

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2012年2月2日(02.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2012/014844 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 61/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/066857
- (22) 国際出願日: 2011年7月25日(25.07.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2010-167467 2010年7月26日(26.07.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 綜研化学株式会社(SOKEN CHEMICAL & ENGINEERING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1718531 東京都豊島区高田三丁目29番5号 Tokyo (JP). 国立大学法人神戸大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KOBE UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岡本 秀二(OKAMOTO, Syuji) [JP/JP]; 〒3501320 埼玉県狭山市広瀬東一丁目13番1号 綜研化学株式会社内 Saitama (JP). 目黒 晃(MEGURO, Hikaru) [JP/JP]; 〒3501320 埼玉県狭山市広瀬東一丁目13番1号 綜研化学株式会社内 Saitama (JP). 森敦紀(MORI, Atsunori) [JP/JP]; 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1 国立大学法人神戸大学内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: POLYTHIOPHENE POLYMERIZATION CATALYST, AND METHOD FOR PRODUCING POLY(SUBSTITUTED THIOPHENE)

(54) 発明の名称: ポリチオフェン重合用触媒およびポリ(置換チオフェン)の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a catalyst that uses low-cost materials, has an easy production step, has no particular need to control reaction temperature at a low-temperature region, and enables the production of a poly(substituted thiophene) at a yield that is at least equivalent to that of conventional methods for producing a poly(substituted thiophene) and having an excellent molecular weight distribution and stereoregularity that are at least equivalent to those of a poly(substituted thiophene) produced by means of said conventional methods. The polythiophene polymerization catalyst contains the belowmentioned 1 as well as 2 and/or 3: (1) a base obtained by reacting a primary or secondary amine with a Grignard reagent/alkali metal halide complex; (2) a nickel catalyst; and (3) a palladium catalyst.

(57) 要約: [課題]安価な原料を使用し、製造工程が容易であり、特に低温領域に反応温度を制御する必要がなく、従来のポリ(置換チオフェン)の製造方法と同等以上の収率で、当該方法によって製造されるポリ(置換チオフェン)と同等以上の優れた立体規則性および分子量分布を有するポリ(置換チオフェン)を製造することを可能とする触媒を提供すること。[解決手段]下記(1)と、(2)および/または(3)を含むポリチオフェン重合用触媒: (1)第1もしくは2級アミンと、グリニャール試薬・ハロゲン化アルカリ金属錯体とを反応させて得られる塩基 (2)ニッケル触媒 (3)パラジウム触媒。



WO 2012/014844 A1

## 明 細 書

発明の名称：

ポリチオフェン重合用触媒およびポリ（置換チオフェン）の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリチオフェンの重合に好適に使用することのできる重合用触媒、および当該触媒を用いたポリ（置換チオフェン）の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] ポリチオフェンは、 $\pi$ 共役系が連結した高分子構造をとっているため、導電性を有しており、さらに加工性に優れ、比較的高い環境安定性および熱安定性を示す。そのためポリチオフェンは、近年電気部品、例えば有機薄膜太陽電池、有機薄膜トランジスタ、光電変換材料、有機EL材料、ダイオード、トリオード、電気光学的ディスプレイ、反射膜、非線形光学材料などの用途に使用しうる材料として注目を集めている。

[0003] ポリチオフェンの中でも特に有望なものとして注目を集めているのは、チオフェン環の3位にヘキシル基などの置換基（溶媒への可溶化基）を有するポリ（3-置換チオフェン）である。例えば、ポリ（3-アルキルチオフェン）は自己集積化することが知られており、これによって高い電荷キャリア移動度が達成されるものと考えられる。そして、ポリ（3-置換チオフェン）の分子量分布は、狭い方が、より高度に分子同士で自己集積できると考えられる。また、ポリ（3-置換チオフェン）から前記電気部品を形成した場合に、それが一定の強度や導電性を達成する観点からは、前記ポリ（3-置換チオフェン）は、ある程度の分子量を有している必要がある。

[0004] 一方ポリ（3-置換チオフェン）の合成原料となる3-置換チオフェンは、非対称的な構造を有しているため、モノマーどうしが重合する際に、2，2'（頭-頭）、5，5'（尾-尾）または2，5'（頭-尾）連結という、3種類の連結が生じる可能性がある。これらのうち、2，5'（頭-尾）連結が多いポリマーは、立体規則性が高く、自己集合して平らで密に詰まった高分

子構造をとることができるので、上記の電気部品用途に好適である。

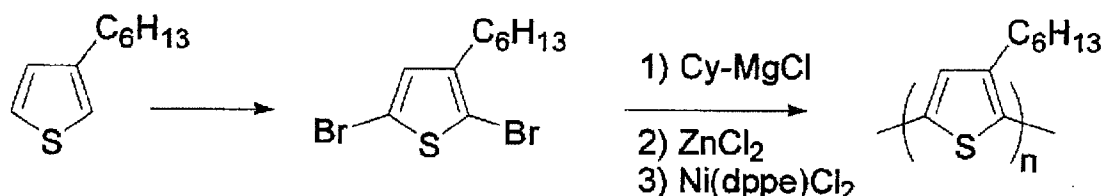
[0005] このようなポリ（３－置換チオフエン）の構造は、その合成方法に大きく影響を受ける。そのため、前記の一定の分子量、狭い分子量分布や、高い立体規則性を有するポリ（３－置換チオフエン）の合成方法が、種々提案されている。

[0006] 例えば、特許文献１には、以下の化学反応式に示すポリ（３－置換チオフエン）の合成方法が記載されている。

[0007] すなわち、２，５－ジブロモ－３－ヘキシルチオフエンと塩化シクロヘキシルマグネシウムを反応させている反応系中に（当該反応で得られる反応物を反応物１とする）、塩化亜鉛を添加することにより、反応性の高い’’rieke 亜鉛’’を形成させ、さらにこれと反応物１とを反応させることにより、２－ブロモ－３－ヘキシル－５－（ブロモジンシオ）チオフエンとその異性体である２－（ブロモジンシオ）－３－ヘキシル－５－ブロモチオフエンとの混合物を形成させる。これにNi(dppe)Cl<sub>2</sub>（１，２－ビス（ジフェニルホスフィノエタン）塩化ニッケル（II））等のNi触媒を加えることにより、立体規則性の高いポリ（３－アルキル）チオフエンが得られる。

[0008] この反応では、高活性な’’Rieke亜鉛’’を調製する工程が必要になり、製造工程が煩雑化する。あるいは、予め調製したRieke亜鉛溶液をシグマアルドリッチ社などから試薬として購入可能であるが、Rieke亜鉛溶液は非常に高価である。どちらにしても、特許文献１に記載のポリ（３－置換チオフエン）の合成方法は、プロセスおよびコストの観点から、工業的なポリ（３－置換チオフエン）の製造には適していない。

[0009] [化1]

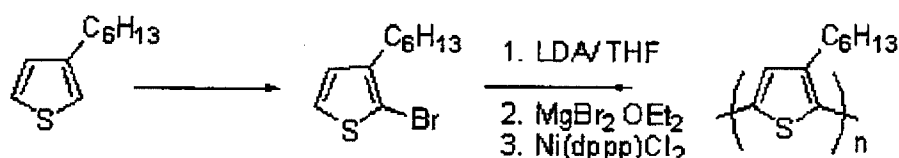


[0010] ＊上記化学反応式において、Cyはシクロヘキシル基を表す。

[0011] 特許文献2には、特許文献1に記載の方法において、塩化亜鉛を塩化マンガンに変えた方法が記載されているが、特許文献1に記載の方法と同様の問題を有している。

[0012] 非特許文献1には、下記化学反応式で示されるポリ（3－置換チオフェン）の合成方法が記載されている。

[0013] [化2]



[0014] この方法において、工程1で使用するLDAは予めn－ブチルリチウムとジイソプロピルアミンとを－40℃で40分反応させて形成させる必要があり、これに対し、モノマー（2－ブromo－3－ヘキシルチオフェン）を工程1で加える際には、高い転化率で選択的に5位のプロトンを引き抜き、Li化するために－78℃という低温にする必要がある。

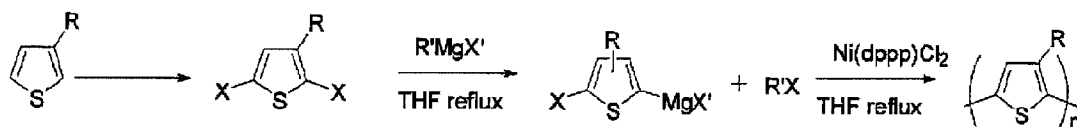
[0015] その後、－40℃で反応液を40分間攪拌した後、工程2において－60℃でMgBr<sub>2</sub>・OEt<sub>2</sub>を加え、20分間攪拌を行い、さらに－40℃で15分の攪拌を行う。工程3では、－5℃で反応液にNi(dppp)Cl<sub>2</sub>（1，3－ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン）塩化ニッケル（II））を加えた後、室温で12～18時間の攪拌を行う必要がある。

[0016] 非特許文献1に記載の方法では、多段階の工程が必要であり、また各工程を非常に低い温度領域に制御したうえで行う必要があり、当該方法を工業的生産に適用した場合、工程管理及び量産設備の冷却能力上、非常に難易度が高いプロセスになってしまうという問題がある。

[0017] 特許文献3および4には、上記問題点を改良したポリ（3－置換チオフェン）の合成方法が記載されている。その方法では、下記化学反応式に示すように、工程数が少なく、さらに反応時間は3時間程度となり、反応温度は上記の低温領域ではなく、THFの環流温度条件となっている。すなわち、工

業的生産の観点から大幅に改善された合成方法となっている。

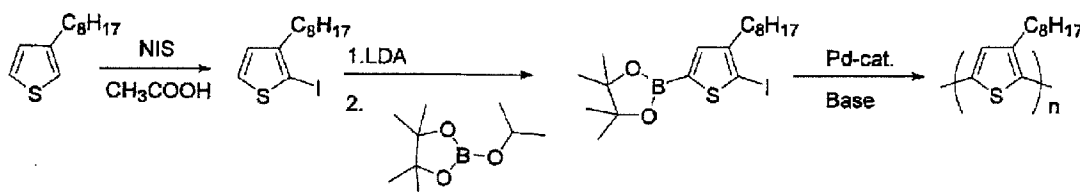
[0018] [化3]



[0019] しかしながら、これらの合成方法で得られたポリマーに関しては、特許文献3および4には分子量及び立体規則性の明確な記載はなく、反応時間の短縮化による分子量の低下及び反応温度の高温化による立体規則性の低下等が懸念される。また、目的物のポリマーの収率は40～65%程度であり、工業的生産を想定した場合、この収率は決して良いとは言えない。さらに、この反応において反応副生成物として生成する臭化メチルおよびヨウ化メチルは、変異原性の報告がなされている物質である。そのため、当該方法を工業的生産（量産化）に適用した場合には、環境的側面から、前記変異原性物質の処理コストがかさむことも懸念される。

[0020] 非特許文献2および3には、下記化学反応式で示されるポリ（3-置換チオフェン）の合成方法が記載されている。

[0021] [化4]



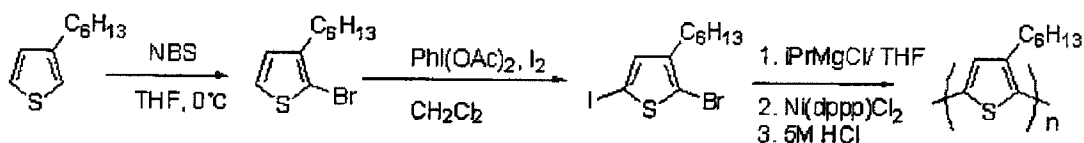
[0022] ＊上記化学反応式において、NISはN-ヨードスクシンイミドである。

[0023] しかし、この方法は、上記式で示されるように、重合に使用するモノマーの合成が多段階反応により行われるため、各プロセス（特にモノマーの合成段階の反応）における精製等が必要となる。そのため、当該方法をポリ（3-置換チオフェン）の工業的生産に適用した場合、プロセスが煩雑化することが懸念される。

[0024] 特許文献5及び非特許文献4には、下記化学反応式で示される、ポリ（3

ー置換チオフエン)の合成方法が記載されている。

[0025] [化5]



[0026] \*上記化学反応式において、NBSはN-ブロモスクシンイミドである。

[0027] しかし、この方法は上記非特許文献2および3に記載の方法と同様、重合に使用するモノマーの合成反応が多段階であるため、各プロセス（特にモノマーの合成段階の反応）における精製等が必要となり、工業的生産に適用した場合、プロセスが煩雑化することが懸念される。

[0028] なお、特許文献6には、芳香族環に位置選択的に官能基を導入するための試薬として、下記一般式の試薬または溶媒付き付加物としての前記試薬が記載されている。

[0029] [化6]



[0030] 前記式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ および $R^d$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換アリール基または1つ以上のヘテロ原子を含む置換もしくは非置換ヘテロアリール基、直鎖、分枝鎖、または環式の、置換もしくは非置換アルキル基、置換もしくは非置換アルケニル基、置換もしくは非置換アルキニル基またはそれらのシリル誘導体のうちから選択され、 $R^a$ および $R^b$ 、または $R^c$ および $R^d$ は、共に環構造または高分子構造の一部であり得、 $R^a$ および $R^b$ の少なくとも一方、並びに $R^c$ および $R^d$ の少なくとも一方は水素原子以外であり、 $X$ および $Y$ は、それぞれ独立して、F; Cl; Br; I; CN; SCN; NCO; HalO<sub>n</sub> (式中、 $n=3$ または4であり、HalはCl、BrおよびIから選択される); NO<sub>3</sub>; BF<sub>4</sub>; PF<sub>6</sub>; H; 一般式R<sup>x</sup>CO<sub>2</sub>のカルボキシレート; 一般式OR<sup>x</sup>のアルコール; 一般式SR<sup>x</sup>のチオレート; R<sup>x</sup>P(O)O<sub>2</sub>; またはSCOR<sup>x</sup>; またはSCSR<sup>x</sup>; O<sub>n</sub>SR<sup>x</sup> (式中、 $n=2$ または

3) ; または  $\text{NO}_n$  (式中、 $n = 2$  または  $3$ ) ; およびそれらの誘導体のうちから選択され、前記式中、 $\text{R}^*$  は、置換もしくは非置換アリール基または 1 つ以上のヘテロ原子を含む置換もしくは非置換ヘテロアリール基、直鎖、分枝鎖または環式の、置換もしくは非置換アルキル基、置換もしくは非置換アルケニル基、置換もしくは非置換アルキニル基またはそれらの誘導体、または水素原子であり、 $m$  は 0 または 1 であり、 $z > 0$  である。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0031] 特許文献1 : 特表 2009-501838 号公報  
特許文献2 : 特表 2009-540055 号公報  
特許文献3 : 特開 2000-230040 号公報  
特許文献4 : 特開 2008-81748 号公報  
特許文献5 : 特開 2004-115695 号公報  
特許文献6 : 特表 2009-523765 号公報

### 非特許文献

- [0032] 非特許文献1 : Synthetic metals, 55-57, 1993, 1198-1203  
非特許文献2 : J. Polym Sci Part A: Polym Chem, vol 43, 1454-1462, 2005.  
非特許文献3 : J. Polym Sci Part A: Polym Chem vol 46, 4556-4563, 2008.  
非特許文献4 : Macromolecules 2004, 37, 1169-1171

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0033] 以上説明したように、従来のポリ（置換チオフェン）の製造方法の多くでは、チオフェンの 2 位及び 5 位の両方にハロゲン原子などの置換基を導入しており、製造プロセスが煩雑である。
- [0034] 本発明は、安価な原料を使用し、製造工程が容易であり、特に低温領域に反応温度を制御する必要がなく、従来のポリ（置換チオフェン）の製造方法と同等以上の収率で、当該方法によって製造されるポリ（置換チオフェン）

と同等以上の優れた立体規則性および分子量分布を有するポリ（置換チオフェン）を製造することを可能とする触媒を提供することを目的とする。

[0035] さらに本発明は、そのような触媒を使用した、安価な原料を使用し、製造工程が容易であり、特に低温領域に反応温度を制御する必要がない、ポリ（置換チオフェン）の製造方法を提供することをも目的としている。

### 課題を解決するための手段

[0036] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の塩基と、ニッケル触媒および／またはパラジウム触媒とを使用することで、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0037] すなわち本発明は、下記（１）と、（２）および／または（３）を含むポリチオフェン重合用触媒である。

（１）第１もしくは２級アミンと、グリニャール試薬・ハロゲン化アルカリ金属錯体とを反応させて得られる塩基

（２）ニッケル触媒

（３）パラジウム触媒。

[0038] 前記塩基（１）は、好ましくは下記一般式（Ⅰ）で表される化合物である。

[0039] [化7]



[0040] 上記式において、 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ独立に、水素原子、あるいは炭素原子数 6 ～ 12 のアリール基、5 ～ 6 員環のヘテロアリール基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素原子数 3 ～ 6 のシクロアルキル基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数 2 ～ 10 のアルケニル基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数 2 ～ 10 のアルキニル基またはそれらのシリル誘導体であり、

前記アリール基、ヘテロアリール基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基またはそのシリル誘導体は置換されていてもよく

、  
R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、高分子構造を形成してもよく、また共に結合して環構造を形成してもよく、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の少なくとも一方は水素原子ではなく、

X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>はそれぞれ独立にハロゲン原子であり、

Mはアルカリ金属原子である。

[0041] 前記式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、好ましくはそれぞれ独立にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ビフェニル基、チオフェニル基、ピリジル基、またはこれらのシリル誘導体であり、あるいは共に結合して、ピペリジニル基、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル基、ピロリドニル基、ピロリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、インドリル基、プリニル基またはカルバゾリル基を形成し、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、好ましくはそれぞれ独立に塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、Mは、好ましくはリチウム原子である。

[0042] 前記ニッケル触媒(2)は、好ましくは、2座の中性ホスフィン配位子、単座の中性ホスフィン配位子、中性 $\pi$ 配位子、中性アミン配位子、一価のアニオン性配位子および二価のアニオン性配位子からなる群より選ばれる少なくとも1種の配位子を有し、ニッケルの価数が0価もしくは2価となるように配位構成されているニッケル錯体であり、より具体的には、前記2座の中性ホスフィン配位子が1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン配位子、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン配位子、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン配位子または1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン配位子であり、前記単座の中性ホスフィン配位子が、トリn-ブチルホスフィン配位子、トリt-ブチルホスフィン配位子またはトリフェニルホスフィン配位子であり、前記中性 $\pi$ 配位子がベンゼン配位子、シクロブタジエン配位子またはシクロオクタジエン配位子であり、前記中性アミン配位子が、アンモニア配位子、ピリジン配位子または3-クロロピ

リジン配位子であり、前記一価のアニオン性配位子がヘキサメチルシクロペンタジエニル配位子、ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子、シクロペンタジエニル配位子、フッ素配位子、塩素配位子、臭素配位子、ヨウ素配位子、カルボキシラート配位子、アセチルアセトナート配位子、トリフルオロメタンスルフォネート配位子または 1, 3-ビス (2, 6-ジイソプロピルフェニル) -4, 5-ジヒドロイミダゾール-2-リデン配位子であり、前記二価のアニオン性配位子がフタロシアニン配位子、ナフタロシアニン配位子またはポルフィリン配位子であるニッケル錯体である。

[0043] また前記パラジウム触媒 (3) は、好ましくは、2 座の中性ホスフィン配位子、単座の中性ホスフィン配位子、中性  $\pi$  配位子、一価のアニオン性配位子、二価のアニオン性配位子、単座の中性アミン配位子、2 座の中性アミン配位子、中性ニトリル配位子および中性スルフィニル配位子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の配位子を有し、パラジウムの価数が 0 価もしくは 2 価となるように配位構成されているパラジウム錯体であり、より具体的には、前記 2 座の中性ホスフィン配位子が、1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン配位子、1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン配位子、1, 4-ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタン配位子または 1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン配位子であり、前記単座の中性ホスフィン配位子がトリ n-ブチルホスフィン配位子、トリ t-ブチルホスフィン配位子またはトリフェニルホスフィン配位子であり、前記中性  $\pi$  配位子がベンゼン配位子、シクロブタジエン配位子またはシクロオクタジエン配位子であり、前記一価のアニオン性配位子が、メチル配位子、フェニル配位子、ヘキサメチルシクロペンタジエニル配位子、ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子、アリル配位子、シクロペンタジエニル配位子、アルコキシ配位子、フッ素配位子、塩素配位子、臭素配位子、ヨウ素配位子、カルボキシラート配位子、アセチルアセトナート配位子、トリフルオロメタンスルフォネート配位子、1, 3-ビス (2, 6-ジイソプロピルフェニル) -4, 5-ジヒドロイミダゾール-2-リデン配位子、1, 3-ビス (2, 6-ジ

ーイソプロピルフェニル) イミダゾール-2-リデン配位子または1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル) イミダゾール-2-リデン配位子であり、前記二価のアニオン性配位子がフタロシアニン配位子、ナフタロシアニン配位子またはポルフィリン配位子であり、前記単座の中性アミン配位子がアンモニア配位子、ピリジン配位子または3-クロロピリジン配位子であり、前記2座の中性アミン配位子がN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン配位子、1, 10-フェナンソロリン配位子または2, 2'-ビピリジル配位子であり、前記中性ニトリル配位子が、アセトニトリル配位子またはベンゾニトリル配位子であり、前記中性スルフィニル配位子が1, 2-ビス(フェニルスルフィニル) エタン配位子であるパラジウム触媒である。

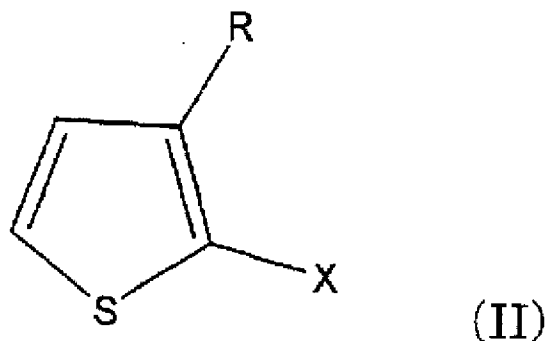
[0044] 本発明のポリ(置換チオフエン)の製造方法では、上記ポリチオフエン重合用触媒の存在下、モノハロゲン化置換チオフエンを重合させる。本発明の製造方法における好ましい製造原料はモノハロゲン化3-置換チオフエンであり、この場合、本発明の製造方法により、ポリ(3-置換チオフエン)が得られる。

[0045] なお、本発明のポリ(置換チオフエン)の製造方法においては、より正確には、モノハロゲン化置換チオフエンと前記塩基(1)とを反応させ、次いで当該反応により生成した活性モノマーを、前記ニッケル触媒(2)および／または前記パラジウム触媒(3)の存在下に重合させる。

[0046] また、本発明のポリ(置換チオフエン)の製造原料たる前記モノハロゲン化置換チオフエンは、好ましくは下記一般式(II)で表される化合物である。

[0047]

[化8]



[0048] 上記式において、Rは直鎖もしくは分岐の炭素原子数1～12のアルキル基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数1～12のアルコキシ基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数2～12のアルケニル基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数2～12のアルキニル基、または炭素原子数3～12のシクロアルキル基であり、Xはハロゲン原子である。

### 発明の効果

[0049] 本発明によれば、安価な原料を使用し、製造工程が容易であり、特に低温領域に反応温度を制御する必要がなく、従来のポリ（置換チオフェン）の製造方法によって製造されるポリ（置換チオフェン）と同等以上の立体規則性および分子量分布を有するポリ（置換チオフェン）を、従来法と同等以上の収率で製造することを可能とする触媒が提供される。

[0050] また本発明によれば、そのような触媒を使用したポリ（置換チオフェン）の製造方法も提供される。

### 図面の簡単な説明

[0051] [図1]図1は、実施例3で得られたポリ（3-ヘキシルチオフェン）の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す。

### 発明を実施するための形態

[0052] [ポリチオフェン重合用触媒]

以下、本発明のポリチオフェン重合用触媒の各構成成分（上記塩基（1）、ニッケル触媒（2）およびパラジウム触媒（3））について説明する。

[0053] < (1) 塩基 >

(塩基 (1) の合成方法)

本発明のポリチオフェン重合用触媒に含まれる、第 1 もしくは 2 級アミンと、グリニャール試薬・ハロゲン化アルカリ金属錯体とを反応させて得られる塩基 (1) において、前記第 1 もしくは 2 級アミンは、特に限定されないが、通常下記一般式 (A) で表される化合物である。

[0054] [化9]



[0055] 前記式において、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、あるいは炭素原子数 6 ~ 12 のアリール基、5 ~ 6 員環のヘテロアリール基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素原子数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数 2 ~ 10 のアルキニル基またはそれらのシリル誘導体であるが、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ の少なくとも一方は水素原子ではない。

[0056] 前記アリール基、ヘテロアリール基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基またはそのシリル誘導体は置換されていてもよい。また $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、高分子構造を形成してもよく、また共に結合して環構造を形成してもよい。

[0057] また、前記アリール等に置換しうる置換基または原子の例としては、ハロゲン原子、好ましくは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子；脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素芳香族炭化水素基、特にアルキル基、アルキレン基、アリーレン基、アルキリデン基、アリーリデン基、ヘテロアリーレン基およびヘテロアリーリデン基；そのカルボン酸および塩；カルボン酸ハロゲン化物；脂肪族カルボン酸エステル、脂環式カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステルまたは複素芳香族カルボン酸エステル；アルデヒド基；脂肪族ケトン基、脂環式ケトン基、芳香族ケトン基または複素芳香族ケトン基；ヒドロキシアルキル基およ

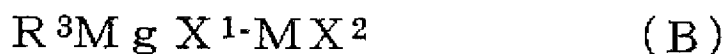
びアルコキシ基；ヒドロキシフェニル基およびフェノキシ基；脂肪族エーテル基、脂環式エーテル基、芳香族エーテル基または複素芳香族エーテル基；脂肪族ペルオキシ基、脂環式ペルオキシ基、芳香族ペルオキシ基、複素芳香族ペルオキシ基；ヒドロペルオキシ基（ $-\text{OOH}$ ）；脂肪族アミド基もしくはそのアミジン基、脂環式アミド基もしくはそのアミジン基、芳香族アミド基もしくはそのアミジン基、または複素芳香族アミド基もしくはそのアミジン基；ニトリル基；脂肪族アミノ基、脂環式アミノ基、芳香族アミノ基、複素芳香族アミノ基；脂肪族イミノ基、脂環式イミノ基、芳香族イミノ基、複素芳香族イミノ基；チオール基を含む脂肪族スルフィド基、脂環式スルフィド基、芳香族スルフィド基もしくは複素芳香族スルフィド基；そのスルホン酸および塩；チオールおよびチオラート；そのホスホン酸および塩；そのホスフィン酸および塩；その亜リン酸および塩；その亜ホスフィン酸および塩が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0058] 前記置換基は、炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはリン原子を介して、前記アリール基等に結合されていてもよい。

[0059] 以上説明した第1もしくは2級アミンは、公知の方法によって容易に合成が可能であるし、また安価に市販もされている。

[0060] また、上記塩基（1）において、グリニャール試薬・ハロゲン化アルカリ金属錯体は、特に限定されないが、当該錯体として例えば、下記一般式（B）で表される化合物が挙げられる。

[0061] [化10]



[0062] 上記式において、 $\text{R}^3$ は、炭素原子数6～12のアリール基、5～6員環のヘテロアリール基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数3～6のシクロアルキル基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数2～10のアルケニル基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数2～10のアルキニル基またはそのシリル誘導体である。

[0063] 前記アリール基、ヘテロアリール基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基またはそのシリル誘導体は置換されていてもよい。これらアリール基等に置換しうる置換基は、上記  $R^1$  および  $R^2$  の説明において、アリール基等に置換しうる置換基として挙げたものと同じものが挙げられる。

[0064] 商業的な入手のしやすさの観点から、 $R^3$  は好ましくは、イソプロピル基または *sec*-ブチル基である。

[0065] また上記式 (B) において、 $X^1$  および  $X^2$  は、それぞれ独立にハロゲン原子である。

[0066] 上記式 (B) において、M はアルカリ金属原子である。

[0067] 以上説明したグリニャール試薬・ハロゲン化アルカリ金属錯体は、公知の方法で容易に合成することが可能であるし、また商品名「イソプロピルマグネシウムクロライド リチウムクロライド錯体溶液 (1.3 M THF 溶液)」などとして、安価にシグマーアルドリッチ社などから市販もされている。

[0068] たとえば、以上説明した第 1 もしくは 2 級アミンおよびグリニャール試薬・ハロゲン化アルカリ金属錯体を反応させることにより、本発明のポリチオフェン重合用触媒の構成成分である塩基 (1) が得られる (下記化学反応式参照)。

[0069] [化11]



[0070] 当該反応は、THF などの溶媒の存在下、通常  $-40 \sim 50^\circ\text{C}$  程度で行うことができる。反応条件の詳細は、特許文献 6 および Angew. Chem. Int. 2007, 46, 7685 などに記載されている。さらに塩基 (1) 自体も、「2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルマグネシウムクロライド リチウムクロライド錯体溶液 (1.0 M THF/トルエン)」などの商品名でシグマーアルドリッチ社などから市販されている。

[0071] (塩基 (1))

塩基（１）は、ポリチオフェンの合成原料たるモノハロゲン化置換チオフェンと反応し、その酸性プロトンチオフェン環から脱離させ、活性モノマーを形成させると考えられる。そしてこの活性モノマーが、後述するニッケル触媒（２）および／またはパラジウム触媒（３）の作用により重合してポリチオフェンが得られると考えられる。

[0072] 塩基（１）は、通常は上記式（１）で表される  $R^1R^2NMgX^1-MX^2$  であるが、優れた活性モノマーを形成させ、高い立体規則性で、収率よくポリチオフェンを得る観点からは、前記式（１）において、

$R^1$  および  $R^2$  は、好ましくは、それぞれ独立にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ビフェニル基、チオフェニル基、ピリジニル基、またはこれらのシリル誘導体であり、あるいは共に結合して、環構造であるピペリジニル基、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル基、ピロリドニル基、ピロリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、インドリル基、プリニル基またはカルバゾリル基を形成し、より好ましくは、共に結合して2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル基を形成し、

$X^1$  および  $X^2$  は、好ましくは、それぞれ独立に塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、より好ましくは、共に塩素原子であり、

$M$  は、好ましくはリチウム原子である。

[0073] 本発明のポリチオフェン重合用触媒には、以上説明した塩基（１）が１種単独で含まれていても、２種以上が含まれていてもよい。

[0074] また、塩基（１）は、本発明のポリチオフェン重合用触媒において、ポリチオフェン合成原料たるモノハロゲン化置換チオフェン１当量に対し、通常1.0～2.0当量、好ましくは1.2～1.5当量となるように含まれている。塩基（１）の含有量がこのような範囲であると、モノハロゲン化置換チオフェンから効率よく活性モノマーを形成させることができ、収率よくポ

リ（置換チオフェン）を製造することができる。

[0075] 次に、本発明のポリチオフェン重合用触媒のもう一つの構成成分であるニッケル触媒（２）について説明する。

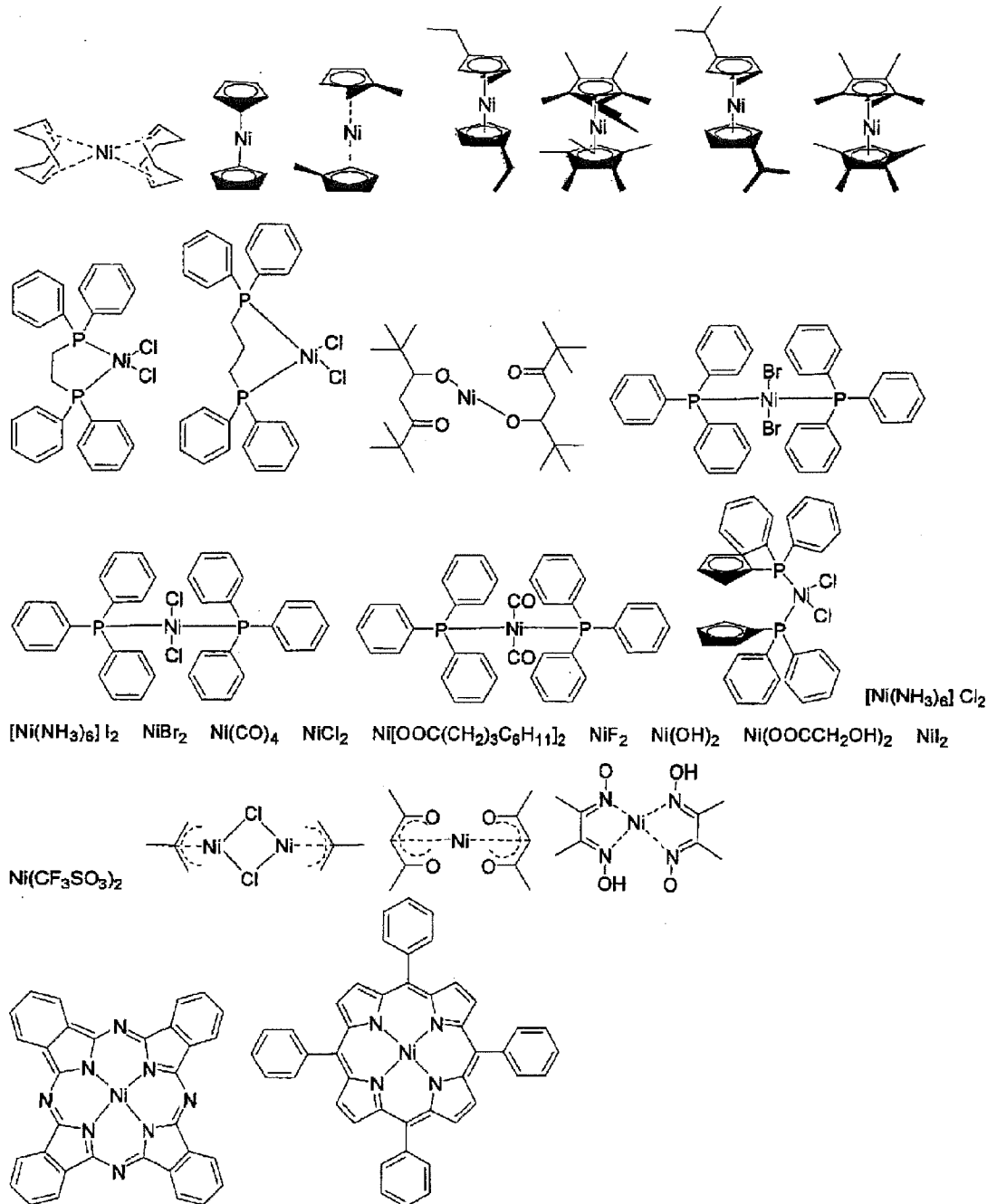
[0076] <（２）ニッケル触媒>

前記ニッケル触媒（２）は、モノハロゲン化置換チオフェンと塩基（１）との反応によって形成された活性モノマーどうしの、ハロゲン原子が結合している炭素部位と、脱プロトン化された炭素部位とのC-Cカップリングを促進するものと考えられる。このような反応機構によりC-Cカップリングがなされることから、本発明のポリチオフェン重合用触媒を使用して、例えば2-ハロゲン化3-置換チオフェンを重合すれば、2, 5'（頭-尾）連結した、非常に立体規則性の高いポリ（3-置換チオフェン）を得ることができる。

[0077] 前記ニッケル触媒（２）は、そのような触媒活性を備えた触媒であれば特に制限されないが、好ましくは、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン配位子、1, 3-ジフェニルホスフィノプロパン配位子、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン配位子および1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン配位子等の2座の中性ホスフィン配位子、トリn-ブチルホスフィン配位子、トリt-ブチルホスフィン配位子およびトリフェニルホスフィン配位子等の単座の中性ホスフィン配位子、ベンゼン配位子、シクロブタジエン配位子およびシクロオクタジエン配位子等の中性 $\pi$ 配位子、アンモニア配位子、ピリジン配位子および3-クロロピリジン配位子等の中性アミン配位子、ヘキサメチルシクロペンタジエニル配位子、ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子、シクロペンタジエニル配位子、フッ素配位子、塩素配位子、臭素配位子、ヨウ素配位子、カルボキシラート配位子（酢酸およびプロピオン酸等）、アセチルアセトナート配位子、トリフルオロメタンスルフォネート配位子および1, 3-ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニル)-4, 5-ジヒドロイミダゾール-2-リデン配位子等の一価のアニオン性配位子、あるいはフタロシアニン配位子、ナフトロシアニン配位

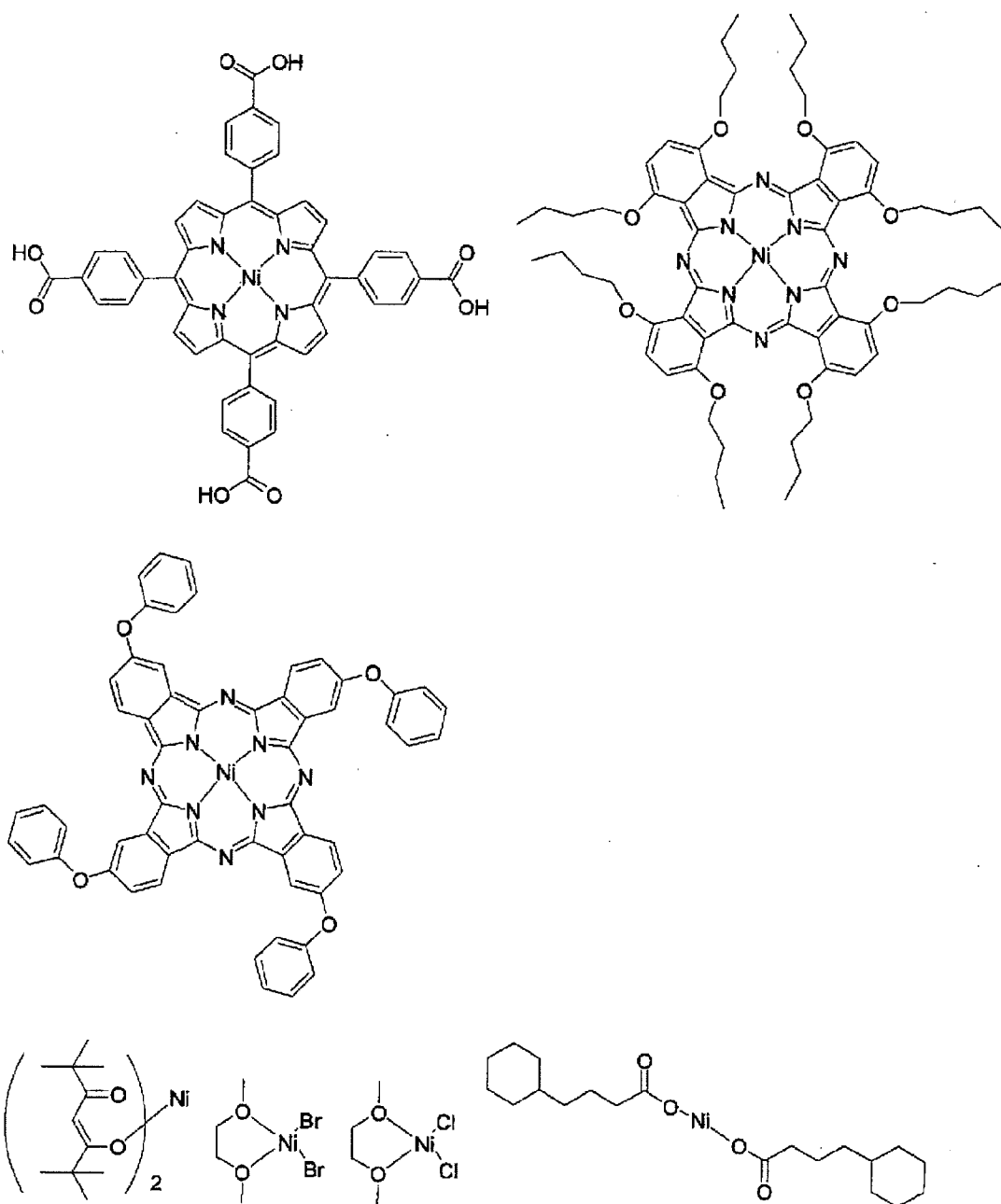
子およびポルフィリン等の二価のアニオン性配位子を配位子とし、ニッケル原子の価数が0価もしくは2価となるように配位構成されているニッケル錯体である。そのようなニッケル触媒（2）の具体例を以下に示す。

[0078] [化12]



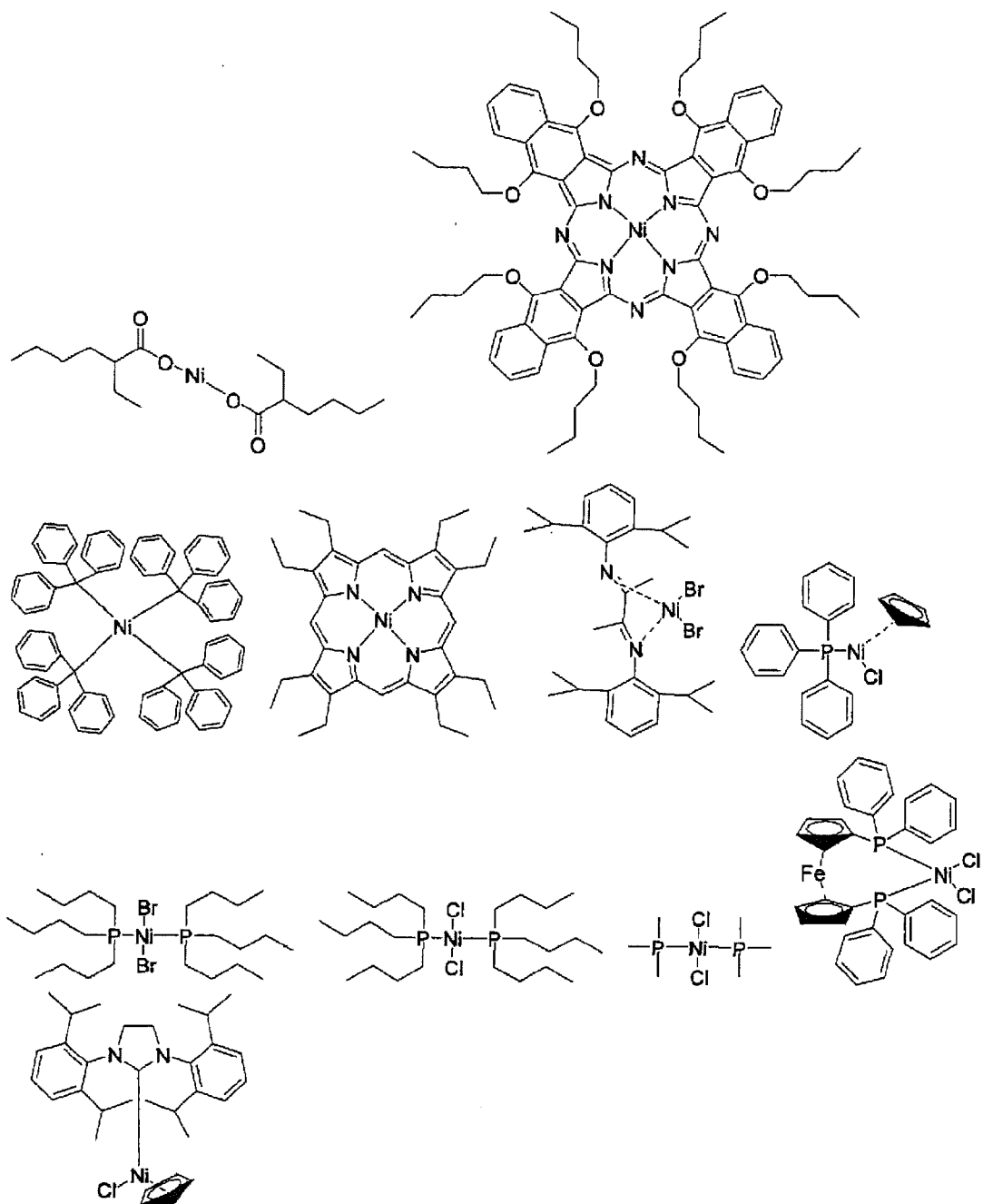
[0079]

[化13]



[0080]

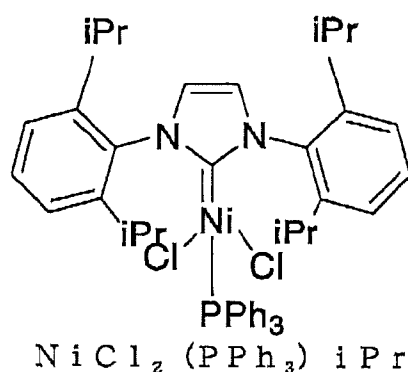
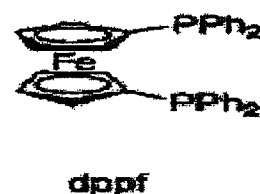
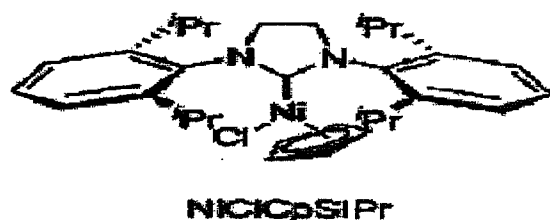
[化14]



[0081] 収率よく、立体規則性の高いポリチオフェンを得るという観点からは、ニッケル触媒（２）は、より好ましくは $\text{NiCl}_2\text{dppp}$ （１，３－ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン）塩化ニッケル（II）、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ （ビストリフェニルホスフィン）塩化ニッケル（II）、 $\text{NiCl}_2\text{dppf}$ （塩化ニッケル（II）にdppf（下記式参照）が配位したもの）、 $\text{NiClCpSIPr}$ （下記式参照）、および $\text{NiCl}_2$ （

$\text{PPh}_3$ ) iPr ( [1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾール-2-イリデン] トリフェニルホスフィンニッケル (II) ジクロリド ; 下記式参照) を用いることが好ましい。

[0082] [化15]



[0083] 本発明のポリチオフェン重合用触媒において、以上説明したニッケル触媒 (2) は、1 種単独でも 2 種以上が含まれていてもよい。

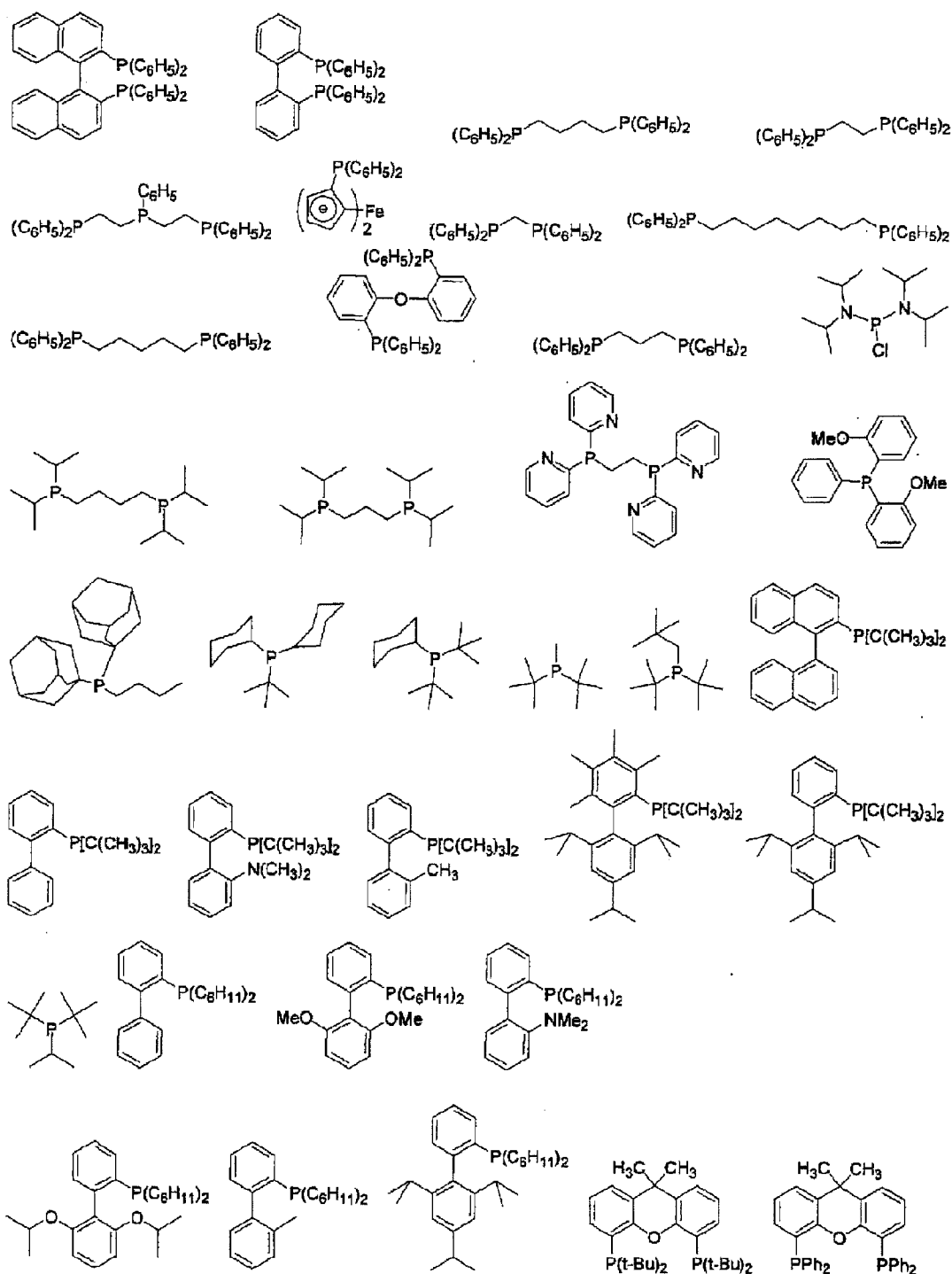
[0084] また、本発明のポリチオフェン重合用触媒において、前記ニッケル触媒 (2) は、モノハロゲン化置換チオフェン (100 モル%) に対して、通常 0.01 ~ 10 モル%、好ましくは 0.1 ~ 5 モル%、さらに好ましくは 0.1 ~ 1 モル% となるように含まれている。このような範囲であると、前記ポリチオフェン重合用触媒を使用して、収率よく、立体規則性の高いポリチオフェンを得ることができる。

[0085] 以上説明したニッケル触媒 (2) は、公知の方法によって容易に合成が可能であり、また安価に市販もされている。

[0086] さらに、本発明のポリチオフェン重合用触媒は、ニッケル触媒 (2) とともに、ホスフィン配位子などの、高活性のニッケル触媒を与える配位子となる化合物を含み、ポリチオフェンの重合反応系中で前記ニッケル触媒 (2)

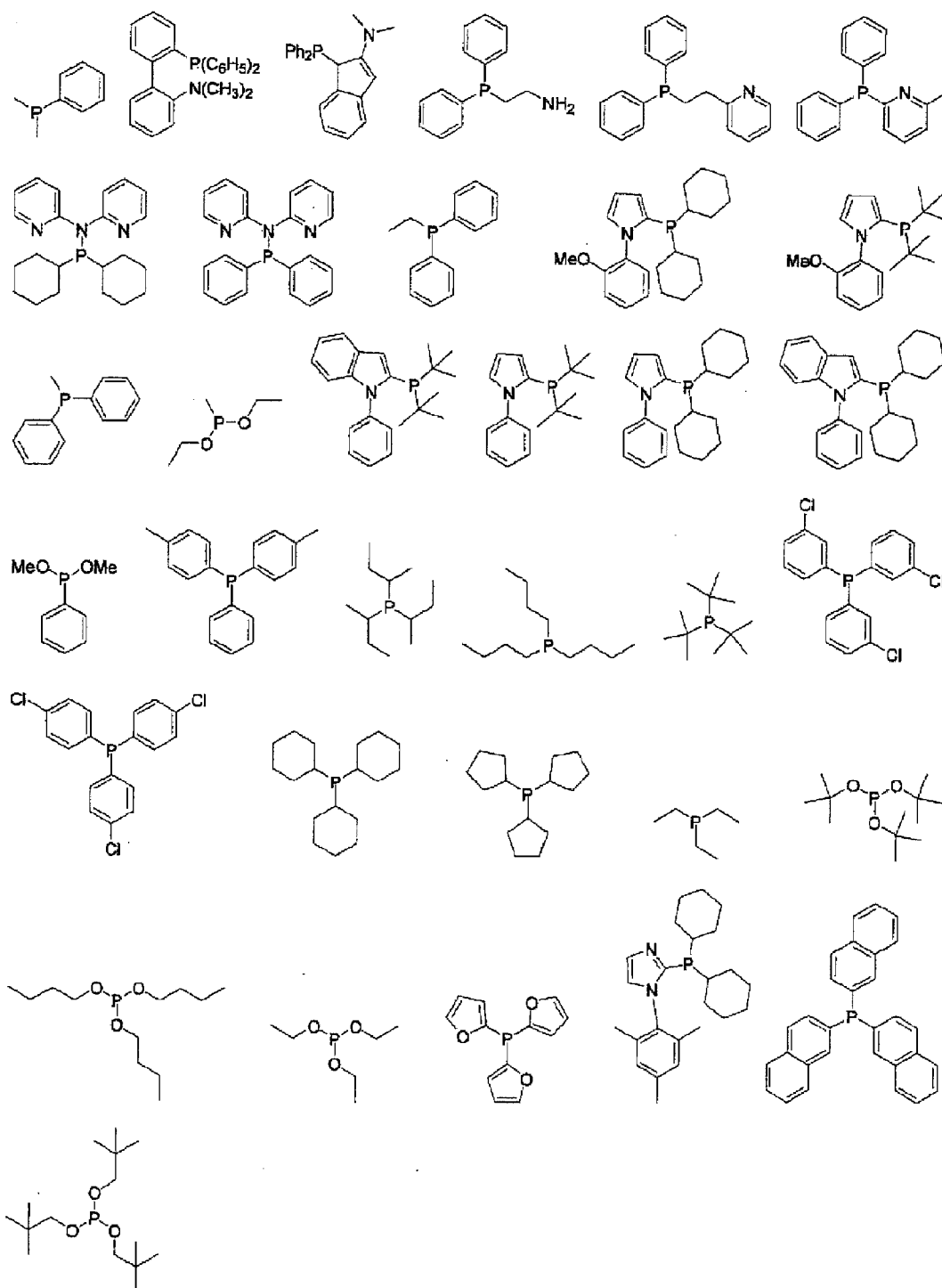


[化17]



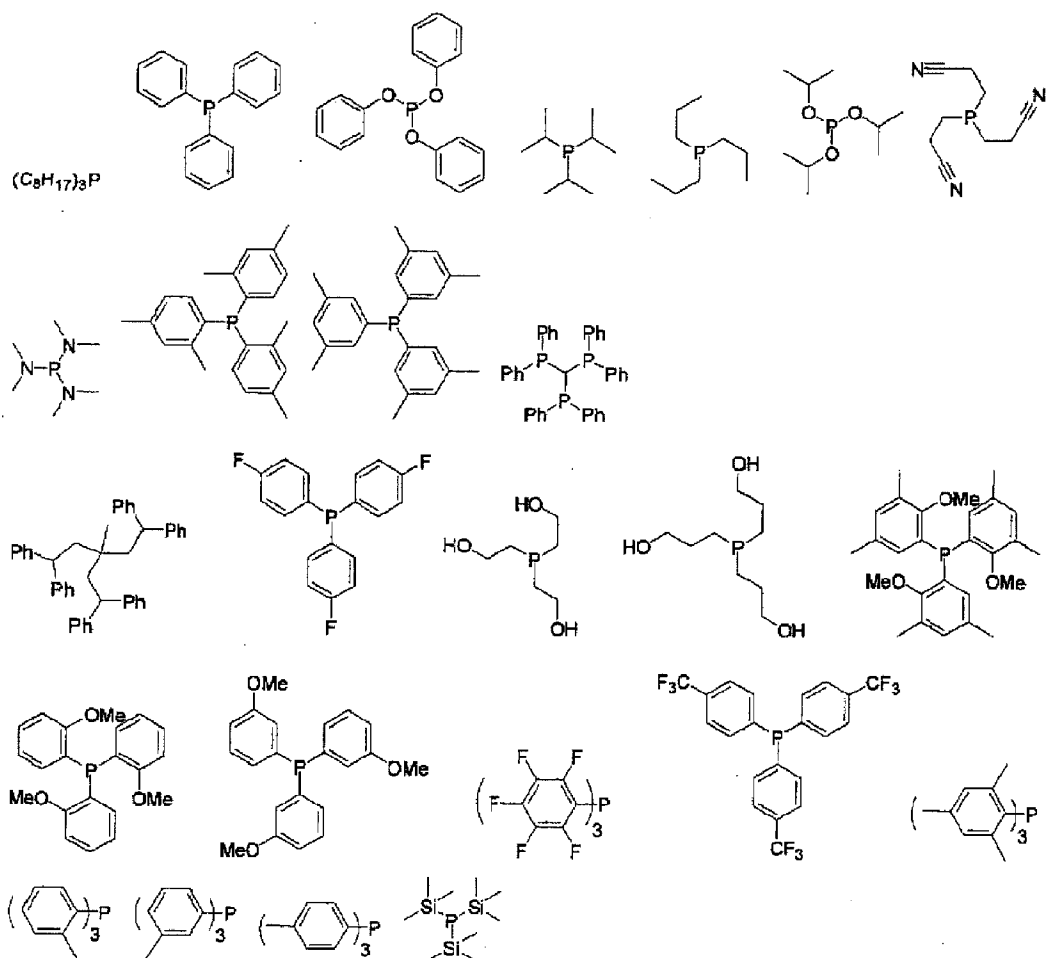
[0090]

[化18]



[0091]

[化19]



[0092] 以上説明した、高活性のニッケル触媒を与える配位子化合物は、１種単独で使用しても、２種以上を組み合わせ使用してもよい。前記配位子化合物は、公知の方法によって合成が可能であり、また安価に市販もされている。

[0093] また、以上説明した配位子化合物は、本発明のポリチオフェン重合用触媒において、ニッケル触媒（２）（１００モル％）に対し、通常５～２００モル％、好ましくは５０～１５０モル％の割合で含まれている。

[0094] 次に、本発明のポリチオフェン重合用触媒を構成する成分の一つである、パラジウム触媒（３）について説明する。

[0095] < (3) パラジウム触媒 >

本発明では、前記ニッケル触媒（２）のかわりに、またはニッケル触媒（２）とともに、パラジウム触媒（３）を使用することができる。パラジウム

触媒（３）は、モノハロゲン化置換チオフェンと塩基（１）との反応によって形成された活性モノマーどうしの、ハロゲン原子が結合している炭素部位と、脱プロトン化された炭素部位とのC-Cカップリングを促進するものと考えられる。このような反応機構によりC-Cカップリングがなされることから、本発明のポリチオフェン重合用触媒を使用して、例えば2-ハロゲン化3-置換チオフェンを重合すれば、2, 5'（頭-尾）連結した、非常に立体規則性の高いポリ（3-置換チオフェン）を得ることができる。

[0096] 前記パラジウム触媒（３）は、そのような触媒サイクル能を備えた触媒であれば特に制限されないが、好ましくは、1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン配位子、1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン配位子、1, 4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン配位子および1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン配位子等の2座の中性ホスフィン配位子、

トリ n-ブチルホスフィン配位子、トリ t-ブチルホスフィン配位子およびトリフェニルホスフィン配位子等の単座の中性ホスフィン配位子、

ベンゼン配位子、シクロブタジエン配位子およびシクロオクタジエン配位子等の中性 $\pi$ 配位子、

メチル配位子、フェニル配位子、ヘキサメチルシクロペンタジエニル配位子、ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子、アリル配位子、シクロペンタジエニル配位子、アルコキシ（メトキシおよびフェノキシ等）配位子、フッ素配位子、塩素配位子、臭素配位子、ヨウ素配位子、カルボキシラート（酢酸およびプロピオン酸等）配位子、アセチルアセトナート配位子、トリフルオロメタンスルフォネート配位子、1, 3-ビス（2, 6-ジイソプロピルフェニル）-4, 5-ジヒドロイミダゾール-2-リデン配位子、1, 3-ビス（2, 6-ジイソプロピルフェニル）イミダゾール-2-リデン配位子および1, 3-ビス（2, 4, 6-トリメチルフェニル）イミダゾール-2-リデン配位子等の一価のアニオン性配位子、

フタロシアニン配位子、ナフタロシアニン配位子、ポルフィリン配位子等

の二価のアニオン性配位子、

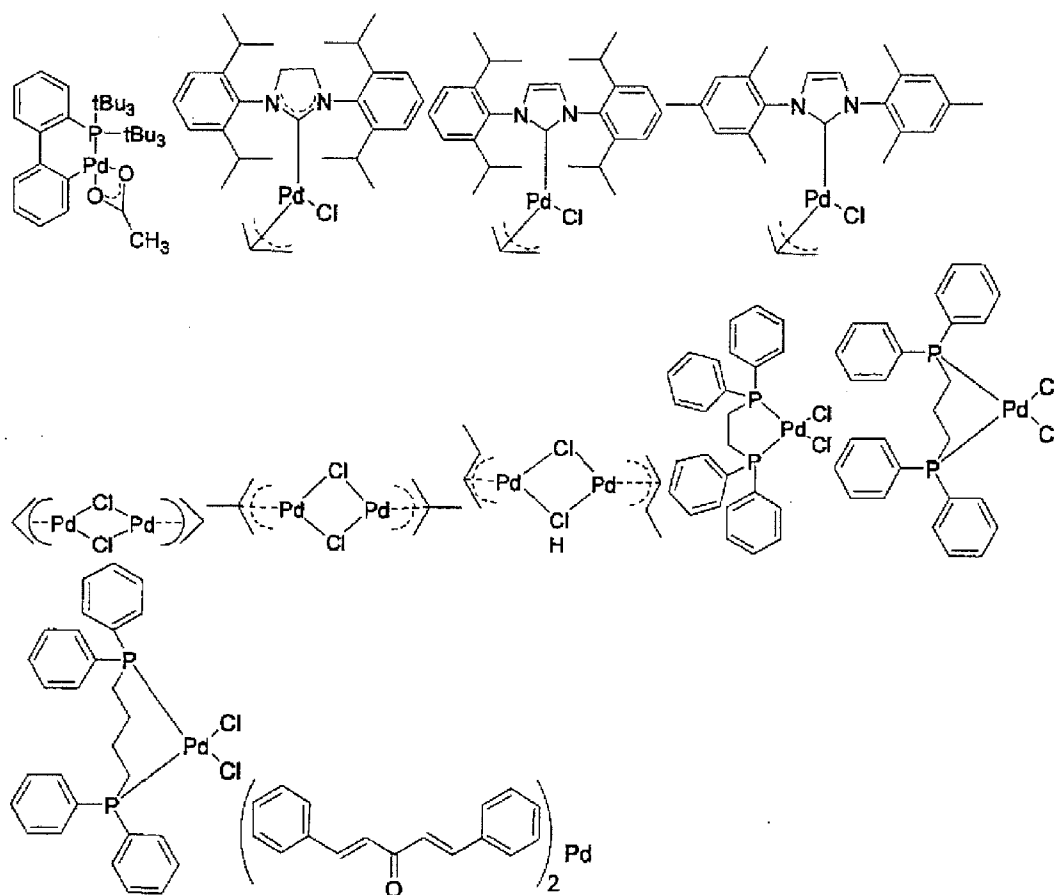
アンモニア配位子、ピリジン配位子および3-クロロピリジン配位子等の単座の中性アミン配位子、

N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン配位子、1, 10-フェナンソロリン配位子および2, 2'-ビピリジル配位子等の2座の中性アミン配位子、

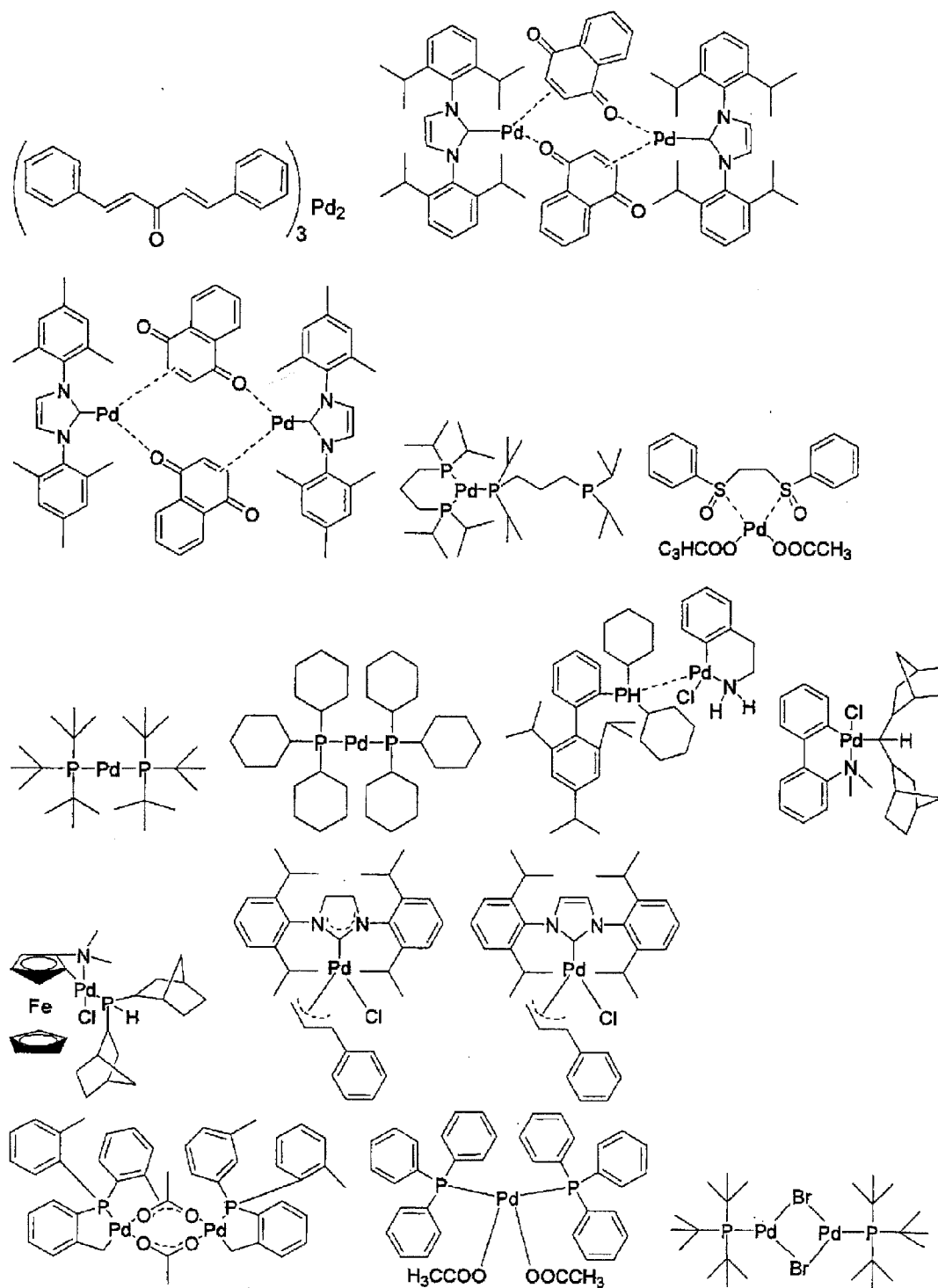
アセトニトリル配位子およびベンゾニトリル配位子等の中性ニトリル配位子、

あるいは1, 2-ビス(フェニルスルフィニル)エタン配位子等の中性スルフィニル配位子を配位子とし、パラジウム原子の価数が0価もしくは2価となるように配位構成されているパラジウム錯体である。そのようなパラジウム触媒(3)の例を以下に示す。

[0097] [化20]

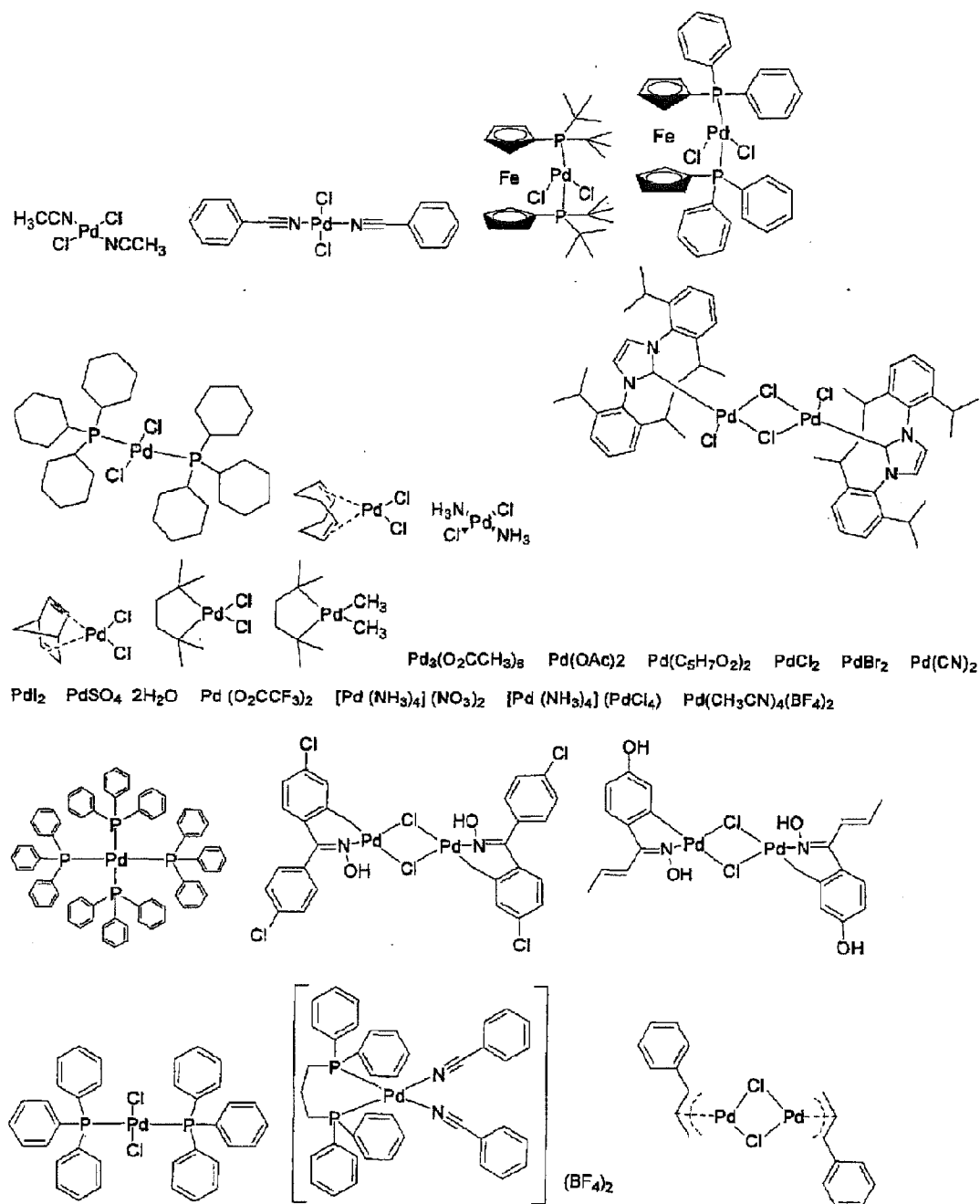


[0098] [化21]



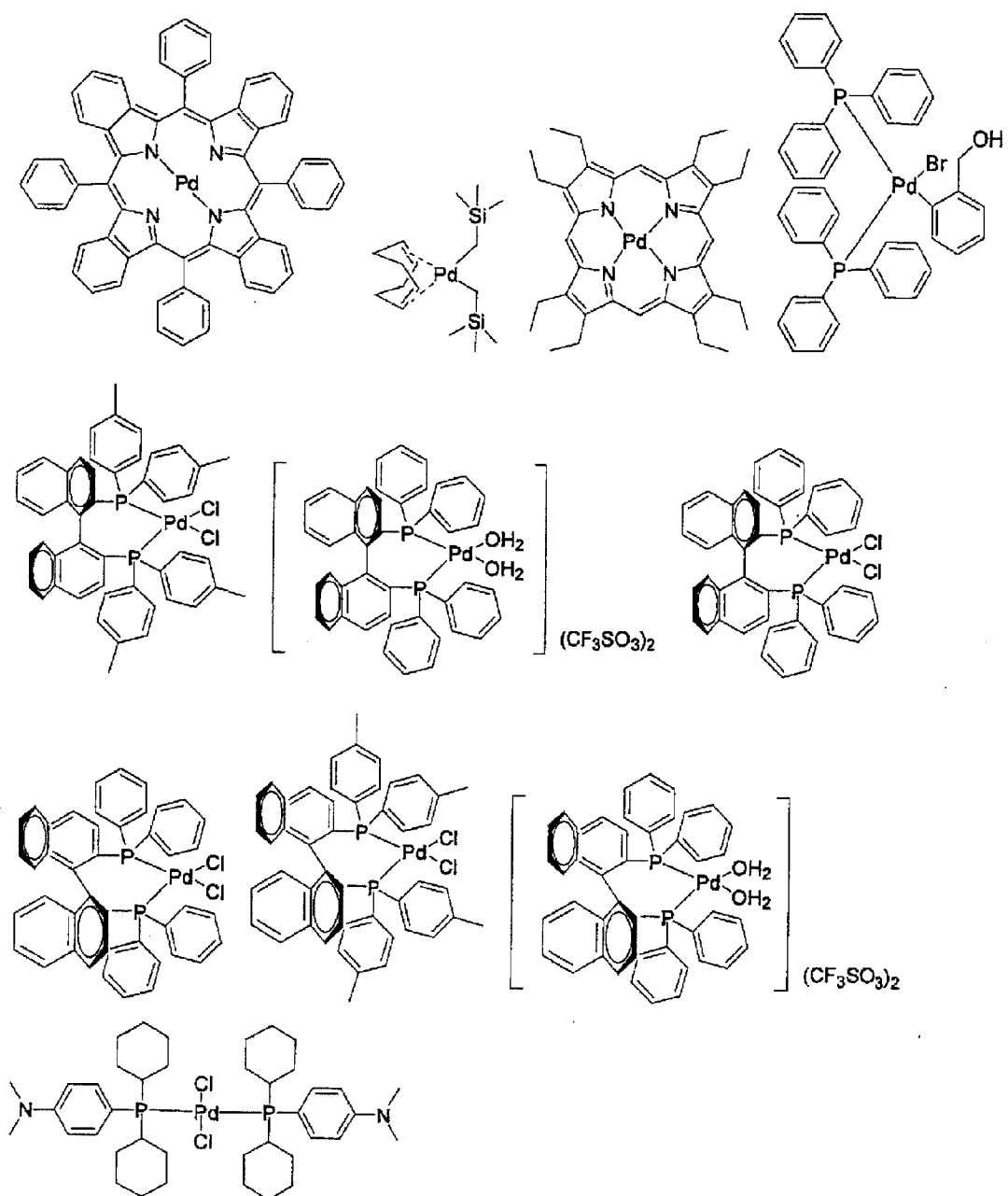
[0099]

[化22]



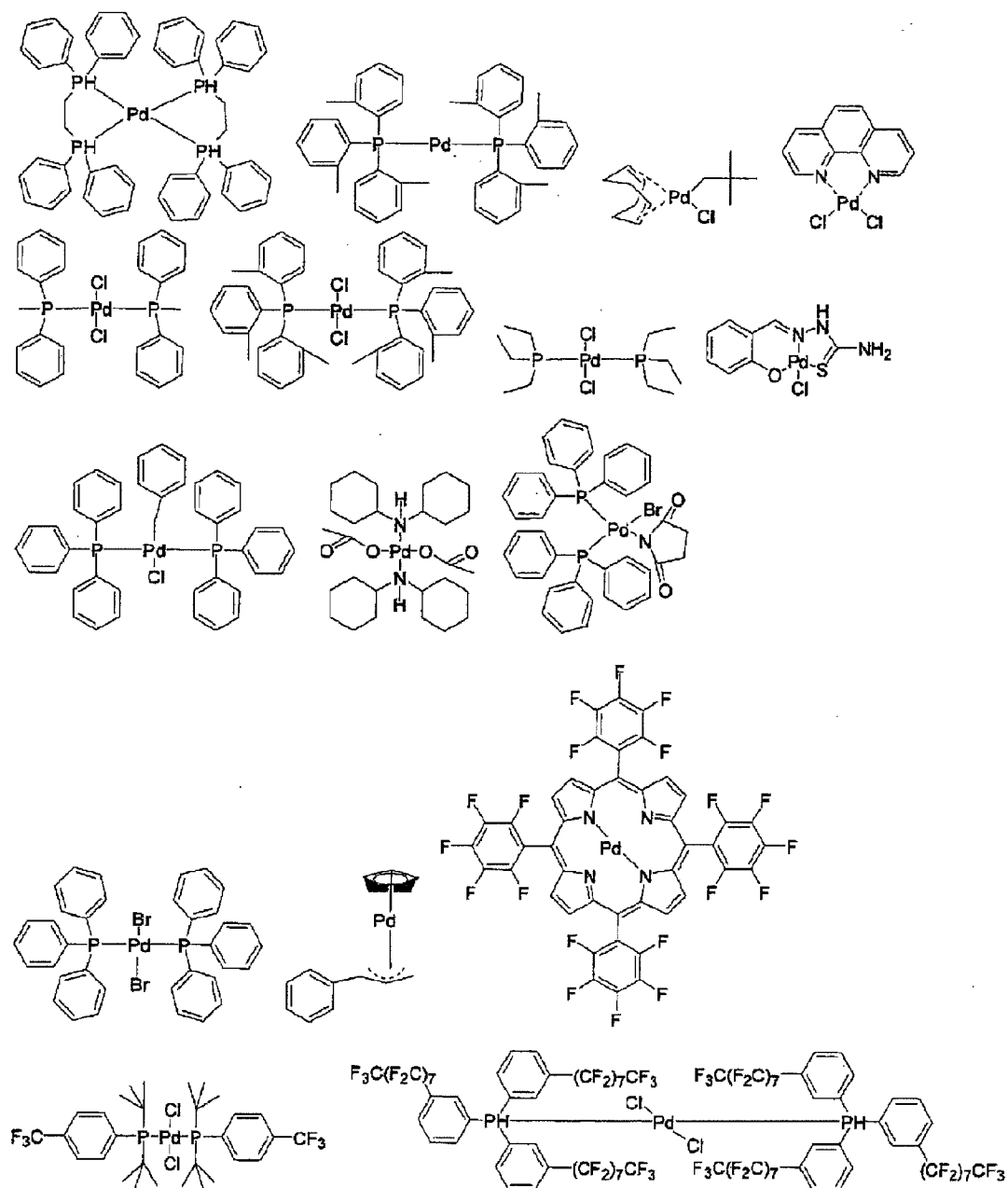
[0100]

[化23]



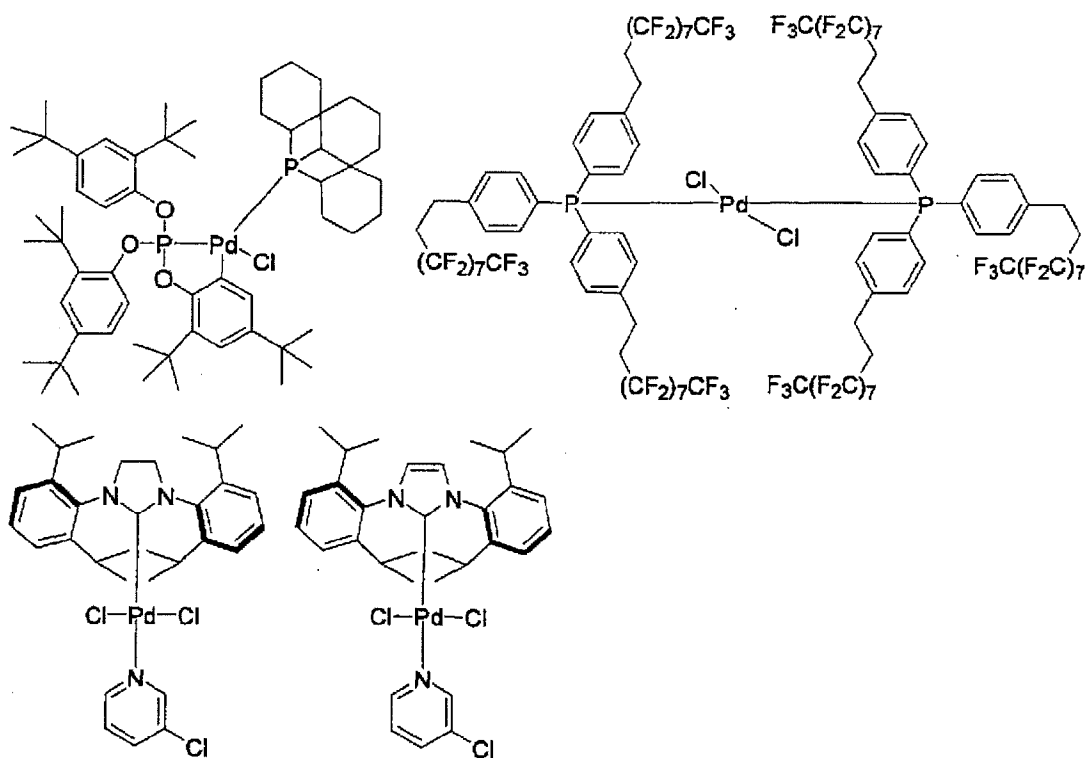
[0101]

[化24]



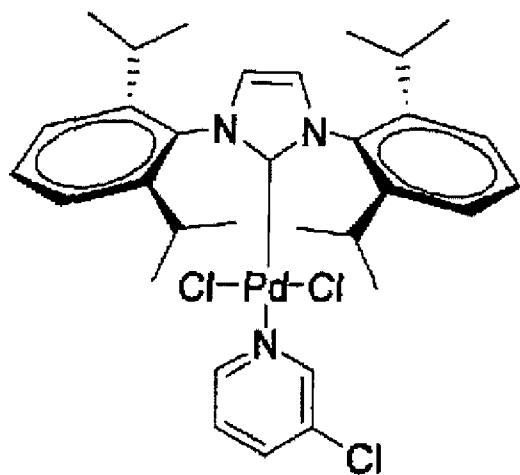
[0102]

[化25]



[0103] 収率よく、立体規則性の高いポリ（置換チオフエン）を得るという観点からは、パラジウム触媒（3）は、より好ましくは（1，3-ジイソプロピルイミダゾール-2-リデン）（3-クロロピリジル）塩化パラジウム（II）（PEPPSI™-IPr触媒）（下記式参照）である。

[0104] [化26]



PEPPSI-IPr

[0105] 本発明のポリチオフェン重合用触媒において、以上説明したパラジウム触媒（３）は、１種単独でも２種以上が含まれていてもよい。

[0106] また、本発明のポリチオフェン重合用触媒において、前記パラジウム触媒（３）は、モノハロゲン化置換チオフェン（１００モル％）に対して、通常０．０１～１０モル％、好ましくは０．１～５モル％、さらに好ましくは０．１～１モル％となるように含まれている。このような範囲であると、前記ポリチオフェン重合用触媒を使用して、収率よく、立体規則性の高いポリチオフェンを得ることができる。

[0107] パラジウム触媒（３）は、公知の方法によって容易に合成が可能であり、また安価に市販もされている。

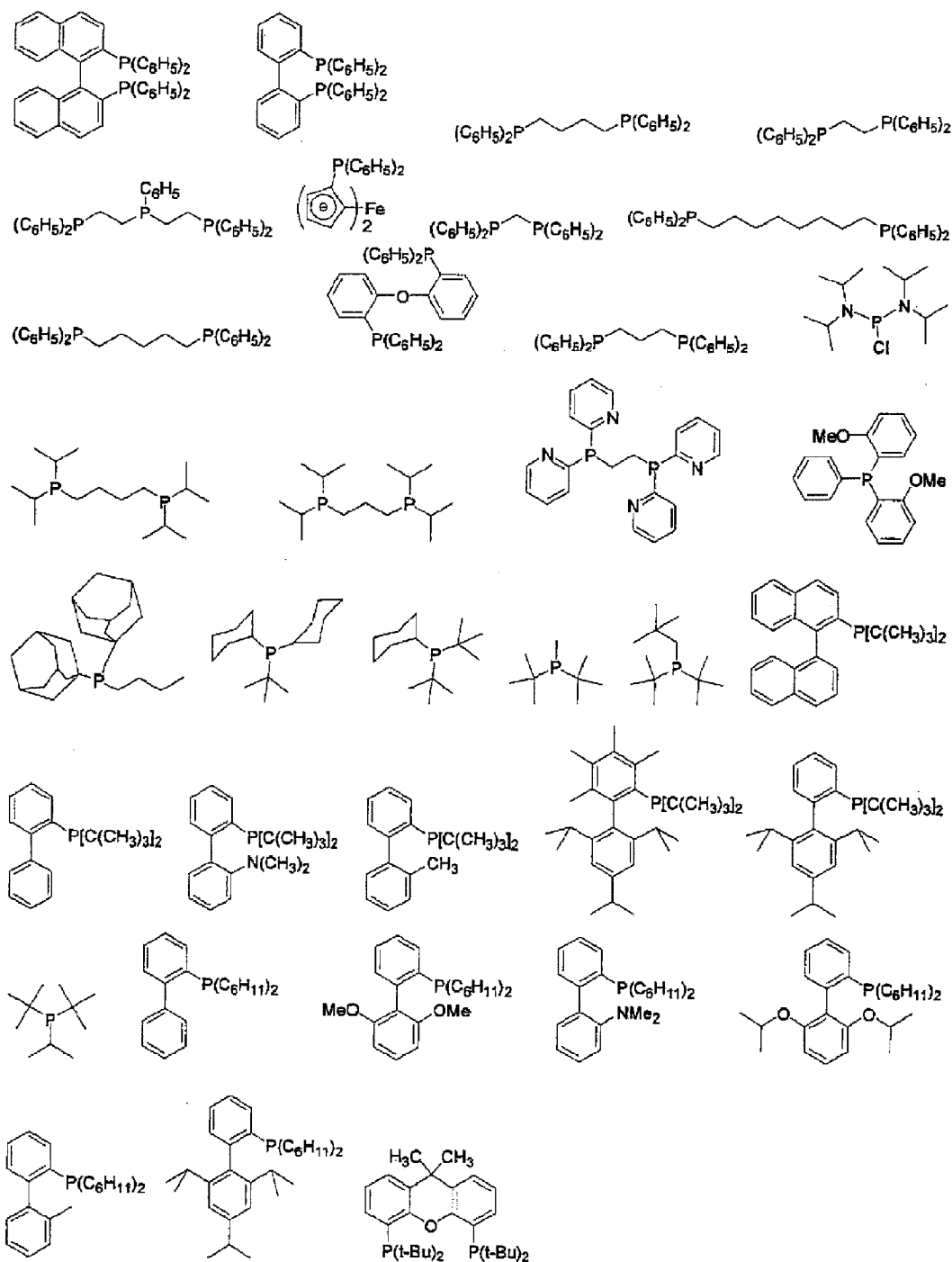
[0108] さらに、本発明のポリチオフェン重合用触媒は、パラジウム触媒（３）とともに、ホスフィン配位子などの、高活性のパラジウム触媒を与える配位子となる化合物を含み、ポリチオフェンの重合反応系中で、前記パラジウム触媒（３）と配位子化合物との間で配位子交換反応を起こし、より高活性のパラジウム触媒（３）を形成させてもよい。

[0109] このような高活性のパラジウム触媒（３）を与える配位子となる化合物としては、パラジウム触媒（３）について説明した配位子を形成する、２座の中性ホスフィン配位子化合物および単座の中性ホスフィン配位子化合物が挙げられる。これらの具体例としては、以下に示す化合物が挙げられる。

[0110]

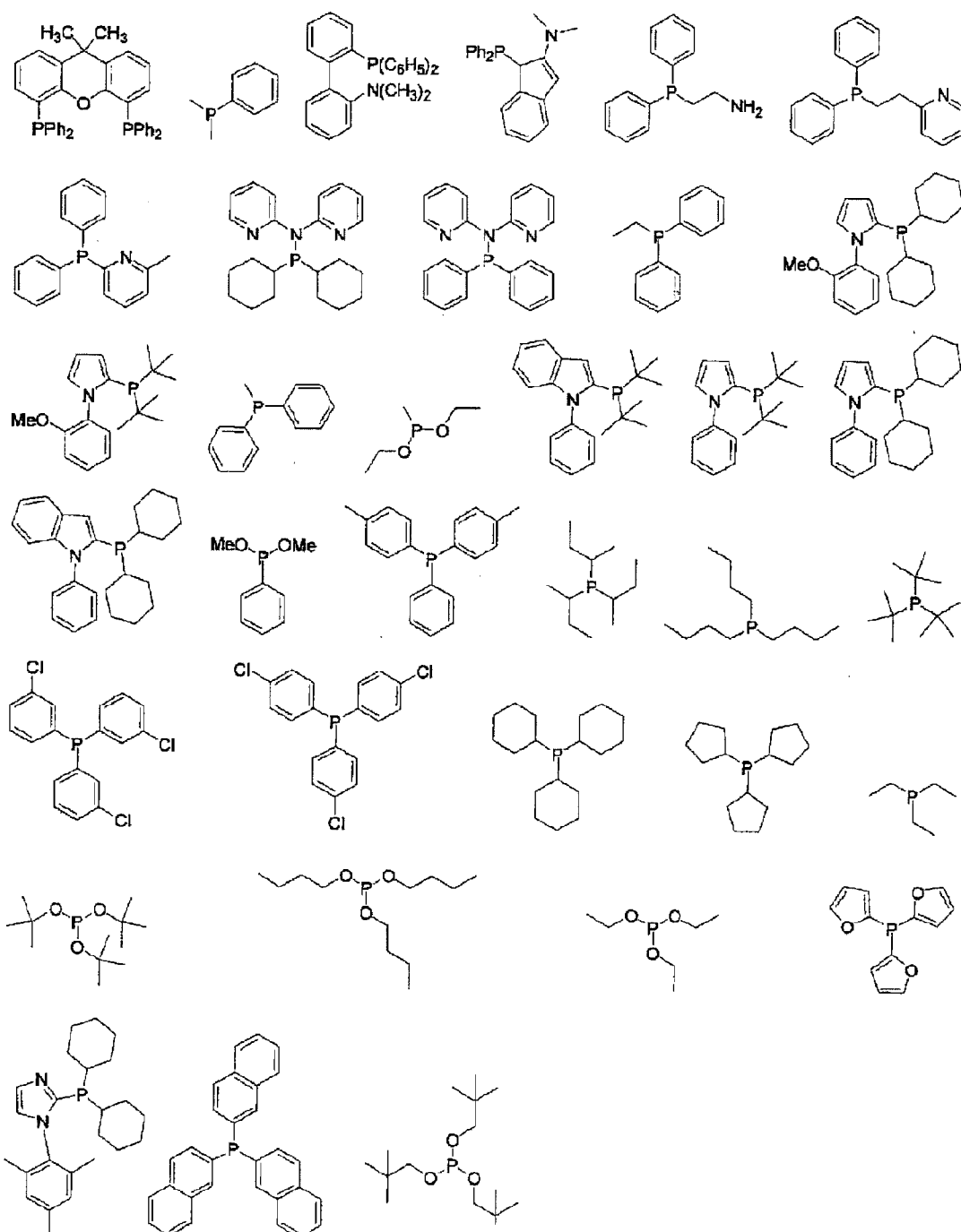


[化28]



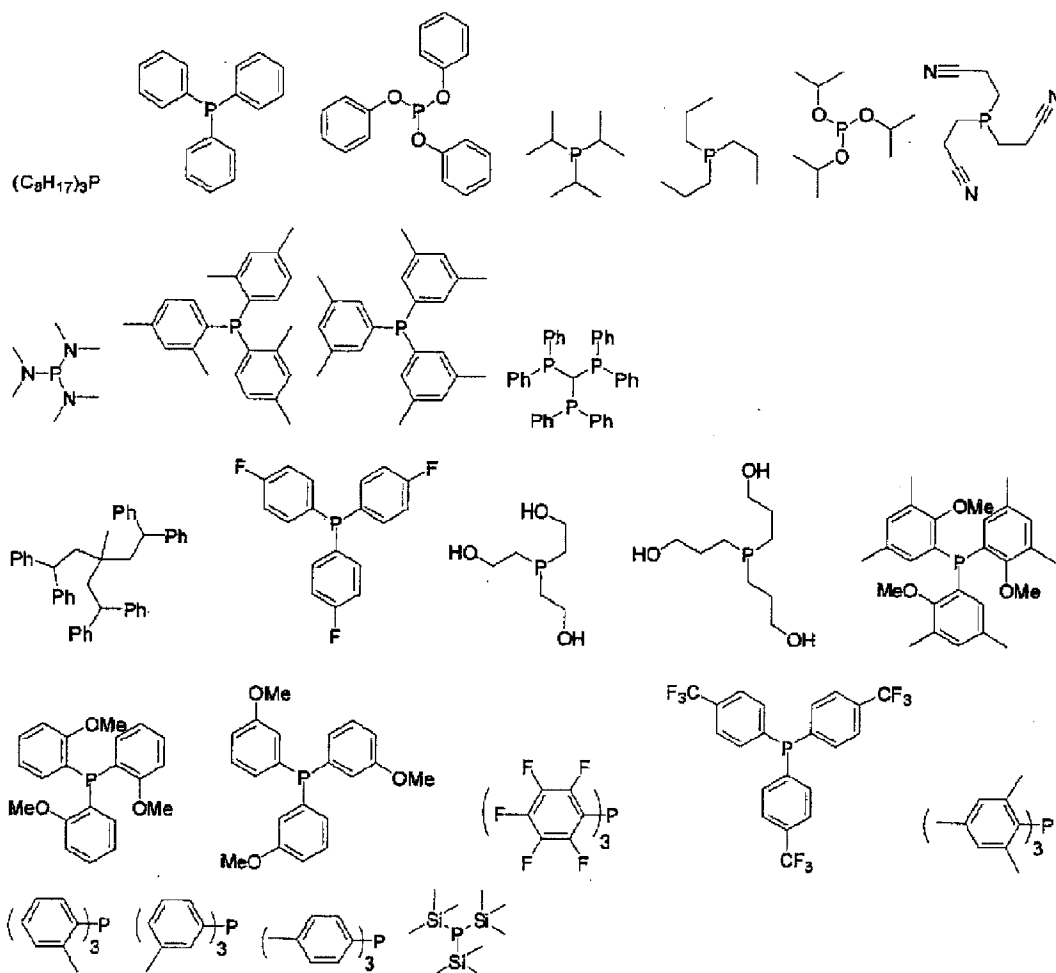
[0112]

[化29]



[0113]

[化30]



[0114] 以上説明した、高活性のパラジウム触媒（３）を与える配位子化合物は、１種単独で使用しても、２種以上を組み合わせで使用してもよい。前記配位子化合物は、公知の方法によって合成が可能であり、また安価に市販もされている。

[0115] また、以上説明した配位子化合物は、本発明のポリチオフェン重合用触媒において、パラジウム触媒（３）（１００モル％）に対し、通常５～２００モル％、好ましくは５０～１５０モル％の割合で含まれている。

[0116] 以上説明したニッケル触媒（２）およびパラジウム触媒（３）は、本発明においてはほぼ等価であり、同等に使用することができる。すなわち、本発明のポリチオフェン重合用触媒は、ニッケル触媒（２）およびパラジウム触媒（３）のいずれか一方を含んでもよいし、両方を含んでもよい。

後者の場合、ニッケル触媒（２）とパラジウム触媒（３）の含有割合は任意であり、その合計量が、モノハロゲン化置換チオフェン（１００モル％）に対して、通常０．０１～１０モル％、好ましくは０．１～１モル％となるように含まれている。

[0117] <任意成分>

本発明のポリチオフェン重合用触媒には、例えば、以下に示す任意成分が含まれていてもよい。

[0118] （溶媒）

前記ポリチオフェン重合用触媒は溶媒を含有していてもよい。特に、ポリチオフェンの重合反応は一般的に重合溶媒中で行われるので、前記塩基（１）、ニッケル触媒（２）およびパラジウム触媒（３）は、溶媒に溶解した状態であると、前記重合溶媒中へ均一に分散しやすく、反応効率がよくなる。

[0119] 前記溶媒としては、例えば、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒、ニトリル系溶媒、スルホキシド系溶媒が挙げられる。これらの溶媒は、１種単独で使用しても２種以上を組み合わせ使用してもよい。これらのなかでも、溶媒としては、活性モノマーの安定性と、活性モノマーの触媒上への酸化的付加反応に対する活性とを両立する観点から、エーテル系溶媒であるテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）が好ましい。

[0120] （ハロゲントラップ剤）

さらに、本発明のポリチオフェン重合用触媒は、原料モノマー（モノハロゲン化置換チオフェン）のハロゲンを捕捉することにより、反応を促進させる目的で、ハロゲントラップ剤を含有していてもよい。

[0121] 前記ハロゲントラップ剤の例としては、トリエチルアミンおよびピリジン等の第三級アミン、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムおよび炭酸セシウム等のアルカリ金属塩が挙げられる。

[0122] ハロゲントラップ剤は、１種単独で使用しても、２種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0123] 以上説明したハロゲントラップ剤は、ポリチオフェンの合成原料たるモノハロゲン化置換チオフェン（１００モル％）に対し、通常１０～２００モル％、好ましくは５０～１００モル％となるような量で含まれている。

[0124] [ポリ（置換チオフェン）の製造方法]

以上説明した本発明のポリチオフェン重合用触媒は、上記で説明したように、まず塩基（１）がモノハロゲン化置換チオフェンのプロトンを脱離させて活性モノマーを形成させ、そしてニッケル触媒（２）および／またはパラジウム触媒（３）が、これら活性モノマーのハロゲン結合部位および脱プロトン化部位のＣ－Ｃカップリング反応を促進し、ポリ（置換チオフェン）を形成させると考えられる。

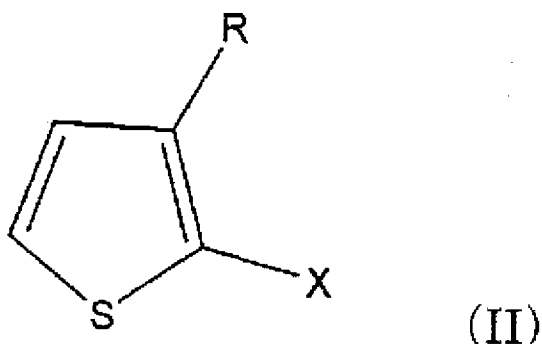
[0125] このような作用機構から、本発明のポリチオフェン重合用触媒は、非対称な構造のモノハロゲン化３－置換チオフェンを反応原料として、立体規則性の高いポリ（３－置換チオフェン）を製造するのに特に適している。そしてこのポリ（３－置換チオフェン）は、[背景技術]で説明したように、ポリチオフェンの中でも、電気部品用途の材料として特に有望であると考えられている化合物である。以下では、このポリ（３－置換チオフェン）の製造方法を、本発明のポリ（置換チオフェン）の製造方法の一例として挙げて説明する。

[0126] <反応原料>

本発明のポリ（置換チオフェン）の製造方法における反応原料は、モノハロゲン化置換チオフェンである。反応原料として好適なモノハロゲン化置換チオフェンは、ポリ（３－置換チオフェン）を与えることができるモノハロゲン化３－置換チオフェンであり、特に好適なのは、下記一般式（１１）で表される２－ハロゲン化３－置換チオフェンが特に好適である。

[0127]

[化31]



[0128] 上記式において、Rは直鎖もしくは分岐の炭素原子数1～12のアルキル基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数1～12のアルコキシ基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数2～12のアルケニル基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数2～12のアルキニル基、または炭素原子数3～12のシクロアルキル基であり、Xはハロゲン原子である。

[0129] 電気部品用途の材料として特に好適なポリ（3－置換チオフェン）を製造するという観点からは、Rはヘキシル基であることが好ましく、Xは臭素原子であることが好ましい。

[0130] このような2－ハロゲン化3－置換チオフェンは、公知の方法によって容易に合成することができ、また安価に市販もされている。前記方法の例として、3－置換チオフェン（これは市販されており、容易に入手可能である）を、シクロペンチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、THF、ジブチルエーテル、酢酸、蟻酸、プロピオン酸等の溶媒の存在下、N－ハロゲノスクシンイミドなどのハロゲン化剤と反応させることによって、2－ハロゲン化3－置換チオフェンを得る方法が挙げられる。

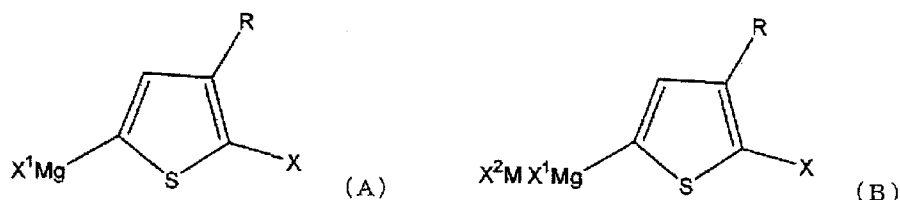
[0131] 本発明では、従来技術で使用されているような、チオフェンの3位以外に、2位及び5位の両方に置換基（主にハロゲン基）を有する、製造プロセスが煩雑であるまたは高価な原料ではなく、上記のような、合成が容易であり、安価であるモノハロゲン化置換チオフェン、特に好ましくは2－ハロゲン化3－置換チオフェンを使用するので、プロセス数及びアトムエコノミーの観点から、工業的に非常に有利である。

## [0132] &lt;反応&gt;

(活性モノマーの形成)

まず、モノハロゲン化置換チオフェン、好ましくは2-ハロゲン化3-置換チオフェンを、本発明のポリチオフェン重合用触媒の構成成分である塩基(1)と反応させる。これにより、立体障害およびチオフェンを構成する硫黄原子の電子吸引性の関係から、前記チオフェンの5位のプロトンが引き抜かれ、活性モノマーが形成される。この際、塩基(1)が、例えば上記一般式(1)で表される化合物である場合には、 $R^1R^2NH$ と、下記式(A)で表される化合物(通常のグリニャール試薬)および $MX^2$ または下記式(B)で表される化合物とが生じ、変異原性物質である臭化メチル等のハロゲン化メチル化合物は発生しない。

## [0133] [化32]



[0134] そのため、本発明のポリ(置換チオフェン)の製造方法は、従来法よりも環境負荷が少なく、また変異原性物質を処理するための設備を設ける必要もなく、コストの観点から優れている。

[0135] この反応は、常圧において行うことができる。また反応温度は通常5～100℃、好ましくは10～60℃であり、非特許文献1に記載の方法のように、温度を低温領域に制御する必要もなく、またそれほど高くもないので、反応温度の制御が容易であり、穏やかに反応を進行させることができる。さらに、反応時間は通常0.5～72時間であり、好ましくは1～48時間である。

[0136] また、当該反応は、通常は反応溶媒中で行われ、前記反応溶媒としては、例えば、エチレングリコール等のアルコール系溶媒、シクロペンチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)等のエーテル系溶媒、クロロベン

ゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、ベンゼン、キシレン等の芳香族系溶媒、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、ジメチルスルホキシド、ジブチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒を使用することができる。これらの中でも、商業的な入手のしやすさ及び工業的スケールでの生産における排出物（廃液）としての低環境負荷の観点から、テトラヒドロフランが好ましい。

[0137] また前記反応溶媒は、次に説明する重合反応（当該反応溶媒は、重合溶媒として続けて使用することができる）の進行に伴う重合溶液の著しい攪拌効率の低下を抑制することと、重合進行に必要な反応剤（モノハロゲン化置換チオフェン、それから生じた活性モノマーおよび触媒）同士の衝突頻度を著しく損なわないことを両立する観点から、好ましくは反応溶媒中のモノハロゲン化置換チオフェンの濃度が  $10^{-3}\text{M} \sim 1\text{M}$  となるような量、より好ましくは  $10^{-2}\text{M} \sim 0.5\text{M}$  となるような量で使用される。なお、本発明のポリチオフェン重合用触媒が溶媒を含んでいる場合には、当該溶媒および前記反応溶媒の合計を全体として、モノハロゲン化置換チオフェンの濃度が前記の範囲となるような量で、前記反応溶媒が使用される。

[0138] （重合反応）

次に、活性モノマーが形成された反応系に、本発明のポリチオフェン重合用触媒の構成成分であるニッケル触媒（2）および／またはパラジウム触媒（3）（あるいはこれらとともに上記の高活性の触媒を与える配位子となる化合物）を添加することで、活性モノマーどうしのC-Cカップリング（重合）反応が促進され、ポリマーが形成される。この際に2, 5'（頭-尾）連結でモノマーが形成されていくことは上述の通りである。

[0139] このように本発明のポリ（置換チオフェン）の製造方法では、特に好ましくは反応原料として2-ハロゲン化3-置換チオフェンをまず塩基（1）と反応させた後、別段階でニッケル触媒（2）および／またはパラジウム触媒（3）（あるいはこれらとともに上記の配位子となる化合物）を添加する。従って、本発明のポリチオフェン重合用触媒は、前記塩基（1）と、ニッケル触媒（2）と、パラジウム触媒（3）と、配位子（4）とを含有する。

ル触媒（２）および／またはパラジウム触媒（３）（あるいはこれらとともに上記の配位子となる化合物）とを、それぞれを個別に使用できるように、例えば個別の容器に分けるなどして調製される。

[0140] 前記重合反応は、常圧で行うことができる。また反応温度は通常５～１００℃、好ましくは１０～６０℃である。すなわち、上記の活性モノマーの形成反応と併せて、本発明のポリ（置換チオフエン）の製造方法は、温度を低温領域に制御する必要もなく、穏やかで制御が容易な反応温度で全工程にわたって実施することができる。さらに、この重合反応の反応時間は通常０．５～７２時間であり、好ましくは１～４８時間である。

[0141] さらに、前述の通り、一般的に前記重合反応は重合溶媒中で行われる。重合溶媒は、反応原料（モノハロゲン化置換チオフエン）を溶解し、また前記原料や本発明のポリチオフエン重合用触媒中の触媒成分と反応しないものであれば、特に限定されない。その具体例としては、上記の活性モノマーの形成反応における反応溶媒として挙げたものと同様のものを挙げるができる。反応溶媒の使用量についても同様である。

[0142] （エンドキャッピング）

ポリマーの重合反応が終わった状態では、ポリマーの末端には、ハロゲン原子および脱プロトン化された活性部位が残存している。これらをこのまま残しておく、と、電荷キャリアトラッピングが起こり、得られるポリ（置換チオフエン）の導電性が不十分となることがある。

[0143] そこで、このような不都合をなくするため、前記末端に残存しているハロゲン原子および活性部位を取り除くため、エンドキャッピングをすることが好ましい。

[0144] 具体的には、重合反応の終了時において、脂肪族グリニャール試薬、ジアルキルグリニャール試薬または反応性マグネシウムを添加して、残存しているハロゲン原子および活性部位をグリニャール基に転換する。続いて、例えば、過剰なω-ハロアルカンを添加することで、アルキル末端基を得ることができる。

[0145] また、グリニャール試薬は一般に $R^pMgX^q$ などで示されるが（ $R^p$ はアルキル基などであり、 $X^q$ はハロゲン原子である）、 $R^p$ がヒドロキシルもしくはアミン基またはこれらの保護された形態などの反応性官能基であれば、そのような反応性官能基をポリ（3-置換チオフェン）の末端に導入して、エンドキャッピングをすることができる。なお、グリニャール試薬の代わりに有機リチウム試薬を用い、その後 $\omega$ -ハロアルカンを添加することにより、エンドキャッピングを行うこともできる。

[0146] エンドキャッピングは、重合反応混合物からポリ（3-置換チオフェン）を回収する前又は後、あるいはその精製の前又は後など、任意の段階で行うことができる。

[0147] その他、エンドキャッピングの詳細な方法は、特表2007-501300号公報に開示されている。

[0148] <精製工程>

以上の反応の終了後、反応溶液に水を投入して反応を停止させる。次に、過剰のメタノール等のポリマーに対する貧溶媒へ前記の反応溶液を投入することでポリマーを析出させる。これを濾別し、濾物を回収することによりポリマーが得られる。

[0149] <ポリ（置換チオフェン）>

以上説明した本発明のポリ（置換チオフェン）の製造方法により、収率よく、立体規則性の高いポリ（置換チオフェン）、特に好ましくはポリ（3-置換チオフェン）を得ることができる。

[0150] 具体的には、前記収率は通常50～100%であり、好ましくは90～100%であり、従来のポリ（3-置換チオフェン）の製造方法よりも優れている。

[0151] 立体規則性（regioregularity）は、通常85～100%であり、好ましくは95～100%と非常に高い。なお、立体規則性は、 $^1H$ -NMRスペクトル測定による算出が可能であり、その算出方法（評価法）としては、大きく二つの方法が挙げられる。

[0152] 一つの方法としては、ポリ（３－置換チオフェン）においてチオフェン環の４位のプロトンに由来するシグナルを利用する方法で、立体規則性の２，５’（頭－尾）連結に由来するチオフェン環の４位のプロトンに相当するシグナル（Ａ）と、立体不規則性の２，２’（頭－頭）連結に由来するチオフェン環の４位のプロトンに相当するシグナル（Ｂ）、および５，５’（尾－尾）連結に由来するチオフェン環の４位のプロトンに相当するシグナル（Ｃ）とを使用する。前記シグナル（Ａ）とポリマー中におけるチオフェン環の４位の総プロトンに相当するシグナル（Ａ＋Ｂ＋Ｃ）との積分比によって、立体規則性を算定することができる。

[0153] もう一つの方法としては、ポリ（３－置換チオフェン）においてチオフェン環の３位の置換基に $\alpha$ メチレン基を有する場合に限られるが、 $\alpha$ メチレン基のプロトンに由来するシグナルを利用する方法で、立体規則性の２，５’（頭－尾）連結に由来するチオフェン環の３位置換基の $\alpha$ メチレンプロトンに相当するシグナル（Ａ’）と、立体不規則性の２，２’（頭－頭）連結に由来するチオフェン環の３位置換基の $\alpha$ メチレンプロトンに相当するシグナル（Ｂ’）、および５，５’（尾－尾）連結に由来するチオフェン環の３位置換基の $\alpha$ メチレンプロトンに相当するシグナル（Ｃ’）とを使用する。前記シグナル（Ａ’）とポリマー中におけるチオフェン環の３位置換基の $\alpha$ メチレンの総プロトンに相当するシグナル（Ａ’＋Ｂ’＋Ｃ’）との積分比によって、立体規則性を算定することができる。

[0154] また、本発明のポリ（置換チオフェン）の製造方法により製造されたポリ（置換チオフェン）の数平均分子量は、通常３，０００～１，０００，０００であり、好ましくは６，０００～５００，０００であり、電子部品等にした際に十分な強度を発揮できるものである。なお、本明細書において数平均分子量とは、ＧＰＣにより測定した標準ポリスチレン換算の数平均分子量である。重量平均分子量についても同様である。

[0155] 前記ポリ（置換チオフェン）の数平均分子量（および重量平均分子量）は、本発明のポリチオフェン重合用触媒中のニッケル触媒（２）および／また

はパラジウム触媒（３）の種類と使用量を変更することにより、調整することができる。

[0156] 具体的には、以下の通りである。触媒の種類（化学構造の違い）により、重合初期に生成する重合開始活性種の生成率が変化する。触媒の種類による重合開始活性種の生成率は、触媒を構成する配位子の立体構造、電子受容性および電子供与性等の電子構造の違いにより、また触媒分子トータルでの立体構造と中心ニッケル原子もしくはパラジウム原子における電子受容性および電子供与性の強さの違いとにより影響を受けると考えられる。重合開始活性種の生成率は、触媒分子を構成する配位子の選定により変わり、さらに活性モノマーの活性の違いからも影響を受けるために一義的には決まらないが、重合開始活性種の生成率が高い場合は、ポリマーとして成長する分子の数が多くなるため、個々のポリマーの低分子量化に導かれ、低い場合は反対に前記ポリマーの高分子量化に導かれると考えられる。

[0157] 同一の化学構造をもつ触媒を使用する場合は、重合開始活性種の生成率は同じであるため、得られるポリマーの分子量はその触媒添加量に依存し、添加量が多い場合は、重合開始活性種が多くなるため、前記ポリマーの低分子量化に導かれ、添加量が少ない場合は反対に高分子量化に導かれると考えられる。

[0158] 前記ポリ（置換チオフェン）の分子量分布は、通常１．０～５．０であり、好ましくは１．０～３．０であり、従来のポリ（３－置換チオフェン）の製造方法により得られるポリ（３－置換チオフェン）と同等程度の狭い分子量分布を有している。それゆえ本発明の製造方法により得られるポリ（置換チオフェン）、特に好ましくはポリ（３－置換チオフェン）は、従来法により製造されるものと同程度の優れた自己集積性を有しており、そのため優れた導電性を示し、電気部品、具体的には有機薄膜太陽電池、有機薄膜トランジスタ、光電変換材料、有機ＥＬ材料、ダイオード、トリオード、電気光学的ディスプレイ、反射膜、非線形光学材料などの用途に好適である。

[0159] このような用途に用いる場合、前記ポリ（置換チオフェン）は、増感剤、

安定化剤、阻害剤、鎖一転移剤、共一反応モノマーまたはオリゴマー、表面活性化化合物、潤滑剤、湿潤剤、分散剤、疎水性化剤、接着剤、流れ改善剤、希釈剤、着色剤、染料、色素、またはドーパントのような、1つ以上のその他の適切な成分を含んでもよい。これらの成分は、たとえば、ポリ（置換チオフェン）を適切な有機溶媒中に溶解した後で、この得られた溶液中に添加し、次いで、前記有機溶媒を蒸発することによって添加され得る。

[0160] なお、ポリ（置換チオフェン）の分子量分布は、モノハロゲン化置換チオフェンを脱プロトン化して得られる活性モノマーの供給速度と、ニッケル触媒（2）および／またはパラジウム触媒（3）における酸化的付加および還元的脱離とにより調節することができる。

[0161] <任意工程>

エンドキャッピングの説明で述べたように、本発明のポリ（置換チオフェン）の製造方法では、上記の活性モノマーの形成工程およびポリ（置換チオフェン）の形成工程の他に、例えば製造されたポリ（置換チオフェン）の精製工程を実施してもよい。具体的には、前述の精製工程の他、そののちに、さらに触媒残渣を除去する工程や、または低分子量体を除去する目的で、回収したポリマーをさらに、ポリマーが溶解する有機溶媒で、且つ水への分配係数が低い有機溶媒と、水とを用いて分液を行い、有機溶媒層を回収し、脱水した後、有機溶媒を留去して得られる固体を乾燥させる工程を実施してもよい。

[0162] また、前記と同じ目的で、回収したポリマーをメタノール、ヘキサン等のポリマーに対する貧溶媒でソックスレー抽出を行い、抽出物を除去した後、ポリマーに対して溶解性を示す良溶媒でソックスレー抽出を行い、抽出液を回収し、乾燥させる工程を実施してもよい。

[0163] またさらに、上記と同じ目的で、回収したポリマーをさらに、ポリマーが溶解可能であり、且つTLC（薄層クロマトグラフィー）により展開可能な溶媒を展開溶媒に用いてカラムクロマトグラフィーを行って、精製する工程を実施してもよい。

## 実施例

[0164] 以下実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0165] [実施例 1 ～ 8]

### <塩基 (1) の調製>

窒素置換した 50 mL シュレンク管に  $i\text{PrMgCl} \cdot \text{LiCl}$  錯体 THF 溶液 (1.3 M) を 40 mL (52 mmol) 投入し、室温 (25 °C) で攪拌を開始した。さらに、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 10.6 mL (62.4 mmol) を 20 分間かけて前記溶液に滴下し、さらに室温で 1 時間攪拌を行い、塩基 THF 溶液 (1.0 M) を調製した。

[0166] <2-ブロモ-3-ヘキシルチオフエンの合成>

500 mL シュレンク管に 3-ヘキシルチオフエン 80 g (475 mmol)、THF 450 mL を投入した後、0 °C に冷却し、攪拌を行った。さらに、得られた溶液に N-ブロモスクシンイミドを 93 g (523 mmol) 投入し、引き続き、3 時間攪拌を行った。

[0167] 反応終了後、溶媒を留去した後、反応残渣を 1 L フラスコへ移し、ヘキサン (300 mL)、水 (500 mL) を投入し、分液を行い、ヘキサン層を分離し、水層を再度、ヘキサン抽出 (150 mL) した。合わせたヘキサン層を水 (200 mL) で 2 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥を行い、溶媒を留去して淡黄色オイルとして粗生成物を得た。さらに粗生成物を減圧蒸留 (75 °C、-0.4 mmHg) し、無色透明オイルとして 2-ブロモ-3-ヘキシルチオフエンを得た (130 g、収率 90%、GC-MS 純度 99%)。

[0168] <P3HT (ポリ 3-ヘキシルチオフエン) の合成>

窒素置換した 20 mL シュレンク管に、前記で調製した塩基を投入し、室温 (25 °C) 下、攪拌を行った。さらに、2-ブロモ-3-ヘキシルチオフエンを、該チオフエン 1 当量に対する前記塩基の量が 1.2 当量となるだけの量、THF に溶解させ、30 分間かけて塩基溶液への滴下を行った後 (滴

下後の反応溶液中の2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェンの濃度を下記表1の「THF (M)」の列に示す)、引き続き1時間攪拌を行った。その後、表1に示すNi触媒および/またはPd触媒を、活性モノマー(2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェンから少過剰の塩基の添加により、100%活性モノマーへと変換されたものとした)に対し下記表1に示す量(0.5~1.0mol%)投入して攪拌を行った。表1に示す時間反応させた後、水5mLを投入して反応終了とした。

[0169] 反応溶液をメタノール(100mL)へ投入し、ポリマーを析出させ、減圧濾過により濾別し、乾燥した後、乾燥固体として得た。得られた固体を最小量のクロロホルムに溶解させ、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒クロロホルム)により、濾過を行い、得られたフラクションから溶媒を留去し、真空乾燥することで、収率: 80%~>99%でポリマー固体を得た。

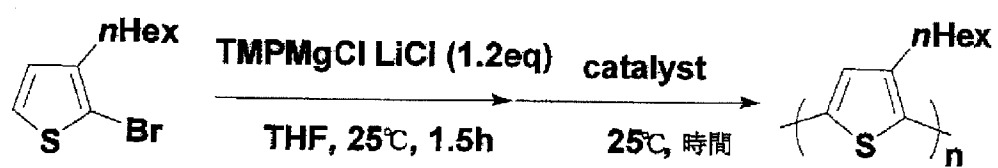
[0170] 得られたポリマーの分子量(重量平均分子量Mwおよび数平均分子量Mn)の測定は、展開溶媒にクロロホルムを使用し、カラムに東ソー製TSKgel GMHHR-HとTSK-GEL G2500HHRを使用し、展開速度1mL/min、標準ポリスチレン換算でGPCにより行った。

[0171] 得られたポリマーの立体規則性の評価は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルからポリ(3-置換チオフェン)において3位の置換基の $\alpha$ メチレン基のプロトンに由来するシグナルを利用する方法で行い、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの測定には日本電子製JNM-ECX500を使用した。

[0172] 以上の重合反応を下記反応式にまとめる。また使用した触媒や反応温度、得られたポリマーの収率、評価結果等を下記表1にまとめる。さらに、実施例3で得られたポリ(3-ヘキシルチオフェン)の、重クロロホルム溶媒中で測定して得られた<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図1に示す。なお、下記反応式において、n-Hexはn-ヘキシル基を表す。

[0173]

[化33]



[0174]

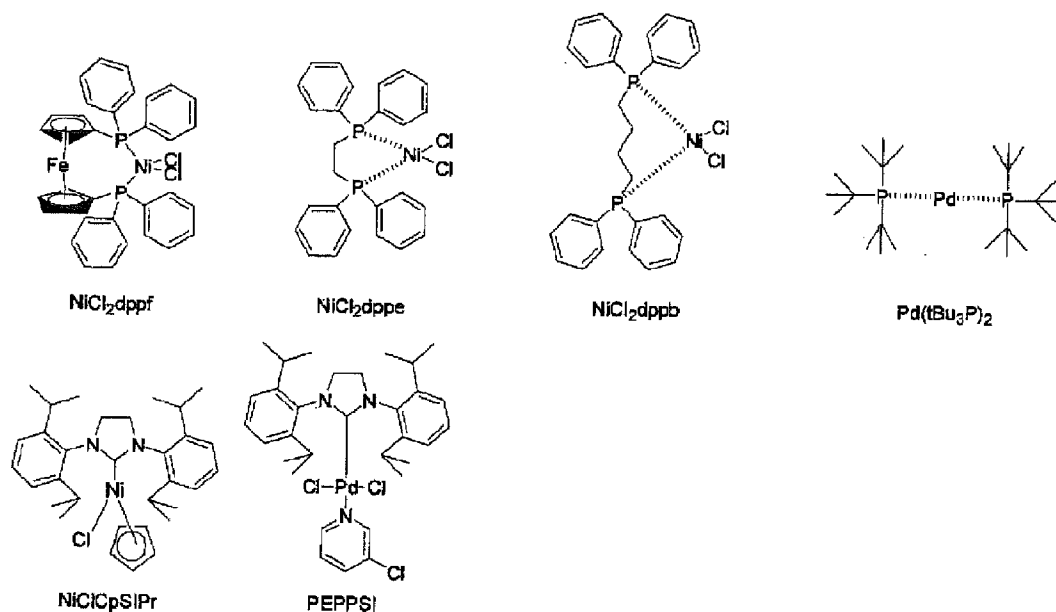
[表1]

表 1

| 実施例 | 触媒 (ニッケル触媒および/または<br>パラジウム触媒) (mol%)                    | THF(M) | T(°C) | 時間(時間) | 収率 (%) | 立体規則性<br>(%) | Mw      | Mn     | Mw/Mn |
|-----|---------------------------------------------------------|--------|-------|--------|--------|--------------|---------|--------|-------|
| 1   | NiCl <sub>2</sub> dppf <sup>*1</sup> (0.5)              | 0.1    | 25    | 24     | 90     | 96           | 31,000  | 13,000 | 2.38  |
| 2   | NiCl <sub>2</sub> CpSIP <sup>*1</sup> (0.5)             | 0.1    | 25    | 24     | 95     | 96           | 113,000 | 4,5000 | 2.51  |
| 3   | NiCl <sub>2</sub> dppp(0.5)                             | 0.05   | 25    | 24     | >99    | 98           | 47,000  | 18,000 | 2.61  |
| 4   | PEPPSI <sup>*1</sup> (1)                                | 0.1    | 25    | 24     | >99    | 99           | 53,000  | 35,000 | 1.51  |
| 5   | NiCl <sub>2</sub> dppp(0.5)                             | 0.1    | 25    | 0.25   | 95     | 97           | 38,000  | 25,000 | 1.52  |
| 6   | NiCl <sub>2</sub> dpp <sup>*1</sup> (0.5)               | 0.1    | 25    | 6      | 85     | 96           | 35,000  | 19,000 | 1.84  |
| 7   | NiCl <sub>2</sub> dppb <sup>*1</sup> (0.5)              | 0.1    | 25    | 6      | 88     | 95           | 33,000  | 21,000 | 1.57  |
| 8   | Pd(tBu <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> <sup>*1</sup> (0.5) | 0.1    | 25    | 6      | 80     | 95           | 29,000  | 16,000 | 1.81  |

\*1・・・NiCl<sub>2</sub>dppf, NiCl<sub>2</sub>dpp<sup>e</sup>, NiCl<sub>2</sub>dppb, Pd(tBu<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>CpSIP<sup>e</sup>およびPEPPSIの構造は、下記の通りである。

[化34]



## [0176] &lt;比較例 1&gt;

上記 P 3 H T の合成に使用する塩基の調製において、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 10.6 mL (62.4 mmol) をピリジン (3 級アミン) 4.96 g (62.4 mmol) に代えて調製した塩基を用いて実施例 3 の P 3 H T の合成を行ったが、反応溶液の着色はみられず、反応後、メタノール (200 mL) を投入したが、析出物は見られなかった。

## [0177] &lt;比較例 2&gt;

上記 P 3 H T の合成の実施例 3 のニッケル触媒  $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$  を白金触媒  $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_4$  12.4 mg (0.5 mol%) に代えて合成を行ったが、反応溶液の着色はみられず、反応後、メタノール (200 mL) を投入したが、析出物は見られなかった。

## [0178] &lt;比較例 3&gt;

上記 P 3 H T の合成の実施例 3 のニッケル触媒  $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$  を鉄触媒フェロセン 1.9 mg (0.5 mol%) に代えて合成を行ったが、反応溶液の着色はみられず、反応後、メタノール (200 mL) を投入したが、析出物は見られなかった。

## [0179] &lt;比較例 4&gt;

上記P3HTの合成の実施例3のニッケル触媒 $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ をルテニウム触媒ルテノセン2.3 mg (0.5 mol%) に代えて合成を行ったが、反応溶液の着色はみられず、反応後、メタノール(200 mL)を投入したが、析出物は見られなかった。

[0180] <比較例5>

上記P3HTの合成の実施例3のニッケル触媒 $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ をチタン触媒チタノセンジクロリド2.5 mg (0.5 mol%) に代えて合成を行ったが、反応溶液の着色はみられず、反応後、メタノール(200 mL)を投入したが、析出物は見られなかった。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記（１）と、（２）および／または（３）を含むポリチオフェン重合用触媒：

（１）第１もしくは２級アミンと、グリニャール試薬・ハロゲン化アルカリ金属錯体とを反応させて得られる塩基

（２）ニッケル触媒

（３）パラジウム触媒。

[請求項2] 前記塩基（１）が、下記一般式（１）で表される化合物であることを特徴とする請求項１に記載のポリチオフェン重合用触媒：

[化1]



（式（１）において、 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、あるいは炭素原子数６～１２のアリール基、５～６員環のヘテロアリール基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数１～１０のアルキル基、炭素原子数３～６のシクロアルキル基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数２～１０のアルケニル基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数２～１０のアルキニル基またはそれらのシリル誘導体であり、

前記アリール基、ヘテロアリール基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基またはそのシリル誘導体は置換されていてもよく、

$R^1$ および $R^2$ は、高分子構造を形成してもよく、また共に結合して環構造を形成してもよく、 $R^1$ および $R^2$ の少なくとも一方は水素原子ではなく、

$X^1$ および $X^2$ は、それぞれ独立にハロゲン原子であり、

$M$ はアルカリ金属原子である。）。

[請求項3] 前記式（１）において、 $R^1$ および $R^2$ が、それぞれ独立にメチル基

、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ビフェニル基、チオフェニル基、ピリジル基、またはこれらのシリル誘導体であり、

あるいは共に結合して、ピペリジニル基、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル基、ピロリドニル基、ピロリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、インドリル基、プリニル基またはカルバゾリル基を形成し、

$X^1$ および $X^2$ が、それぞれ独立に塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、

Mがリチウム原子であることを特徴とする請求項2に記載のポリチオフェン重合用触媒。

[請求項4] 前記ニッケル触媒(2)が、2座の中性ホスフィン配位子、単座の中性ホスフィン配位子、中性 $\pi$ 配位子、中性アミン配位子、一価のアニオン性配位子および二価のアニオン性配位子からなる群より選ばれる少なくとも1種の配位子を有し、ニッケルの価数が0価もしくは2価となるように配位構成されているニッケル錯体であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリチオフェン重合用触媒。

[請求項5] 前記パラジウム触媒(3)が、2座の中性ホスフィン配位子、単座の中性ホスフィン配位子、中性 $\pi$ 配位子、一価のアニオン性配位子、二価のアニオン性配位子、単座の中性アミン配位子、2座の中性アミン配位子、中性ニトリル配位子および中性スルフィニル配位子からなる群より選ばれる少なくとも1種の配位子を有し、パラジウムの価数が0価もしくは2価となるように配位構成されているパラジウム錯体であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリチオフェン重合用触媒。

[請求項6] 前記ニッケル触媒(2)において、

前記2座の中性ホスフィン配位子が、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン配位子、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン配位子、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン配位子または1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン配位子であり、前記単座の中性ホスフィン配位子が、トリn-ブチルホスフィン配位子、トリt-ブチルホスフィン配位子またはトリフェニルホスフィン配位子であり、

前記中性 $\pi$ 配位子が、ベンゼン配位子、シクロブタジエン配位子またはシクロオクタジエン配位子であり、

前記中性アミン配位子がアンモニア配位子、ピリジン配位子または3-クロロピリジン配位子であり、

前記一価のアニオン性配位子がヘキサメチルシクロペンタジエニル配位子、ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子、シクロペンタジエニル配位子、フッ素配位子、塩素配位子、臭素配位子、ヨウ素配位子、カルボキシラート配位子、アセチルアセトナート配位子、トリフルオロメタンスルフォネート配位子または1, 3-ビス(2, 6-ジ-イソプロピルフェニル)-4, 5-ジヒドロイミダゾール-2-リデン配位子であり、

前記二価のアニオン性配位子がフタロシアニン配位子、ナフタロシアニン配位子またはポルフィリン配位子であることを特徴とする請求項4に記載のポリチオフェン重合用触媒。

[請求項7]

前記パラジウム触媒(3)において、

前記2座の中性ホスフィン配位子が1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン配位子、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン配位子、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン配位子または1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン配位子であり、

前記単座の中性ホスフィン配位子がトリn-ブチルホスフィン配位

子、トリ  $t$  -ブチルホスフィン配位子またはトリフェニルホスフィン配位子であり、

前記中性  $\pi$  配位子がベンゼン配位子、シクロブタジエン配位子またはシクロオクタジエン配位子であり、

前記一価のアニオン性配位子がメチル配位子、フェニル配位子、ヘキサメチルシクロペンタジエニル配位子、ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子、アリル配位子、シクロペンタジエニル配位子、アルコキシ配位子、フッ素配位子、塩素配位子、臭素配位子、ヨウ素配位子、カルボキシラート配位子、アセチルアセトナート配位子、トリフルオロメタンスルフォネート配位子、1, 3-ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニル)-4, 5-ジヒドロイミダゾール-2-リデン配位子、1, 3-ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾール-2-リデン配位子または1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)イミダゾール-2-リデン配位子であり、

前記二価のアニオン性配位子がフタロシアニン配位子、ナフタロシアニン配位子またはポルフィリン配位子であり、

前記単座の中性アミン配位子がアンモニア配位子、ピリジン配位子または3-クロロピリジン配位子であり、

前記2座の中性アミン配位子がN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン配位子、1, 10-フェナンソロリン配位子または2, 2'-ビピリジル配位子であり、

前記中性ニトリル配位子がアセトニトリル配位子またはベンゾニトリル配位子であり、

前記中性スルフィニル配位子が1, 2-ビス(フェニルスルフィニル)エタン配位子であることを特徴とする請求項5に記載のポリチオフェン重合用触媒。

[請求項8]

下記(1)と、(2)および／または(3)とを含むポリチオフェン重合用触媒の存在下、モノハロゲン化置換チオフェンを重合するこ

とを特徴とする、ポリ（置換チオフエン）の製造方法：

（１）第１もしくは２級アミンと、グリニャール試薬・ハロゲン化アルカリ金属錯体とを反応させて得られる塩基

（２）ニッケル触媒

（３）パラジウム触媒。

[請求項9] 前記塩基（１）が、下記一般式（Ⅰ）で表される化合物であることを特徴とする請求項８に記載のポリ（置換チオフエン）の製造方法：  
[化2]



（式（Ⅰ）において、 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ独立に、水素原子、あるいは炭素原子数６～１２のアリール基、５～６員環のヘテロアリール基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数１～１０のアルキル基、炭素原子数３～６のシクロアルキル基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数２～１０のアルケニル基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数２～１０のアルキニル基またはそれらのシリル誘導体であり、

前記アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニルまたはそのシリル誘導体は置換されていてもよく、

$R^1$ および $R^2$ は、高分子構造を形成してもよく、また共に結合して環構造を形成してもよく、 $R^1$ および $R^2$ の少なくとも一方は水素原子ではなく、

$X^1$ および $X^2$ はそれぞれ独立にハロゲン原子であり、

$M$ はアルカリ金属原子である。）。）。。

[請求項10] 前記モノハロゲン化置換チオフエンが、モノハロゲン化３－置換チオフエンであることを特徴とする請求項８または９に記載のポリ（置換チオフエン）の製造方法。

[請求項11] モノハロゲン化置換チオフエンと前記塩基（１）とを反応させ、次

いで当該反応により生成した活性モノマーを、前記ニッケル触媒（２）および／またはパラジウム触媒（３）の存在下に重合させることを特徴とする請求項８～１０のいずれかに記載のポリ（置換チオフェン）の製造方法。

[請求項12]

前記式（１）において、 $R^1$ および $R^2$ がそれぞれ独立にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ビフェニル基、チオフェニル基、ピリジル基、またはこれらのシリル誘導体であり、

あるいは共に結合して、ピペリジニル基、２，２，６，６-テトラメチルピペリジニル基、ピロリドニル基、ピロリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、インドリル基、プリニル基またはカルバゾリル基を形成する基または誘導体であり、

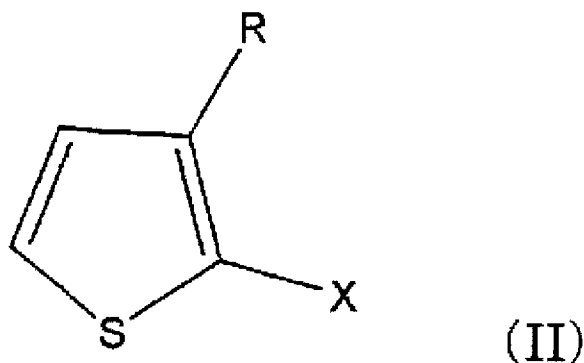
$X^1$ および $X^2$ がそれぞれ独立に塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、

Mがリチウム原子であることを特徴とする請求項９～１１のいずれかに記載のポリ（置換チオフェン）の製造方法。

[請求項13]

前記モノハロゲン化置換チオフェンが、下記一般式（II）で表されることを特徴とする請求項８～１２のいずれかに記載のポリ（置換チオフェン）の製造方法：

[化3]



(式 (II) において、Rは直鎖もしくは分岐の炭素原子数1～12のアルキル基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数1～12のアルコキシ基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数2～12のアルケニル基、直鎖もしくは分岐の炭素原子数2～12のアルキニル基、または炭素原子数3～12のシクロアルキル基であり、Xはハロゲン原子である。)

[請求項14]

前記ニッケル触媒(2)が、2座の中性ホスフィン配位子、単座の中性ホスフィン配位子、中性 $\pi$ 配位子、中性アミン配位子、一価のアニオン性配位子および二価の中性配位子からなる群より選ばれる少なくとも1種の配位子を有し、ニッケルの価数が0価もしくは2価となるように配位構成されているニッケル錯体であることを特徴とする請求項8～13のいずれかに記載のポリ(置換チオフェン)の製造方法。

[請求項15]

前記パラジウム触媒(3)が、2座の中性ホスフィン配位子、単座の中性ホスフィン配位子、中性 $\pi$ 配位子、一価のアニオン性配位子、二価のアニオン性配位子、単座の中性アミン配位子、2座の中性アミン配位子、中性ニトリル配位子および中性スルフィニル配位子からなる群より選ばれる少なくとも1種の配位子を有し、パラジウムの価数が0価もしくは2価となるように配位構成されているパラジウム錯体であることを特徴とする請求項8～14のいずれかに記載のポリ(置換チオフェン)の製造方法。

## [請求項16]

前記ニッケル触媒（2）において、

前記2座の中性ホスフィン配位子が1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン配位子、1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン配位子、1, 4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン配位子または1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン配位子であり、

前記単座の中性ホスフィン配位子がトリ n-ブチルホスフィン配位子、トリ t-ブチルホスフィン配位子またはトリフェニルホスフィン配位子であり、

前記中性 $\pi$ 配位子がベンゼン配位子、シクロブタジエン配位子またはシクロオクタジエン配位子であり、

前記中性アミン配位子がアンモニア配位子、ピリジン配位子または3-クロロピリジン配位子であり、

前記一価のアニオン性配位子がヘキサメチルシクロペンタジエニル配位子、ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子、シクロペンタジエニル配位子、フッ素配位子、塩素配位子、臭素配位子、ヨウ素配位子、カルボキシラート配位子、アセチルアセトナート配位子、トリフルオロメタンスルフォネート配位子または1, 3-ビス（2, 6-ジ-イソプロピルフェニル）-4, 5-ジヒドロイミダゾール-2-リデン配位子であり、

前記二価のアニオン性配位子がフタロシアニン配位子、ナフタロシアニン配位子またはポルフィリン配位子であることを特徴とする請求項14に記載のポリ（置換チオフェン）の製造方法。

## [請求項17]

前記パラジウム触媒（3）において、

前記2座の中性ホスフィン配位子が1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン配位子、1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン配位子、1, 4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン配位子または1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン配位子であ

り、

前記単座の中性ホスフィン配位子がトリ n-ブチルホスフィン配位子、トリ t-ブチルホスフィン配位子またはトリフェニルホスフィン配位子であり、

前記中性  $\pi$  配位子がベンゼン配位子、シクロブタジエン配位子またはシクロオクタジエン配位子であり、

前記一価のアニオン性配位子がメチル配位子、フェニル配位子、ヘキサメチルシクロペンタジエニル配位子、ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子、アリル配位子、シクロペンタジエニル配位子、アルコキシ配位子、フッ素配位子、塩素配位子、臭素配位子、ヨウ素配位子、カルボキシラート配位子、アセチルアセトナート配位子、トリフルオロメタンスルフォネート配位子、1, 3-ビス (2, 6-ジイソプロピルフェニル)-4, 5-ジヒドロイミダゾール-2-リデン配位子、1, 3-ビス (2, 6-ジイソプロピルフェニル) イミダゾール-2-リデン配位子または1, 3-ビス (2, 4, 6-トリメチルフェニル) イミダゾール-2-リデン配位子であり、

前記二価のアニオン性配位子がフタロシアニン配位子、ナフタロシアニン配位子またはポルフィリン配位子であり、

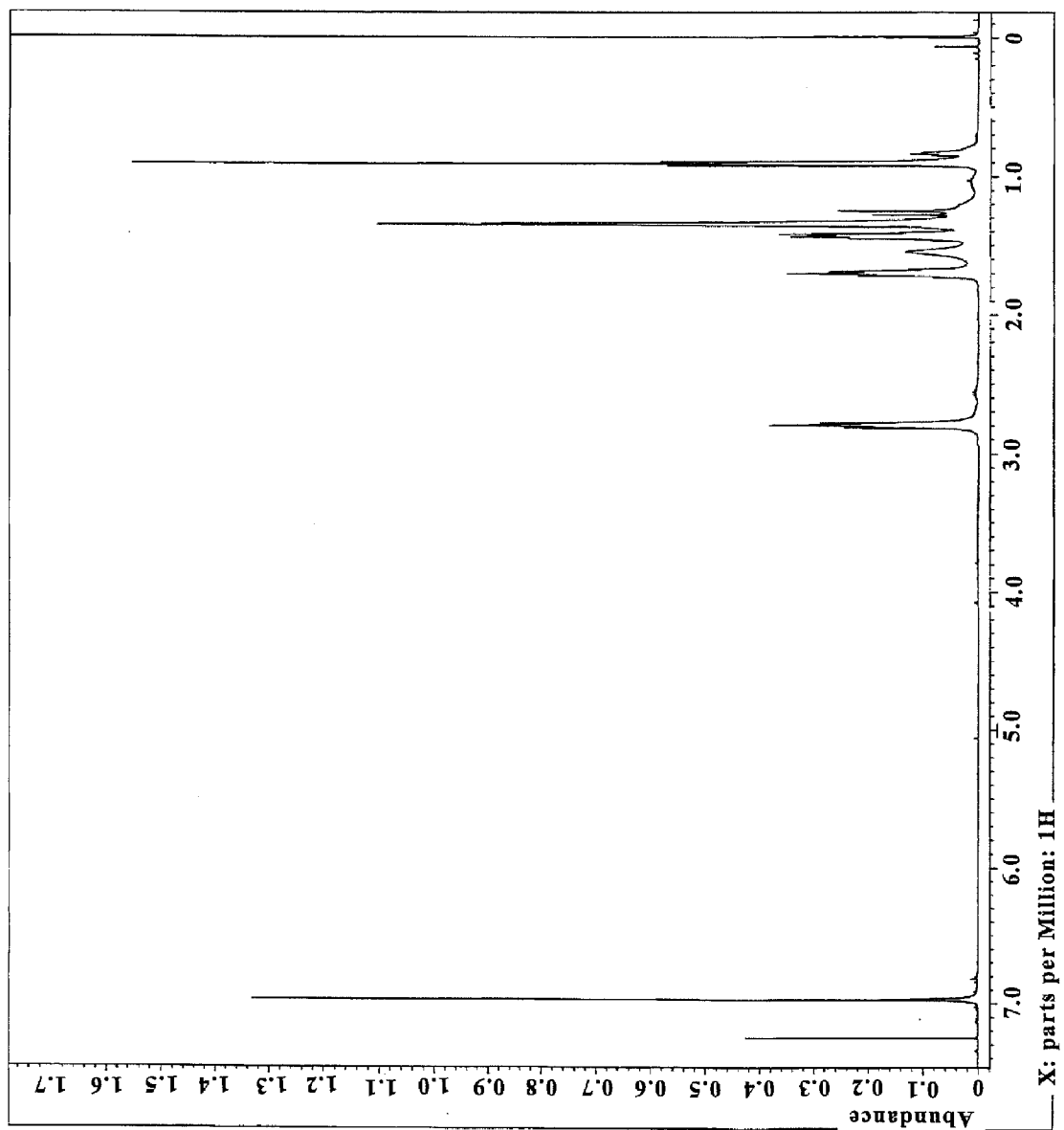
前記単座の中性アミン配位子がアンモニア配位子、ピリジン配位子または3-クロロピリジン配位子であり、

前記2座の中性アミン配位子がN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン配位子、1, 10-フェナンソロリン配位子または2, 2'-ビピリジル配位子であり、

前記中性ニトリル配位子がアセトニトリル配位子またはベンゾニトリル配位子であり、

前記中性スルフィニル配位子が1, 2-ビス (フェニルスルフィニル) エタン配位子であることを特徴とする請求項15に記載のポリ (置換チオフェン) の製造方法。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066857

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G61/12 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G61/00-61/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | Melzig, L. et al, 2,3-Functionalization of furans, benzofurans and thiophenes via magnesiation and sulfoxide-magnesium exchange, Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom), 2009, No.24, p.3536-3538 | 1-17                  |
| A         | JP 01-203426 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.),<br>16 August 1989 (16.08.1989),<br>claims<br>& US 5109109 A & EP 330345 A2<br>& DE 68922423 C & DE 68922423 D                                       | 1-17                  |
| A         | Yu, J. et al, Solid-State Thermolytic and Catalytic Reactions in Functionalized Regioregular Polythiophenes, Macromolecules, 2000, Vol.33, No.14, p.5073-5079                                                  | 1-17                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 October, 2011 (05.10.11)Date of mailing of the international search report  
25 October, 2011 (25.10.11)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066857

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | Wang, F. et al, Electroactive and Conducting Star-Branched Poly(3-hexylthiophene)s with a Conjugated Core, Macromolecules, 1999, Vol.32, No.13, p.4272-4278                                                                                                                      | 1-17                  |
| A         | Clososki, G.C. et al, Direct magnesiation of polyfunctionalized arenes and heteroarenes using (tmp) <sub>2</sub> Mg·2LiCl, Angewandte Chemie, International Edition, 2007, Vol.46, No.40, p.7681-7684                                                                            | 1-17                  |
| A         | Krasovskiy, A. et al, Mixed Mg/Li amides of the type R <sub>2</sub> NMgCl·LiCl as highly efficient bases for the regioselective generation of functionalized aryl and heteroaryl magnesium compounds, Angewandte Chemie, International Edition, 2006, Vol.45, No.18, p.2958-2961 | 1-17                  |
| A         | PILLER, F.M. et al, Regio- and Chemoselective Synthesis of Fully Substituted Thiophenes, Organic Letters, 2009, Vol.11, No.2, p.445-448                                                                                                                                          | 1-17                  |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G61/12 (2006.01) i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G61/00-61/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 1 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 1 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 1 年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | Melzig, L. et al, 2,3-Functionalization of furans, benzofurans and thiophenes via magnesiation and sulfoxide-magnesium exchange, Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom), 2009, No. 24, p. 3536-3538 | 1-17           |
| A               | JP 01-203426 A (松下電器産業株式会社) 1989.08.16, 特許請求の範囲 & US 5109109 A & EP 330345 A2 & DE 68922423 C & DE 68922423 D                                                                                                    | 1-17           |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 5 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井津 健太郎

4 J

4 1 6 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                                                                                | 関連する<br>請求項の番号 |
| A                     | Yu, J. et al, Solid-State Thermolytic and Catalytic Reactions in Functionalized Regioregular Polythiophenes, Macromolecules, 2000, Vol.33, No.14, p.5073-5079                                                                                                                    | 1-17           |
| A                     | Wang, F. et al, Electroactive and Conducting Star-Branched Poly(3-hexylthiophene)s with a Conjugated Core, Macromolecules, 1999, Vol.32, No.13, p.4272-4278                                                                                                                      | 1-17           |
| A                     | Clososki, G.C. et al, Direct magnesiation of polyfunctionalized arenes and heteroarenes using (tmp) <sub>2</sub> Mg•2LiCl, Angewandte Chemie, International Edition, 2007, Vol.46, No.40, p.7681-7684                                                                            | 1-17           |
| A                     | Krasovskiy, A. et al, Mixed Mg/Li amides of the type R <sub>2</sub> NMgCl•LiCl as highly efficient bases for the regioselective generation of functionalized aryl and heteroaryl magnesium compounds, Angewandte Chemie, International Edition, 2006, Vol.45, No.18, p.2958-2961 | 1-17           |
| A                     | PILLER, F.M. et al, Regio- and Chemoselective Synthesis of Fully Substituted Thiophenes, Organic Letters, 2009, Vol.11, No.2, p.445-448                                                                                                                                          | 1-17           |