

オリゴチオフェン dendriマーの革新的な合成法の開発

神戸大学大学院 工学研究科 応用化学専攻

博士後期課程 2年

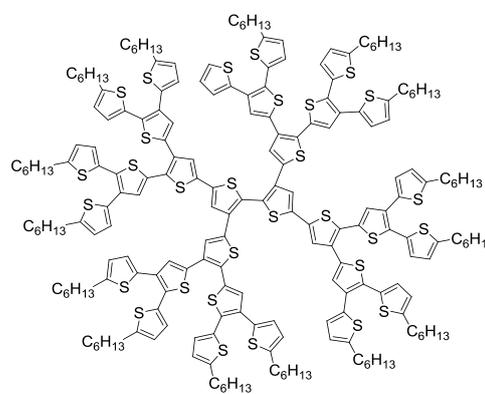
田中将太

【緒言】

硫黄を含む五員環ヘテロ芳香族化合物であるチオフェンは、次世代型有機電子材料の基本骨格として注目されている。チオフェンが多数連結したポリチオフェン、オリゴチオフェンは有機薄膜型太陽電池、色素増感太陽電池、液晶性半導体など様々な有機電子デバイスに用いられる π 共役系材料として注目され活発な研究がなされている。

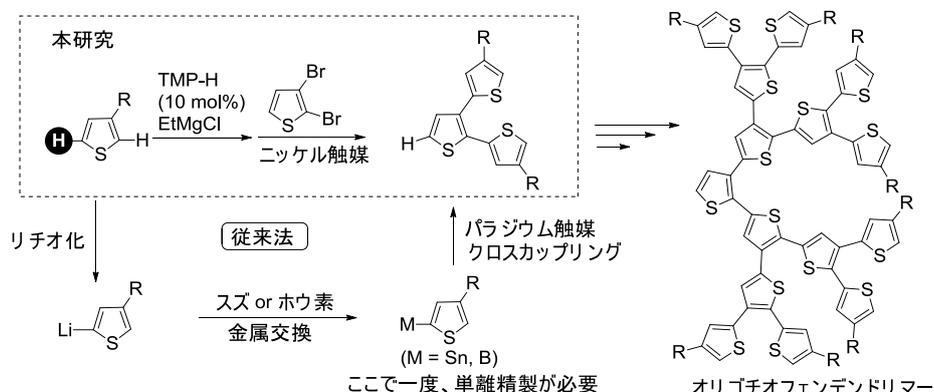


一方、チオフェンが樹状に連結したオリゴチオフェン dendriマーは、直鎖状のオリゴチオフェンに比べ幅広い波長に強い吸収をもち有機光起電デバイスに用いられる新たな素材として注目され多くの研究がなされている。したがって、その効率的な合成法の開発は有機化学において重要な課題である。しかし、いまだ革新的な合成法は開発されておらず、従来の方法では、有機ホウ素試薬もしくは有機スズ試薬を調製した



オリゴチオフェン dendriマー

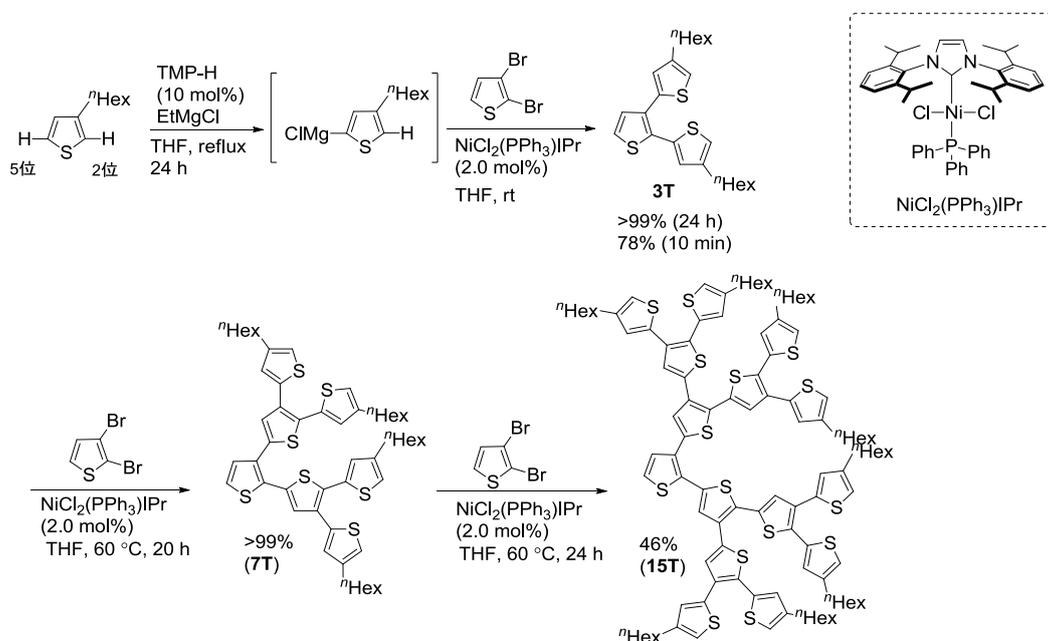
後にクロスカップリングを行うため1世代の拡張において2工程を要している。そのため、数世代先までの dendriマーを合成しようとすると、非常に工程数がかかるという問題点があった。本研究では、Grignard 反応剤と触媒量の2級アミンを用いるチオフェンの脱プロトンのカップリング反応を利用する1工程で1世代の拡張が可能なオリゴチオフェン dendriマーの革新的な合成法の開発を行った。(Scheme 1)



Scheme 1.

【結果と考察】

エチルマグネシウムクロリド(EtMgCl)と 10 mol% の 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン (TMP-H)を用いて 3-へキシルチオフェンの 5 位の C-H 結合のみを位置選択的に脱プロトン化した後に、かさ高い *N*-ヘテロ環状カルベン配位子(IPr)を有するニッケル触媒 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)\text{IPr}$ 存在下, 2,3-ジブロモチオフェンと室温 24 時間させると定量的に 3 量体 (**3T**)が得られることを見出した. またこの触媒を用いると室温下, 10 分という短時間でも 78%という高い収率で **3T** が得られることがわかった. 得られた **3T** を EtMgCl と 10 mol% の TMP-H を用いて脱プロトン化すると末端の C-H 結合が位置選択的に脱プロトン化され, $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)\text{IPr}$ 存在下, 2,3-ジブロモチオフェンとカップリングさせると 7 量体(**7T**)が定量的に得られた. また, 得られた **7T** と 2,3-ジブロモチオフェンの位置選択的なカップリング反応も同様に進行し 46%の収率で 15 量体(**15T**)を得ることに成功した. (Scheme 2)



さらに興味深いことに, $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)\text{IPr}$ を触媒として用いると 3-へキシルチオフェンと 2,3-ジブロモチオフェンを 1:1 で反応させたにもかかわらず, **3T** が選択的に得られ, 2,3-ジブロモチオフェンの 2 位のみとカップリングしたモノカップリング体(**2T-Br**)は全く得られないことがわかった. (Scheme 3)

