

水素化ジイソブチルアルミニウムを用いた縮環系チオフエン類の合成

(埼玉大院理工) ○星野 元太・木下 英典・三浦 勝清

Diisobutylaluminum Hydride Promoted Synthesis of Fused Oligothiophenes (*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Genta Hoshino, Hidenori Kinoshita, Katsukiyo Miura

Since thiophene and its derivatives show unique electronic properties, they attract much attention as organic electronic materials. For example, polythiophenes, whose thiophene rings are linked through the 2- and 5-positions with single bond, are used for solar cells. On the other hand, ladder type oligo- and poly-thiophenes are expected to exhibit suitable properties as organic electronic materials due to their rigidity. However, efficient and general methodologies for synthesizing such ladder-type oligo- and poly-thiophenes have hardly been developed. In this study, we achieved efficient synthesis of 2-(trimethylsilyl)thieno[3,2-*b*]thiophenes from the corresponding 3-bromo-2-[(trimethylsilyl)ethynyl]thiophenes using butyllithium, diisobutylaluminum hydride, and a sulfur source. 2-(Trimethylsilyl)thieno[2,3-*b*]thiophenes could be also prepared from 2-bromo-3-(trimethylsilyl)ethynylthiophenes in satisfied yields. This methodology was successfully extended to prepare ladder-type oligothiophenes.

Keywords : Thiophene; Hydroalumination; Cyclization

チオフエンとその誘導体は特異的な電子物性を有するため、近年、有機電子材料として注目を集め、それらの合成と利用に関する研究と開発が活発に進められている。その一例として、チオフエン同士が単結合でつながったポリチオフエンは、有機太陽電池のドナー材料として利用されている。また、複数のチオフエンが縮環したオリゴチオフエンはポリチオフエンと異なり、結合のねじれによる共役効果の減少が起こらないため、有機電子材料としてより優れた性質を有することが期待されている。しかし、オリゴチオフエンの効率的で汎用性の高い合成法は未だ確立されていない。

本研究では、3-ブロモ-2-[(トリメチルシリル)エチニル]チオフエン **1a** に対し、水素化ジイソブチルアルミニウム、*n*-ブチルリチウム、求電子的硫化剤を順次作用させることで、対応する 2-(トリメチルシリル)チエノチオフエン **2a** が良好な収率で得られることがわかった。位置異性体 **1b** に同様の操作を行うと、チオフエン環の向きが異なるチエノチオフエン **2b** を合成することもできた。また、本反応を繰り返し行うことでチオフエン環の向きを制御したラダー型オリゴチオフエン **3** の合成にも成功した。

