Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-07-04

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。

（別紙様式 3）

論文内容の要旨

氏　　名　田中　将太

専　　攻　応用化学

論文題目（外国語の場合は，その和訳を併記すること。）

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

指導教員　森　敦紀

共役系オリゴマーであるオリゴチオフェンは，有機薄膜型太陽電池，有機トランジスタ，有機 EL，色素増感型太陽電池や液晶性半導体など，様々な次世代の情報電子デバイスに用いられる共役系材料として期待されている．オリゴチオフェンの合成において，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を用いることによって，炭素 - 炭素結合を形成させる手法が用いられてきた．クロスカップリング反応は，炭素 - 炭素結合形成法として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しなければならないという問題点を有している．一方，近年，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．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．

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，機能性オリゴチオフェン誘導体の中でも，特に構造が明確に制御されたオリゴチオフェンの創製法の開発を目指し研究を行った．その研究過程で，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位置選択的な C-H カップリング反応を見出すことに成功した．

第 1 章では，研究の背景を記述した．構造が明確に制御されたオリゴチオフェン誘導体の合成法およびそれらを骨格にもつ有機機能性材料について述べた．また，近年，報告されている遷移金属触媒を用いたチオフェンの C-H カップリング反応および C-H カップリング反応を用いた有機機能性材料の創製法について例示した．

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ついて記述した．Head-to-tail 型オリゴチオフェンは，head-to-head 型もしくは tail-to-tail 型の異性体と比べて，最も平面性が高く，高度な機能を発現する例が知られているため，その合成法を開発することは，有機合成化学において重要な課題である．従来，head-to-tail 型の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，ホウ素など）とのクロスカップリング反応の 2 工程を繰り返すことによって，合成がなされてきた．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．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とニッケル触媒を用いることによって 3 位置換チオフェンの 5 位で位置選択的なカップリング反応が進行することを見出した．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．また，Knochel-Hauser 塩基は，化学量論量のアミンを必要とするが，アミンの当量を触媒量に減らすことが可能となれば，より効率的な合成法になりうると考えた．そこで，10 mol%の 2,2,6,6,-テトラメチルピペリジン（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．

第 3 章では，Grignard 反応剤と触媒量のアミンを用いた 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分岐状オリゴチオフェンの合成法の開発を行った．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を達成し，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合成における合成プロセスを簡略化に成功した．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，チオフェンと 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ので合わせて記述した．

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

功したので記述した．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．

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ので記述した．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，この反応にケトンを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，オレフィンをスペーサーに有するオリゴチオフェンであるオリゴチエニレンビニレンの新規合成法の開発を行ったので記述した．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に比べ，興味深い物性を示すため，有機ELや有機薄膜型太陽電池などへの応用が期待されている．従来，その合成には，Mizoriki-Heck 反応，Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) 反応およびMcMurryカップリングを繰り返し用いることによってユニットを拡張していく手法が用いられてきた．しかしながら，従来法では，1ユニットの拡張に2工程を要するという問題があった．そこで本研究では，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を繰り返すことによる，head-to-tail型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ので記述した．

第7章では，研究の総括を記述した．

（別紙1）　　論文審査の結果の要旨

氏名	田中将太		
論文題目	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		
審査委員	区　分	職　名	氏　　名
	主　査	教授	森　敬紀
	副　査	教授	西野　孝
	副　査	教授	松山秀人
	副　査	准教授	岡田悦治
	副　査		

要　　旨

本論文は，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と題し，緒言，結論を含む全7章から構成され，日本語により記述されている。遷移金属触媒の存在下，種々の芳香族化合物を用いてカップリング反応をおこなうことで，炭素－炭素結合の形成によりπ共役系を拡張することで有機機能材料創製をめざすものである。とくに，含硫黄複素芳香族化合物であるチオフェン誘導体どうしをカップリング反応を利用することで結合形成し，構造が明確に制御されたオリゴチオフェンを合成する新手法開発について検討したものである。

共役系オリゴマーであるオリゴチオフェンは，有機薄膜型太陽電池，有機トランジスタ，有機EL，色素増感型太陽電池や液晶性半導体など，様々な次世代の情報電子デバイスに用いられるπ共役系材料として期待されている．オリゴチオフェンなどのπ共役系材料の合成において，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を用いることによって，炭素－炭素結合を形成させる手法が用いられてきた。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，盛んに研究されはじめている。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。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。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，機能性オリゴチオフェンの中でも，特に構造が明確に制御されたオリゴチオフェンの創製法の開発を目指して研究をおこなった。その研究過程で，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位置選択的なC-Hカップリング反応を見出すことに成功した。

第一章では，研究の背景を記述した．構造が明確に制御されたオリゴチオフェン誘導体の合成法およびそれらを骨格にもつ有機機能性材料について述べた。また，近年報告されている遷移金属触媒を用いたチオフェンのC-Hカップリング反応およびC-Hカップリング反応を用いた有機機能性材料の創製法について概説した。

第二章では，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ついて述べている。head-to-tail型オリゴチオフェンは，head-to-headもしくはtail-to-tail型の異性体と比べて最も平面性が高く，高度な機能を発現する例が知られているため，その合成法を開発することは，有機合成化学において重要な課題であり，従来はhead-to-tail型の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，ホウ素など）とのクロスカップリング反応の2工程を繰り返すことによって，合成がなされてきた．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。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とニッケル触媒を用いることによって3位置換チオフェンの5位で位置選択的なカップリング反応が進行することを見出した．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。

氏名	田中将太

また，Knochel-Hauser 塩基は，化学量論量のアミンを必要とするが，アミンの当量を触媒量に減らすことが可能となれば，より効率的な合成法になりうると考えた。10 mol%の 2,2,6,6,-テトラメチルピペリジン（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を合成することができることを示した。

第三章では，Grignard 反応剤と触媒量のアミンを用いた 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分岐状オリゴチオフェンの合成法の開発について述べられている。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を達成し，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合成における合成プロセスを簡略化に成功したことについて述べられている。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，チオフェンと 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ことについても述べられている。

第四章では，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ついて述べられている。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ることを示した。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ことも述べられている。

第五章では，ロジウム触媒を用いる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について述べられている。アリールアルミニウムとビニルアレーンをロジウム触媒存在下，反応させると E 体のスチルベン誘導体が得られることを明らかにした。また，この反応にケトンを添加剤として加えると，反応が促進されることを見出したことも述べられている。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という新規な現象も見出し検討した結果を述べている。

第六章では，オレフィンをスペーサーに有するオリゴチオフェンであるオリゴチエニレンビニレンの新規合成法の開発について述べている。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に比べ，興味深い物性を示すため，有機 EL や有機薄膜型太陽電池などへの応用が期待されている。従来，その合成には，Mizoriki-Heck 反応，Horner-Wadsworth-Emmons（HWE）反応および McMurry カップリングを繰り返し用いることによってユニットを拡張していく手法が用いられてきたが，従来法では 1 ユニットの拡張に 2 工程を要するという点が問題であった．本論文では，3 位置換チオフェンと(E)-2-(2-ブロモエテニル)チオフェンとの位置選択的なカップリング反応を繰り返すことによる，head-to-tail 型チエニレンビニレンオリゴマー合成法の開発に成功したことが述べられている。

第七章では，研究を総括し，今後の展望について述べられている。

本論文は遷移金属触媒反応を利用して共役系有機機能材料を創製する，新規なカップリング反応の開発についての検討を述べているものであり，有機材料創製のための有機合成化学について重要な知見を得たものとして工学的に価値ある集積であると認める。提出された論文は工学研究科学位論文評価基準を満たしており，よって，学位申請者の田中将太は，博士（工学）の学位を得る資格があると認める。