-遷移金属触媒を用いない含フッ素アリール化チオフェン誘導体の 合成

(立命館大薬¹・立命館大生命科学²) ○菊嶌 孝太郎¹・松木 夏菜²・米田 悠那²・校 條 貴行²・金子 光佑²・花崎 知則²・土肥 寿文¹

Transition Metal-Free Synthesis of Polyfluoroarylthiophenes (¹College of Pharmaceutical Sciences, Ritsumeikan University, ²Department of Applied Chemistry, College of Life Sciences, Ritsumeikan University) O Kotaro Kikushima, ¹ Kana Matsuki, ² Yuna Yoneda, ² Takayuki Menjo, ² Kosuke Kaneko, ² Tomonori Hanasaki, ² Toshifumi Dohi, ²

Poly- and oligothiophenes can be potentially employed to develop organic electronics. The functionalization of the thiophene core with electronically-tunable substituent groups and/or other π -conjugated molecules can be used to modify the chemical and physical properties. However, preparation of arylthiophene derivatives have generally relied on the use of transition metal catalysts. In this study, we demonstrate a transition metal-free arylation of silylthiophene derivatives via the S_N Ar reaction of polylfluoroarenes, which provides an efficient synthesis of polyfluroarene-capped thiophene derivatives.

Keywords: Polyfluoroarene; Transition Metal-Free; S_NAr Reaction; Thiophene

オリゴチオフェンやポリチオフェンは有機エレクトロニクスの開発に欠かせない化合物である。チオフェンコアに芳香族化合物などの置換基を導入することにより、化学的および物理的性質の調整が可能となる。アリールチオフェンの合成には一般的に遷移金属触媒によるカップリング反応が用いられてきたが、残留金属の入念な除去が必要である。そのため、遷移金属を不要とするチオフェン誘導体の合成は有機機能性材料を開発する上で重要である 11 。本研究では、ポリフルオロアレーンの芳香族求核置換(S_NAr)反応に着目し 21 、シリル化チオフェンを求核剤に用いた含フッ素アリール化チオフェンの合成に取り組んだ 31 。

2つのトリメチルシリル基を有する 3,4-エチレンジオキシチオフェンに対し、触媒量の TBAT 存在下、種々のポリフルオロアレーンとの反応を行ったところ、対応するポリフルオロアリール化チオフェンが高収率で得られた。

- 1) Y. Kita, K. Morimoti, M. Ito, C. Ogawa, A. Goto, T. Dohi, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 1668.
- 2) S. Dixon, J. Org. Chem. 1956, 21, 400.
- 3) Y. Wang, M. D. Watson, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 2536.