+H]^+$:473.2370; found: m/z 473.2358.

2,3-bis(3-dodecylthiophen-5-yl)thiophene (3h)

1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H), 1.61-1.41 (m, 36H), 1.50-1.64 (m, 4H), 2.49-2.61 (m, 4H), 6.83 (s, 1H), 6.87-6.91 (m, 2H), 6.96 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 7.13 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 7.23 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 14.1, 22.7, 29.3, 29.4, 29.48, 29.5, 29.63, 29.66, 29.70, 30.44, 30.45, 30.5, 31.9, 119.9, 121.2, 124.0, 127.8, 129.2, 129.7, 131.7, 132.2, 134.6, 137.2, 143.2, 143.3; IR (ATR) 2954, 2916, 2872, 2849, 1466, 871, 847, 736, 722, 712, 700, 645 cm^{-1} ; HRMS (DART-ESI+) Calcd for $C_{36}H_{57}S_3$ $[M+H]^+$:585.3622; found: m/z 585.3608.

2,3-bis(benzo[*b*]thiophen-2-yl)thiophene (3i)

1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 7.28 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 7.27-7.37 (m, 5H), 7.39 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 7.42 (s, 1H), 7.69-7.80 (m, 4H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 122.1 ($\times 2$), 123.4, 123.6, 123.7, 124.31, 124.33, 124.46, 124.48, 124.7, 125.6, 130.3, 132.66, 132.68, 135.1, 137.4, 139.6, 139.9, 140.1, 140.6; IR (ATR) 1260, 1155, 1091, 1020, 862, 798, 744, 724, 709, 696, 685 cm^{-1} ; HRMS (DART-ESI+) Calcd for $C_{20}H_{13}S_3$ $[M+H]^+$:349.0179; found: m/z 349.0165.

2,3-bis(benzo[*b*]furan-2-yl)thiophene (3k)

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 6.99 (s, 1H), 7.08 (s, 1H), 7.21-7.36 (m, 4H), 7.43 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 7.48 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 7.50 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 7.53 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.59 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 104.6, 105.3, 111.15, 111.19, 121.0, 121.1, 123.0, 123.2, 124.5, 124.8, 126.2, 128.81, 128.84, 128.9, 129.0, 129.1, 149.6, 151.5, 154.4, 154.6; IR (ATR) 1450, 1257, 1170, 1160, 1144, 1110, 1098, 1066, 1011, 946, 882, 863, 810, 799, 751, 739, 670, 660 cm⁻¹; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₂₀H₁₃O₂S [M+H]⁺:317.0636; found: m/z 317.0642.

1,2-bis(3-hexylthiophen-5-yl)benzene (3n)

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 0.89 (t, *J* = 6.7 Hz, 6H), 1.19-1.43 (m, 12H), 1.46-1.63 (m, 4H), 2.52 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 6.70 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H), 6.84 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H), 7.32 (dd, *J* = 3.4, 5.8 Hz, 2H), 7.48 (dd, *J* = 3.4, 5.8 Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 14.1, 22.6, 28.9, 30.4, 30.5, 31.7, 120.4, 127.6, 128.5, 130.7, 134.0, 142.3, 143.1; IR (ATR) 2955, 2926, 2855, 1490, 1465, 1377, 1200, 1105, 1048, 984, 843, 760, 726, 651, 634 cm⁻¹; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₂₆H₃₅S₂ [M+H]⁺:411.2180; found: m/z 411.2187.

Bis(3'-hexyl-2,2'-bithiophen-5-yl)dimethylsilane (3p)

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 0.64 (s, 6H), 0.88 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H), 1.21-1.41 (m, 12H), 1.53-1.72 (m, 4H), 2.56 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 6.80 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H), 7.03 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H), 7.21 (s, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ -0.29, 14.1, 22.6, 29.0, 30.3, 30.5, 31.7, 119.3, 124.8, 125.5, 136.16, 136.22, 136.7, 144.0, 144.1; IR (ATR) 2955, 2926, 2855, 1461, 1453, 1416, 1252, 1215, 1191, 1071, 995, 854, 832, 799, 779, 738, 697, 676, 642 cm⁻¹; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₃₀H₄₁S₄Si [M+H]⁺:557.1860; found: m/z 557.1875.

(5-bromothiophen-2-yl)-(5'-hexyl-2,2'-bithiophen-5-yl)dimethylsilane (8p)

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 0.62 (s, 6H), 0.89 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H), 1.21-1.39 (m, 6H), 1.56-1.69 (m, 2H), 2.57 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 6.81 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 7.03 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 7.06 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 7.11 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 7.18 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 7.21 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H)

3-5. 参考文献

- [1] (a) A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066. (b) I. Osaka, R. D. McCullough, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1202. (c) A. Facchetti, M.-H. Yoon, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1705. (d) S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070.
- [2] a) T. Yasuda, H. Ooi, J. Morita, Y. Akama, K. Minoura, M. Funahashi, T. Shimomura, T. Kato, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 411-419; b) M. Prehm, G. Götz, P. Bäuerle, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7856-7859; c) H. Zhang, S. Shiino, A. Shishido, A. Kanazawa, O. Tsutsumi, T. Shiono, T. Ikeda, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1336-1339; d) I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinye, R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 328-333.
- [3] a) A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474-2499; b) N. Koumura, Z.-S. Wang, S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki, K. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14256-14257; 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*, 17874-17881; d) Z.-S. Wang, N. Koumura, Y. Cui, M. Takahashi, H. Sekiguchi, A. Mori, T. Kubo, A. Furube, K. Hara, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3993-4003.
- [4] a) S. Deng, T. M. Fulghum, G. Krueger, D. Patton, J.-Y. Park, R. C. Advincula, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8929-8940; b) J. Locklin, D. Patton, S. Deng, A. Baba, M. Millan, R. C. Advincula, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5187-5193; c) S. Deng, G. Krueger, P. Taranekar, S. Sriwichai, R. Zong, R. P. Thummel, R. C. Advincula,

- Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3302-3311.
- [5] a) C. Xia, X. Fan, J. Locklin, R. C. Advincula, A. Gies, W. Nonidez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8735-8743; b) C.-Q. Ma, W. Pisula, C. Weber, X.-L. Feng, K. Müllen, P. Bäuerle, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1507-1518; c) M. Kimura, A. Kitao, T. Fukawa, H. Shirai, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6821-6829.
- [6] a) A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020-2067; b) N. Kopidakis, W. J. Mitchell, J. Van de Lagemaat, D. S. Ginley, G. Rumbles, S. E. Shaheen, W. L. Rance, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 103524; c) M. E. Köse, W. J. Mitchell, N. Kopidakis, C. H. Chang, S. E. Shaheen, K. Kim, G. Rumbles, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14257-14270; d) W. W. H. Wong, C. Q. Ma, W. Pisula, C. Yan, X. Feng, D. J. Jones, K. Müllen, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, A. B. Holmes, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 457-466.
- [7] See also: a) J. S. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 402-413; b) A. J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1747-1786; c) K. Itami, K. Tonogaki, T. Nokami, Y. Ohashi, J. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2404-2409.
- [8] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [9] J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508-524.
- [10] (a) A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1141. b) C.-Q. Ma, E. Mena-Osteritz, T. Debaerdemaeker, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1679. c) C. Xia, X. Fan, J. Locklin, R. C. Advincula, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2067.
- [11] (a) B. Haag, M. Mostrin, H. Ila, V. Malakhov, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9794. (b) A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2958 (c) C. R. Hauser, F. C. Frostick, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*,

1350.

- [12] See also: S. M. Asselin, M. M. Bio, N. F. Langille, K. Y. Ngai, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 1427.
- [13] S. Tanaka, S. Tamba, D. Tanaka, A. Sugie, A. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16734.
- [14] Reviews on transition metal catalyst with NHC ligand, see: (a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290. (b) S. Diez-Gonzalez, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612. (c) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768.
- [15] K. Matsubara, K. Ueno, Y. Shibata, *Organometallics* **2006**, *25*, 3422.
- [16] X. M. Hong, D. M. Collard, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6916.
- [17] H.-Q. Do, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17052.
- [18] PEPPSI: Pyridine-enhanced precatalyst preparation stabilization and initiation. See: (a) 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. (b) M. G. Organ, S. Calimsiz, M. Sayah, K. H. Hoi, A. J. Lough, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2383.
- [19] I. Larrosa, C. Somoza, A. Banquy, S. M. Goldup, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 146.
- [20] On the other hand, McCullough et al. have reported successive coupling of 2,5-dibromothiophene with tolyl magnesium bromide was took place in the presence of NiCl₂(dppp) in Ref. 22a.
- [21] (a) T. Yokozawa, A. Yokoyama, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5595. (b) A. Yokoyama, T. Yokozawa, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4093. (c) T. Yokozawa, Y. Nanashima, Y. Ohta, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 862. (d) R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T.

- Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17542. (e) A. Yokoyama, H. Suzuki, Y. Kubaota, K. Ohuchi, H. Higashimura, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7236 (f) R. Miyakoshi, K. Shimono, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16012. (g) M. Nojima, Y. Ohta, T. Yokozawa, *Polym. Prep. Jpn.* **2012**, *60*, 2728. (h) Y. Nanashima, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *Macromolecules* **2012**, *45*, 2609.
- [22] See also: (a) E. E. Sheina, J. S. Liu, M. C. Iovu, D. W. Laird, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3526. (b) M. C. Iovu, E. E. Sheina, R. R. Gil, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8649. (c) R. Tkachov, V. Senkovskyy, H. Komber, J.-U. Sommer, A. Kiriy, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7803. (d) T. Beryozkina, K. Boyko, N. Khanduyeva, V. Senkovskyy, M. Horecha, U. Oertel, F. Simon, M. Stamm, A. Kiriy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2695. (e) R. Tkachov, V. Senkovskyy, H. Komber, A. Kiriy, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2006. (f) W. Huang, L. Su, Z. Bo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10348.
- [23] G. Booth, J. Chatt, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3238.
- [24] E. Bundgaard, F. C. Krebs, *Polymer Bull.* **2005**, *55*, 157.
- [25] D. Sahu, H. Padhy, D. Patra, D. Kekuda, C.-W. Chu, I.-H. Chiang, H.-C. Lin, *Polymer* **2010**, *51*, 6182.

第 4 章

マグネシウムアミドを用いた脱プロトンのカップリング反応を用いるチオフェンの C-H 結合直接アリール化反応

4-1. 緒言

遷移金属触媒を用いたヘテロ芳香族化合物と有機ハロゲン化物との C-H カップリング反応は、従来のヘテロ芳香族-金属種と有機ハロゲン化物とのクロスカップリング反応と比較して、合成プロセスが簡略化された効率的な反応として注目されている^{1,2}。ヘテロ芳香族を含む有機分子は、生理活性物質³や有機機能性材料⁴などに用いられるため、そのような分子の効率的な合成法の開発は有機化学において重要な課題である。したがって、ヘテロ芳香族の C-H 結合での直接カップリング反応は非常に有用な手法として注目されている。

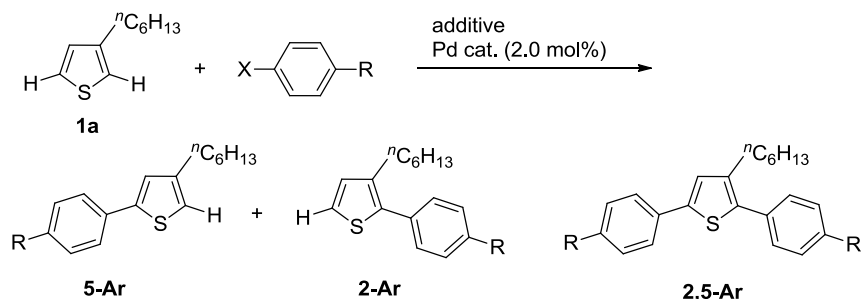
著者は、第 2 章で述べたように、Knochel-Hauser 塩基 (TMPMgCl·LiCl)⁵または触媒量の 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン (TMP-H) と Grignard 反応剤を用いる 3 位置換チオフェンの位置選択的な脱プロトン化とニッケル触媒を用いた 2-ブロモ-3 置換チオフェンとのクロスカップリング反応を利用することによって、head-to-tail 型のオリゴチオフェン合成法の開発に成功している⁶。この TMPMgCl·LiCl もしくは触媒量の TMP-H と Grignard 反応剤を用いる位置選択的なチオフェン金属種の発生法は、チオフェン-チオフェン結合形成だけでなく、より一般的にハロゲン化アリールとのカップリング反応を行うことによるチオフェン-アリール結合形成が可能であると考えた。第 4 章 2-1 節では、TMPMgCl·LiCl を用いた 3 位置換チオフェンの位置選択的な脱プロトン化とハロゲン化アリールとのクロスカップリングを利用する 3 位置換チオフェンの位置選択的なアリール化反応の開発について、第 4 章 2-2 節では、触媒量の 2 級アミンと Grignard 反応剤を用いたチオフェン金属種の発生法と遷移金属触媒を用いたハロゲン化アリールとのクロスカップリング反応を利用する、チオフェン誘導体の C-H 結合での直接アリール化反応について述べる。

4-2. 結果と考察

4-2-1. $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ を用いた 3 位置換チオフェンの位置選択的な脱プロトンのアリール化反応

最初に、様々な条件下で、3-ヘキシルチオフェン (**1a**) とハロゲン化アリールとの遷移金属触媒を用いた C-H カップリング反応における位置選択性の検討を行った。それらの結果を Table 4-2-1-1 にまとめた。リチウム *tert*-ブトキシド (LiO^tBu) を塩基として用い⁷, 2.0 mol% のパラジウム触媒, $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$, 存在下, 4-メチル-1-ブロモベンゼン (**2a**) と反応させたところ, 5 位アリール化体 **5-Ar**, 2 位アリール化体 **2-Ar** および 2,5 位ジアリール化体 **2,5-Ar₂** の混合物が得られ, 収率はそれぞれ 27%, 9%, 20%であった。硝酸銀とフッ化カリウムを添加剤として用い⁸, パラジウム触媒, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 存在下反応を行ったところ **5-Ar** (21%), **2-Ar** (8%) および **2,5-Ar₂** (24%) の混合物が得られた。炭酸カリウムとピバル酸ナトリウムを添加剤に用いて⁹, **2a** との C-H カップリング反応を行った場合でも選択性は発現せず, **5-Ar**, **2-Ar** および **2,5-Ar₂** の混合物を与えた。 $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ を塩基として用い, NHC 配位子を有するパラジウム触媒, Pd-PEPPSI-IPr ¹⁰ 存在下, **2a** との反応を行うと, 位置選択的なカップリング反応が進行し, **5-Ar** のみが 91% の収率で得られることがわかった。一方, $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ の代わりに, ジイソプロピルアミド ($^i\text{Pr}_2\text{NMgCl}\cdot\text{LiCl}$) 位置選択性および収率ともに低下し, **5-Ar** および **2-Ar** がそれぞれ 28%, 2% の収率で得られた。これらの結果から, 協奏的メタル化-脱プロトン化 (CMD) 反応や $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ 反応を経るアリール化反応では, 位置選択性は発現せず, マグネシウムアミドを用いた脱プロトン化を用いるアリール化が最も良い選択性を示すことがわかった。

Table 4-2-1-1. 3-ヘキシルチオフエン (**1a**) とハロゲン化アリアルとの C-H カップリング反応における位置選択性. ^a



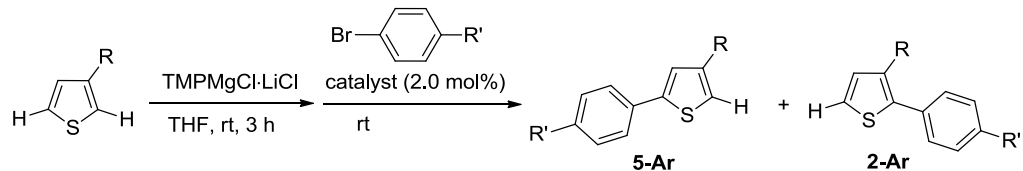
Entry	Additive Pd cat. (2.0 mol%)	Aryl-X	Yield/% ^b		
			5-Ar	2-Ar	2,5-Ar ₂
1 ^c	LiO ^t Bu	4-MeC ₆ H ₄ Br (2a)	27	9	20
	Pd(P ^t Bu ₃) ₂				
2 ^d	AgNO ₃ /KF	4-IC ₆ H ₄ CO ₂ Et	21	8	24
	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂				
3 ^e	K ₂ CO ₃ / ^t BuCOONa	2a	13	29	42
	Pd(OAc) ₂ /2PCy ₃				
4	TMPMgCl·LiCl	2a	91	0	0
	Pd-PEPPSI-IPr				
5	ⁱ Pr ₂ NMgCl·LiCl	2a	28	2	0
	Pd-PEPPSI-IPr				

^a The reaction was carried out with **1a** (0.50 mmol) and aryl halide (0.6 mmol) according to literature procedure. ^b The ratio of **5-Ar**/**2-Ar** was determined by ¹H NMR analysis. ^c In 1.0 mL of DMF at 100 °C for 20 h. ^d In 1.0 mL of DMSO at 100 °C for 23 h. ^e In 1.6 mL of DMA at 100 °C for 20 h.

次に、様々な 3 位置換チオフエンのアリール化における、位置選択性の検討

を行った。それらの結果を Table 4-2-1-2 にまとめた。3-メチルチオフェン (**1b**)、3-フルオロアルキルチオフェン **1c** および 3-アリールチオフェン **1d** と 4-メトキシ-1-ブロモベンゼン (**2b**) との反応は、位置選択的に進行し、5 位がアリール化された生成物のみが良好な収率で得られることがわかった。3 位にアルキニル基を有するチオフェン **1e** と **2b** との反応を行ったところ、選択性が発現せず、**5-Ar** と **2-Ar** の混合物が 65:35 の比で得られた。3-メトキシチオフェン (**1f**) と **2b** との反応は、2 位選択的に進行し、2 位がアリール化された生成物が 46%の収率で得られた。これは 3 位のメトキシ基の隣接基効果により、2 位での反応が優先的に進行したと考えられる¹¹。3-ブロモチオフェン (**1g**) および 3 位にアミド基を有するチオフェン **1h** と $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ を反応させたところ、脱プロトン化が進行し、パラジウム触媒存在下、**2a** とのカップリング反応を行ったが、カップリング生成物は全く得られなかった。そこで、**1g** および **1h** の脱プロトン化を行った後に、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) と反応を行い、得られたホルミル化体の位置選択性はそれぞれ 40:60, 0:100 であった。

Table 4-2-1-2. TMPMgCl·LiCl を用いる様々な3位置換チオフェンのアリール化における位置選択性の検討.^a



Entry	-R	R'	Catalyst	Time/h	Yield ^b
					(5-Ar/2-Ar) ^c
1	-C ₆ H ₁₃ (1a)	CH ₃	Pd-PEPPSI-IPr	20	91 (>99/1) (3aa)
2	-CH ₃ (1b)	OCH ₃	Pd-PEPPSI-IPr	2	87 (>99/1) (3bb)
3	-(CH ₂) ₃ C ₄ F ₉ (1c)	OCH ₃	Pd-PEPPSI-IPr	20	64 (>99/1) (3cb)
4	-4-(OMe)C ₆ H ₄ (1d)	CH ₃	NiCl ₂ (dppf)	21	56 (>99/1) (3da)
5	-C≡C-C ₆ H ₁₃ (1e)	OCH ₃	Pd-PEPPSI-IPr	20	62 (65/35)
6	-OCH ₃ (1f)	OCH ₃	Pd-PEPPSI-IPr	21	46 (3/97) ^d (3fb)
7 ^e	-Br (1g)	OCH ₃	Pd-PEPPSI-IPr	16	0 (40/60) ^f
8	-CONEt ₂ (1h)	OCH ₃	Pd-PEPPSI-IPr	24	0 (0/100) ^f

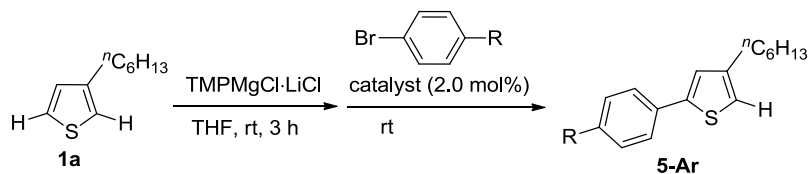
^a Unless noted, the reaction was carried out with thiophene (0.5 mmol), TMPMgCl·LiCl (0.6 mmol), aryl bromide (0.6 mmol) and catalyst (0.01 mmol) in 2.0 mL of THF. ^b Isolated yield. ^c Unless otherwise specified, the ratio of 5-Ar/2-Ar was determined by ¹H NMR analysis. ^d The ratio of 5-Ar/2-Ar was determined by GC analysis. ^e The reaction was performed with 0.50 mmol of 1-iodo-4-methoxybenzene. ^f In the parenthesis, the metalation ratio, which was confirmed by formylation with DMF, was given.

続いて、**1a**と様々なハロゲン化アリールとの位置選択的なカップリング反応を行った。**1a**とTMPMgCl·LiClを室温3時間反応させ、5位を脱プロトン化した後に、遷移金属触媒存在下、様々な臭化アリールとカップリング反応を行った。それ

らの結果を、Table 4-2-1-3にまとめた。1aと2aとの反応は、Pd-PEPPSI-IPr存在下室温下、20時間で効率的に反応し、アリール化された生成物3aaが91%の収率で得られた。一方、かさ高いホスフィン配位子を有するパラジウム触媒、Pd(P^tBu₃)₂を用いたところ、収率が低下した(20%)。二座ホスフィン配位子である、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン(dppf)を有するニッケル触媒、NiCl₂(dppf)を用いて反応を行うと、カップリング反応が効率的に進行し81%の収率で3aaを与えることがわかった。1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン(dppe)を有するニッケル錯体、NiCl₂(dppe)では収率が低下し、63%で3aaを与えたが、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン(dppb)やトリシクロヘキシルホスフィン(PCy₃)では反応が進行しなかった。また、1aと2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェンとのカップリング反応で効果的であった、NHC配位子であるSIPr(1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン)を有するニッケル触媒を用いたところ、反応はほとんど進行せず、収率はわずかに7%であった。電子供与基や電子求引基をもつ様々な、臭化アリール(2b-e)と1aとの反応を行ったところ、いずれも良好な収率でカップリング生成物が得られた。1aと4-ブロモ安息香酸エチル(2f)との反応は、パラジウム触媒存在下、進行したが、収率は低下した(35%)。

Table 4-2-1-4に示すように、塩化アリールとの反応も効率的に進行した。4-クロロトルエン(4a)と1aとの反応は、NiCl₂(dppf)存在下、室温20時間で効率的に進行し、3aaが82%の収率で得られた。4-クロロアニソール(4b)、クロロベンゼン(4c)および1-クロロ-4-(トリフルオロメチル)ベンゼン(4e)と1aとの反応は効率的に進行し、いずれも良好な収率でアリール化生成物が得られた。1aと2-クロロベンゾチアゾール(4g)との反応は、収率83%でカップリング反応が進行した。

Table 4-2-1-3. TMPMgCl·LiClを用いる, 3-ヘキシルチオフェン (**1a**) と様々な臭化アリール化の位置選択的なカップリング反応. ^a



Entry	Aryl-Br	Catalyst	Time/h	Yield/% ^b
1	2a	Pd-PEPPSI-IPr	20	91 (3aa)
2		Pd(P ^t Bu ₃) ₂	20	20 ^c
3		NiCl ₂ (dppf)	20	81
4		NiCl ₂ (dppe)	20	63
5		NiCl ₂ (dppb)	20	9
6		NiCl ₂ (PCy ₃) ₂	20	0
7		Ni(cod) ₂ /2SIPr	20	7
8	2b	NiCl ₂ (dppf)	25	77 ^d (3ab)
9	C ₆ H ₅ Br (2c)	NiCl ₂ (dppf)	20	82 (3ac)
10	4-FC ₆ H ₄ Br (2d)	Pd-PEPPSI-IPr	20	85 (3ad)
11	4-(CF ₃)C ₆ H ₄ Br (2e)	Pd-PEPPSI-IPr	5	88 ^{d, e} (3ae)
12	4-BrC ₆ H ₄ CO ₂ Et (2f)	Pd-PEPPSI-IPr	20	35 (3af)

^a Unless otherwise specified, the reaction was carried out with 0.5 mmol of **1a**, 0.6 mmol of TMPMgCl·LiCl and 0.6 mmol of aryl bromides in THF. ^b Isolated yield. ^c **1a**: 0.55 mmol, TMPMgCl·LiCl: 0.50 mmol, **2a**: 0.6 mmol. ^d The reaction was carried out with 0.5 mmol of aryl bromide.

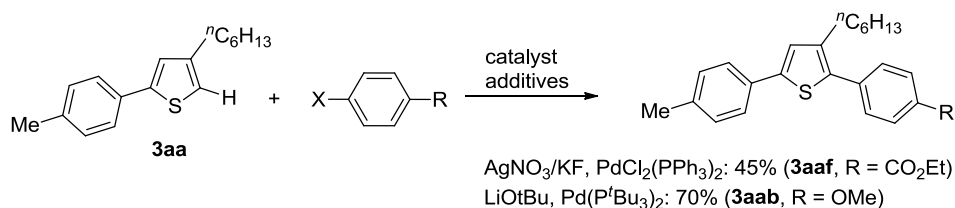
^e Accompanied by **3ae**, 2,5-diarylated product was also obtained in 5% yield.

Table 4-2-1-4. TMPMgCl·LiCl を用いる, 3-ヘキシルチオフェン (**1a**) と様々な塩化アリール化の位置選択的なカップリング反応. ^a

Entry	Aryl-Cl	Catalyst	Time/h	Yield/%
1	4-MeC ₆ H ₄ Cl (4a)	NiCl ₂ (dppf)	20	82 (3aa)
2	4-(OMe)C ₆ H ₄ Cl (4b)	NiCl ₂ (dppf)	20	90 (3ab)
3	C ₆ H ₅ Cl (4c)	NiCl ₂ (dppf)	25	92 ^b (3ac)
4	4-(CF ₃)C ₆ H ₄ Cl (4e)	Pd-PEPPSI-IPr	5	92 ^{b, c} (3ae)
5	2-Chlorobenzothiazole (4g)	Pd-PEPPSI-IPr	31	83 (3ag)

^a Unless noted, the reaction was performed with **1a** (0.5 mmol), TMPMgCl·LiCl (0.6 mmol), aryl chloride (0.60 mmol) and a catalyst (2.0 mol%) in 2.0 mL of THF. ^b The reaction was carried out with 0.5 mmol of aryl chloride. ^c Accompanied by **3ae**, 2,5-diarylated product was also obtained in 7% yield.

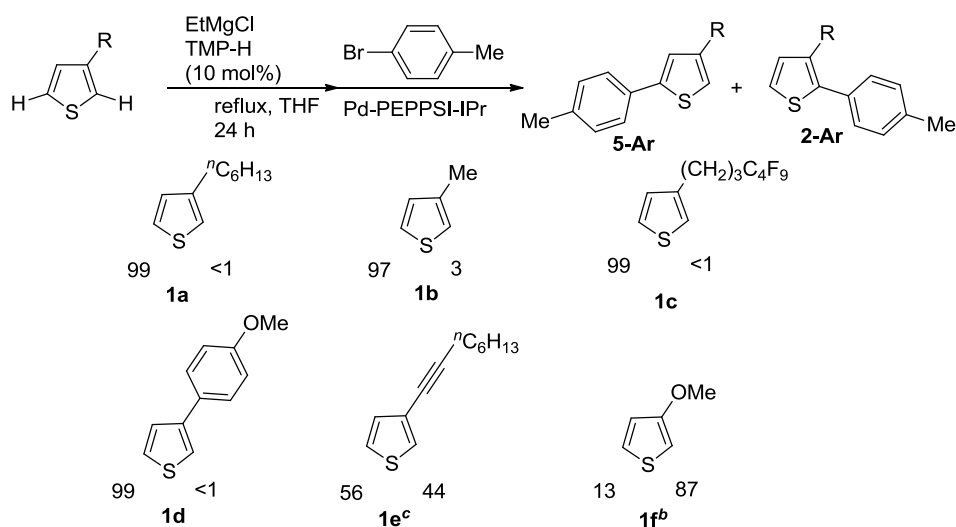
TMPMgCl·LiClを用いる3位置換チオフェンの位置選択的なアリール化反応は、異なるアリール基が置換した2,5-ジアリールチオフェン誘導体の精密な合成法になりうると考えた。**3aa**における、立体的に混み合った2位でのアリール化は、LiO^tBu とパラジウム触媒を用いたカップリング反応によって達成された。**3aa**と**2b**との反応は、LiO^tBu と2.0 mol%のPd(P^tBu₃)₂存在下、進行し、2位がアリール化された生成物が70%の収率で得られた。硝酸銀とフッ化カリウムを添加剤として用いるC-Hカップリング反応を行ったところ、**3aa**と4-ヨード安息香酸エチルとの反応が進行し、**3aaf**が45%の収率で得られた。



Scheme 4-2-1-1.

4-2-2. 触媒量の 2 級アミンと Grignard 反応剤を用いて発生させたチオフェン金属種とハロゲン化アリールとのクロスカップリング反応

筆者は、 $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ を用いる 3-ヘキシルチオフェン (**1a**) の位置選択的な脱プロトン化において、 $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ の代わりに触媒量の TMP-H と Grignard 反応剤を用いても同様な 5 位選択的な脱プロトン化が進行することを見出している。そこで、10 mol% の TMP-H と塩化エチルマグネシウム (EtMgCl) を用いて、様々な 3 位置換チオフェンの脱プロトン化を行った後に、パラジウム触媒存在下、4-ブロモトルエン (**2a**) と反応を行い、得られた生成物の位置選択性を検討した。**1a** と TMP-H (10 mol%) と EtMgCl を還流下、24 時間反応させた後、 Pd-PEPPSI-IPr 存在下、**2a** とカップリング反応を行ったところ、5 位のみがアリール化された生成物 **3aa** が収率 81% で得られた。3-フルオロアルキルチオフェン **1c**、3-アリールチオフェン **1d** と **2a** との反応は、5 位で位置選択的に進行した。3-メチルチオフェン (**1b**) と **2a** との反応を行ったところ、選択性がやや低下した (97:3)。3-アルキニルチオフェン **1e** と 4-ブロモアニソール (**2b**) との反応を行ったところ、カップリング反応が進行したが、選択性は発現せず、**5-Ar** と **2-Ar** の混合物が 56:44 の生成比で得られた。3-メトキシチオフェン (**1f**) のアリール化反応を行ったところ、2 位でアリール化された生成物 **2-Ar** が優先的に得られることがわかった。これは、メトキシ基の隣接基効果によるものであると考えている¹¹、一方、 $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ を用いた脱プロトン化よりも選択性が低下した (13:87)。



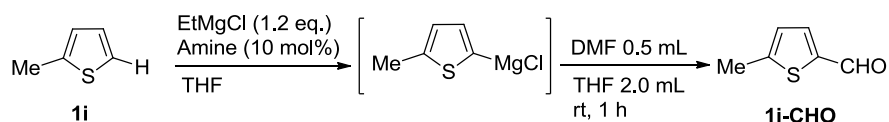
^a Unless otherwise noted, the reaction was carried out with 3-substituted thiophene (0.50 mmol), 4-bromotoluene (0.75 mmol), EtMgCl (0.60 mmol), TMP-H (0.05 mmol), and Pd-PEPPSI-IPr (0.01 mmol) in THF (2.0 mL). The ratio of 2- and 5-arylated products was estimated by ¹H NMR spectroscopic analysis. ^b The ratio of 2- and 5-arylated products was determined by GC analysis. ^c The reaction was performed with 4-bromoanisole (0.75 mmol).

Scheme 4-2-2-1. 様々な3位置換チオフェンのアリール化における位置選択性.^a

触媒量の2級アミンと Grignard 反応剤を用いるチオフェンの脱プロトン化反応は、様々なチオフェン誘導体のアリール化反応に応用できると考えた。まず、様々な2級アミンと EtMgCl を用いて、2-メチルチオフェン (**1i**) の脱プロトン化の検討を行った。それらの結果は、Table 4-2-2-1 にまとめた。脱プロトン化の進行は、脱プロトン化後に *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) との反応を行い、得られた2-ホルミル-5-メチルチオフェン (**1i-CHO**) から確認を行った。10 mol%のジシクロヘキシルアミン (Cy₂NH) を用いて、60 °C, 12 時間反応させたところ、97%の収率で **1i-CHO** が得られたが、それよりも短い反応時間では収率が低下した。TMP-H を用いて 60 °C, 24 時間反応を行ったところ、

94%の収率で反応が進行したが、12時間では反応が完了せず81%の収率であった。シクロヘキシルメチルアミン (CyMeNH), ジエチルアミン (Et₂NH) およびジブチルアミン (ⁿBu₂NH) を用いて 60 °C, 24 時間反応させたところ, **1i** の脱プロトン化はほとんど進行しないことがわかった。当研究グループでは, 2-クロロ-3-ヘキシルチオフェンの脱プロトン化は, 10 mol%の Cy₂NH と EtMgCl を用いて, 60 °C, 1 時間で終了することを報告している¹²。しかしながら, より酸性度の低い C-H 結合を有する **1i** の脱プロトン化は 60 °C, 1 時間で進行したが, 23%の収率にとどまることがわかった。

Table 4-2-2-1. 触媒量の 2 級アミンと EtMgCl を用いたチオフェン金属種の発生^a。

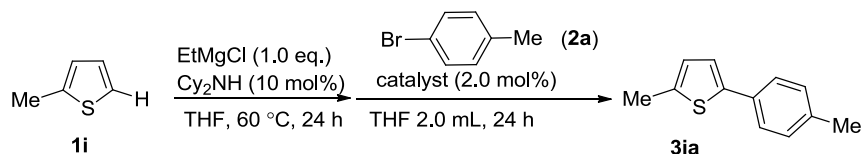


Entry	Amine	Time/h	Yield/% ^b
1	Cy ₂ NH	1	23
2		6	76
3		12	97
4		24	99
5	TMP-H	5	71
6		12	81
7		24	94
8	CyMeNH	24	25
9	Et ₂ NH	24	24
10	ⁿ Bu ₂ NH	24	26

^a The reaction was performed with **1i** (0.5 mmol), EtMgCl (0.6 mmol) and amine (0.05 mmol) in 0.60 mL of THF. ^b Isolated yield.

Cy₂NH (10 mol%) と EtMgCl を用いた **1i** の脱プロトン化反応を用いて、遷移金属触媒存在下、ハロゲン化アリールとのカップリング反応の検討を行った。それらの結果を Table 4-2-2-2 のまとめた。10 mol% の Cy₂NH と EtMgCl を用いた **1i** の脱プロトン化反応を 60 °C , 24 時間行った後, 2.0 mol% の NiCl₂(dppe) 存在下, 4-ブロモトルエン (**2a**) との反応が室温 24 時間で, 効率的に進行し, 定量的にカップリング生成物 **3ia** が得られた。NiCl₂(dppf) を用い, 60 °C 24 時間反応を行ったところ, 68% の収率で目的物を与えたが, NiCl₂(PPh₃)₂ および NiCl₂(dppp) を用いると収率が低下した。ホスフィン配位子を有するパラジウム触媒である PdCl₂(PPh₃)₂ および PdCl₂(dppf)·CH₂Cl₂ を用いたところ, 良好な収率で **3ia** が得られた。Pd-PEPPSI-SIPr を用いると, 室温で反応が効率的に進行し, 良好な収率で目的物を与えることがわかった。

Table 4-2-2-2. 様々な遷移金属触媒を用いた, 2-メチルチオフエン (**1i**) のアリール化反応. ^a



Entry	catalyst	Temp./ $^\circ\text{C}$	Yield/% ^b
1	NiCl ₂ (PPh ₃) ₂	60	31
2	NiCl ₂ (dppe)	rt	>99
3	NiCl ₂ (dppp)	60	23
4	NiCl ₂ (dppf)	60	68
5	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	60	82
6	PdCl ₂ (dppf)·CH ₂ Cl ₂	60	91
7	PdCl ₂ (dppf)·CH ₂ Cl ₂	rt	72
8	Pd-PEPPSI-IPr	rt	87

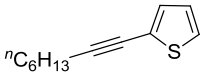

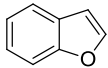
^a The reaction was carried out with **1a** (0.5 mmol), EtMgCl (0.5 mmol) and Cy₂NH (0.05 mmol), **2a** (0.6 mmol) and catalyst (0.01 mmol) in 2.0 mL of THF. ^b Isolated yield.

様々なチオフエン誘導体と臭化アリールとのカップリング反応を行った。それらの結果を Table 4-2-2-3 のまとめた。2-メチルチオフエン (**1i**) と電子供与基や電子求引基が置換した臭化アリールとの反応は、NiCl₂(dppe)存在下、効率的に進行し良好な収率でカップリング生成物を与えることがわかった。4-ブロモ-N,N-ジメチルアニリン (**2i**) との反応は進行したが、低収率であった (38%)。ベンゾ[b]チオフエン (**1j**) および 2-アルキニルチオフエン **1k** と臭化アリールとの反応は、Pd-PEPPSI-SIPr 存在下、進行し、良好な収率で目的生成物を与えた。無

置換のチオフェン (**1i**) と臭化アリールとの反応も効率的に進行し、2-アリールチオフェンが良好な収率で得られた。ベンゾ[*b*]フラン (**1m**) と **2c** との反応を Pd-PEPPSI-SIPr 存在下, 行ったところ, 進行し, アリール化生成物が 58%の収率で得られた。

Table 4-2-2-3. 様々なチオフェン誘導体と臭化アリールのカップリング反応^a.

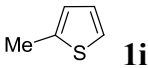
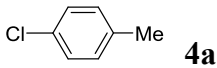
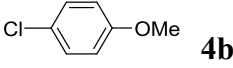
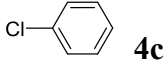
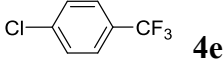
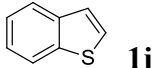
Substrate	Aryl-Br	catalyst	Temp./°C, time/h	Yield/% ^b
1i	2a	NiCl ₂ (dppe)	rt, 24	>99 (3ia)
1i	2b		rt, 24	79 (3ib)
1i	2c		rt, 24	97 (3ic)
1i	2d		rt, 24	98 (3id)
1i	2e		rt, 23	76 (3ie)
1i	2h		rt, 23	75 (3ih)
1i	2i		rt, 23	38 ^c (3ii)
1j	2a	Pd-PEPPSI-SIPr	rt, 4	94 (3ja)
1j	2b		rt, 5	90 (3jb)
1j	2c		rt, 20	62 (3jc)

1j	2d	rt, 22	95 (3jd)
1j	2e	rt, 5	96 (3je)
1j	2h	rt, 18	66 (3jh)
1j	2i	rt, 19	71 (3ji)
	2a	rt, 22	75 (3ka)
1k			
1k	2b	rt, 24	86 (3kb)
	2a	rt, 24	95 (3la)
1l^d	2b	rt, 24	75 (3lb)
1l^d	2i	rt, 24	70 ^c (3li)
	2c	rt, 22	58 (3mc)

^a Unless noted, the reaction was performed with substrate (0.5 mmol), EtMgCl (0.5 mmol), amine (0.05 mmol), aryl bromide (0.60 mmol) and catalyst (2.0 mol%) in 2.0 mL of THF. ^b Unless specified, isolated yield. ^c The yield was estimated by ¹H NMR analysis. ^d The reaction was carried out with thiophene (0.6 mmol), EtMgCl (0.6 mmol), amine (0.06 mmol), aryl bromide (0.50 mmol) and catalyst (2.0 mol%) in 2.0 mL of THF.

同様の反応条件で、チオフェン誘導体と塩化アリールとの反応を行った。Table 4-2-2-4 に示すように、**1i** と **2a** との反応は、Pd-PEPPSI-SIPr を触媒として用いたところ、60 °C 24 時間で効率的に進行し、**3ia** を定量的に与えた。一方、**1i** と臭化アリールとの反応で効果的であった、ニッケル触媒、NiCl₂(dppe)、を用いたところ収率が低下した (32%)。 **1i** および **1j** と様々な塩化アリールとの反応は、効率的に進行し、カップリング生成物が良好な収率で得られることがわかった。

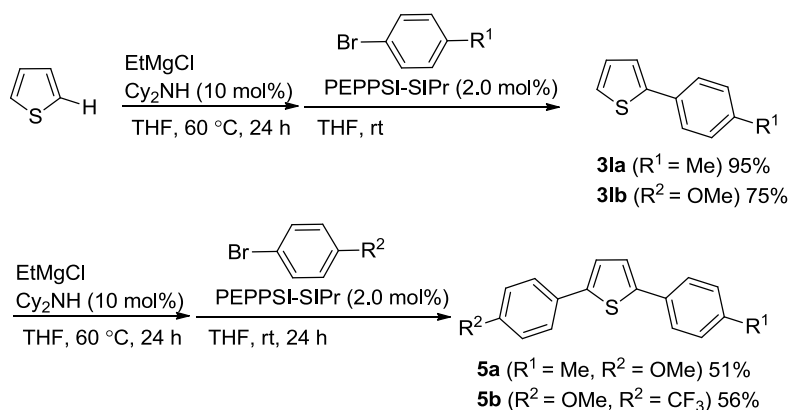
Table 4-2-2-4. 様々なチオフエン誘導体と塩化アリーのカップリング反応. ^a

Substrate	Aryl-Cl	catalyst	Temp./°C, time/h	Yield/% ^b
 1i	 4a	Pd-PEPPSI-SIPr	60, 24	>99 (3ia)
1i	4a	NiCl ₂ (dppe)	rt, 24	32 (3ia)
1i	 4b	Pd-PEPPSI-SIPr	rt, 24	82 (3ib)
1i	 4c		rt, 24	83 (3ic)
1i	 4e		rt, 24	52 (3ie)
 1j	4a		60, 21	74 (3ja)
1j	4b		rt, 19	63 (3jb)
1j	4c		rt, 24	77 (3jc)
1j	4e		rt, 19	82 (3je)

^a Unless noted, the reaction was performed with substrate (0.5 mmol), EtMgCl (0.5 mmol), amine (0.05 mmol), aryl chloride (0.60 mmol) and catalyst (2.0 mol%) in 2.0 mL of THF. ^b Isolated yield.

次に、著者は異なるアリール基を有する 2,5-ジアリールチオフエンの合成に注目した。当研究グループでは、以前に 2,5-ジアリールチオフエン誘導体は、2,5-ジアリールチアゾール誘導体よりも強いフォトルミネセンスを示すことを報告している²ⁱ。そのため、正確な 2,5-ジアリールチオフエンの合成法の開発は重要である。2,5-ジアリールチオフエンの合成は Scheme 4-2-2-2 に示すような方法で行った。Table 4-2-2-3 に示した方法で合成した 2-アリールチオフエンの 5 位を触媒量の Cy₂NH と EtMgCl を用いて脱プロトン化した後に、パラジウム触媒存在

下，臭化アリールとのカップリング反応を行ったところ，2,5-ジアリールチオフェンが得られた。



Scheme 4-2-2-2. 異なるアリール基を有する 2, 5-ジアリールチオフェンの合成.

4-3. 結論

TMPMgCl·LiClを用いた3位置換チオフェンも位置選択的な脱プロトン化によって発生するチエニル金属種とハロゲン化アリールとの反応は，遷移金属触媒存在下に進行し，位置選択的にアリール化された生成物が得られた．TMPMgCl·LiClの代わりに，触媒量のTMP-Hと塩化エチルマグネシウムを用いても位置選択的な脱プロトンのアリール化反応が進行した．この触媒量のアミンとGrignard反応剤を用いるチオフェン誘導体の脱プロトン化を利用することによって，様々なチオフェン誘導体とハロゲン化アリールとのカップリング反応が達成された．異なる置換基を有するジアリールチオフェンの精密合成にも成功した．

4-4. 実験項

General

General. All the reactions were carried out under nitrogen atmosphere. ^1H NMR (300 MHz) and ^{13}C NMR (75 MHz) spectra were measured on Varian Gemini 300 as a CDCl_3 solution unless noted. The chemical shifts were expressed in ppm with CHCl_3 (7.26 ppm for ^1H) or CDCl_3 (77.0 ppm for ^{13}C) as internal standards. IR spectra were recorded on Bruker Alpha with an ATR attachment (Ge). High resolution mass spectra (HRMS) were measured by JEOL JMS-T100LP AccuTOF LC-Plus (ESI) with a JEOL MS-5414DART attachment or JEOL JMS-700 MStation (EI) at the Graduate School of Material Science, Nara Institute of Science and Technology. For thin layer chromatography (TLC) analyses throughout this work, Merck precoated TLC plates (silica gel 60 F254) were used. Purification by HPLC with preparative SEC column (JAI-GEL-2H) was performed by JAI LC-9201. Gas chromatography analyses were carried out with SHIMADZU GCMS-QP2010 Plus. $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ was prepared by following the literature procedure¹³ and stored in the freezer as 1.0 M THF solution. Nickel catalysts, $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$, $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$, $\text{NiCl}_2(\text{dppb})$, $\text{NiCl}_2(\text{dppf})$, and $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ were prepared according to the literature procedures.¹⁴ Other chemicals were purchased and used without further purification.

General procedure for the reaction of 3-hexylthiophene (1a) with aryl bromide in the presence of Knochel-Hauser base: To 20 mL Schlenk tube equipped with a magnetic stirring bar was added $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ (0.60 mmol, 1.0 M in THF) at room temperature. To the resulting mixture 3-hexylthiophene (**1a**, 0.099 mL, 0.50 mmol) was added and stirring was continued for 3 h. Then, THF (1.4 mL),

4-methyl-1-bromobenzene (0.074 mL, 0.60 mmol) and Pd-PEPPSI-IPr (6.79 mg, 0.01 mmol) were added successively. The mixture was stirred at room temperature for 20 h and quenched by hydrochloric acid (1.0 M, 1.0 mL). The solution was poured into the mixture of Et₂O/water and two phases were separated. The aqueous phase was extracted with Et₂O twice and the combined organic phase was dried over anhydrous sodium sulfate. Removal of the solvent left a crude oil, which was purified by chromatography on silica gel using hexanes as an eluent to afford 117.2 mg of 5-(4-methylphenyl)-3-hexylthiophene (**3aa**, colorless oil, 91%): ¹H NMR δ 0.90 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H), 1.23-1.44 (m, 6H), 1.58-1.73 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.61 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 6.83 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 7.11 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 7.17 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.49 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H); ¹³C NMR δ 14.1, 21.1, 22.6, 29.0, 30.4, 30.6, 31.7, 118.9, 124.0, 125.6 (×2), 129.4 (×2), 131.9, 137.1, 144.1, 144.2; IR (ATR) 2955, 2926, 2856, 1511, 1465, 1458, 812, 729, 649, 639 cm⁻¹; HRMS (EI⁺) Calcd for C₁₇H₂₂S [M]⁺: 258.1442; found: m/z 258.1439.

The reaction with 4-methyl-bromobenzene in the presence of LiO^tBu and 2.0mol% of Pd(P^tBu₃)₂: The reaction was carried out in a manner described previously^{7a} with 3-hexylthiophene (0.50 mmol), 4-methyl-bromobenzene (0.60 mmol), LiO^tBu (1.5 mmol) in 1.0 mL of DMF to afford the mixture of 2-arylated and 5-arylated products, and 3-hexyl-2,5-di(4-methylphenyl)thiophene (colorless oil, 34.2 mg, 20%), respectively. The ratio of **2-Ar/5-Ar** was determined to be 25:75 by ¹H NMR analysis.

The reaction with ethyl 4-iodobenzoate in the presence of AgNO₃/KF and 5.0 mol% of PdCl₂(PPh₃)₂: The reaction was carried out in a manner described previously⁸

with 3-hexylthiophene (0.50 mmol), ethyl 4-iodobenzoate (0.50 mmol), AgNO₃ (1.25 mmol), and KF (1.25 mmol) in 1.0 mL of DMSO to afford the mixture of 2-arylated and 5-arylated products, and 3-hexyl-2,5-di(4-methylphenyl)thiophene (53 mg, 24%), respectively. The ratio of 2-Ar/5-Ar was determined to be 29:71 by ¹H NMR analysis.

The reaction with 4-methyl-bromobenzene in the presence of K₂CO₃/BuCOONa and 2.0 mol% of Pd(OAc)₂/2PCy₃·HBF₄: The reaction was carried out in a manner shown in the literature⁹ with 3-hexylthiophene (0.50 mmol), 4-methyl-1-bromobenzene (0.50 mmol), K₂CO₃ (0.75 mmol), Sodium pivalate hydrate (0.15 mmol), Pd(OAc)₂ (0.01 mmol) and PCy₃·HBF₄ (0.02 mmol) in 1.7 mL of DMA to afford the mixture of 2-arylated and 5-arylated products (colorless oil, 54.5 mg, 42%), and 3-hexyl-2,5-di(4-methylphenyl)thiophene (colorless oil, 73.1 mg, 42%), respectively. The ratio of 2-Ar/5-Ar was determined to be 69:31 by ¹H NMR analysis.

5-(4-Methoxyphenyl)-3-methylthiophene (3bb, colorless solid, 87%): ¹H NMR δ 2.28 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 6.80 (s, 1H), 6.91 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.02 (s, 1H), 7.52 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H); ¹³C NMR δ 15.8, 55.3, 114.2 (×2), 119.1, 124.5, 127.0 (×2), 127.5, 138.5, 144.0, 159.1; IR (ATR) 3004, 2960, 2934, 2836, 1606, 1510, 1289, 1248, 1184, 1031, 826, 810, 746, 734, 707 cm⁻¹; HRMS (EI+) Calcd for C₁₂H₁₂OS [M]⁺: 204.0609; found: *m/z* 204.0609.

5-(4-Methoxyphenyl)-3-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptan-1-yl)thiophene (3cb, colorless oil, 64%): ¹H NMR δ 1.89-2.06 (m, 2H), 2.07-2.23 (m, 2H), 2.72 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 6.84 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H), 6.91 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.03 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H), 7.51 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H); ¹³C NMR δ 20.9 (t, *J*_{C-F} = 3.7 Hz), 29.7, 30.2 (t, *J*_{C-F} = 22

Hz), 55.2, 114.2 ($\times 2$), 119.2, 122.8, 127.0 ($\times 2$), 127.2, 141.7, 144.7, 159.2; IR (ATR) 1513, 1357, 1295, 1274, 1253, 1216, 1181, 1170, 1132, 1091, 1031, 1009, 878, 867, 851, 824, 741, 723, 709, 649, 604 cm^{-1} ; HRMS (DART-ESI+) Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{F}_9\text{OS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 451.0778; found: m/z 451.0781.

3-(4-Methoxyphenyl)-5-(4-methylphenyl)thiophene (3da): 56% yield. ^1H NMR δ 2.38 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 6.95 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.21 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.25 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 7.54 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR δ 21.2, 55.3, 114.2 ($\times 2$), 117.9, 121.8, 125.7 ($\times 2$), 127.4 ($\times 2$), 128.8, 129.6 ($\times 2$), 131.6, 137.5, 142.7, 145.0, 158.9; IR (ATR) 1500, 1295, 1254, 1183, 1029, 830, 812, 751 cm^{-1} ; HRMS (EI+) Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{OS}$ $[\text{M}]^+$: 280.0922; found: m/z 280.0922.

3-Methoxy-2-(4-methoxyphenyl)thiophene (3fb, brown oil, 51 mg, 45%). ^1H NMR δ 3.83 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 6.92 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 6.92 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.10 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 7.66 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR δ 55.3, 58.7, 114.0 ($\times 2$), 117.5, 121.1, 126.1, 126.7, 128.2 ($\times 2$), 152.8, 158.2; IR (ATR) 2956, 2936, 2847, 2836, 1609, 1549, 1510, 1462, 1378, 1291, 1266, 1246, 1180, 1098, 1070, 1035, 926, 830, 795, 707, 643 cm^{-1} ; HRMS (EI+) Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}]^+$: 220.0558; found: m/z 220.0561.

The reaction of 3-(1-octyn-1-yl)thiophene (**1e**) with aryl bromide in the presence of Knochel-Hauser base: The reaction was carried out in a similar manner to that of **1a** with aryl bromide in the presence of Knochel-Hauser base with 3-(1-octyn-1-yl)thiophene (**1e**, 96.2 mg, 0.50 mmol), $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ (0.60 mmol, 1.0 M in THF), 4-bromoanisole (**2b**, 0.075 mL, 0.60 mmol) and PEPPSI-IPr (6.79 mg, 0.01 mmol) at room temperature for 21 h to afford the mixture of 2-arylated and 5-arylated

products. The ratio of **2-Ar/5-Ar** was determined to be 35:65 by ^1H NMR analysis.

5-(4-Methoxyphenyl)-3-hexylthiophene (3ab): ^1H NMR δ 0.90 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H), 1.24-1.43 (m, 6H), 1.57-1.71 (m, 2H), 1.86-2.20 (4H, m), 2.60 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 3.83 (s, 3H), 6.80 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H), 6.90 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.04 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR δ 14.1, 22.6, 29.0, 30.4, 30.6, 31.7, 55.3, 114.2 ($\times 2$), 118.4, 123.5, 127.0 ($\times 2$), 127.6, 143.8, 144.2, 159.0; IR (ATR) 2956, 2926, 2851, 1608, 1511, 1296, 1255, 1181, 1032, 824, 712, 649 cm^{-1} ; HRMS (EI+) Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{OS}$ $[\text{M}]^+$: 274.1391; found: m/z 274.1389.

5-Phenyl-3-hexylthiophene (3ac): ^1H NMR δ 0.79 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H), 1.19-1.46 (m, 6H), 1.57-1.72 (m, 2H), 1.86-2.20 (4H, m), 2.61 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 2.85 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 6.86 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H), 7.15 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 7.26 (ddd, $J = 8.0, 6.6, 1.4$ Hz, 1H), 7.36 (td, $J = 6.6, 1.4$ Hz, 1H), 7.59 (dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR δ 14.1, 22.6, 29.0, 30.4, 30.6, 31.7, 119.4, 124.5, 125.7 ($\times 2$), 127.2, 128.8 ($\times 2$), 134.7, 143.9, 144.2; IR (ATR) 2955, 2926, 2854, 1496, 1453, 837, 758, 715, 690 cm^{-1} ; HRMS (EI+) Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}$ $[\text{M}]^+$: 244.1286; found: m/z 244.1283.

5-(4-Fluorophenyl)-3-hexylthiophene (3ad): ^1H NMR δ 0.93 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H), 1.23-1.49 (m, 6H), 1.59-1.75 (m, 2H), 2.63 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H), 7.07 (dd, $J = 8.8$ Hz, $J_{\text{H-F}} = 8.8$ Hz, 2H), 7.10 (s, 1H), 7.56 (dd, $J = 8.8$ Hz, $J_{\text{H-F}} = 5.2$ Hz, 2H); ^{13}C NMR δ 14.1, 22.6, 29.0, 30.4, 30.6, 31.7, 115.7 ($\times 2$, d, $J_{\text{C-F}} = 21.8$ Hz), 119.4, 127.2 ($\times 2$, d, $J_{\text{C-F}} = 8.0$ Hz), 130.9 (d, $J_{\text{C-F}} = 3.4$ Hz), 142.8, 144.3, 162.2 (d, $J_{\text{C-F}} = 247$ Hz); IR (ATR) 2955, 2927, 2856, 1509, 1465, 1232, 1159, 1095, 826, 810, 734 cm^{-1} ; HRMS (EI+) Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{FS}$ $[\text{M}]^+$: 262.1191; found: m/z 262.1193.

5-(4-Trifluoromethylphenyl)-3-hexylthiophene (3ae): ^1H NMR δ 0.90 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H), 1.21-1.45 (m, 6H), 1.58-1.72 (m, 2H), 2.62 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 6.95 (d, $J = 1.1$ Hz,

1H), 7.23 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H), 7.60 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.68 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR δ 14.1, 22.6, 29.0, 30.4, 30.6, 31.7, 120.9, 125.7, 125.8, 129.0 (q, $J_{\text{C-F}} = 33$ Hz), 129.4, 138.0, 142.1, 144.6; IR (ATR) 2956, 2927, 2857, 1615, 1324, 1166, 1124, 1068, 1017, 831 cm^{-1} ; HRMS (EI+) Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{S}$ $[\text{M}]^+$: 312.1160; found: m/z 312.1160.

Ethyl 4-(3-hexylthiophen-2-yl)benzoate (3af): ^1H NMR δ 0.90 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H), 1.41 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.24-1.38 (m, 6H), 1.54-1.71 (m, 2H), 2.62 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 4.39 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 6.94 (s, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.64 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 8.03 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR δ 14.0, 14.3, 22.5, 28.9, 30.4, 30.5, 31.6, 60.9, 120.9, 125.2 ($\times 2$), 125.8, 128.9, 130.1 ($\times 2$), 138.8, 142.6, 144.6, 166.3; IR (ATR) 2953, 2925, 2856, 1707, 1606, 1274, 1181, 1107, 770, 695 cm^{-1} ; HRMS (DART-ESI+) Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 317.1575; found: m/z 317.1575.

5-(Benzothiazole-2-yl)-3-hexylthiophene (3ag): ^1H NMR δ 0.90 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H), 1.20-1.47 (m, 6H), 1.59-1.77 (m, 2H), 2.64 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.10 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 7.32-7.40 (m, 1H), 7.43-7.50 (m, 1H), 7.50 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 7.81-7.89 (m, 1H), 7.98-8.05 (m, 1H); ^{13}C NMR δ 14.0, 22.5, 28.9, 30.28, 30.33, 31.6, 121.3, 122.8, 124.1, 125.0, 126.3, 129.7, 134.6, 136.7, 144.3, 153.7, 161.6; IR (ATR) 2956, 2923, 2856, 1502, 1466, 1456, 1437, 1429, 1312, 1256, 1217, 1192, 1131, 1016, 901, 865, 832, 823, 793, 754, 727, 705, 672 cm^{-1} ; HRMS (DART-ESI+) Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{NS}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 302.1037; found: m/z 302.1038.

2-(4-Methoxyphenyl)-5-(4-methylphenyl)-3-hexylthiophene (3aab): The reaction was carried out in a manner described previously with 5-(4-methylphenyl)-3-hexylthiophene (**3aa**, 129.2 mg, 0.50 mmol), 4-methoxy-1-bromobenzene (0.075 mL, 0.60 mmol), LiO^tBu (1.5 mmol) in 1.0 mL of

DMF at 100 °C for 20 h to afford 128.5 mg of **3aab** as a colorless oil (70%). ¹H NMR δ 0.87 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H), 1.17-1.41 (m, 6H), 1.56-1.73 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.62 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 3.85 (s, 3H), 6.95 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.14 (s, 1H), 7.18 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.39 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.50 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H); ¹³C NMR δ 14.1, 21.1, 22.6, 28.8, 29.2, 30.9, 31.6, 55.2, 113.9 (×2), 125.0, 125.4 (×2), 127.2, 129.5 (×2), 130.4 (×2), 131.8, 136.7, 137.0, 139.0, 141.6, 158.9; IR (ATR) 2955, 2927, 2857, 1608, 1504, 1462, 1441, 1289, 1248, 1177, 1037, 1111, 908, 830, 812, 793, 757, 735, 669, 622 cm⁻¹; HRMS (ESI+) Calcd for C₂₄H₂₉OS [M+H]⁺: 365.1939; found: m/z 365.1939.

2-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-5-(4-methylphenyl)-3-hexylthiophene (3aaf): The reaction was carried out in a manner described previously with 5-(4-methylphenyl)-3-hexylthiophene (**3aa**, 129.2 mg, 0.50 mmol), 4-iodobenzoate (0.100 mL, 0.60 mmol), AgNO₃ (212.5 mg, 1.25 mmol), KF (72.6 mg, 1.25 mmol) in 3.0 mL of DMSO at 100 °C for 27 h to afford **3aaf** as a colorless oil (45%). ¹H NMR δ 0.86 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H), 1.15-1.37 (m, 6H), 1.41 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.59-1.73 (m, 2H), 2.37 (s, 3H), 2.68 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 3.85 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 7.18 (s, 1H), 7.19 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.51 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.53 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.09 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H); ¹³C NMR δ 14.0, 14.4, 21.2, 22.6, 29.1, 29.2, 30.9, 31.6, 61.0, 125.49, 125.52 (×2), 128.8 (×2), 128.9, 129.6 (×2), 129.8 (×2), 131.4, 135.5, 137.5, 139.4, 140.7, 143.4, 166.4; IR (ATR) 2954, 2925, 2856, 1716, 1605, 1503, 1457, 1405, 1366, 1308, 1271, 1178, 1104, 1021, 854, 812, 771, 721, 701 cm⁻¹; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₂₄H₃₁O₂S [M+H]⁺: 407.2045; found: m/z 407.2040.

General procedure for the reaction of 3-substituted thiophene with EtMgCl/TMP-H (10 mol%) and aryl bromide: To a 20 mL Schlenk tube equipped

with a magnetic stirring bar were added a THF solution of EtMgCl (0.61 mL, 0.60 mmol) and TMP-H (0.008 mL, 0.050 mmol). To the solution was added 3-hexylthiophene (**1a**, 0.090 mL, 0.50 mmol) and stirring was continued under reflux for 24 h. Then, 1.4 mL of THF, 4-bromotoluene (0.15 mL, 0.75 mmol) and PEPPSI-IPr (6.8 mg, 0.01 mmol) were added successively. The mixture was allowed to stir at 60 °C for 20 h. After cooling to room temperature the mixture was quenched by saturated aqueous solution of ammonium chloride (1.0 mL). The solution was poured into the mixture of diethyl ether/water and two phases were separated. Aqueous was extracted with diethyl ether twice and the combined organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate and concentrated under reduced pressure to leave a crude oil, which was purified by column chromatography on silica gel using hexanes as an eluent to afford 104.5 mg of 2-(4-methylphenyl)-4-hexylthiophene (**3aa**, colorless oil, 81%). The 2-arylated byproduct was not observed at all by ¹H NMR analysis of the crude mixture.

2-(4-Methylphenyl)-4-methylthiophene (3ba, colorless oil, 80%): ¹H NMR δ 2.28 (d, *J* = 0.8 Hz, 3H), 2.36 (s, 3H), 6.82 (s, 1H), 7.09 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 7.17 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.48 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H); ¹³C NMR δ 15.8, 21.1, 119.6, 125.0, 125.6 (×2), 129.5 (×2), 131.9, 137.1, 138.5, 144.3; IR (ATR) 2919, 1514, 1457, 1201, 1184, 1119, 1036, 992, 917, 855, 811, 731, 711, 638 cm⁻¹; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₁₂H₁₃S [M+H]⁺: 189.0738; found: m/z 189.0732.

Representative procedure for the reaction of thiophene derivatives with aryl halide using Cy₂NH (10 mol%)/EtMgCl: To 20 mL Schlenk tube equipped with a magnetic stirring bar were added 0.99 M EtMgCl (0.5 mL, 0.5 mmol) in THF and dicyclohexylamine (0.01 mL, 0.05 mmol). To the solution were added

2-methylthiophene (**1i**, 0.048 mL, 0.50 mmol) and stirring was continued at 60 °C for 24 h. Then, 1.5 mL of THF, 4-bromotoluene (**2a**, 0.074 mL, 0.6 mmol) and NiCl₂(dppe) (6.79 mg, 0.01 mmol) were added successively. The mixture was allowed to stir at room temperature for 24 h. The mixture was quenched by saturated aqueous solution of ammonium chloride (1.0 mL). The solution was poured into the mixture of diethyl ether/water and two phases were separated. Aqueous was extracted with diethyl ether twice and the combined organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate and concentrated under reduced pressure to leave a crude oil, which was purified by column chromatography on silica gel using hexanes as an eluent to afford 94.7 mg of 5-(4-methylphenyl)-2-methylthiophene (**3ia**, colorless solid, >99%).

2-methyl-5-(2-naphthyl)thiophene (3ih): ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 2.54 (s, 3H), 6.78 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 7.24 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 7.40-7.5 (m, 2H), 7.69 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.77-7.87 (m, 3H), 7.97 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 15.4, 123.2, 123.5, 124.0, 125.6, 126.3, 126.4, 127.6, 127.8, 128.3, 132.0, 132.4, 133.6, 139.7, 141.9; IR (ATR) 1596, 1503, 1228, 860, 820, 799, 750 cm⁻¹; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₁₅H₁₃S [M+H]⁺:225.0738; found: m/z 225.0735.

2-(4-methylphenyl)-5-(1-octyn-1-yl)thiophene (3kb): ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 0.91 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.22-1.40 (m, 4H), 1.38-1.52 (m, 2H), 1.55- 1.67 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.44 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.06 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 7.09 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 7.17 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 14.0, 19.7, 21.1, 22.5, 28.5, 28.6, 31.3, 73.9, 95.1, 122.1, 122.9, 125.6 (×2), 129.5 (×2), 131.1, 131.8, 137.5, 144.5; IR (ATR) 2954, 2928, 2856, 1507, 1456, 1428, 1377, 1262, 1185, 1121, 817, 796 cm⁻¹; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₁₉H₂₃S [M+H]⁺:283.1520; found: m/z 283.1513.

2-(4-Methoxyphenyl)-5-(4-methylphenyl)thiophene (5a): ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 2.37 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 6.92 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.16 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.19 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.55 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 21.1, 55.3, 114.3 ($\times 2$), 122.8, 123.4, 125.4 ($\times 2$), 126.8 ($\times 2$), 127.3, 129.5 ($\times 2$), 131.6, 137.1, 142.8, 143.0, 159.1; IR (ATR) 2916, 1606, 1543, 1518, 1499, 1468, 1454, 1440, 1309, 1291, 1273, 1247, 1180, 1123, 1112, 1032, 830, 795 cm^{-1} ; HRMS (DART-ESI+) Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{OS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 281.1000; found: m/z 281.1010.

2-(4-Methoxyphenyl)-5-(4-trifluoromethylphenyl)thiophene (5b): ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 3.85 (s, 3H), 6.94 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.35 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.56 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.70 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 55.3, 114.4 ($\times 2$), 123.1, 124.0 (q, $J_{\text{C-F}} = 271$ Hz), 125.3, 125.4, 125.8 (q, $J_{\text{C-F}} = 4.0$ Hz, $\times 2$), 126.7 ($\times 2$), 127.0 ($\times 2$), 128.9 (q, $J_{\text{C-F}} = 32$ Hz), 137.7, 140.5, 145.2, 159.5; IR (ATR) 1605, 1502, 1454, 1321, 1296, 1278, 1257, 1191, 1176, 1115, 1074, 1064, 1029, 1014, 831, 799 cm^{-1} ; HRMS (DART-ESI+) Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{OS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 335.0717; found: m/z 335.0705.

4-5. 参考文献

- [1] F. Diederich, P. J. Stang, Eds. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reaction*, Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- [2] Reviews on C–H functionalization of heteroaromatic compounds: (a) L.-C. Campeau, K. Fagnou, *Chem. Commun.* **2006**, 1253. (b) L. Ackermann, R. Vicente, A. R. Kapdi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792. (c) G. P. McGlacken, L. M. Bateman, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2447. (d) D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174. (e) I. V. Seregin, V. Gevorgyan, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1173. (f) S. H. Cho, J. Y. Kim, J. Kwak, S. Chang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5068. (g) O. Daugulis, H.-Q. Do, D. Shabashov, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1074. (h) T. Satoh, M. Miura, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 200. (i) A. Sugie, A. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 548. (j) D. Lapointe, K. Fagnou, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1118.
- [3] For reviews: (a) L. McMurray, F. O'Hara, M. J. Gaunt, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1885. (b) K. C. Nicolaou, J. S. Chen, D. J. Edmonds, A. A. Estrada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 660. (c) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442.
- [4] For reviews: (a) I. Osaka, R. D. McCullough, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1202. (b) K. Takimiya, S. Shinamura, I. Osaka, E. Miyazaki, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4347. (c) A. Pron, P. Gawrys, M. Zagorska, D. Djurado, R. Demadrille, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2577.
- [5] (a) B. Haag, M. Mosrin, H. Ila, V. Malakhov, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9794. (b) A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2958-2961. (c) C. R. Hauser, F. C. Frostick, *J. Am. Chem. Soc.*

- 1949**, *71*, 1350.
- [6] S. Tanaka, S. Tamba, D. Tanaka, A. Sugie, A. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16734-.
- [7] (a) S. Tamba, Y. Okubo, S. Tanaka, D. Monguchi, and A. Mori, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 6998. (b) H.-Q. Do, R. M. Kashif Khan, and O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 15185.
- [8] K. Kobayashi, A. Sugie, M. Takahashi, K. Masui, and A. Mori, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5083.
- [9] B. Liégault, I. Petrov, S. I. Gorelsky, and K. Fagnou, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 1047.
- [10] PEPSI: Pyridine-enhanced precatalyst preparation stabilization and initiation. See: (a) 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. (b) M. G. Organ, S. Calimsiz, M. Sayah, K. H. Hoi, A. J. Lough, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2383.
- [11] N. Boudet, P. Knochel, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 3737.
- [12] S. Tamba, K. Shono, A. Sugie, A. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9700.
- [13] H.-Q. Do, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17052.
- [14] G. Booth and J. Chatt, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3238.

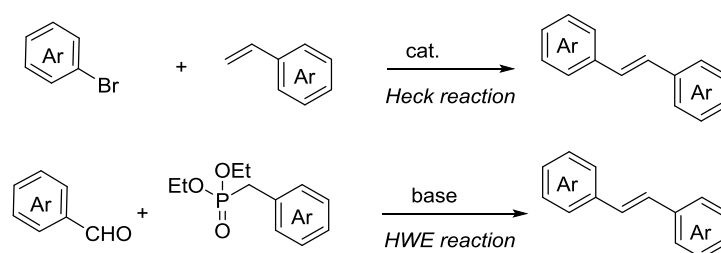
第5章

ロジウム触媒を用いたアリアルアルミニウムとビニルアレーンとのクロスカップリング反応

5-1. 緒言

ポリアリーレンおよびオリゴアリーレンは、有機薄膜型太陽電池、有機 EL および有機薄膜トランジスタなど有機エレクトロニクスに用いられる、 π 共役系材料として期待されている。芳香族化合物どうしが直接連結したポリアリーレンおよびオリゴアリーレンに対し、芳香族化合物の間に二重結合を挟んで交互に連結したポリアリーレンビニレンおよびオリゴアリーレンビニレンは、次世代の有機電子デバイスを担う導電性材料および発光材料として期待されている¹。そのため、効率的なアリーレンビニレンオリゴマーの合成法の開発は有機合成化学において非常に重要な課題である。

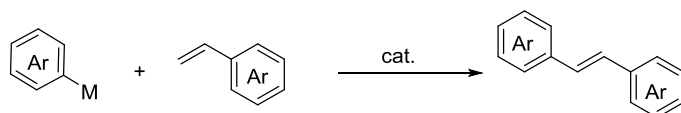
従来、アリーレンビニレンオリゴマーの合成には、芳香族ビニル化合物と芳香族ハロゲン化物との Mizoroki-Heck 反応²もしくは、アリアルメチルホスホン酸ジエステルと芳香族アルデヒドとの Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) 反応³を繰り返すことによって行われている (Scheme 5-1-1)。しかしながら、従来法では1ユニットを拡張するために、2工程を要するため、複数個のユニットを持つオリゴマーを得るためには多段階を要するという問題点があった。



Scheme 5-1-1. アリーレンビニレン骨格の形成法.

本研究では、アリアル金属種と芳香族ハロゲン化物もしくは芳香族ビニル化合物とのクロスカップリング反応を繰り返すことができれば、従来法のアリーレンビニレンオリゴマーの合成プロセスを簡略化できる革新的な合成法になる

と考え、アリール金属種（特に、マグネシウム、アルミニウムもしくは亜鉛）とビニルアレーンとの効率的なクロスカップリング反応の開発を行った (Scheme 5-1-2).



Scheme 5-1-2. アリール金属種を用いたアリーレンビニレン骨格の形成法.

遷移金属触媒を用いたアリール金属種とビニルアレーンとのクロスカップリング反応は、盛んに研究がなされており、その報告例は、パラジウム触媒を用いる手法とロジウム、イリジウム触媒を用いる手法に分類される。2価のパラジウム触媒と酸化剤とを用いるアリール金属種（ホウ素、ケイ素、スズ）とビニルアレーンの酸化的なクロスカップリング反応が報告されているが、銅塩やリチウム塩といった金属塩を等量以上用いる必要があった⁴。

また、ロジウムやイリジウム触媒を用いるアリール金属種（ホウ素、ケイ素、スズ）などとビニル化合物との反応は⁵、エノンとの反応に関する報告例が多く⁶、ビニルアレーンとの反応は非常に限られている⁷。

一方、有機アルミニウムは、オレフィンの重合助触媒やルイス酸および求核剤として利用されており、有機合成化学上、非常に重要な役割を担ってきた⁸。特に、アリールアルミニウムを求核剤として用いる、エノンへの共役付加⁹や有機ハロゲン化物とのクロスカップリング反応¹⁰は、アリール基の導入法として有用であるため様々な報告がなされている。しかしながら、アリールアルミニウムの反応において、オレフィンへの付加脱離反応の報告例はなく、アリールアルミニウムとビニルアレーンとのクロスカップリング反応が進行すれば、新

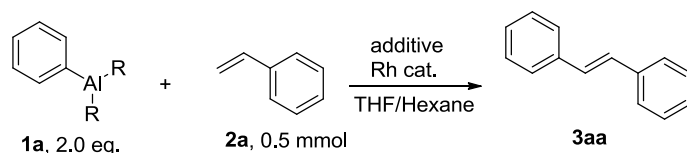
たな π 共役系材料の合成法として有用な手法になりうると考え研究を行った。そこで本研究では、ロジウム触媒存在下、アリールアルミニウムとビニルアレーンを反応させると *trans*-スチルベン誘導体を与える反応を見出した。この反応にケトンを添加することによって飛躍的に収率が向上することがわかった。

5-2. 結果と考察

まず、フェニルアルミニウム **1a** とスチレン (**2a**) との反応をロジウム触媒存在下、行った。結果を、Table 5-2-1 にまとめた。ジエチルフェニルアルミニウム (**1a-Et₂**) とスチレンを 2.5 mol% のクロロ(1,5-シクロオクタジエン)ロジウム(I)ダイマー, [RhCl(cod)]₂, の存在下, 60 °C, 3 時間反応させると(*E*)-スチルベン (**3aa**) が 43% の収率で得られた (Entry 1) 。反応時間を 24 時間に延長しても, 収率は向上しなかった (Entry 2) 。ロジウム触媒の量を 5.0 mol% に増やして, 反応を行ったところ収率はわずかに向上したが顕著な変化は見られなかった (Entry 3) 。添加剤として 2.0 当量のジイソプロピルケトン (ⁱPr₂C=O) を用いたところ, 反応は加速され 60 °C, 3 時間で定量的に **3aa** を与えることがわかった (Entry 4) 。室温で反応を行ったところ, 反応は進行するが収率が低下した (Entry 5) 。添加剤としてアセトン (Me₂C=O) もしくはピナコロン (Me^tBuC=O) を用いたところ, 反応が進行し, 収率はそれぞれ 72%, >99% であった (Entry 6, 7) 。ヒドロキシ(1,5-シクロオクタジエン)ロジウム(I)ダイマー, [Rh(OH)(cod)]₂, を触媒に用いても反応は進行し, 93% の収率で目的物を与えた (Entry 8) 。ロジウムメトキシド錯体, [Rh(OMe)(cod)]₂, を用いても反応が進行した (Entry 9) 。クロロノルボルナジエンロジウム(I)ダイマー, [RhCl(nbd)]₂, およびウィルキンソン触媒¹¹, RhCl(PPh₃)₃, は効果的ではないことがわかった (Entry 10, 11) 。C-H 結合直接オレフィン化反応に用いられる, (ペンタメチルシクロペンタジエニル)ロジウム(III)ジクロリドダイマー¹², [RhCp*Cl₂]₂, を用いたところ反応は全く進行しなかった (Entry 12) 。ジメチルフェニルアルミニウム (**1a-Me₂**) とスチレン (**2a**) の反応は, ジイソプロピルケトン存在下, 効率的に反応し, 定量的に **3aa** を与えることがわかった (Entry 13) 。また, 1 当量の ⁱPr₂C=O を用いても, 収率 94%

で **3aa** が得られた (Entry 14) . ジメチルフェニルアルミニウムとスチレンの反応において, ジエチルケトン ($\text{Et}_2\text{C}=\text{O}$) およびベンゾフェノン ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$) を添加剤として用い, 反応を行ったところ, それぞれ>99%, 84%の収率で目的物が得られた (Entry 15, 16) . ジイソブチルフェニルアルミニウム, トリフェニルアルミニウムおよびジクロロフェニルアルミニウムとスチレンとの反応も進行し, 良好な収率で **3aa** を与えることがわかった (Entry 17, 18, 19) .

Table 5-2-1. ロジウム触媒を用いたフェニルアルミニウムとスチレンの反応. ^a



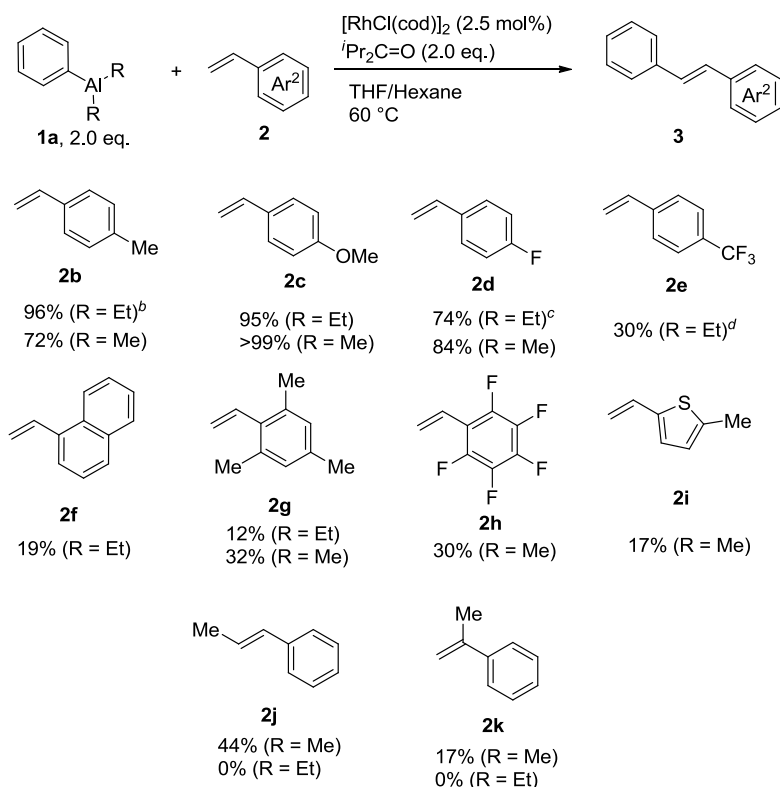
Entry	R	catalyst (mol%)	additive (2.0 eq.)	Temp./°C, time/h	Yield/% ^b
1	Et	[RhCl(cod)] ₂ (2.5)	none	60, 3	43
2		[RhCl(cod)] ₂ (2.5)	none	60, 24	45
3		[RhCl(cod)] ₂ (5.0)	none	60, 3	61
4		[RhCl(cod)] ₂ (2.5)	ⁱ Pr ₂ C=O	60, 3	>99
5		[RhCl(cod)] ₂ (5.0)	ⁱ Pr ₂ C=O	rt, 3	56
6		[RhCl(cod)] ₂ (2.5)	Me ₂ C=O	60, 3	72
7		[RhCl(cod)] ₂ (2.5)	Me ^t BuC=O	60, 3	>99
8		[Rh(OH)(cod)] ₂ (2.5)	ⁱ Pr ₂ C=O	60, 3	93
9		[Rh(OMe)(cod)] ₂ (2.5)	ⁱ Pr ₂ C=O	60, 3	62
10		[RhCl(nbd)] ₂ (5.0)	ⁱ Pr ₂ C=O	60, 3	3 ^c

11		RhCl(PPh ₃) ₃ (5.0)	ⁱ Pr ₂ C=O	60, 3	3 ^c
12		[RhCp*Cl ₂] ₂ (2.5)	ⁱ Pr ₂ C=O	60, 3	0
13	Me	[RhCl(cod)] ₂ (2.5)	ⁱ Pr ₂ C=O	60, 3	>99
14			ⁱ Pr ₂ C=O (1.0 eq.)	60, 3	94
15			Et ₂ C=O	60, 18	>99
16			Ph ₂ C=O	60, 25	84
17	ⁱ Bu	[RhCl(cod)] ₂ (2.5)	ⁱ Pr ₂ C=O	60, 3	>99
18 ^d	Ph	[RhCl(cod)] ₂ (2.5)	ⁱ Pr ₂ C=O	60, 40	>99
19	Cl	[RhCl(cod)] ₂ (2.5)	ⁱ Pr ₂ C=O	60, 40	93

^a Unless otherwise noted, the reaction was performed with styrene (0.5 mmol), arylaluminum (1.0 mmol), ketone (1.0 mmol) and rhodium catalyst (0.0125 mmol) in 1.0 mL of THF and 1.0 mL of hexane. ^b Isolated yield. ^c The yield was estimated by ¹H NMR analysis. ^d The reaction was carried out with 0.30 mmol of styrene.

次に、フェニルアルミニウムと様々な置換基を有するビニルアレーンとのカップリング反応の検討を行った。フェニルアルミニウムと様々なスチレン誘導体を、ロジウム触媒とジイソプロピルケトン存在下、反応させた。それらの結果を、Scheme 5-2-1 にまとめた。ジメチルフェニルアルミニウム (**1a-Me₂**) およびジエチルフェニルアルミニウム (**1a-Et₂**) を用いて、4-メチルスチレン (**2b**)、4-メトキシスチレン (**2c**) および 4-フルオロスチレン (**2d**) との反応は、効率的に進行し、良好な収率で目的のスチルベン誘導体を与えることがわかった。ジエチルフェニルアルミニウム (**1a-Et₂**) と 4-トリフルオロメチルスチレン (**2e**) との反応は、進行したが、30%の収率にとどまった。ビニル基の隣に置換基を有するスチレン、1-ビニルナフタレン (**2f**)、2,4,6-トリメチルスチレン (**2g**)、2,3,4,5,6-

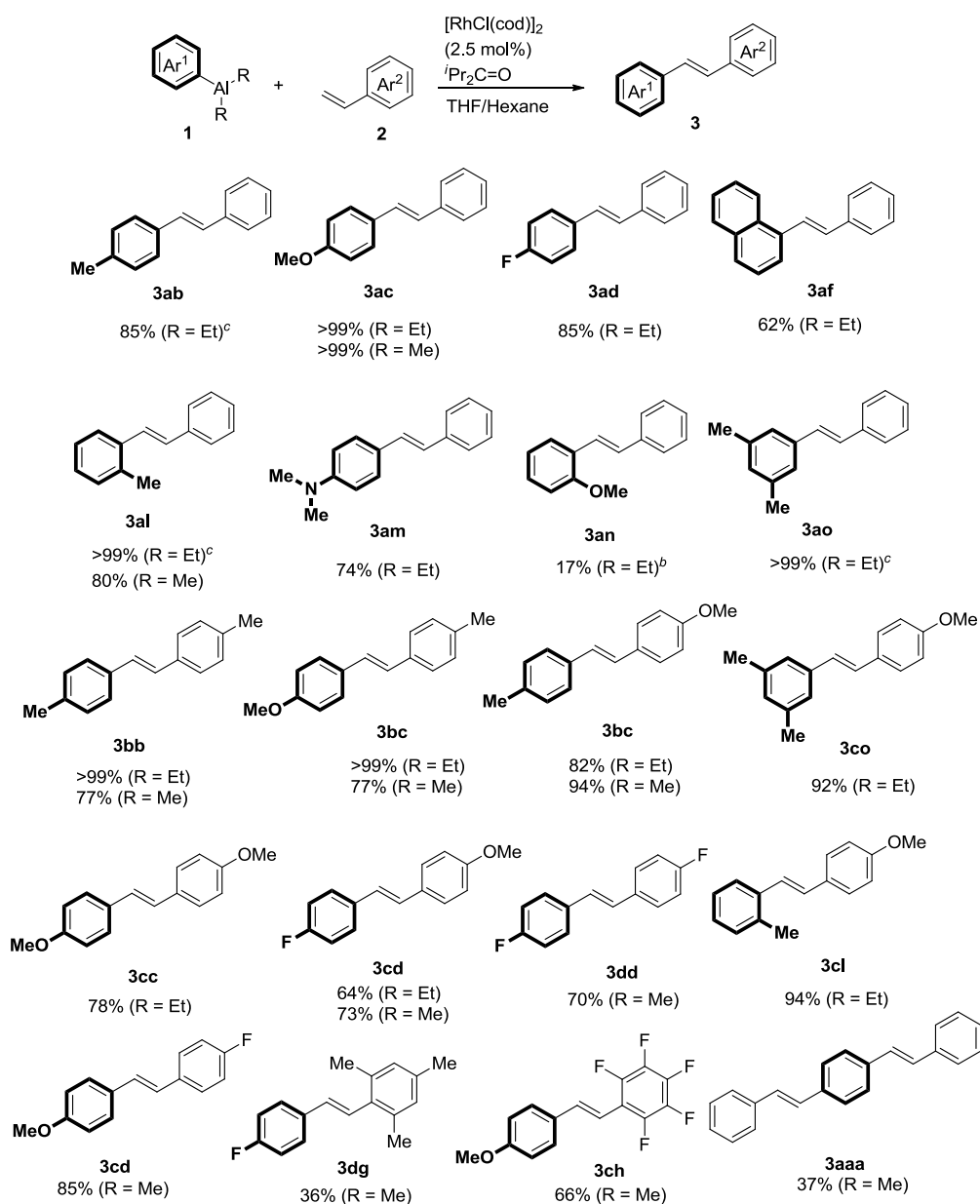
ペンタフルオロスチレン (**2h**) との反応は、進行するものの低収率でしか目的物を与えなかった。この収率の低下は、オルト位の置換基の存在による、かさ高さが原因であると考えられる。ビニルチオフェン (**2i**) といったヘテロ芳香族ビニル化合物との反応も進行したが、低収率にとどまった。また、ジメチルフェニルアルミニウムと *trans*- β -メチルスチレン (**2j**) や α -メチルスチレン (**2k**) などの二置換オレフィンを用いても、収率は低いものの反応が進行することがわかった。一方、ジエチルフェニルアルミニウムと二置換オレフィンとの反応は全く進行しなかった。



^a The reaction was carried out **1a** (1.0 mmol), vinylarene (0.5 mmol), diisopropylketone (1.0 mmol), and $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ (0.0125 mmol) in 2.0 mL of THF and hexane cosolvent at 60 °C. The yield was determined by isolated product. ^b The yield was estimated by ^1H NMR analysis. ^c The yield was estimated by GC analysis. ^d The reaction was performed with 0.3 mmol of styrene **2e**.

Scheme 5-2-1.

様々なアリアルミニウムとビニルアレーンの反応の検討を行った。塩化ジアルキルアルミニウムと臭化アリアルマグネシウムから調製したアリアルミニウム¹³と様々なスチレン誘導体を、2.5 mol%のロジウム触媒とジイソプロピルケトン存在下、60 °Cで反応させた。Scheme 5-2-2に示すように、パラ位にメチル基、メトキシ基、フルオロ基、ジメチルアミノ基を有するアリアルミニウムとスチレン誘導体との反応は効率的に進行し、良好な収率で目的物を与えることがわかった。オルト位にメトキシ基を有するアリアルミニウムとスチレンとの反応は、低収率だったが、オルトトリルアルミニウムを用いたところ、良好な収率で目的物が得られた。この結果から、メトキシ基の隣接基効果が収率の低下を引き起こしていると考えられる。また、ジアルミニウムベンゼンを用いてスチレンとの反応を行ったところトランスのジスチリルベンゼンが37%の収率で得られた。

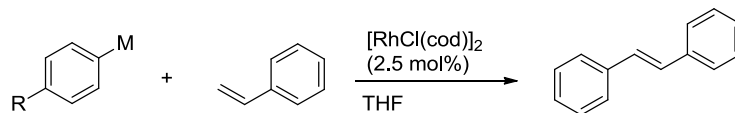


^a The reaction was carried out **1a** (1.0 mmol), vinylarene (0.5 mmol), diisopropylketone (1.0 mmol), and $[\text{RhCl}(\text{cod})_2]$ (0.0125 mmol) in 2.0 mL of THF and hexane cosolvent at 60 °C. The yield was determined by isolated product. ^b The yield was estimated by ¹H NMR analysis. ^c The yield was estimated by GC analysis. ^d The reaction was performed with 0.5 mmol of dialuminum benzene and 2.5 mmol of styrene.

Scheme 5-2-2. ^a

次に、アルミニウム以外の様々なアリアル金属種とスチレンのクロスカップリング反応の検討を行った。結果を Table 5-2-2 にまとめた。まず、アリアルリチウムを用いて反応を行ったところ、生成物が全く得られず、臭化アリアルマグネシウムを用いて同様の反応を行ったところ目的のスチルベンはほとんど得られなかった。アリアル亜鉛を用いて反応を行ったところ、反応が進行し、目的生成物であるスチルベンが 49%の収率で得られたが、ジイソプロピルケトン ($i\text{-Pr}_2\text{C}=\text{O}$) を添加剤として加えても、顕著な収率の向上は見られなかった。その他のアリアル金属種として、アリアルチタンやフェニルボロン酸、フェニルシランを用いても、反応は進行したが、いずれも中程度の収率でしか目的物が得られなかったことから、現時点では、本反応系がアリアルアルミニウムにおいて最も有効であると考えている。

Table 5-2-2. ロジウム触媒を用いたアリール金属種とスチレンとのクロスカップリング反応.^a



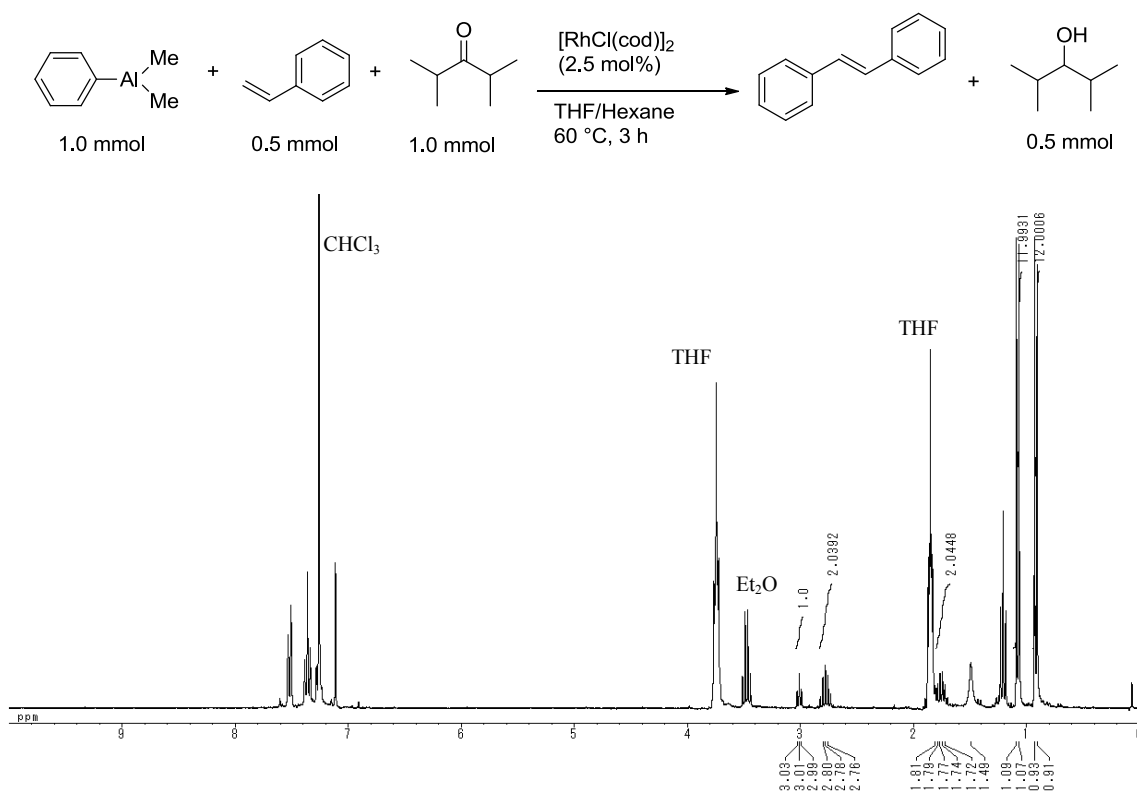
entry	Aryl-M	additive	Temp./°C, Time/h	yield/% ^b
1 ^{c, d}	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ Li	none	rt, 4	0
2	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ MgBr	none	60, 3	9 ^e
3	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ MgBr	ⁱ Pr ₂ C=O	60, 3	11 ^e
4	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ ZnCl·(tmeda)	none	60, 17	49
5	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ ZnCl·(tmeda)	ⁱ Pr ₂ C=O	60, 14	59
6	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ Ti(O ⁱ Pr) ₄ ·MgBr	ⁱ Pr ₂ C=O	60, 18	54
7 ^f	PhB(OH) ₂	ⁱ Pr ₂ C=O	100, 13	35
8 ^f	PhSi(OMe) ₃	ⁱ Pr ₂ C=O TBAF	100, 13	41

^a Unless otherwise noted, the reaction performed with aryl metal species (0.6 mmol), styrene (0.3 mmol), [RhCl(cod)]₂ (0.015 mmol) and additive (0.6 mmol) in 1.2-2.8 mL of THF at 60 °C. ^b Isolated yield. ^c The reaction was carried out in toluene. ^d The reaction was performed with 0.5 mmol of styrene. ^e The yield was estimated by ¹H NMR analysis. ^f The reaction was performed with 5.0 mol% of [Rh(OH)(cod)]₂ at 100 °C in toluene.

ケトンの添加効果を調査するため、反応後の反応混合物の ¹H NMR スペクトル解析を行った。ジメチルアルミニウムとスチレンを、ロジウム触媒と 2 当量のジイソプロピルケトン存在下、反応を行った。Figure 5-2-1 にその反応混合物

の $^1\text{H NMR}$ スペクトルを示した。その結果、未反応のジイソプロピルケトンに帰属されるシグナルに加え、ケトンが還元された 2 級アルコールに対応するシグナルが観測された。それぞれのプロトンのシグナルの積分比から転化率を求めたところ、積分比は約 1:1 であることから、加えたケトンの約半分が還元されていることがわかった。スチレンに対して、2 当量のジイソプロピルケトンを加えたことを考慮すると、得られたスチルベンに対して、定量的に還元されていると考えられる。

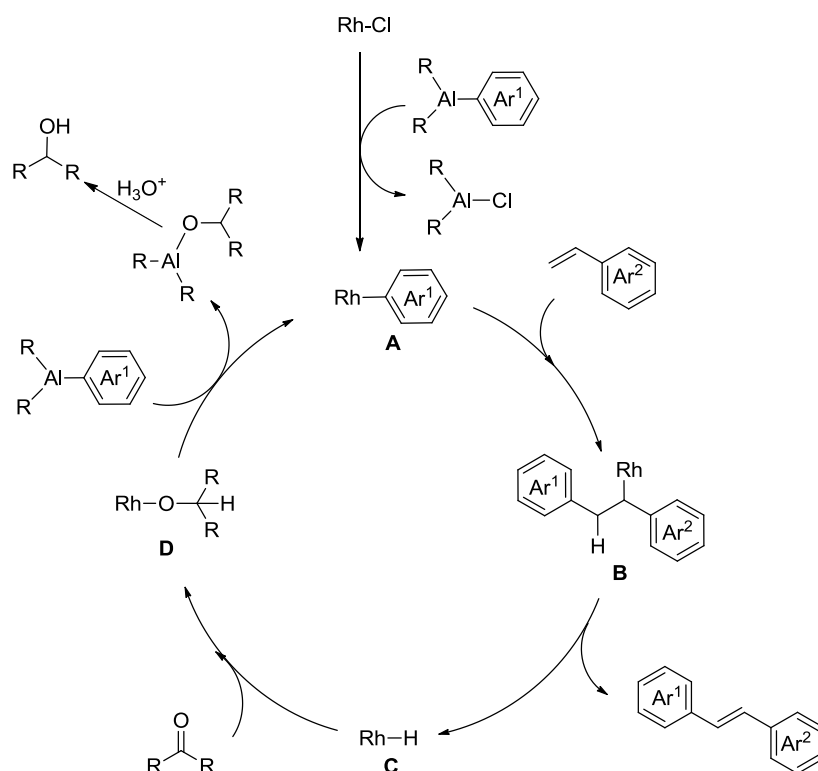
Figure 5-2-1. 反応後の反応混合物の $^1\text{H NMR}$ スペクトル (300 MHz, CDCl_3)



この実験結果から、本反応の反応機構は Scheme 5-2-3 のように進行しているものと推測される。まず、塩化ロジウムとアリールアルミニウムがトランスメタ

ル化を起こし、アリールロジウム種が生成する. その後、アリールロジウム種 **A** がスチレンに挿入し、炭素ロジウム結合をもつ、**B** のような中間体となった後、 β -水素脱離し、目的の生成物が得られる. また、その際、生成したロジウムヒドリド種 **C** が添加剤のケトンと反応し、アルコキシロジウム種 **D** となり、この化合物が、アリールジメチルアルミニウムとのトランスメタル化により、アリールロジウム種 **A** が再生することで、反応が触媒的に進行したものと考えられる

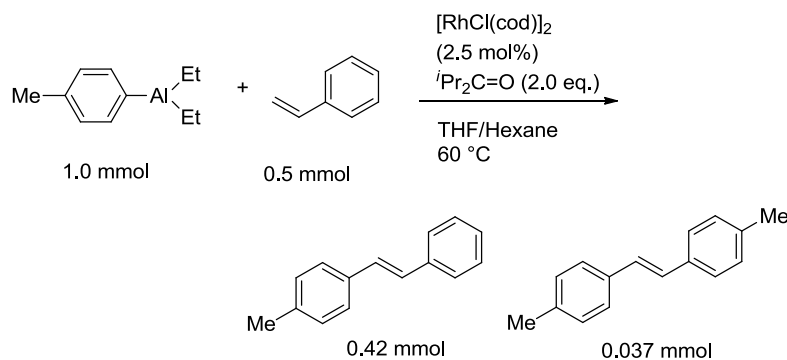
14 .



Scheme 5-2-3.アリールアルミニウムとスチレンとのクロスカップリング反応の推定反応機構

ところで、ジエチルフェニルアルミニウムとスチレンの反応はロジウム触媒とジイソプロピルケトン存在下、進行し目的の *trans*-スチルベンを与えたが、予想される収量を上回る生成物が得られるということがわかった。過剰量のジエ

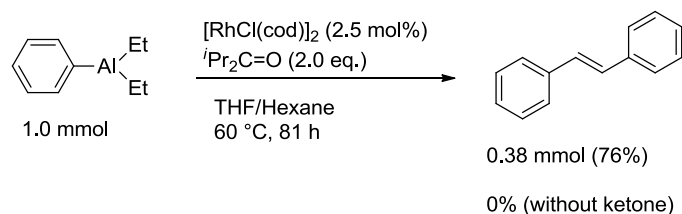
チルフェニルアルミニウム由来の生成物が得られているということを考え、4-メチルフェニルアルミニウムとスチレンの同様の反応を行った結果、目的のスチルベン誘導体だけでなく、ジメチルスチルベンが副生成物として得られているということがわかった (Scheme 5-2-4).



Scheme 5-2-4. 4-メチルフェニルアルミニウムとスチレンとのクロスカップリング反応

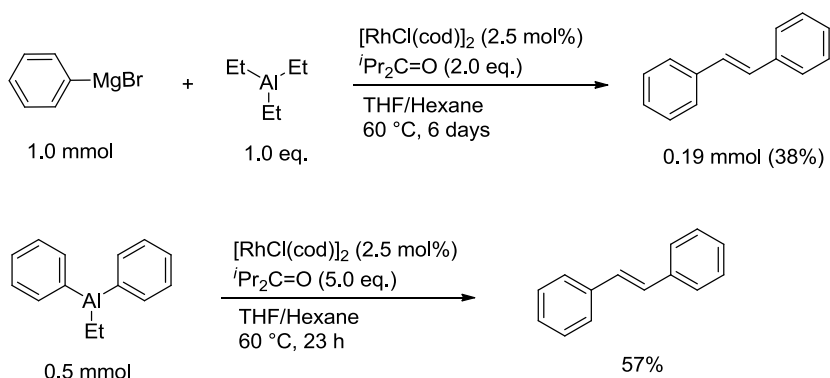
一方、メチル基を有するアリールアルミニウムを用いる反応においてはそのような副生成物は全く見られなかったことから、この反応がエチル基を有するアリールアルミニウム特有の反応であり、生成物のエチレン部位はアルミニウム上のエチル基由来であると考えられる。したがって、ジエチルアリールアルミニウムのみからスチルベン誘導体を得られるのではないかと考えた。

そこで、ジエチルフェニルアルミニウムに対してジイソプロピルケトンとロジウム触媒のみを加え反応を行ったところ、*trans*-スチルベンが良好な収率で得られるということがわかった (Scheme 5-2-5)。一方、ジイソプロピルケトンを用いずに同様の反応を行ったところ、目的生成物は全く得られなかったことから、ケトンがこの反応の進行には必要である。



Scheme 5-2-5. ロジウム触媒とケトン存在下でのジエチルフェニルアルミニウムの反応

また、ジエチルフェニルアルミニウムをあらかじめ調製せずに、臭化フェニルマグネシウムとトリエチルアルミニウムを用いて同様の反応を行ったところ低収率ではあるが目的物が得られ、さらに、エチルジフェニルアルミニウムを用いても同様に反応が進行し、スチルベンが 57%の収率で得られた (Scheme 5-2-6)。



Scheme 5-2-6. ロジウム触媒とケトン存在下でのジエチルフェニルアルミニウムの反応

5-3. 結論

ロジウム触媒を用いたアリールアルミニウムのスチレンへの付加脱離反応の開発に成功した。本反応は、ケトンを添加すると反応が加速され、良好な収率で目的のスチルベン誘導体を与えることがわかった。また、ジエチルフェニルアルミニウムを用いる反応においては、スチレンを用いなくても、スチルベン

を与える反応系を見出した。

5-4. 実験項

General

All the reactions were carried out under nitrogen atmosphere. ^1H NMR (300 MHz) and ^{13}C NMR (75 MHz) spectra were measured on Varian Gemini 300 as a CDCl_3 solution unless noted. The chemical shifts were expressed in ppm with CHCl_3 (7.26 ppm for ^1H) or CDCl_3 (77.0 ppm for ^{13}C) as internal standards. High resolution mass spectra (HRMS) were measured by JEOL JMS-T100LP AccuTOF LC-Plus (ESI) with a JEOL MS-5414DART attachment. For thin layer chromatography (TLC) analyses throughout this work, Merck precoated TLC plates (silica gel 60 F254) were used. Purification by HPLC with preparative SEC column (JAI-GEL-2H) was performed by JAI LC-9201. Gas chromatography analyses were carried out with SHIMADZU GCMS-QP2010 Plus. Arylmagnesium bromide was prepared from arylbromide and magnesium turning. Rhodium catalysts, $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$,¹⁵ $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{cod})]_2$,¹⁶ $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$,¹⁶ $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$,¹⁷ were prepared according to the literature procedures. $\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{tmeda})$ complex was prepared according to the literature procedures.¹⁸ Ketones (diisopropyl ketone, acetone and pinacolone) were dried over molecular sieves (3Å) and stored overnight prior to use. For the solvent of the rhodium-catalyzed reaction anhydrous THF and toluene were employed. Other chemicals were purchased and used without further purification.

General procedure for the reaction of arylaluminum reagent with vinylarene: To a 20 mL Schlenk tube equipped with a magnetic stirring bar was added 1.05 M

diethylaluminum chloride in hexane (1.0 mmol, 0.95 mL). To the solution was slowly added a THF solution of arylmagnesium bromide (1.0 M, 1.0 mmol, 1.0 mL) dropwise at 0 °C. The reaction was allowed to warm to room temperature and stirred for 3 h. To the resulting white suspension were added styrene (0.5 mmol, 0.057 mL), diisopropylketone (1.0 mmol, 0.142 mL), and [RhCl(cod)]₂ (0.0125 mmol, 6.1 mg) and stirred at 60 °C for 2.5-65 h. After cooling to room temperature the reaction mixture was quenched with water (CAUTION: Gas evolution occurs.). To the solution was added 1.0 M hydrochloric acid (1.0 mL) and the solution was poured into the mixture of diethyl ether/water to result in separation into two phases. Aqueous was extracted with diethyl ether twice and the combined organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate and concentrated under reduced pressure to leave a crude oil, which was purified by column chromatography on silica gel and preparative SEC.

(E)-Stilbene (3aa)¹⁹, colorless solid, m.p. 120.0-121.0 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.12 (s, 2H), 7.23-7.30 (m, 2H), 7.32-7.43 (m, 4H), 7.49-7.56 (m, 4H); ¹³C NMR δ 126.5, 127.6, 128.67, 128.74, 137.4; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₁₄H₁₃ [M+H]⁺: 181.1017; found: m/z 181.1017.

(E)-1-(4-Methylphenyl)-2-phenylethene (3ab)¹⁹, colorless solid, m.p. 114.0-115.0 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 2.36 (s, 3H), 7.08 (s, 2H), 7.17 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.21-7.29 (m, 1H), 7.35 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.42 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.51 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H); ¹³C NMR δ 21.1, 126.38 (×2), 126.42 (×2), 127.4, 127.7, 128.6 (×3), 129.4 (×2), 134.6, 137.47, 137.53; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₁₅H₁₅ [M+H]⁺: 195.1174; found: m/z 195.1175.

(E)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-phenylethene (3ac)¹⁹, pale yellow solid, m.p. 130.0-132.0 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 3.46 (s, 3H), 6.91 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.98 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H), 7.08 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H), 7.20-7.26 (m, 1H), 7.30-7.39 (m, 2H), 7.46 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.46-7.52 (m, 2H); ¹³C NMR δ 55.2, 114.1, 126.2, 126.6, 127.2, 127.7, 128.2, 128.6, 130.1, 137.6, 159.3; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₁₅H₁₅O [M+H]⁺: 211.1123; found: m/z 211.1121.

(E)-1-(4-Fluorophenyl)-2-phenylethene (3ad)¹⁹, colorless solid, m.p. 119.5-120.5 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 6.98-7.12 (m, 4H), 7.23-7.30 (m, 1H), 7.32-7.40 (m, 2H), 7.44-7.54 (m, 4H); ¹³C NMR δ 115.6 (d, *J*_{C-F} = 21.6 Hz), 126.4, 127.5 (d, *J*_{C-F} = 0.9 Hz), 127.7, 128.0 (d, *J*_{C-F} = 8.0 Hz), 128.5 (d, *J*_{C-F} = 2.4 Hz), 128.7, 133.5 (d, *J*_{C-F} = 3.3 Hz), 137.2, 162.4 (d, *J*_{C-F} = 247.4 Hz); HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₁₄H₁₂F [M+H]⁺: 199.0923; found: m/z 199.0927.

(E)-1-(1-Naphthyl)-2-phenylethene (3af)²⁰, colorless solid, m.p. 65.5-66.5 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.17 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 7.31 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.42 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.47-7.59 (m, 3H), 7.62 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.76 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 7.82 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.86 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.90 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H); ¹³C NMR δ 123.6, 123.8, 125.7, 125.80, 125.83, 126.1, 126.7 (×2), 127.7, 128.0, 128.6, 128.7 (×2), 131.4, 131.8, 133.8, 135.0, 137.6; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₁₈H₁₅ [M+H]⁺: 231.1174; found: m/z 231.1172.

(E)-1-Phenyl-2-[4-(trifluoromethyl)phenyl]ethene (3ae)²⁰, colorless solid, m.p. 126.4-127.5 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.12 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H), 7.21 (d, *J* =

16.3 Hz, 1H), 7.30 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H), 7.39 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.54 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.61 (s, 4H); ^{13}C NMR δ 124.2 (q, $J_{\text{C-F}} = 271$ Hz), 125.6 (q, $J_{\text{C-F}} = 3.9$ Hz), 126.6, 126.8, 127.2, 128.3, 128.8, 129.3 (q, $J_{\text{C-F}} = 32.4$ Hz), 131.2, 136.7, 140.8 ; GCMS (EI) m/z (relative intensity): 249 (13), 248 (M^+ , 100), 247 (16), 233 (9), 227 (8), 207 (3), 180 (9), 179 (57), 178 (36), 177, (3), 102 (1), 78 (4)

(*E*)-1-(3,5-Dimethylphenyl)-2-phenylethene (3co)²¹, colorless oil, ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.34 (s, 6H), 6.92 (s, 1H), 7.07 (s, 1H), 7.08 (s, 1H), 7.15 (s, 2H), 7.21-7.29 (m, 1H), 7.36 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H); ^{13}C NMR δ 21.3, 124.4, 126.4, 127.4, 128.3, 128.6, 128.9, 129.4, 137.2, 137.5, 138.0; HRMS (DART-ESI+) Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{17}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: 209.1330; found: m/z 209.1328.

(*E*)-1-(2-Methylphenyl)-2-phenylethene (3al)²⁰, colorless oil, ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.44 (s, 3H), 7.01 (d, $J = 16.2$ Hz, 1H), 7.16-7.33 (m, 5H), 7.37 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.53 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.60 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR δ 19.9, 125.4, 126.2, 126.54, 126.56, 127.51, 127.55, 128.6, 130.0, 130.4, 135.8, 136.4, 137.7; HRMS (DART-ESI+) Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{15}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: 195.1174; found: m/z 195.1173.

(*E*)-1-[4-*N,N*-(dimethylamino)phenyl]-2-phenylethene (3am)²², yellow solid, m.p. 143.0-145.0 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.99 (s, 6H), 6.75 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.92 (d, $J = 16.3$ Hz, 1H), 7.05 (d, $J = 16.3$ Hz, 1H), 7.20 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.33 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.48 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H); ^{13}C NMR δ 40.5, 112.6, 124.6, 126.0, 126.1, 126.7, 127.6, 128.5, 128.8, 138.2, 150.0; HRMS (DART-ESI+) Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: 224.1439; found: m/z 224.1433.

(E)-1-(2-Methoxyphenyl)-2-phenylethene (3an)²³, colorless oil, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 3.90 (s, 3H), 6.91 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.97 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.12 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H), 7.20-7.29 (m, 2H), 7.35 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.49 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H), 7.54 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H), 7.60 (dd, *J* = 7.7, 1.6 Hz, 1H); ¹³C NMR δ 55.5, 111.0, 120.8, 123.6, 126.4, 126.5, 126.6, 127.3, 128.56, 128.62, 129.1, 138.0, 157.0; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₁₅H₁₅O [M+H]⁺: 211.1123; found: m/z 211.1122.

(E)-1,2-Bis(4-methylphenyl)ethene (3bb)¹⁹, colorless solid, m.p. 177.0-179.0 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 2.36 (s, 6H), 7.04 (s, 2H), 7.16 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.40 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H); ¹³C NMR δ 21.2, 126.3, 127.7, 129.3, 134.8, 137.2; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₁₆H₁₇ [M+H]⁺: 209.1330; found: m/z 209.1327.

(E)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-(4-methylphenyl)ethene (3bc)¹⁹, colorless solid, m.p. 162.8-165.0 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 2.28 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 6.82 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.87 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H), 6.95 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H), 7.08 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.32 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.37 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H); ¹³C NMR δ 21.2, 55.3, 114.1 (×2), 126.2 (×2), 126.6, 127.2, 127.6 (×2), 129.3 (×2), 130.4, 134.9, 137.0, 159.2; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₁₆H₁₇O [M+H]⁺: 225.1279; found: m/z 225.1279.

(E)-1,2-Bis(4-methoxyphenyl)ethene (3cc)²⁴, colorless solid, m.p. 207.5-209.6 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 3.83 (s, 6H), 6.89 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.93 (s, 2H), 7.43 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H); ¹³C NMR δ 55.3, 114.1, 126.2, 127.4, 130.5, 159.0; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₁₆H₁₇O₂ [M+H]⁺: 241.1229; found: m/z 241.1226.

(E)-1-(4-Fluorophenyl)-2-(4-methoxyphenyl)ethene (3cd)²⁵, colorless solid, m.p. 139.4-141.3 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 3.83 (s, 3H), 6.90 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.92 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H), 6.99 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H), 7.03 (t, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.39-7.49 (m, 4H); ¹³C NMR δ 55.3, 114.2, 115.5 (d, *J*_{C-F} = 21.6 Hz), 125.4, 127.64, 127.66 (d, *J*_{C-F} = 7.9 Hz), 128.0 (d, *J*_{C-F} = 2.2 Hz), 130.0, 133.9 (d, *J*_{C-F} = 3.6 Hz), 159.4, 162.1 (d, *J*_{C-F} = 246.3 Hz); HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₁₅H₁₄FO [M+H]⁺: 229.1029; found: m/z 229.1027.

(E)-1-(3,5-Dimethylphenyl)-2-(4-methoxyphenyl)ethene (3co)²⁶, yellow solid, m.p. 53.9-54.9 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 2.33 (s, 6H), 3.83 (s, 3H), 6.89 (s, 1H), 6.90 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.92 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H), 7.05 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H), 7.12 (s, 2H), 7.44 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H); ¹³C NMR δ 21.3, 55.3, 114.1, 124.2, 126.8, 127.6, 127.8, 129.0, 130.4, 137.6, 138.0, 159.2; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₁₇H₁₉O [M+H]⁺: 239.1436; found: m/z 239.1436.

(E)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-(2-methylphenyl)ethene (3cl)²⁰, colorless solid, m.p. 76.6-77.6 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 2.42 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 6.91 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.95 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H), 7.13-7.25 (m, 4H), 7.47 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.58 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H); ¹³C NMR δ 19.9, 55.3, 114.1, 124.5, 125.1, 126.1, 127.1, 127.7, 129.5, 130.3, 130.5, 135.5, 136.7, 159.3; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₁₆H₁₇O [M+H]⁺: 225.1279; found: m/z 225.1275.

5-5. 参考文献

- [1] (a) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*. **1990**, *347*, 539. (b) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402. (c) H. Katayama, M. Nagao, T. Nishimura, Y. Matsui, K. Umeda, K. Akamatsu, T. Tsuruoka, H. Nawafune, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4350.
- [2] (a) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581. (b) R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320. (c) Y. Lee, Y. Liang, L. Yu, *Synlett* **2006**, *18*, 2879.
- [3] J. Boutagy, R. Thomas, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 87.
- [4] (a) C. S. Cho, S. Uemura, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *465*, 85. (b) X. Du, M. Suguro, K. Hirabayashi, A. Mori, T. Nishikata, N. Hagiwara, K. Kawata, T. Okeda, H. F. Wang, K. Fugami, M. Kosugi, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3313. (c) K. Hirabayashi, J. Ando, Y. Nishihara, A. Mori, T. Hiyama, *Synlett* **1999**, *1*, 99. (d) K. Hirabayashi, Y. Nishihara, A. Mori, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7893. (e) S.-K. Kang, S.-C. Choi, H.-C. Ryu, T. Yamaguchi, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5748; f) E. W. Werner, M. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13981. (g) A. Inoue, H. Shinokubo, K. Oshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1484.
- [5] For review, see: K. Fagnou, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 169.
- [6] (a) A. Mori, Y. Danda, T. Fujii, K. Hirabayashi, K. Osakada, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10774. (b) T. Koike, X. Du, T. Sanada, Y. Danda, A. Mori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 89. See also: (c) R. Martinez, F. Voica, J.-P. Genet, S. Darses, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3213.
- [7] (a) M. Lautens, A. Roy, K. Fukuoka, K. Fagnou, B. Martín-Matute, *J. Am.*

- Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5358. (b) M. Lautens, J. Mancuso, Grover, *Synthesis* **2004**, 2006. See also: (c) R. Amengual, V. Michelet, J.-P. Genêt, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5905. (d) R. Trivedi, S. Roy, M. Roy, B. Sreedhar, M. L. Kantam, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1575. (e) S. Roy, M. Roy, R. Trivedi, *Helv. Chim. Acta.* **2008**, *91*, 1670.
- [8] S. Saito in *Main Group Metals in Organic Synthesis* (Eds.: H. Yamamoto, K. Oshima), Wiley-VCH: Weinheim, **2004**, Chapter 6.
- [9] (a) C. Hawner, K. Li, V. Cirriez, A. Alexakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8211. (b) M. d'Augustin, L. Palais, A. Alexakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1376. (c) T. L. May, M. K. Brown, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7358. (d) T. L. May, J. A. Dabrowski, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 736. (e) C. Hawner, D. Müller, L. Gremaud, A. Felouat, S. Woodward, A. Alexakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7769. (f) L. Gremaud, A. Alexakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 794. (g) D. Müller, A. Alexakis, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1594. (h) H. Gao, P. Knochel, *Synlett.* **2009**, 1321.
- [10] (a) E. Negishi, T. Takahashi, S. Baba, D. E. V. Horn, N. Okukado, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2393. (b) D. B. Biradar, H.-M. Gau, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10467. (c) S.-L. Ku, X.-P. Hui, C.-A. Chen, Y.-Y. Kuo, H.-M. Gau, *Chem. Commun.* **2007**, 3847. (d) T. Klatt, K. Groll, P. Knochel, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6953. (e) S. Kawamura, K. Ishizuka, H. Takaya, M. Nakamura, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6054.
- [11] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711.
- [12] (a) S. Rakshit, C. Grohmann, T. Besset, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*,

2350. (b) F. W. Patureau, T. Besset, F. Glorius, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1064. (c) F. W. Patureau, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9982. (d) K. Ueura, T. Satoh, M. Miura, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1407. (e) M. Brasse, J. Cámpora, J. A. Ellman, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6427.
- [13] (a) J. Westermann, U. Imbery, A. T. Nguyen, K. Nickisch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 295. (b) N. A. Bumagin, A. B. Ponomaryov, I. P. Beletskaya, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4819.
- [14] The related mechanism was proposed by Kakiuchi and Chatani in their ruthenium catalyzed C-H arylation of aromatic ketones with arylboronates, see: a) F. Kakiuchi, Y. Matsuura, S. Kan, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5936; b) F. Kakiuchi, S. Kan, K. Igi, N. Chatani, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1698.
- [15] G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 218.
- [16] F. Sakurai, H. Suzuki, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1749.
- [17] J. W. Kang, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5970.
- [18] Snégaroff, K.; Komagawa, S.; Chevallier, F.; Gros, P. C.; Golhen, S.; Roisnel, T.; Uchiyama, M.; Mongin, F. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8191.
- [19] F.-L. Yang, X.-T. Ma, S.-K. Tian, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1582.
- [20] J.-Y. Yu, R. Shimizu, R. Kuwano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6396.
- [21] R. Loska, C. M. R. Volla, P. Vogel, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2859.
- [22] L. L. Hill, J. M. Smith, W. S. Brown, L. R. Moore, P. Guevera, E. S. Pair, J. Porter, J. Chou, C. J. Wolterman, R. Craciun, D. A. Dixon, K. H. Shaughnessy, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6920.

- [23] B. Dhudshia, A. N. Thadani, *Chem. Commun.* **2006**, 668.
- [24] A. S. Khartulyari, M. Kapur, M. E. Maier, *Org. Lett.* **2006**, 8, 5833.
- [25] Z. Wang, Q. Ding, X. He, J. Wu, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 863.
- [26] G. R. Peh, E. A. B. Kantchev, C. Zhang, J. Y. Ying, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 2110.

第6章

3 位置換チオフェンの位置選択的なカップリング反応を用いる構造が明確に制御されたチエニレン-ビニレンオリゴマーの創製

6-1. 緒言

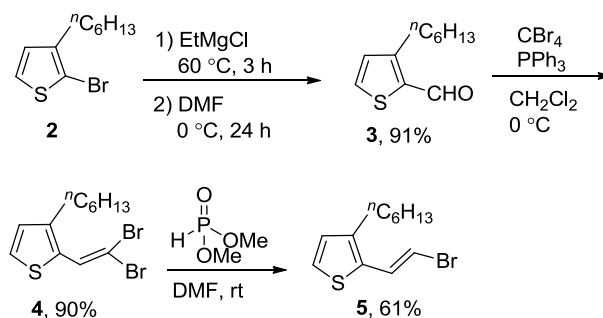
芳香族化合物の間に二重結合を挟んで交互に連結したポリアリーレンビニレンおよびオリゴアリーレンビニレンは、次世代の有機電子デバイスを担う導電性材料および発光材料として期待されている¹。オレフィン部位をスペーサーとして有するチエニレンビニレンポリマーおよびチエニレンビニレンオリゴマーは、対応するポリチオフェンおよびオリゴチオフェン誘導体と比較して、より拡張された π 共役系を有しており、長波長側に吸収端をもつなど特徴的な物性を示すため、有機薄膜型太陽電池などへの π 共役系材料としての応用が期待されている²。そのため、効率的なチエニレンビニレンオリゴマーの合成法の開発は有機合成化学において非常に重要な課題である。従来、チエニレンビニレンオリゴマーの合成は、ビニルチオフェンとチオフェンハロゲン化物との溝呂木-Heck 反応³、チエニルメチルホスホン酸ジエステルとチオフェンカルボキシアルデヒドとの Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) 反応⁴、もしくはチオフェンカルボアルデヒドの McMurry カップリング⁵を繰り返すことによって行われてきた。しかしながら、従来法では1ユニットを拡張するために、2工程を要するため、複数個のユニットを持つオリゴマーを得るためには多段階を要するという問題点があった。

第5章では、アリール金属種とビニルアレーンとのクロスカップリングについて記述したが、チオフェンなどのヘテロ芳香族化合物を用いた反応は、効率的に進行しなかったため、チエニレンビニレンオリゴマーの効率的な合成に応用することは困難であった。そこで本章では、マグネシウムアミドを用いて発生させたチオフェン金属種とブロモビニルチオフェンとのクロスカップリング反応を繰り返すことによって、チエニレンビニレンオリゴマーの効率的な合成法になりうると考え研究を行った。筆者は、3位置換チオフェンの位置選択的

なクロスカップリング反応を用いることによる, head-to-tail 型のオリゴチオフェンおよび分岐状オリゴチオフェンの革新的な合成法の開発に成功している⁶. また, かさ高いマグネシウムアミドである Knochel-Hauser 塩基 (TMPMgCl·LiCl)⁷ もしくは, 触媒量の 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン (TMP-H) と Grignard 反応剤を用いた 3 位置換チオフェン誘導体の位置選択的な脱プロトン化とニッケル触媒を用いるハロチオフェンとのクロスカップリング反応が進行する, 効率的なチオフェン-チオフェン結合の形成反応を見出した. 本研究では, 3 位置換チオフェン誘導体の位置選択的な脱プロトン化を行った後に, ハロチオフェンの代わりに, (*E*)-2-(2-ブロモエチニル)チオフェンをパラジウム触媒存在下カップリングさせ, これを繰り返す head-to-tail 型チエニレンビニレンオリゴマーの革新的な合成法の開発に成功したので記述する.

6-2. 結果と考察

まず、(E)-2-(2-ブロモエチニル)-3-ヘキシルチオフェン (**5**) の合成を行った。それらの結果を Scheme 6-2-1-1 にまとめた。出発原料である 2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェン (**2**) と、塩化エチルマグネシウム (EtMgCl) とを THF 溶媒中 60 °C, 3 時間反応させた後, DMF を加えることによって, 2-ホルミル-3-ヘキシルチオフェン (**3**) が 91%の収率で得られた。続いて, 得られたホルミルチオフェン **3** の Corey-Fuchs 反応を行った。四臭化炭素, トリフェニルホスフィンおよび **3** をジクロロメタン中, 反応させたところ, 室温 4 時間で反応が終了し, ジブロモオレフィン **4** が 90%の収率で得られた。続いて, **4** の脱ブロモ化反応は, 亜リン酸ジメチル存在下, DMF 溶媒中, 進行し, 目的の(E)-2-(2-ブロモエチニル)-3-ヘキシルチオフェン (**5**) が 61%の収率で得られた⁸。

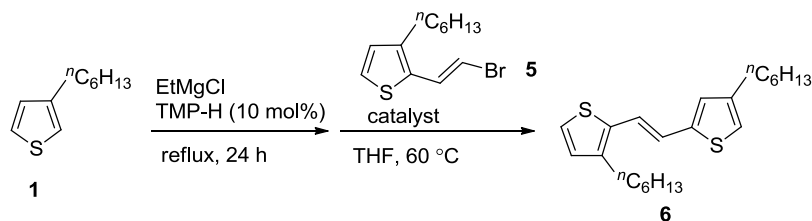


Scheme 6-2-1-1. (E)-2-(2-ブロモエチニル)-3-ヘキシルチオフェン (**5**) の調製。

次に, 3-ヘキシルチオフェン (**1**) と **5** のクロスカップリング反応の検討を行った。Table 6-2-1-1 に示すように, 触媒量の TMP-H と EtMgCl を用いて, 3-ヘキシルチオフェンの 5 位のプロトンを引き抜いた後に, 様々な遷移金属触媒の存在下, **5** とのカップリング反応を行った。まず, 直鎖状および分岐状オリゴチオフェン合成におけるチオフェン-チオフェン結合形成に, 効果的であった NHC 配位子⁹ を有するニッケル触媒, $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{IPr}^{10}$ を用いて反応を行った結果, 36%の収率でしか目的の生成物 **6** が得られなかった。また, 二座ホスフィン配位

子を有するニッケル触媒, $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ と $\text{NiCl}_2(\text{dppf})$ を用いて反応を行ったところ, いずれも 40%程度の収率にとどまった. かさ高い NHC 配位子を有するパラジウム触媒, $\text{Pd-PEPPSI-IPr}^{\text{II}}$ を用いたところ, 反応が進行し, 77%の収率で **6** が得られた. また, その他, 2 価のパラジウム触媒である $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ や酢酸パラジウム, 0 価のパラジウム触媒である $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ や $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ を用いても反応は進行したものの, 中程度の収率にとどまった. トルエンを溶媒として用い, Pd-PEPPSI-IPr 存在下, 120°C で反応を行ったところ 80%の収率で **6** が得られ, 収率の向上が見られた. シクロペンチルメチルエーテル (CPME) を溶媒に用いて反応を行ったところ, 60°C では 87%の収率で目的物を与えたが, 110°C で反応を行ったところ収率が著しく低下することがわかった. また, ヘキサンを溶媒に用いても反応は進行し, 中程度の収率で **6** を与えた.

Table 6-2-1-1. 遷移金属触媒を用いた 3-ヘキシルチオフェンと **5** とのクロスカップリング反応. ^a

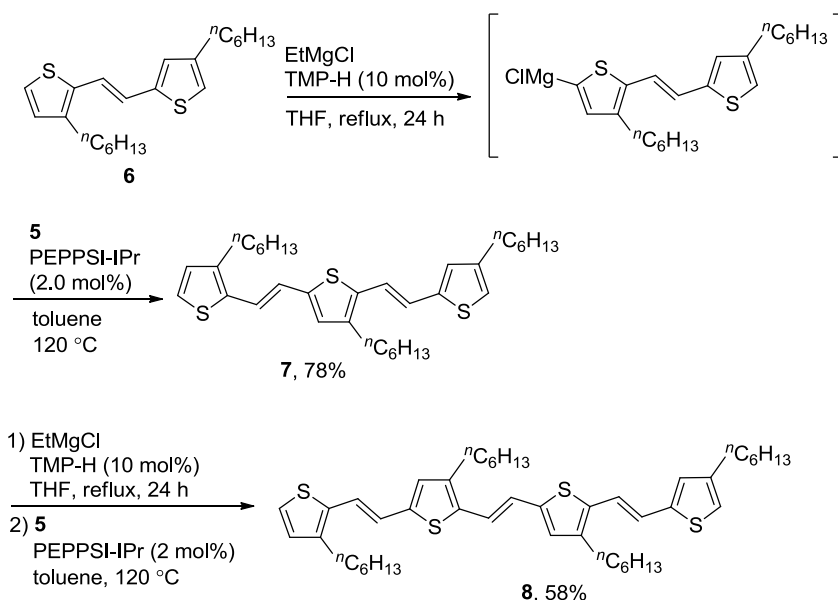


Entry	catalyst (2.0 mol%)	solvent	Yield/% ^b
1 ^c	NiCl ₂ (PPh ₃) ₂ IPr	THF	36
2	NiCl ₂ (dppp)		38
3	NiCl ₂ (dppf)		36
4	Pd-PEPPSI-IPr		77
5	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂		59
6	Pd(OAc) ₂		48
7	Pd ₂ (dba) ₃ ·CHCl ₃		63
8	Pd(P ^t Bu ₃) ₂		42
9 ^d	Pd-PEPPSI-IPr	toluene	80
10 ^d	-	toluene	0
11	Pd-PEPPSI-IPr	CPME	87
12 ^e		CPME	15
13		Hexane	59

^a The reaction was carried out with **1** (0.5 mmol), EtMgCl (0.6 mmol), **5** (0.6 mmol) and catalyst (0.01 mmol) in THF at 60 °C for 24 h. ^b Isolated yield. ^c The reaction was carried out at room temperature. ^d The reaction was performed at 120 °C. ^e The reaction was performed at 110 °C.

5 とのクロスカップリング反応を繰り返すことによって、チエニレン - ビニレ

ンオリゴマーの合成を行った。Scheme 6-2-1-2 に示すように，得られた **6** に対して，10 mol% の TMP-H と EtMgCl を反応させると，ヘキシル基に隣接していない方の C-H 結合で位置選択的な脱プロトン化反応が進行し，パラジウム触媒存在下，**5** とトルエン溶媒中 120 °C，24 時間反応させたところ，繰り返し単位が拡張した **7** が 78% の収率で得られた。さらに，得られた **7** も同様に **5** との位置選択的なカップリング反応が進行し，3 つの繰り返し単位を持つチエニレン - ビニレンオリゴマー **8** を収率 58% で得ることに成功した。

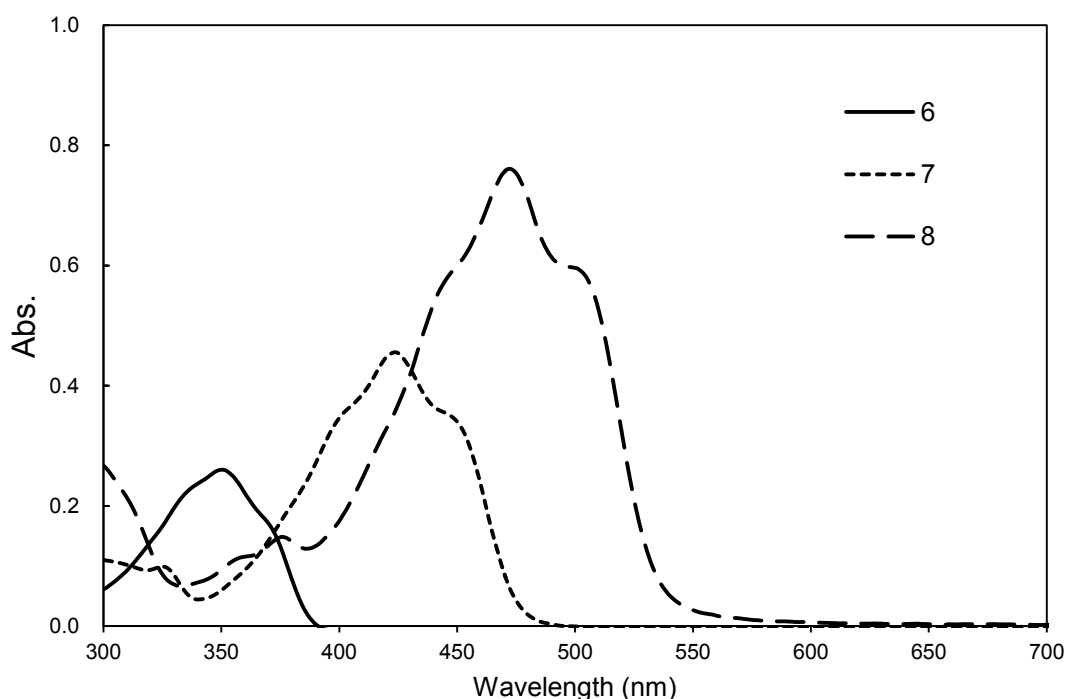


Scheme 6-2-1-2. 位置選択的なカップリング反応を用いたチエニレン - ビニレンオリゴマーの合成。

得られたチエニレン - ビニレンオリゴマー，**6**，**7** および **8** の紫外可視吸収スペクトル測定を行った。Figure 6-2-1-1 に示すように，繰り返し単位が拡張していくにしたがって，吸収端も長波長側にシフトしていることが確認された。この結果から，繰り返し単位の拡張に伴い， π 共役系が拡張していると考えられる。**6**，**7** および **8** の最大吸収波長は，それぞれ，350，424，472 nm であった。

Head-to-tail 型オリゴチオフェンの 6 量体の最大吸収波長が 402 nm ということを考えると, 7 と 8 はより長波長側に吸収波長領域を有していることがわかった。

Figure 6-2-1-1. チエニレン - ビニレンオリゴマーの紫外可視吸収スペクトル測定



6-3. 結論

かさ高いマグネシウムを用いた 3 位置換チオフェンの位置選択的な脱プロトン化と (*E*)-2-(2-ブロモエチニル)チオフェンとのパラジウム触媒を用いたクロスカップリング反応を繰り返すことによって, head-to-tail 型のチエニレン-ビニレンオリゴマーの合成法の開発に成功した。得られたオリゴチオフェンは, オレフィンスペーサーを持たない head-to-tail 型オリゴチオフェンに比べ, 長波長側に, 吸収波長領域を有することが確認された。

6-4. 実験項

General

All the reactions were carried out under nitrogen atmosphere. ^1H NMR (300 MHz) and ^{13}C NMR (75 MHz) spectra were measured on Varian Gemini 300 as a CDCl_3 solution unless noted. The chemical shifts were expressed in ppm with CHCl_3 (7.26 ppm for ^1H) or CDCl_3 (77.0 ppm for ^{13}C) as internal standards. High resolution mass spectra (HRMS) were measured by JEOL JMS-T100LP AccuTOF LC-Plus (ESI) with a JEOL MS-5414DART attachment. For thin layer chromatography (TLC) analyses throughout this work, Merck precoated TLC plates (silica gel 60 F254) were used. Purification by HPLC with preparative SEC column (JAI-GEL-2H) was performed by JAI LC-9201. Nickel catalysts, $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$,¹² was prepared according to the literature procedures. For the solvent of the palladium-catalyzed reaction anhydrous THF and toluene were employed. Other chemicals were purchased and used without further purification.

Synthesis of (*E*)-2-(2-bromoethynyl)-3-hexylthiophene (1)

2-Formyl-3-hexylthiophene (3): To a 500 mL of two necked reactor equipped with a magnetic stirring bar was added 0.93 M ethylmagnesium bromide in THF (18.0 mmol, 19.4 mL). To the solution was added 2-bromo-3-hexylthiophene (**2**, 15.0 mmol, 3.708 g) at 0 °C. The reaction was allowed to warm to 60 °C and stirred for 3 h. The reaction mixture was cooled to 0 °C and then DMF (225 mmol, 17.4 mL) was added dropwise. The reaction mixture was stirred at room temperature for 24 h and then was quenched with 1.0 M hydrochloric acid. The mixture was poured into diethyl ether/water and two phases were separated. Aqueous was extracted with diethyl ether twice and the combined organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate and concentrated

under reduced pressure to leave a crude oil, which was purified by chromatography on silica gel (hexane/MeOAc = 50/1) to afford 2.68 g of 2-formyl-3-hexylthiophene (**3**, pale yellow oil, 91%). ¹H NMR δ 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H), 1.18-1.48 (m, 6H), 1.56-1.74 (m, 2H), 2.96 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.01 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H), 7.64 (dd, *J* = 5.0, 1.0 Hz, 1H), 10.0 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H)

2-(1,1-dibromoethynyl)-3-hexylthiophene (4): To a 500 mL of two necked reactor equipped with a magnetic stirring bar was added **3** (10.7 mmol, 2.10 g) and 107 mL of CH₂Cl₂ under nitrogen atmosphere. To the solution was added tetrabromomethane (13.4 mmol, 4.44 g) and triphenylphosphine (26.8 mmol, 7.03 g) at 0 °C. The reaction was allowed to warm to room temperature and stirred for 4 h. The reaction mixture concentrated under reduced pressure to leave a crude oil, which was purified by chromatography on silica gel (hexane) to afford 3.39 g of 2-(1,1-dibromoethynyl)-3-hexylthiophene (**4**, colorless oil, 90%). ¹H NMR δ 0.46-0.53 (m, 3H), 0.85-1.02 (m, 6H), 1.12-1.28 (m, 2H), 2.23 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 6.51 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 6.89 (s, 1H), 6.95 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H).

(E)-2-(2-bromoethynyl)-3-hexylthiophene (5): To a 50 mL of two necked tube equipped with a magnetic stirring bar was added **4** (9.22 mmol, 3.24 g) and 7.37 mL of DMF under nitrogen atmosphere. To the solution was added triethylamine (46.08 mmol, 6.42 mL) and dimethyl phosphonate (36.9 mmol, 3.38 mL). The reaction mixture stirred overnight. The reaction mixture was quenched with 1.0 M hydrochloric acid. The mixture was poured into diethyl ether/water and two phases were separated. Aqueous was extracted with dichloromethane twice and the combined organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate and concentrated under reduced pressure to leave a crude oil, which was purified by chromatography on silica gel (hexane) to afford 1.58 g of

(*E*)-2-(2-bromoethynyl)-3-hexylthiophene (**5**, colorless oil, 63%). ¹H NMR δ 0.89 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H), 1.21-1.38 (m, 6H), 1.45-1.65 (m, 2H), 2.57 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 6.54 (d, *J* = 13.7 Hz, 1H), 6.83 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 7.10 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 7.20 (d, *J* = 13.7 Hz, 1H).

General procedure for the reaction of 3-hexylthiophene (1) with (*E*)-2-(2-bromoethynyl)-3-hexylthiophene (5): To a 20 mL Schlenk tube equipped with a magnetic stirring bar was added a THF solution of EtMgCl (0.645 mL, 0.6 mmol) and TMP-H (0.008 mL, 0.050 mmol). To the solution was added 3-hexylthiophene (**1**, 0.090 mL, 0.5 mmol) and stirring was continued under reflux for 24 h. Then, 0.65 mL of THF, (*E*)-2-(2-bromoethynyl)-3-hexylthiophene (**5**, 163.9 mg, 0.6 mmol) and Pd-PEPPSI-IPr (6.8 mg, 0.01 mmol) were added successively. The mixture was allowed to stir at 60 °C for 24 h. After cooling to room temperature the mixture was quenched by saturated aqueous solution of ammonium chloride (1.0 mL). The solution was poured into the mixture of diethyl ether/water and two phases were separated. Aqueous was extracted with diethyl ether twice and the combined organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate and concentrated under reduced pressure to leave a crude oil, which was purified by column chromatography on silica gel using hexanes as an eluent to afford 139.6 mg of **6** (light yellow oil, 77%). ¹H NMR δ 0.89 (t, *J* = 6.5 Hz, 6H), 1.14-1.45 (m, 12H), 1.50-1.68 (m, 4H), 2.55 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.65 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 6.76 (s, 1H), 6.84 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H), 6.86 (s, 1H), 6.93 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 7.02 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 7.07 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 14.1, 22.6, 28.3, 28.95, 28.97, 30.3, 30.4, 30.9, 31.6, 31.7, 118.6, 119.5, 121.0, 122.6, 127.0, 129.7, 135.9, 140.8, 142.4, 143.7; IR (ATR) 3017, 2955, 2926, 2855, 1525, 1458, 1377, 1303, 1272, 1215, 1085, 934, 843, 814, 724, 694, 670, 659, 646, 627, 614 cm⁻¹; HRMS (DART-ESI+)

Calcd for C₂₂H₃₃S₂ [M+H]⁺: 361.2024; found: m/z 361.2035.

7: Synthesis of **7** was carried out in a similar manner to the synthesis of **6** from **6** (180 mg, 0.50 mmol), EtMgCl (0.60 mmol, 0.93 M in THF), TMP-H (0.008 mL, 0.05 mmol), **5** (163.9 mg, 0.60 mmol) and Pd-PEPPSI-IPr (6.80 mg, 0.01 mmol) in toluene (0.65 mL) at 120 °C for 24 h. (yellow viscous oil, 78%) ¹H NMR δ 0.77-1.02(m, 9H), 1.17-1.45 (m, 18H), 1.48-1.74 (m, 6H), 2.56 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.60 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.66 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 6.77 (s, 2H), 6.85 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 6.87 (s, 1H), 6.89 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 6.91 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 6.99 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 7.00 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 7.08 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 14.09, 14.10, 14.12, 22.59, 22.61, 22.62, 28.3, 28.4, 28.97, 28.98, 29.0, 30.3, 30.4, 30.7, 30.9, 31.66, 31.67, 31.69, 118.8, 119.3, 119.9, 120.8, 121.0, 122.9, 127.1, 129.0, 129.8, 134.9, 136.0, 139.9, 141.2, 141.8, 142.5, 143.9; IR (ATR) 3016, 2953, 2926, 2855, 1537, 1519, 1462, 1454, 1433, 1415, 1377, 1266, 1217, 930, 843, 812, 724, 698, 671, 659, 648 cm⁻¹; HRMS (DART-ESI+) Calcd for C₃₉H₄₉S₃ [M+H]⁺: 553.2996; found: m/z 553.3018.

8: Synthesis of **8** was carried out in a similar manner to the synthesis of **6** from **6** (259.5 mg, 0.469 mmol), EtMgCl (0.563 mmol, 0.93 M in THF), TMP-H (0.00791 mL, 0.0469 mmol), **5** (153.8 mg, 0.563 mmol) and Pd-PEPPSI-IPr (6.37 mg, 0.00938 mmol) at 120 °C for 24 h. (dark red solid, 58%) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 0.75-1.08 (m, 12H), 1.18-1.46 (br s, 24H), 1.49-1.73 (br s, 8H), 2.51-2.74 (m, 8H), 6.74-6.80 (br s, 3H), 6.85 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H), 6.87 (s, 1H), 6.86-6.94 (m, 3H), 6.96 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 6.99 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 7.00 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 7.08 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 14.09, 14.10, 14.12, 14.13, 22.60, 22.61, 22.62, 28.30, 28.34, 28.4,

28.97, 28.98, 29.02, 29.04, 30.3, 30.4, 30.7, 30.8, 30.9, 31.67, 31.68, 31.69, 31.70, 118.9, 119.3, 119.7, 120.0, 120.7, 120.8, 121.0, 123.0, 127.1, 129.09, 129.11, 129.8, 135.1, 135.2, 136.0, 140.0, 140.2, 141.3, 142.0, 142.2, 142.5, 144.0; IR (ATR) 3016, 2956, 2924, 2853, 1563, 1554, 1546, 1536, 1513, 1502, 1493, 1478, 1462, 1453, 1433, 1423, 1415, 1377, 1265, 1239, 1220, 1158, 1091, 1025, 924, 893, 865, 842, 807, 725, 698, 678, 669, 653, 629, 614 cm^{-1} ; HRMS (DART-ESI+) Calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{65}\text{S}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 745.3969; found: m/z 745.3851.

6-5. 参考文献

- [1] (a) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*. **1990**, *347*, 539. (b) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402. (c) H. Katayama, M. Nagao, T. Nishimura, Y. Matsui, K. Umeda, K. Akamatsu, T. Tsuruoka, H. Nawafune, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4350. (d) Y. Lee, Y. Liang, L. Yu, *Synlett* **2006**, *18*, 2879.
- [2] (a) I. Jestin, P. Frère, N. Mercier, E. Levillain, D. Stievenard, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8150. (b) E. H. Elandaloussi, P. Frère, P. Richomme, J. Orduna, J. Garin, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10774. (c) F. Oswald, D.-M. S. Islam, Y. Araki, V. Troiani, P. de la Cruz, A. Moreno, O. Ito, F. Langa, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3924. (d) D. M. Stevens, Y. Qin, M. A. Hillmyer, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11408. (e) J. Y. Kim, Y. Qin, D. M. Stevens, O. Ugurlu, V. Kalihari, M. A. Hillmyer, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10790. (f) J. Casado, S. R. González, M. C. R. Delgado, M. M. Oliva, J. T. L. Navarrete, R. Caballero, P. de la Cruz, F. Langa, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2548. (g) B. Lim, K.-J. Baeg, H.-G. Jeong, J. Jo, H. Kim, J.-W. Park, Y.-Y. Noh, D. Vak, J.-H. Park, J.-W. Park, D.-Y. Kim, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2808. (h) C. Zhang, T. Matos, R. Li, S.-S. Sun, J. E. Lewis, J. Zhang, X. Jiang, *Polym. Chem.*, **2010**, *1*, 663. (i) E. Lafalce, X. Jiang, C. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 13139. (j) C. Zhang, J. Sun, R. Li, S.-S. Sun, E. Lafalce, X. Jiang, *Macromolecules* **2011**, *44*, 6389.
- [3] (a) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581. (b) R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320.

- [4] J. Boutagy, R. Thomas, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 87.
- [5] J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513.
- [6] (a) S. Tanaka, S. Tamba, D. Tanaka, A. Sugie, A. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16734. (b) S. Tanaka, D. Tanaka, G. Tatsuta, K. Murakami, S. Tamba, A. Sugie, A. Mori, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 1658.
- [7] (a) B. Haag, M. Mosrin, H. Ila, V. Malakhov, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9794. (b) A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2958. (c) C. R. Hauser, F. C. Frostick, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1350.
- [8] (a) T. Hirao, T. Masunaga, Y. Ohshiro, T. Agawa, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3745. (b) S. Abbas, C. J. Hayes, S. Worden, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3215.
- [9] Reviews on transition metal catalyst with NHC ligand, see: (a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290. (b) S. Diez-Gonzalez, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612. (c) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768.
- [10] K. Matsubara, K. Ueno, Y. Shibata, *Organometallics* **2006**, *25*, 3422.
- [11] PEPPSI: Pyridine-enhanced precatalyst preparation stabilization and initiation. See: (a) 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. (b) M. G. Organ, S. Calimsiz, M. Sayah, K. H. Hoi, A. J. Lough, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2383.
- [12] G. Booth, J. Chatt, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3238.

第7章

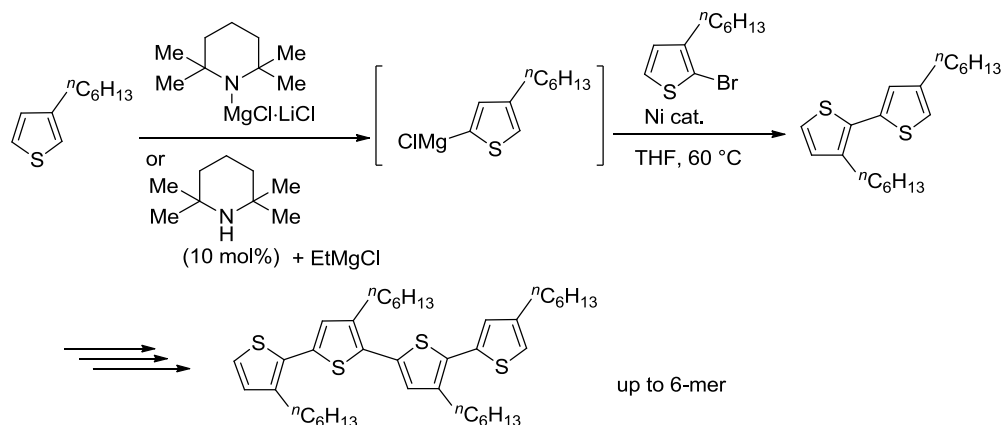
総括

本論文では、チオフェンの C-H 結合直接カップリング反応に注目し、機能性 π 共役材料に多く見られるチオフェン-チオフェン結合、チオフェン-アリアル結合およびチオフェン-ビニル結合の新規で実用的な形成法の開発を行った。3 位置換チオフェンの位置選択的な C-H 結合直接カップリング反応を利用したチオフェン-チオフェン結合形成法は、head-to-tail 型オリゴチオフェンや分岐状オリゴチオフェンなどの構造が明確に制御されたオリゴチオフェンの合成において、従来のクロスカップリング反応を用いる方法よりも合成プロセスの簡略化に成功した。

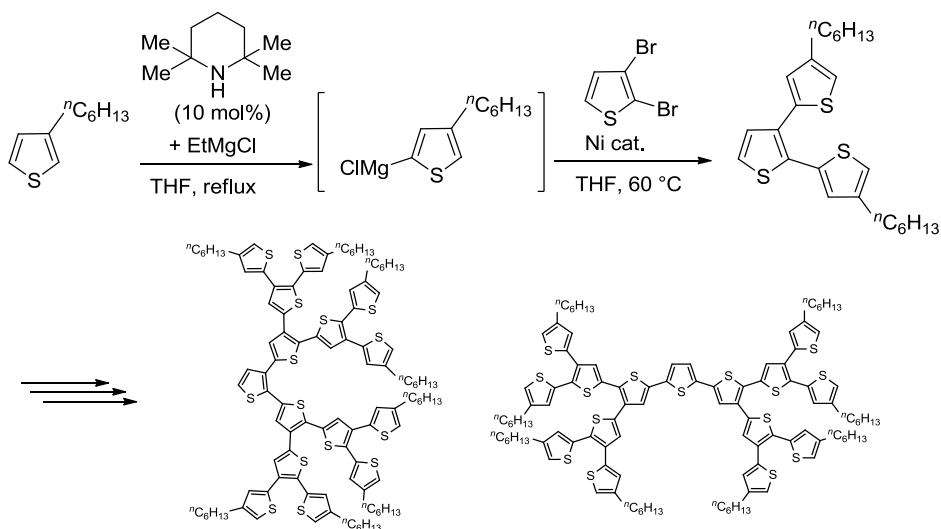
第 1 章では、構造が明確に制御されたオリゴチオフェンを骨格にもつ有機機能性材料とその合成例について述べた。また、近年注目を集めているチオフェンの CH 結合直接カップリング反応について述べるとともに、最近の C-H カップリング反応を用いた π 共役系化合物の合成に関する報告例の紹介を行った。

第 2 章では、3 位置換チオフェンの位置選択的な C-H カップリング反応を用いることによって側鎖が head-to-tail 構造に制御されたオリゴチオフェンの合成法の開発に成功した。Knochel-Hauser 塩基として知られている、かさ高いマグネシウムアミドを用いる、3 位置換チオフェンの 5 位で位置選択的な脱プロトン化と、ニッケル触媒を用いる 2-ブロモ-3 置換チオフェンとのカップリング反応によって head-to-tail 型ビチオフェンが得られることを見出した。この反応を繰り返すことによって、従来のクロスカップリング反応を用いる方法に比べ、1 工程でチオフェンユニットを拡張できる head-to-tail 型オリゴチオフェンの革新的な合成法の開発に成功した。また、化学量論量の 2,2,6,6,-テトラメチルピペリジン (TMP-H) を必要とする Knochel-Hauser 塩基の代わりに、10 mol% の TMP-H と塩化エチルマグネシウム (EtMgCl) を用いても同様に、3 位置換チオフェン

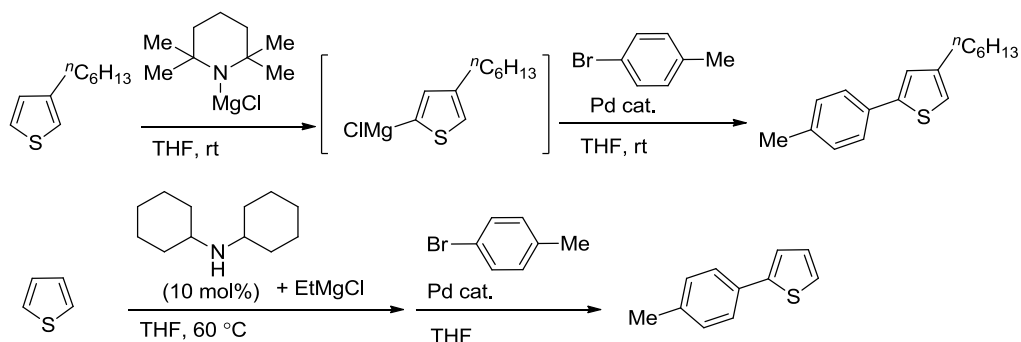
の 5 位の位置選択的な脱プロトン化とニッケル触媒を用いるカップリング反応が進行し、6 量体までの head-to-tail 型オリゴチオフェンの合成に成功した。



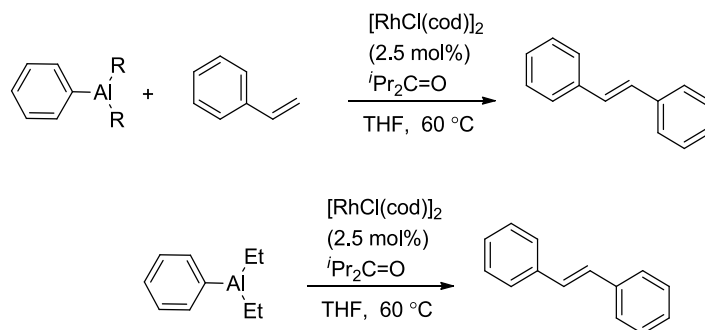
第 3 章では、3 位置換チオフェンと 2,3-ジブロモチオフェンとの位置選択的カップリング反応を繰り返すことによる分岐状オリゴチオフェンの合成に成功し、有機スズや有機ホウ素を経る、従来の分岐状オリゴチオフェンの合成法に比べプロセスの簡略化に成功した。また、分岐状オリゴチオフェンの研究過程において、*N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) 配位子を有するニッケル触媒、NiCl₂(PPh₃)₂ を用いるとチオフェンマグネシウムと 2,3-ジブロモチオフェンが多重カップリングを起こすという特異な反応性を示すことを見出した。



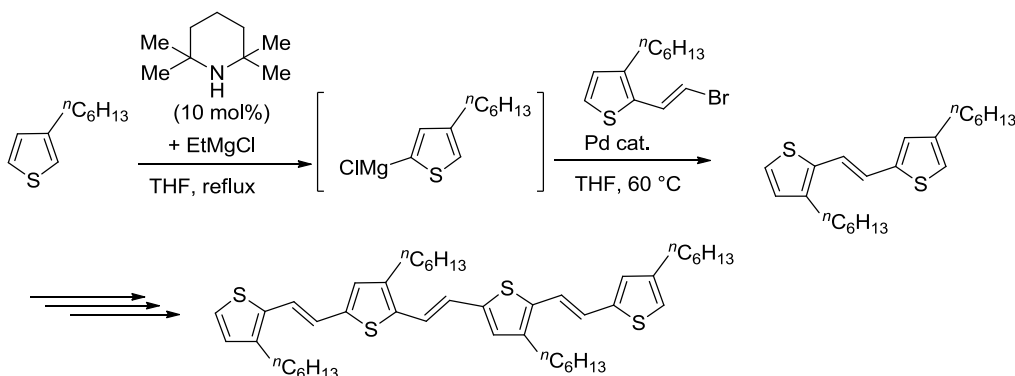
第 4 章では、マグネシウムアミドを用いたチオフエンの脱プロトン化と遷移金属触媒を用いるカップリング反応を利用したチオフエンの C-H 結合直接アリール化反応の開発に成功した。3 位置換チオフエンに対して、Knochel-Hauser 塩基を反応させると、位置選択的な脱プロトン化が進行し、パラジウム触媒存在下、ハロゲン化アリールと反応させるとアリール置換チオフエンが得られた。また、触媒量の 2 級アミンと Grignard 反応剤を用いる脱プロトン化反応を利用しても、同様に様々なハロゲン化アリールとのカップリング反応が進行し、アリール置換チオフエンを与えることがわかった。



第 5 章では、共役系材料であるアリーレンビニレンオリゴマーの効率的な合成法を開発するため、アリール金属種とビニルアレーンとのクロスカップリング反応の検討を行った。ロジウム触媒を用いることによって、アリールアルミニウムとビニルアレーンとのクロスカップリング反応が効率的に進行し *E* 体のスチルベン誘導体を与えることを見出した。また、この反応にケトン添加剤として加えると、反応が促進され飛躍的に収率が向上することを見出した。さらに、エチル基を有するアリールアルミニウムは、ロジウム触媒とケトン存在下、スチレンを用いなくても反応が進行し、スチルベンを与えることがわかった。



第6章では、3位置換チオフェンの位置選択的なカップリング反応を利用する側鎖が head-to-tail 型に制御されたオリゴチエニレンビニレンの合成を行った。3位置換チオフェンと (*E*)-2-(2-ブロモエチニル)チオフェンとの位置選択的なカップリング反応は、パラジウム触媒存在下に効率的に進行し、2つのチオフェン環の間にオレフィンが結合したビチオフェンが得られた。位置選択的なカップリング反応を繰り返すことによって、4チオフェンユニットをもつ head-to-tail 型オリゴチエニレンビニレンの合成に成功した。従来から用いられてきた Mizoroki-Heck 反応もしくは Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) 反応を用いる合成法に比べ、合成プロセスの簡略化が達成された。



論文リスト

1. Synthesis of Well-defined Head-to-tail-type Oligothiophenes by Regioselective Deprotonation of 3-Substituted Thiophenes and Nickel-catalyzed Cross Coupling Reaction
S. Tanaka, S. Tamba, D. Tanaka, A. Sugie, A. Mori, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 16734-16737. (第 2 章)
2. C-H Aylation of 3-substituted Thiophene with Regioselective Deprotonation by TMPMgCl·LiCl and Transition Metal Catalyzed Cross Coupling
S. Tanaka, S. Tamba, A. Sugie, A. Mori, *Heterocycles*, **2012**, *86*, 255-266. (第 4 章)
3. Generation of Metalated Thiophenes with Grignard Reagent and Catalytic Secondary Amine for the Cross Coupling Reaction with Aryl Halides
S. Tanaka, D. Tanaka, A. Sugie, A. Mori, *Tetrahedron Lett.*, **2012**, *53*, 1173-1176. (第 4 章)
4. Concise Synthesis of Well-Defined Linear and Branched Oligothiophenes with Nickel-Catalyzed Regiocontrolled Cross Coupling of 3-Substituted Thiophenes by Catalytically-Generated Magnesium Amide
S. Tanaka, D. Tanaka, G. Tatsuta, K. Murakami, S. Tamba, A. Sugie, A. Mori, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 1658-1665. (第 2, 3, 4 章)

5. Studies on the Preference of Multiple Coupling in the Introduction of Thiophene Ring into Poly-Halogenated Aromatic Compounds with Nickel NHC Catalyst
S. Tanaka, G. Tatsuta, A. Sugie, A. Mori, *Tetrahedron. Lett.*, **2013**, *54*, 1976-1979. (第 3 章)

6. Rhodium-Catalyzed Cross-Coupling of Vinylarenes with Arylaluminum Reagents in the Presence of Ketones
S. Tanaka, A. Mori, *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 1167–1171. (第 5 章)

7. Concise synthesis of Oligo(thienylene-vinylene) with Well-Defined Structure by Using Regiocontrolled Deprotonative Cross-Coupling Reaction
S. Tanaka, Y. Fukui, A. Mori, *manuscript in preparation*. (第 6 章)

その他の論文リスト

1. Palladium-Catalyzed C-H Functionalization of Heteroarenes with Aryl Bromides and Chlorides
S. Tamba, Y. Okubo, S. Tanaka, D. Monguchi, A. Mori, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 6998-7001.
2. Nickel-catalyzed Dehydrobrominative Polycondensation for the Practical Preparation of Regioregular Poly(3-substituted thiophene)s
S. Tamba, S. Tanaka, Y. Okubo, H. Meguro, S. Okamoto, A. Mori, *Chem. Lett.*, **2011**, *40*, 398-399.
3. Introduction of Heteroarene Functionality on the Bipedal-Thiol-Capped Gold Nanoparticle by Deprotonative C-H Coupling with Palladium Complex
A. Sugie, H. Yamauchi, K. Miyamura, K. Kumazawa, S. Tanaka, K. Kanie, A. Muramatsu, A. Mori, *Heterocycles*, **2014**, *88*, 213-221.
4. Polythiophene Synthesis via Halogen Dance
K. Shono, Y. Sumino, S. Tanaka, S. Tamba, A. Mori, *Org. Chem. Front.*, **2014**, *1*, 678-682.
5. Palladium-catalyzed α -Arylation of Carboxylic Acid Derivatives with Grignard Reagent
D. Tanaka, S. Tanaka, A. Mori, *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 4254-4257.

学会発表

【国際学会】

1. Synthesis of Well-Defined Dendritic Oligothiophenes with Regioselective Cross Coupling
S. Tanaka, G. Tatsuta, K. Murakami, S. Tamba, A. Sugie, A. Mori, The 18th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS-17), P288, 米国コロラド州フォートコリンズ, 2013年8月
2. Synthesis of Well-Defined Dendritic Oligothiophenes with Regioselective Cross Coupling
S. Tanaka, G. Tatsuta, K. Murakami, S. Tamba, A. Sugie, A. Mori, The 12th International KYOTO conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12), PB-047, 京都市, 2012年11月
3. Synthesis of well-defined oligothiophene dendrimers by regioselective deprotonation and nickel-catalyzed cross coupling
S. Tanaka, G. Tatsuta, K. Murakami, S. Tamba, A. Sugie, A. Mori, The Seventh International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals (IFOC-7), P-21, 東京都, 2012年11月
4. Rhodium-Catalyzed Mizoroki-Heck Reaction of Arylaluminum with Vinylarene
S. Tanaka, A. Mori, The memorial 10th International Symposium on Carbanion

【国内学会】

5. ロジウム触媒を用いたアリールアルミニウムのビニルアレーンへの付加脱離反応
田中将太, 伊丹一起, 立田 豪, 森 敦紀, 日本化学会第 94 回春季年会, 3B3-35, 名古屋市, 2014 年 3 月

6. ニッケル触媒による脱プロトンのカップリングを利用するオリゴチオフエンドリマーの合成
田中将太, 立田 豪, 村上航平, 杉江敦司, 森 敦紀, 日本化学会第 93 回春季年会, 1F4-14, 草津市, 2013 年 3 月

7. Head-to-tail 型オリゴチオフエンの合成における位置選択的な金属種発生法の検討
田中将太, 田中大貴, 丹波俊輔, 杉江敦司, 森 敦紀, 日本化学会第 92 回春季年会, 4L2-18, 横浜市, 2012 年 3 月

8. 触媒的 C-H カップリングを利用する頭尾構造が制御されたオリゴチオフエンの合成
田中将太, 丹波俊輔, 田中大貴, 杉江敦司, 森 敦紀, 第 58 回有機金属化学討論会, P3A-31, 名古屋市, 2011 年 9 月

9. 3 位置換チオフエンの位置選択的な C-H カップリングを利用する構造が

明確に制御されたオリゴチオフエンの簡便合成

田中将太, 丹波俊輔, 森 敦紀, 日本化学会第 91 回春季年会, 4C8-44,
横浜市, 2011 年 3 月

10. 3 位置換チオフエン誘導体の位置選択的な触媒的 C-H アリール化反応

田中将太, 丹波俊輔, 森 敦紀, 第 30 回有機合成若手セミナー, P-32,
堺市, 2011 年 11 月

その他

1. オリゴチオフエン, ポリチオフエンの革新的合成法: C-H カップリング
反応によるアプローチ

田中将太, 丹波俊輔, 森 敦紀, TCI メール寄稿論文, 東京化成工業株
式会社, 2012 年 4 月, No.153, pp 2-17.

謝辞

本研究は日本学術振興会 (JSPS) 特別研究員奨励費の助成を受けたものです。

本研究を遂行するにあたり、終始ご指導、御討論を賜りました神戸大学工学研究科 森 敦紀 教授に厚く御礼申し上げます。

また、本研究を遂行するにあたり、分子設計等で、御指導、御討論を賜りました 独立行政法人産業技術総合研究所 甲村長利 博士，村上拓郎 博士，植村由 博士，および独立行政法人物質・材料研究機構 安田 剛 博士に厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、直接御指導、御討論を賜りました、杉江敦司 博士に深く感謝致します。

本研究を遂行するにあたり研究を共に励んだ、丹波俊輔 博士，大久保洋平 氏，田中大貴 氏，立田 豪 氏，村上航平 氏，福井祐太 氏，伊丹一起 氏，蘆田佳奈 氏に深く感謝致します。

本研究を遂行するにあたり、高分解能質量分析装置 (MALDI-TOFMS) をお貸しいただきました，神戸大学工学研究科 近藤昭彦 教授に深く感謝いたします。

そして最後に、学生生活を支えてくれた両親，田中幸男 様，田中由美 様および西田久美子 様に心より感謝致します。

神戸大学博士論文「遷移金属触媒を用いたカップリング反応を利用する共役系有機材料創製法の開発」全 188 頁

提出日 2014 年 7 月 7 日

本博士論文が神戸大学機関リポジトリ **Kernel** にて掲載される場合、掲載登録日（公開日）はリポジトリの該当ページ上に掲載されます。

© 田中将太

本論文の内容の一部あるいは全部を無断で複製・転載・翻訳することを禁じます。