

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-166728

(P2013-166728A)

(43) 公開日 平成25年8月29日(2013.8.29)

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
C07F 7/08 (2006.01)	C07F	7/08	W	4H049
C07F 7/12 (2006.01)	C07F	7/12	V	
C07F 7/10 (2006.01)	C07F	7/10	V	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 20 頁)

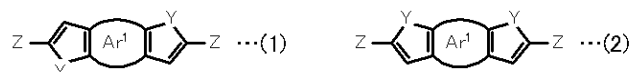
(21) 出願番号	特願2012-31605 (P2012-31605)	(71) 出願人	504136568 国立大学法人広島大学 広島県東広島市鏡山1丁目3番2号
(22) 出願日	平成24年2月16日 (2012.2.16)	(74) 代理人	100095407 弁理士 木村 満
		(74) 代理人	100138955 弁理士 末次 涉
		(74) 代理人	100109449 弁理士 毛受 隆典
		(72) 発明者	瀧宮 和男 広島県東広島市鏡山一丁目4番1号 国立 大学法人広島大学大学院工学研究院内
		(72) 発明者	尾坂 格 広島県東広島市鏡山一丁目4番1号 国立 大学法人広島大学大学院工学研究院内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体及びその合成方法

(57) 【要約】

【課題】有機半導体材料などの合成に有用なアセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体及びその合成方法を提供する。

【解決手段】アセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体は、式1又は式2で表される。



式1及び式2中、Ar¹は少なくとも一つの水素がボロン酸基或いはボロン酸エステル基に置換されたベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環のいずれか、Yは酸素原子、硫黄原子又はセレン原子、Zは置換基を表す。上記のアセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体では、容易にボロン酸基或いはボロン酸エステル基を脱保護して、所望の官能基に置換することができ、所望のアセンジカルコゲノフェン誘導体の合成、そして、得られたアセンジカルコゲノフェン誘導体を用いて所望のオリゴマーやポリマーの合成が可能である。

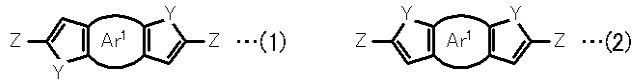
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 1 又は式 2 で表される、

【化 1】



(式 1 及び式 2 中、Ar¹ は少なくとも一つの水素がボロン酸基或いはボロン酸エステル基に置換されたベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環のいずれか、Y は酸素原子、硫黄原子又はセレン原子、Z は置換基を表す。)

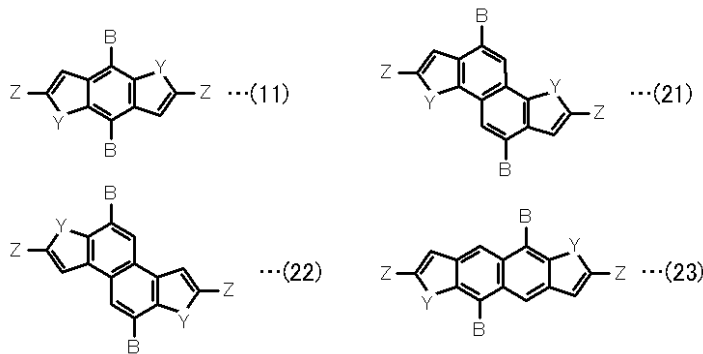
10

ことを特徴とするアセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体。

【請求項 2】

前記式 1 で表されるアセンジカルコゲノフェン誘導体が式 1 1、式 2 1、式 2 2 又は式 2 3 で表される、

【化 2】



20

(式 1 1、式 2 1、式 2 2 及び式 2 3 中、B はボロン酸基或いはボロン酸エステル基を表し、Y 及び Z は式 1 の定義と同じである。)

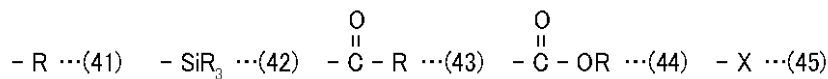
ことを特徴とする請求項 1 に記載のアセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体。

【請求項 3】

前記置換基が式 4 1 乃至式 4 5 のいずれかで表される、

30

【化 3】



(式 4 1 ~ 式 4 5 中、R はアルキル基、アリール基又はフェニルメチル基、X はハロゲンを表す。)

ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のアセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体。

【請求項 4】

前記ボロン酸エステル基がボロン酸ピナコールエステル基である、

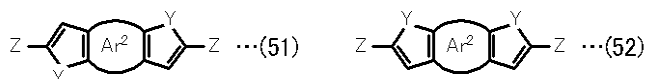
ことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のアセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体。

40

【請求項 5】

式 5 1 又は式 5 2 で表される化合物のいずれかとボロン酸又はボロン酸エステルとを反応させ、

【化 4】

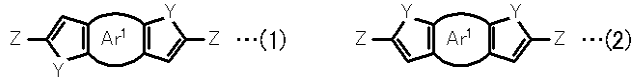


(式 5 1 及び式 5 2 中、Ar² はベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環のいずれか、Y は酸素原子、硫黄原子又はセレン原子、Z は置換基を表す。)

50

ベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環の少なくとも一つの水素をボロン酸基
 又はボロン酸エステル基に置換し、式 1 又は式 2 で表されるアセンジカルコゲノフェン誘
 導体用中間体を合成する、

【化 5】



(式 1 及び式 2 中、Ar¹ は少なくとも一つの水素がボロン酸基或いはボロン酸エステル
 基に置換されたベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環のいずれかを表し、Y 及び Z
 は前記式 5 1 及び前記式 5 2 の定義と同じである。)

10

ことを特徴とするアセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体の合成方法。

【請求項 6】

触媒として CH 活性化触媒を添加する、

ことを特徴とする請求項 5 に記載のアセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体の合成方
 法。

【請求項 7】

前記ボロン酸エステルとしてボロン酸ピナコールエステルを用いる、

ことを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載のアセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体の
 合成方法。

20

【請求項 8】

式 6 1 又は式 6 2 で表される化合物と求電子剤とを反応させ、 位に置換基を導入して
 前記式 5 1 又は前記式 5 2 で表される化合物を合成する、

【化 6】



(式 6 1 及び式 6 2 中、Ar² 及び Y は前記式 5 1 及び前記式 5 2 の定義と同じである。
)

ことを特徴とする請求項 5 乃至 7 のいずれか一項に記載のアセンジカルコゲノフェン誘
 導体用中間体の合成方法。

30

【請求項 9】

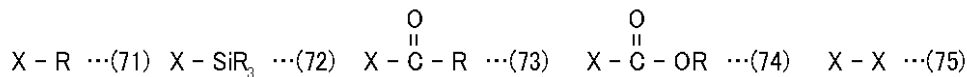
有機金属試薬を添加する、

ことを特徴とする請求項 8 に記載のアセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体の合成方
 法。

【請求項 10】

前記求電子剤として、式 7 1 乃至式 7 5 のいずれかを用いる、

【化 7】



40

(式 7 1 ~ 式 7 5 中、R はアルキル基、アリール基又はフェニルメチル基、X はハロゲン
 を表す。)

ことを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載のアセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体の
 合成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体及びその合成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

ナフトジチオフエン、ベンゾジチオフエン、アントラジチオフエン等のアセンジカルコゲノフェンを基本骨格とする化合物は、高い電子移動度、大きな電流オン/オフ比、保存安定性等に優れるとされ、特に有機半導体用の材料として注目されている（例えば、特許文献 1、2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2009 - 267134 号公報

【特許文献 2】特開 2009 - 267140 号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

アセンジカルコゲノフェンを基本骨格とする有機半導体材料を得るには、アセンジカルコゲノフェン誘導体をいかに効率的に、且つ、選択的に得るかが重要である。しかしながら、アセンジカルコゲノフェン骨格を有する化合物は、合成が容易でないなどの理由から十分な研究開発が進んでいない。

【0005】

本発明は上記事項に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、有機半導体材料などの合成に有用なアセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体及びその合成方法を提供することにある。

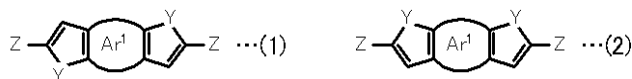
20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の第 1 の観点に係るアセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体は、式 1 又は式 2 で表される、

【化 1】



(式 1 及び式 2 中、Ar¹ は少なくとも一つの水素がボロン酸基或いはボロン酸エステル基に置換されたベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環のいずれか、Y は酸素原子、硫黄原子又はセレン原子、Z は置換基を表す。)

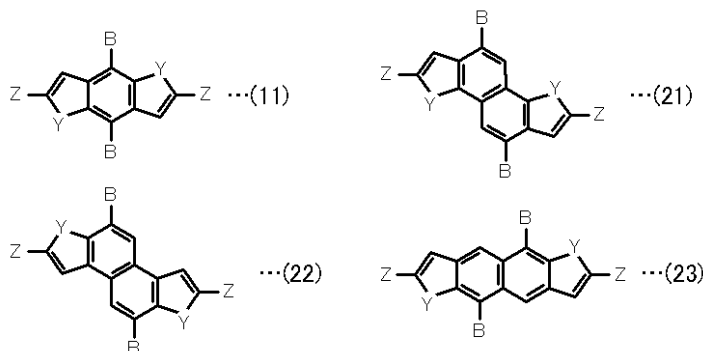
30

ことを特徴とする。

【0007】

また、前記式 1 で表されるアセンジカルコゲノフェン誘導体が式 1 1、式 2 1、式 2 2 又は式 2 3 で表されることが好ましい。

【化 2】



40

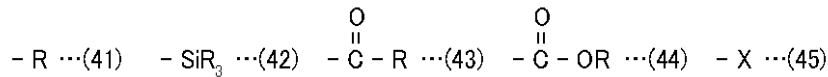
(式 1 1、式 2 1、式 2 2 及び式 2 3 中、B はボロン酸基或いはボロン酸エステル基を表し、Y 及び Z は式 1 の定義と同じである。)

【0008】

前記置換基が式 4 1 乃至式 4 5 のいずれかで表されることが好ましい。

50

【化3】



(式41～式45中、Rはアルキル基、アリール基又はフェニルメチル基、Xはハロゲンを表す。)

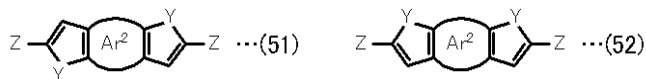
【0009】

また、前記ボロン酸エステル基がボロン酸ピナコールエステル基であることが好ましい。

【0010】

本発明の第2の観点に係るアセジカルコゲノフェン誘導体用中間体の合成方法は、式51又は式52で表される化合物のいずれかとボロン酸又はボロン酸エステルとを反応させ、

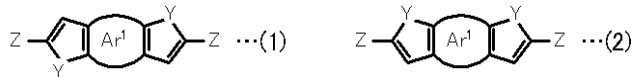
【化4】



(式51及び式52中、Ar²はベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環のいずれか、Yは酸素原子、硫黄原子又はセレン原子、Zは置換基を表す。)

ベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環の少なくとも一つの水素をボロン酸基或いはボロン酸エステル基に置換し、式1又は式2で表されるアセジカルコゲノフェン誘導体用中間体を合成する、

【化5】



(式1及び式2中、Ar¹は少なくとも一つの水素がボロン酸基或いはボロン酸エステル基に置換されたベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環のいずれかを表し、Y及びZは前記式51及び前記式52の定義と同じである。)

ことを特徴とする。

【0011】

また、触媒としてCH活性化触媒を添加することが好ましい。

【0012】

また、前記ボロン酸エステルとしてボロン酸ピナコールエステルを用いることが好ましい。

【0013】

また、式61又は式62で表される化合物と求電子剤とを反応させ、位に置換基を導入して前記式51又は前記式52で表される化合物を合成することが好ましい。

【化6】



(式61及び式62中、Ar²及びYは前記式51及び前記式52の定義と同じである。)

【0014】

また、有機金属試薬を添加することが好ましい。

【0015】

また、前記求電子剤として、式71乃至式75のいずれかを用いることが好ましい。

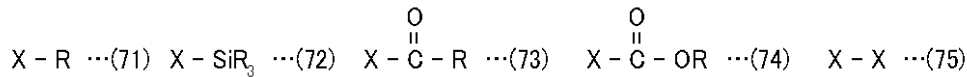
10

20

30

40

【化 7】



(式 7 1 ~ 式 7 5 中、R はアルキル基、アリール基又はフェニルメチル基、X はハロゲンを表す。)

【発明の効果】

【0016】

本発明に係るアセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体は、アセンの部位にボロン酸基
 或いはボロン酸エステル基が結合している。アセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体で
 は、容易にボロン酸基或いはボロン酸エステル基を脱保護して、所望の官能基に置換する
 ことができ、所望のアセンジカルコゲノフェン誘導体の合成、そして、得られたアセンジ
 カルコゲノフェン誘導体を用いて所望のオリゴマーやポリマーの合成が可能である。これ
 により、新たなアセンジカルコゲノフェン骨格を有する有機半導体材料などの研究、開発
 、実用化へとつなげることができる。

【0017】

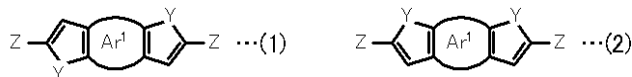
また、本発明に係るアセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体の合成方法では、アセ
 ンジカルコゲノフェンのボロン化で優先的に置換される 位に置換基を導入しているの
 で、アセンの所望の部位を選択的にボロン化でき、所望のアセンジカルコゲノフェン誘導体用
 中間体を得ることが可能である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本実施の形態に係るアセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体は、式 1 又は式 2 で表さ
 れる。

【化 8】



【0019】

式 1 及び式 2 中、Ar¹ は少なくとも一つの水素がボロン酸基或いはボロン酸エステル
 基に置換されたベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環のいずれかである。また、式
 1 及び式 2 中、Y は酸素原子、硫黄原子又はセレン原子である。また、式 1 及び式 2 中、
 Z は置換基を表す。

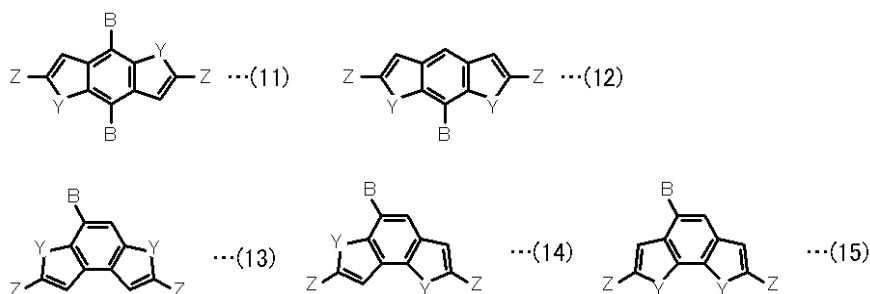
【0020】

式 1 及び式 2 について、カルコゲノフェン - Ar¹ - カルコゲノフェンが直線状に縮合
 した構造に限られるものではなく、折れ線状に縮合した構造でもよい。

【0021】

式 1 又は式 2 で表されるベンゾジカルコゲノフェン誘導体用中間体の一例として、式 1
 1 ~ 1 5 に示されるものが挙げられる。

【化 9】

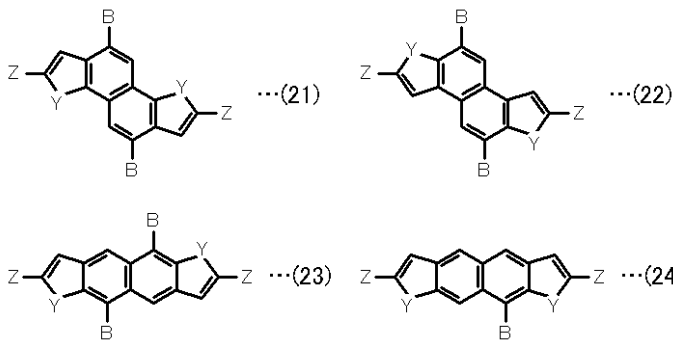


【0022】

また、ナフトジカルコゲノフェン誘導体用中間体の一例として、式 2 1 ~ 2 4 に示され

るものが挙げられる。

【化 1 0】

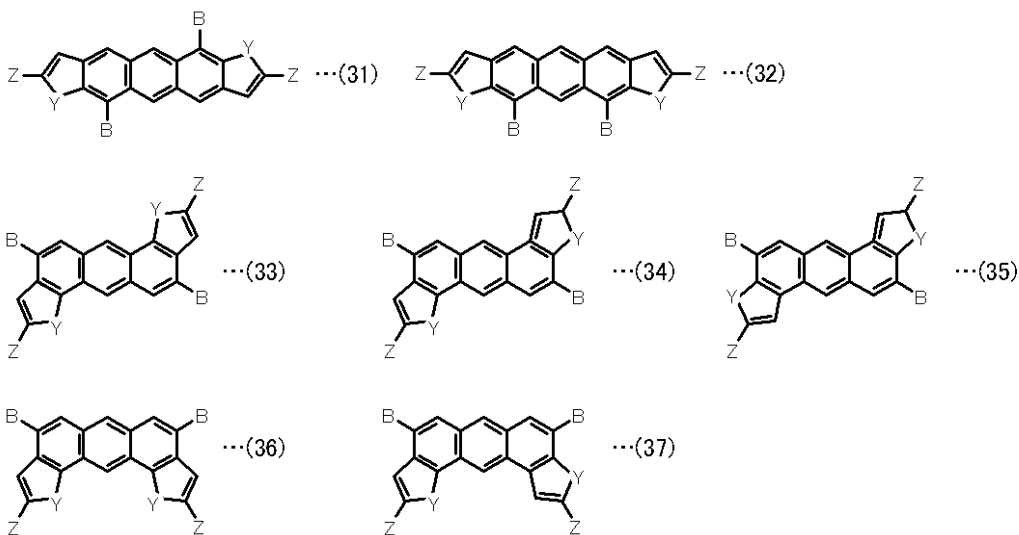


10

【 0 0 2 3】

また、アントラジカルコゲノフェン誘導体用中間体の一例として、式 3 1 ~ 3 7 に示されるものが挙げられる。

【化 1 1】



20

30

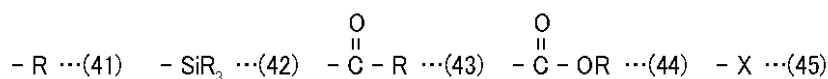
【 0 0 2 4】

上記式 1 1 ~ 1 5、2 1 ~ 2 4、3 1 ~ 3 7 中、B はボロン酸基又はボロン酸エステル基である。ボロン酸基又はボロン酸エステル基は特に限定されるものではなく、例えば、ボロン酸ピナコールエステル基などが挙げられる。

【 0 0 2 5】

また、置換基についても特に限定されるものではないが、例えば、式 4 1 ~ 式 4 5 に示される官能基が挙げられる。式 4 1 ~ 4 5 中、R はアルキル基、アリール基又はフェニルメチル基、X はハロゲンを表す。

【化 1 2】



40

【 0 0 2 6】

上記のアセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体では、種々の操作により容易に脱保護でき、置換基をハロゲンや水酸基、水素等に置換することが可能である。これにより、アセンジカルコゲノフェン骨格を基本骨格とするオリゴマーやポリマーを合成することが可能になる。

【 0 0 2 7】

アセンジカルコゲノフェンを基本骨格として有する化合物は、良好な電子移動度を示す可能性を有しており、これらのアセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体を基にして、種

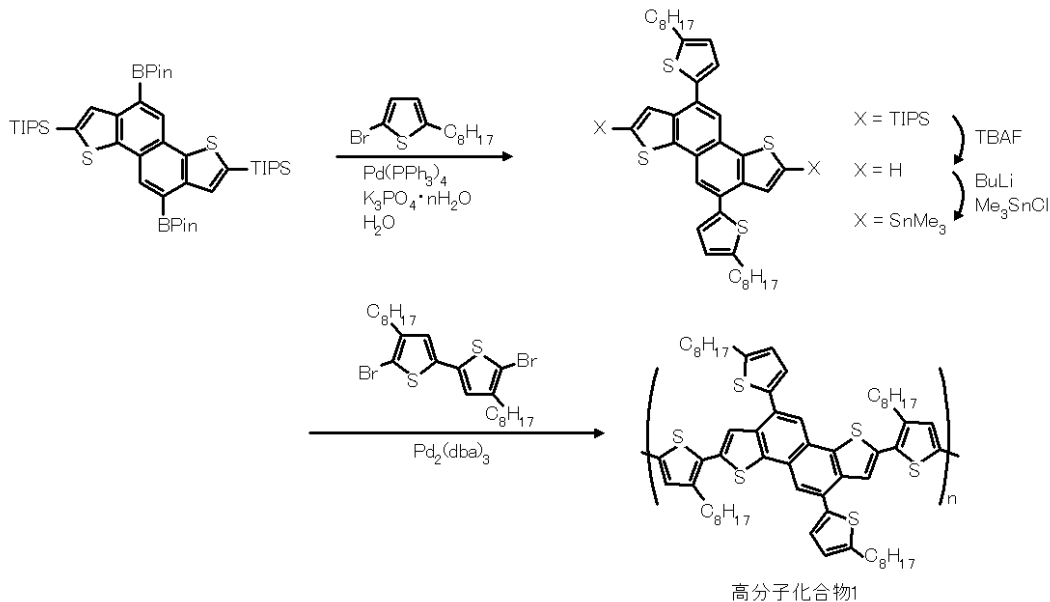
50

々の有機半導体材料等に有用なオリゴマーやポリマーの研究、開発、実用化を図ることが可能である。

【0028】

例えば、上記のアセジカルコゲノフェン誘導体用中間体として、2,7-ジトリイソプロピルシリル-5,10-ビス[(ピナコレート)ボリル]-ナフト[1,2-b:5,6-b']ジチオフェンを用い、下記のスキームのようにして、高分子化合物1を合成することができる。

【化13】



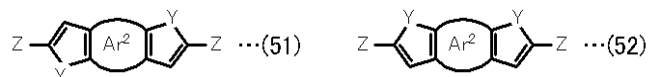
【0029】

続いて、上述したアセジカルコゲノフェン誘導体用中間体の合成方法について説明する。

【0030】

式51又は式52で表される 位に置換基を有するアセジカルコゲノフェンとボロン酸或いはボロン酸エステルとを反応させる。式51及び式52中、Ar²はベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環のいずれかであり、カルコゲノフェン-Ar¹-カルコゲノフェンが直線状或いは折れ線状に縮合した構造である。また、Yは酸素原子、硫黄原子又はセレン原子、Zは置換基である。

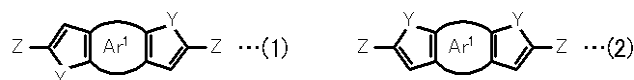
【化14】



【0031】

これにより、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環の一部の水素がボロン酸基又はボロン酸エステル基に置換され、上述した式1又は式2で表されるアセジカルコゲノフェン誘導体用中間体を得られる。

【化15】



【0032】

より具体的な合成方法の例としては、式51又は式52で表される 位に置換基を有するナフトジカルコゲノフェンとボロン酸又はボロン酸エステルとCH活性化触媒とを、4,4'-ジ-t-ブチル-2,2'-ピピリジンの乾燥シクロヘキサン溶液などの溶媒に入れ、アルゴン雰囲気、遮光下、所定温度(例えば、80程度)で所定時間(例えば、

10時間程度) 攪拌する。反応混合物を冷却後、溶媒を留去し、残渣をクロロホルムなどに溶解し、カラムクロマトグラフィなどで精製することにより得られる。

【0033】

優先的にホウ素化が生じる 位に置換基を導入したナフトジカルコゲノフェンをホウ素化しているので、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環の一部を選択的にホウ素化することができる。

【0034】

用いるボロン酸、ボロン酸エステルとして特に制限はなく、例えば、ピナコールジボランなどのボロン酸ピナコールエステルが挙げられる。

【0035】

また、C-H活性化触媒を添加して行うとよい。用いるC-H活性化触媒としては、パラジウム、イリジウム、ルテニウム等の遷移金属、或いはこれらを含む触媒が挙げられる。

【0036】

また、 位に置換基を有する式5-1又は式5-2で表される化合物は、例えば、以下のようにして合成して用いることができる。

【0037】

式6-1又は式6-2で表されるアセンジカルコゲノフェン無置換体と求電子剤とを反応させる。式6-1及び式6-2中、Ar²及びYは上述した式5-1及び式5-2の定義と同様である。

【化16】



【0038】

これにより、式6-1又は式6-2で表される化合物の 位に置換基を導入することができ、上述した式5-1又は式5-1で表される化合物が得られる。

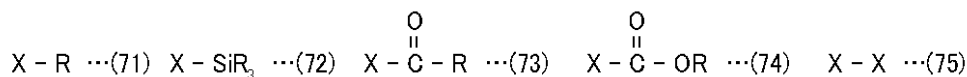
【0039】

より具体的な合成方法の一例としては、アセンジチオフェンの無置換体をTHF(テトラヒドロフラン)等の溶媒に入れ、これに有機金属試薬をヘキサン等に混合した溶液を加え、攪拌する。この反応混合物に求電子剤を加えて攪拌した後、水で希釈し、塩酸等を加える。そして、生成した沈殿を濾取等で分離し、沈殿物を水、メタノール、ヘキサンなどで洗浄することにより、目的とするホウ素官能基置換アセンジチオフェンを得ることができる。

【0040】

用いる求電子剤として、カルコゲノフェンの 位を官能基化できるものであれば特に制限はなく、例えば、式7-1~7-5で表されるハロゲン化物などが挙げられる。式7-1~7-5中、Rはアルキル基、アリール基又はフェニルメチル基、Xはハロゲンである。

【化17】



【0041】

また、上記の反応を促進させるBuLiなどの有機金属試薬を用いて行うとよい。有機金属試薬は、官能基化を促進させ得るものであれば限定されるものではない。

【実施例】

【0042】

以下、無置換アセンジカルコゲノフェンからアセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体の合成、更には、得られたアセンジカルコゲノフェン誘導体用中間体の脱保護、官能基化の具体例を示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 3 】

まず、種々の無置換ナフトジカルコゲノフェンを用いて、トリイソプロピルシリル基置換ナフトジカルコゲノフェンを合成した。

【 0 0 4 4 】

(合成例 1)

(2,7-Bis(triisopropylsilyl)naphtho[1,2-b:5,6-b']dithiophene (以下、化合物 A 1) の合成)

ナフト[1,2-b:5,6-b']ジチオフェン(1 mmol)の THF (10 mL) 溶液に、n-BuLi (3 mmol) のヘキサン溶液を 0 で加え、1 時間室温で攪拌した。

10

この反応混合物に塩化トリイソプロピルシリル(4 mmol)をゆっくりと加え、1 6 時間室温でさらに攪拌した。

その後、水(50 mL)で希釈し、1 N 塩酸(50 mL)を加えた。

生成した沈殿を濾取し、水、メタノール、ヘキサンで洗浄することで、化合物 A 1 を白色の固体として得た。

【化 1 8】



20

【 0 0 4 5 】

得られた化合物 A 1 の測定データを以下に示す。

Quantitative yield. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 1.19 (d, 36H, CH_3), 1.47 (sept, 6 H, CH), 7.64 (s, 2H, ArH), 7.93 (d, 2H, ArH), 8.07 (d, 2H, ArH); EIMS (70 eV) m/z 552 (M^+); Anal. Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{S}_2\text{Si}_2$: C, 69.50; H, 8.75. Found: C, 69.35; H, 9.05%.

【 0 0 4 6 】

(合成例 2)

(2,7-Bis(triisopropylsilyl)naphtho[1,2-b:5,6-b']difuran (以下、化合物 B 1) の合成)

30

ナフト[1,2-b:5,6-b']ジチオフェンをナフト[1,2-b:5,6-b']ジフランに代える以外、合成例 1 と同様にして、化合物 B 1 を得た。

【化 1 9】



【 0 0 4 7 】

得られた化合物 B 1 の測定データを以下に示す。

Quantitative yield. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 1.20 (d, 36H, CH_3), 1.46 (sept, 6 H, CH), 7.19 (s, 2H, ArH), 7.75 (d, 2H, ArH), 8.15 (d, 2H, ArH), $^{13}\text{C NMR}$ 11.3, 18.8, 115.7, 119.0, 119.3, 119.9, 123.1, 154.6, 159.7; EIMS (70 eV) m/z 520 (M^+).

40

【 0 0 4 8 】

(合成例 3)

(2,7-Bis(triisopropylsilyl)naphtho[1,2-b:5,6-b']diselenophene (以下、化合物 C 1) の合成)

ナフト[1,2-b:5,6-b']ジチオフェンをナフト[1,2-b:5,6-b']ジセレノフェンに代える以外、合成例 1 と同様にして、化合物 C 1 を得た。

【化 2 0】



得られた化合物 C 1 の測定データを以下に示す。

89% yield. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 1.19 (d, 36H, CH_3), 1.43 (sept, 6H, CH), 7.89 (d, 2H, ArH), 7.92 (s, 2H, ArH), 7.92 (d, 2H, ArH); EIMS (70 eV) m/z 648 (M^+).

【 0 0 4 9】

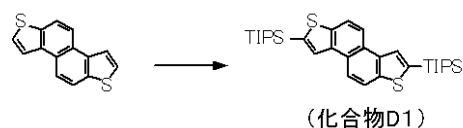
10

(合成例 4)

(2,7-Bis(triisopropylsilyl)naphtho[2,1-b:6,5-b']dithiophene (以下、化合物 D 1) の合成)

下記化学式に示すように、ナフト[1,2-b:5,6-b']ジチオフエンをナフト[2,1-b:6,5-b']ジチオフエンに代える以外、合成例 1 と同様にして、化合物 D 1 を得た。

【化 2 1】



20

得られた化合物 D 1 の測定データを以下に示す。

67% yield; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz CDCl_3) 1.19 (d, $J=7.4$ Hz, 36H), 1.49 (sept, $J = 7.4$ Hz, 6H), 8.03 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 8.17 (s, 2H), 8.32 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (400 MHz CDCl_3) 12.1, 18.8, 120.7, 120.7, 126.4, 130.5, 136.6, 138.0, 141.1; MS $m/z = 552$ (M^+) Anal. Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{S}_2\text{Si}_2$: C, 69.50; H, 8.75%. Found: C, 69.74; H, 8.56%.

【 0 0 5 0】

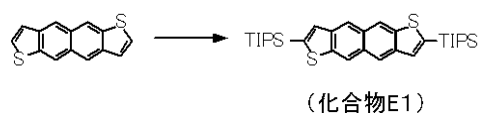
30

(合成例 5)

(2,7-Bis(triisopropylsilyl)naphtho[2,3-b:6,7-b']dithiophene (以下、化合物 E 1) の合成)

ナフト[1,2-b:5,6-b']ジチオフエンをナフト[2,3-b:6,7-b']ジチオフエンに代える以外、合成例 1 と同様にして、化合物 E 1 を得た。

【化 2 2】



得られた化合物 E 1 の測定データを以下に示す。

97% yield; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 1.19 (d, $J = 7.5$ Hz, 36H, CH_3), 1.45 (sept, $J = 7.5$ Hz, 6H, CH), 7.58 (s, 2H, ArH), 8.39 (s, 2H, ArH), 8.48 (s, 2H, ArH); EIMS (70 eV) m/z 552 (M^+).

40

【 0 0 5 1】

上記合成例 1 ~ 5 で得られたそれぞれのトリイソプロピルシリル基置換ナフト[1,2-b:5,6-b']ジカルコゲノフェン(化合物 A 1、B 1、C 1、D 1、E 1)を直接ホウ素化し、対応するジカルコゲノフェン誘導体用中間体を合成した。

【 0 0 5 2】

(合成例 6)

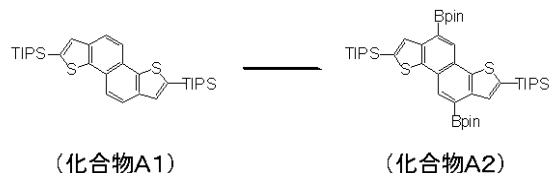
(5,10-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,7-bis(triisopropylsilyl)naphtho[1,2-b:5,6-b']dithiophene (以下、化合物 A 2) の合成)

50

化合物 A 1 (1 m m o l)、ピナコールジボラン (2 m m m o l)、[I r (O M e) (C O D)]₂ (5 m o l %)、4, 4' - ジ - t - ブチル - 2, 2' - ビピリジン (1 0 m o l %) の乾燥シクロヘキサン溶液を、アルゴン雰囲気下、遮光下、8 0 °C の条件で 1 0 時間攪拌した。

反応混合物を冷却後、溶媒を留去した。残渣をクロロホルムに溶解し、カラムクロマトグラフィ (シリカゲル, クロロホルム) により精製し、化合物 A 2 を白色の固体として得た。

【化 2 3】



10

【 0 0 5 3】

得られた化合物 A 2 の測定データを以下に示す。

Quantitative yield. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) 1.22 (d, 36H, CH₃), 1.45 (s, 24H, CH₃), 1.47 (sept, 6H, CH), 8.40 (s, 2H, ArH), 8.58 (s, 2H, ArH) ¹³C NMR 12.2, 18.9, 25.2, 84.1, 126.7, 130.5, 134.5, 136.2, 142.1, 143.0; EIMS (70 eV) m/z 804 (M⁺); Anal. Calcd for C₄₄H₇₀B₂O₄S₂Si₂: C, 65.65; H, 8.77. Found: C, 65.28; H, 9.16%.

20

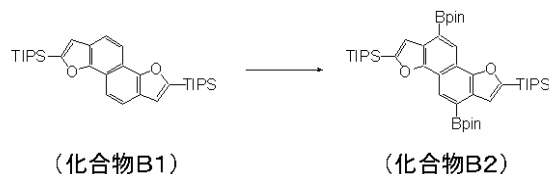
【 0 0 5 4】

(合成例 7)

(5,10-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,7-bis(triisopropylsilyl)naphtho[1,2-b:5,6-b']difran (以下、化合物 B 2) の合成)

化合物 A 1 を化合物 B 1 に代える以外、合成例 6 と同様にして、化合物 B 2 を得た。

【化 2 4】



30

【 0 0 5 5】

得られた化合物 B 2 の測定データを以下に示す。

86% yield. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) 1.22 (d, 36H, CH₃), 1.45 (s, 24H, CH₃), 1.51 (sept, 6H, CH), 7.60 (s, 2H, ArH), 8.61 (s, 2H, ArH) ¹³C NMR 11.4, 18.9, 25.2, 84.0, 120.1, 121.1, 124.0, 127.0, 154.2, 159.4; EIMS (70 eV) m/z 772 (M⁺).

【 0 0 5 6】

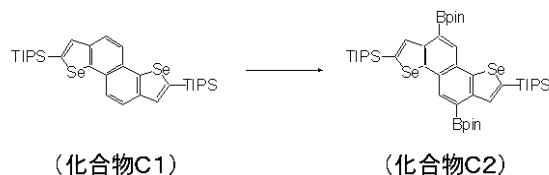
(合成例 8)

(5,10-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,7-bis(triisopropylsilyl)naphtho[1,2-b:5,6-b']diselenophene (以下、化合物 C 2) の合成)

化合物 A 1 を化合物 C 1 に代える以外、合成例 6 と同様にして、化合物 C 2 を得た。

40

【化 2 5】



【 0 0 5 7】

得られた化合物 C 2 の測定データを以下に示す。

Quantitative yield. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) 1.22 (d, 36H, CH₃), 1.43 (s, 24H,

50

CH₃), 1.43 (sept, 6H, CH), 8.45 (s, 2H, ArH), 8.78 (s, 2H, ArH) ¹³C NMR 12.4, 18.9, 25.2, 84.1, 129.0, 133.2, 139.6, 140.0, 144.8, 146.8; EIMS (70 eV) m/z 900 (M⁺).

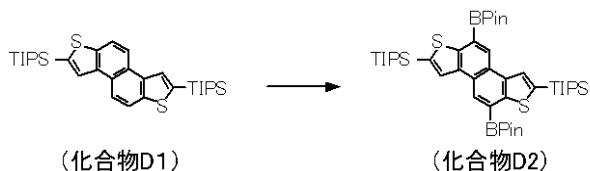
【0058】

(合成例9)

(5,10-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,7-bis(triisopropylsilyl)naphtho[2,1-b:6,5-b']dithiophene (以下、化合物D2)の合成)

化合物A1を化合物D1に代える以外、合成例6と同様にして、化合物D2を得た。

【化26】



10

【0059】

得られた化合物D2の測定データを以下に示す。

99% yield; ¹H NMR (400 MHz CDCl₃) 1.22 (d, J = 7.4 Hz, 36H), 1.49 (s, 24H), 1.56 (sept, J = 7.4 Hz, 6H), 8.27 (s, 2H), 8.78 (s, 2H); ¹³C NMR (400 MHz CDCl₃) 12.1, 19.0, 25.2, 84.6, 127.5, 129.1, 130.3, 130.3, 137.3, 137.8, 145.9; MS m/z = 804 (M⁺).

20

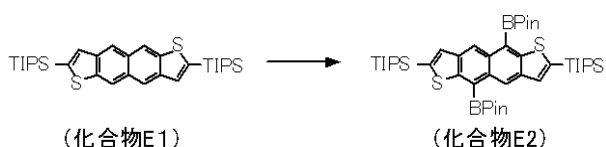
【0060】

(合成例10)

(5,10-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,7-bis(triisopropylsilyl)naphtho[2,3-b:6,7-b']dithiophene (以下、化合物E2)の合成)

化合物A1を化合物E1に代える以外、合成例6と同様にして、化合物E2を得た。

【化27】



30

【0061】

得られた化合物E2の測定データを以下に示す。

42% yield; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) 1.20 (d, J = 7.5 Hz, 36H, CH₃), 1.46 (sept, J = 7.5 Hz, 6H, CH), 1.56 (s, 24H, CH₃), 7.59 (s, 2H, ArH), 9.33 (s, 2H, ArH); EIMS (70 eV) m/z = 804 (M⁺).

【0062】

さらに、合成例4で得られた化合物A2の置換基を脱保護し、種々の官能基化を行った。

(合成例11)

(5,10-Dibromo-2,7-bis(triisopropylsilyl)naphtho[1,2-b:5,6-b']dithiophene (以下、化合物A3a)の合成)

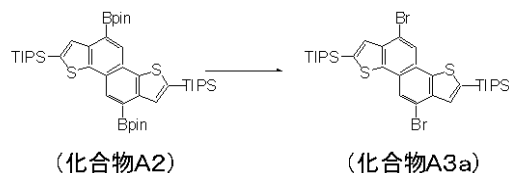
化合物A2 (1.6 g, 2.0 mmol)とCuBr₂ (2.7 g, 12 mmol)を200 mlのNMP/methanol/water混合溶媒(体積比5/2/1)懸濁させ、15時間還流した。

冷却後、反応混合物を1N塩酸(100 ml)に注ぎ、生成した沈殿を濾取した。

これをヘキサンで洗浄することで、目的の化合物A3aを白色固体(1.4 g, 96%)として得た。

40

【化 2 8】



【 0 0 6 3】

得られた化合物 A 3 a の測定データを以下に示す。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) , 1.19 (d, 36H, CH_3), 1.48 (sept, 6H, CH), 7.74 (s, 2H, ArH), 8.21 (s, 2H, ArH) $^{13}\text{C NMR}$ 12.0, 18.8, 116.6, 123.9, 125.5, 133.9, 137.1, 138.6, 142.2; EIMS (70 eV) m/z 708 (M^+); Anal. Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{Br}_2\text{S}_2\text{Si}_2$: C, 54.07; H, 6.52. Found: C, 54.29; H, 6.31%.

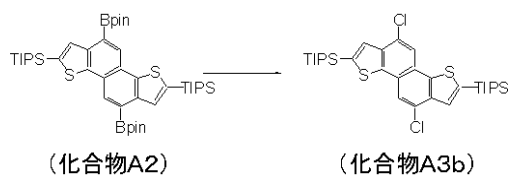
【 0 0 6 4】

(合成例 1 2)

(5,10-Dichloro-2,7-bis(triisopropylsilyl)naphtho[1,2-b:5,6-b']dithiophene (以下、化合物 A 3 b) の合成)

CuBr_2 に代えて CuCl_2 を用いる以外、合成例 1 1 と同様にして、化合物 A 3 b (94% の単離収率) を得た。

【化 2 9】



【 0 0 6 5】

得られた化合物 A 3 b の測定データを以下に示す。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) , 1.19 (d, 36H, CH_3), 1.48 (sept, 6H, CH), 7.77 (s, 2H, ArH), 8.02 (s, 2H, ArH) $^{13}\text{C NMR}$ 12.0, 18.8, 120.3, 124.9, 127.7, 131.9, 137.3, 142.9; EIMS (70 eV) m/z 620 (M^+).

【 0 0 6 6】

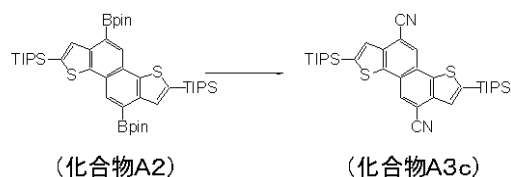
(合成例 1 3)

(5,10-Dicyano-2,7-bis(triisopropylsilyl)naphtho[1,2-b:5,6-b']dithiophene (以下、化合物 A 3 c) の合成)

化合物 A 2 (402 mg, 0.5 mmol), CsF (152 mg, 1.0 mmol), Zn(CN)_2 (352 mg, 3.0 mmol) 及び $\text{Cu(II)NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (483 mg, 2.0 mmol) を 80 ml のジオキサン-メタノール-水 (体積比 5/2/1) 混合溶媒中で 3 日間還流した。

冷却後、反応混合物をクロロホルムで抽出し、濃縮した有機層をカラムクロマトグラフィ (シリカゲル, クロロホルム) により精製し、化合物 A 3 c を黄色の固体として得た (67 mg, 22%)。

【化 3 0】



【 0 0 6 7】

得られた化合物 A 3 c の測定データを以下に示す。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) , 1.19 (d, 36H, CH_3), 1.50 (sept, 6H, CH), 7.85 (s, 2H, ArH), 8.49 (s, 2H, ArH) $^{13}\text{C NMR}$ 11.9, 18.7, 108.2, 117.6, 126.0, 127.5, 131

.5, 137.6, 140.8, 143.7; EIMS (70 eV) m/z 602 (M^+).

【 0 0 6 8 】

(合成例 1 4)

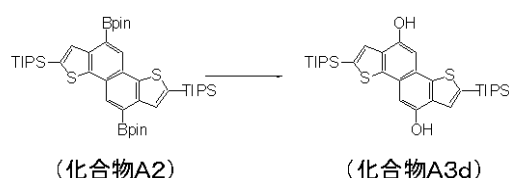
(5,10-Dihydroxy-2,7-bis(triisopropylsilyl)naphtho[1,2-b:5,6-b']dithiophene (以下、化合物 A 3 d) の合成)

化合物 A 2 (1.6 g, 2.0 mmol) とオキソン (6.9 g, 11 mmol) をアルゴン雰囲気下、THF (120 mL)、アセトン (24 mL)、水 (12 mL) の混合溶媒に加えた。

この混合物を遮光下、室温で 15 時間攪拌したのち、飽和 $Na_2S_2O_4$ 水溶液を加え反応を停止した。

溶媒を留去後、残渣を酢酸エチルで抽出し、有機層を濃縮後、カラムクロマトグラフィ (シリカゲル, クロロホルム) により精製することで、化合物 A 3 d (1.1 g, 91%) を得た。

【化 3 1】



【 0 0 6 9 】

得られた化合物 A 3 d の測定データを以下に示す。

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) 1.19 (d, 36H, CH_3), 1.46 (sept, 6H, CH), 5.27 (s, 2H, OH), 7.26 (s, 2H, ArH), 7.74 (s, 2H, ArH) ^{13}C NMR 12.0, 18.8, 102.9, 122.4, 129.8, 131.2, 135.0, 143.3, 147.9; EIMS (70 eV) m/z 584 (M^+).

【 0 0 7 0 】

さらに、合成例 1 1、1 4 で得られた化合物 A 3 a、A 3 d を用い、更なる官能基化を行った。

(合成例 1 5)

(5,10-Dihexadecyl-2,7-bis(triisopropylsilyl)naphtho[1,2-b:5,6-b']dithiophene (以下、化合物 A 4 a a) の合成

9 - BBN 溶液 (0.5 M solution in THF, 3 mL, 1.5 mmol) と 1 - hexadecyne (0.4 mL, 1.5 mmol) を室温で 6 時間攪拌することで調整した溶液に、 $PdCl_2(dppf)$ (41 mg, 0.05 mmol), 化合物 A 3 a (355 mg, 0.5 mmol) を加え、さらに溶媒として脱気した THF (10 mL) を塩基として $NaOH$ 水溶液 (1 mL of 1.5 M solution) を加え、15 時間還流した。

冷却後、クロロホルムで混合物を希釈し、有機層を水洗した後に濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィ (シリカゲル, クロロホルム) で精製することで、化合物 A 4 a a を白色の固体として得た (245 mg, 51%)。

【化 3 2】



【 0 0 7 1 】

得られた化合物 A 4 a a の測定データを以下に示す。

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) 0.88 (t, 6H, CH_3), 1.20 (d, 36H, CH_3), 1.25-1.37 (m, 52H, CH_2), 1.48 (sept, 6H, CH), 1.82 (quint, 4H, CH_2), 3.09 (t, 4H, CH_2), 7.68 (s, 2H, ArH), 7.78 (s, 2H, ArH) ^{13}C NMR 12.0, 14.3, 18.8, 22.8, 22.9, 29.5, 29.

10

20

30

40

50

7, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.9, 31.0, 31.7, 32.1, 34.5, 120.0, 124.8, 132.0, 134.2, 135.9, 138.6, 142.4; MS (MALDI-TOF, 1,8,9-trihydroxyanthracene matrix) m/z 100.76 (M^+).

【 0 0 7 2 】

(合成例 1 6)

(5,10-Bis(methoxycarbonyl)-2,7-bis(triisopropylsilyl)naphtho[1,2-b:5,6-b']dithiophene (以下、化合物 A 4 a b) の合成)

化合物 A 3 a (2 0 0 m g , 0 . 3 m m o l) の T H F (1 0 m L) 溶液に n - B u L i (0 . 4 m L , 0 . 7 m m o l , 1 . 6 5 M) を 0 で加え、混合物を室温で 3 0 分攪拌した後、塩化炭酸メチル (0 . 0 6 m L , 0 . 7 8 m m o l) を加えた。

室温で 1 6 時間攪拌後、水 (5 m L) と 1 N 塩酸 (5 m L) を加え、混合物をクロロホルムで抽出した。

濃縮した抽出液をカラムクロマトグラフィ (シリカゲル , クロロホルム) で精製し、黄色固体として化合物 A 4 a b (7 6 m g , 4 1 %) を得た。

【 化 3 3 】



10

20

【 0 0 7 3 】

得られた化合物 A 4 a b の測定データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 1.21 (d, 36H, CH_3), 1.51 (sept, 6H, CH), 4.09 (s, 2H, CH_2), 8.55 (s, 2H, ArH), 8.89 (s, 2H, ArH), $^{13}\text{C NMR}$ 12.1, 18.8, 125.3, 125.6, 126.8, 134.3, 136.9, 137.4, 145.4, 167.0; EIMS (70 eV) m/z 668 (M^+).

【 0 0 7 4 】

(合成例 1 7)

(5,10-Didodecyloxy-2,7-bis(triisopropylsilyl)naphtho[1,2-b:5,6-b']dithiophene (以下、化合物 A 4 d) の合成)

化合物 A 3 d (2 0 0 m g , 0 . 3 m m o l) と炭酸カリウム (1 0 0 m g , 0 . 7 m m o l) を D M F (1 0 m L) 中、室温で 2 時間攪拌した後、1 - プロモドテカン (0 . 3 m L , 1 . 1 m m o l) を加え 8 0 で 1 5 時間攪拌した。

冷却後、混合物に水 (5 m L) と 1 N 塩酸 (5 m L) を加え、クロロホルムで抽出した。

濃縮後、カラムクロマトグラフィ (シリカゲル , クロロホルム) にて精製し、化合物 A 4 d を白色固体として得た (2 6 2 m g , 8 4 %) 。

【 化 3 4 】



30

40

【 0 0 7 5 】

得られた化合物 A 4 d の測定データを以下に示す。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 0.88 (t, 6H, CH_3) 1.19 (d, 36H, CH_3), 1.25-1.37 (m, 5 2H, CH_2), 1.46 (sept, 6H, CH), 1.97 (quint, 4H, CH_2), 4.26 (t, 4H, CH_2), 7.15 (s , 2H, ArH), 7.70 (s, 2H, ArH) $^{13}\text{C NMR}$ 12.1, 14.3, 18.8, 22.8, 26.4, 29.4, 29.5, 29.6, 29.8, 29.8, 29.9, 32.1, 68.5, 99.2, 122.3, 130.8, 132.4, 134.0, 143.2, 151.8; MS (MALDI-TOF, 1,8,9-trihydroxyanthracene matrix) m/z 920.64 (M^+).

【 0 0 7 6 】

50

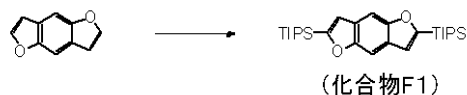
また、種々の無置換ベンゾジカルコゲノフェンを用いて、トリイソプロピルシリル基置換ベンゾジカルコゲノフェンを合成した。

(合成例 18)

(2,6-Bis(triisopropylsilyl)benzo[1,2-b:4,5-b']difuran (以下、化合物 F 1) の合成)

ナフト[1,2-b:5,6-b']ジチオフェンをベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジフランに代える以外、合成例 1 と同様にして、化合物 F 1 を得た。

【化 3 5】



10

【0077】

得られた化合物 F 1 の測定データを以下に示す。

88% yield. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 1.14 (d, 36H, CH_3), 1.41 (sept, 6H, CH), 7.06 (s, 2H, ArH), 7.60 (s, 2H, ArH); ^{13}C NMR 161.9 155.1 126.3 118.4 101.1 18.7 11.2; EIMS (70 eV) $m/z = 470$ (M^+).

【0078】

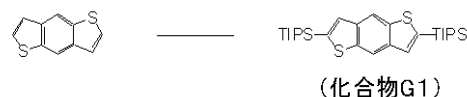
(合成例 19)

(2,6-Bis(triisopropylsilyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (以下、化合物 G 1) の合成)

20

ナフト[1,2-b:5,6-b']ジチオフェンをベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェンに代える以外、合成例 1 と同様にして、化合物 G 1 を得た。

【化 3 6】



【0079】

得られた化合物 G 1 の測定データを以下に示す。

88% yield. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) 1.16 (d, 36H, CH_3), 1.43 (sept, 6H, CH), 7.51 (s, 2H, ArH), 7.30 (s, 2H, ArH), ^{13}C NMR 12.0, 18.8, 115.7, 131.7, 138.4, 139.0, 140.7; EIMS (70 eV) m/z 502 (M^+).

30

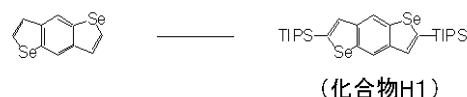
【0080】

(合成例 20)

(2,6-Bis(triisopropylsilyl)benzo[1,2-b:4,5-b']diselenophene (化合物 H 1) の合成)

ナフト[1,2-b:5,6-b']ジチオフェンをベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジセレンフェンに代える以外、合成例 1 と同様にして、化合物 H 1 を得た。

【化 3 7】



40

【0081】

得られた化合物 H 1 の測定データを以下に示す。

Quantitative yield. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) 1.16 (d, 36H, CH_3), 1.39 (sept, 6H, CH), 7.77 (s, 2H, ArH), 8.36 (s, 2H, ArH), ^{13}C NMR 12.2, 18.8, 121.2, 135.5, 140.9, 141.6, 142.3; EIMS (70 eV) m/z 598 (M^+).

【0082】

合成例 18 ~ 20 で得られたトリイソプロピルシリル基置換ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジカルコゲノフェン (化合物 F 1、G 1、H 1) をそれぞれ直接ホウ素化し、対応するベンゾジカルコゲノフェン誘導体用中間体を合成した。

50

【 0 0 8 3 】

(合成例 2 1)

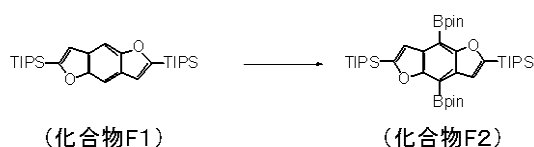
(4,8-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,6-bis(triisopropylsilyl)benzo[1,2-b:4,5-b']difuran (以下、化合物 F 2) の合成)

化合物 F 1 (1 mmol), ピナコールジボラン (2 mmol), [Ir(OMe)(COD)]₂ (5 mol%), 4,4'-ジ-t-ブチル-2,2'-ピピリジン (10 mol%) の乾燥シクロヘキサン溶液をアルゴン雰囲気、遮光下、80 で 10 時間攪拌した。

その後、ピナコールジボラン (2 mmol), [Ir(OMe)(COD)]₂ (5 mol%)、4,4'-ジ-t-ブチル-2,2'-ピピリジン (10 mol%) を 5 時間おきに 5 回添加することで、反応を促進させた。

反応混合物を冷却後、溶媒を留去し、残渣をクロロホルムに溶解し、カラムクロマトグラフィ (シリカゲル, クロロホルム) により精製し、化合物 F 2 を白色の固体として得た。

【 化 3 8 】



【 0 0 8 4 】

得られた化合物 F 2 の測定データを以下に示す。

97% yield. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) 0.57 (m, 36H, CH₃), 1.37 (s, 24H, CH₃), 7.40 (s, 2H, ArH); ¹³C NMR 161.9 159.3 130.8 119.3 101.6 83.5 24.9 18.9 11.6; EIMS (70 eV) m/z = 723 (M⁺).

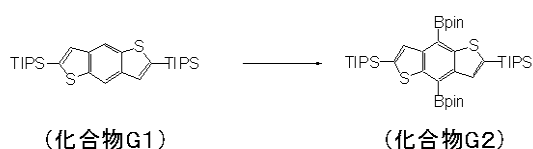
【 0 0 8 5 】

(合成例 2 2)

(4,8-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,6-bis(triisopropylsilyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (以下、化合物 G 2) の合成)

化合物 F 1 を化合物 G 1 にした以外、合成例 2 1 と同様にして、化合物 G 2 を合成した。

【 化 3 9 】



【 0 0 8 6 】

得られた化合物 G 2 の測定データを以下に示す。

74% yield. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) 1.18 (d, 36H, CH₃), 1.43(sept, 6H, CH), 1.46 (s, 24H, CH₃), 8.30 (s, 2H, ArH) ¹³C NMR 12.2, 18.9, 25.2, 84.2, 134.0, 138.7, 143.5, 148.2; EIMS (70 eV) m/z 754 (M⁺).

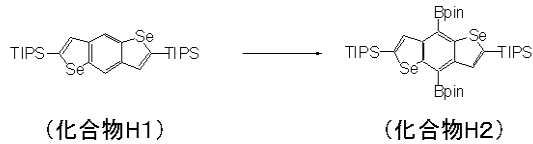
【 0 0 8 7 】

(合成例 2 3)

(4,8-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,6-bis(triisopropylsilyl)benzo[1,2-b:4,5-b']diselenophene (以下、化合物 H 2) の合成)

化合物 F 1 を化合物 H 1 にした以外、合成例 2 1 と同様にして、化合物 H 2 を合成した。

【化 4 0】



【 0 0 8 8】

得られた化合物 H 2 の測定データを以下に示す。

28% yield. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 1.19 (d, 36H, CH_3), 1.40(sept, 6H, CH), 1.45 (s, 24H, CH_3), 8.72 (s, 2H, ArH) $^{13}\text{C NMR}$ 12.4, 19.0, 25.2, 84.4, 138.0, 142.2, 145.8, 150.1; EIMS (70 eV) m/z 850 (M^+).

10

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 9】

上述したアセンジカルコゲノフェン誘導体及びその合成方法により、新たなアセンジカルコゲノフェン骨格を有する有機半導体材料等の研究、開発、実用化が期待される。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H049 VN01 VP02 VQ56 VQ58 VQ63 VQ68 VQ97 VR23 VS12 VS56
VS63 VS68 VS97 VU24 VW02