

Synthesis and Studies of a Variety of Thiophene Co-oligomers

(多様なチオフエンコオリゴマーの合成と性質)

学位論文内容の要旨

Poly- or oligothiophenes are important π -conjugated organic materials owing to their versatile applications in organic optical and electronic devices. Structural modification of thiophene backbone is an important issue to improve their solubility and diversify optical and electronic properties. Introduction of substituent on thiophene ring, incorporating foreign conjugated fragments or metal groups in thiophene backbone are the most common methods to improve their properties. In this regard, co-oligomers of metallacyclopentadiene (MCP) and thiophene (Figure 1) are an interesting class of conjugated oligomers, since 1) it is reactive oligomer in which MCP units could be converted to a various conjugated fragments and 2) itself can serve as organometallic oligomers having better optical and electronic properties. It is difficult to

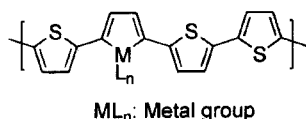


Figure 1. MCP thiophene co-oligomer

prepare such oligomer by common transition metal-catalyzed cross coupling reactions because of very active MCP unit which would be unstable in coupling condition and/or deactivate catalysts. Therefore, in situ metallacyclization of monomer unit containing alkyne group, is a good method to produce active MCP containing thiophene cooligomers. There are few reports on such method where phenylene monomers containing terminal

alkyne units were converted to corresponding MCP-phenylene intermediates by cycloaddition on metal center followed by conversion to different conjugated fragments. However, these methods give a mixture of regioisomeric MCP intermediates thus a mixture of final products. My research goal was to establish a method which would help to prepare regioisomerically pure MCP intermediates and do systematic study of the structure-property relationship.

I envisaged that connection of thiophene and alkyne moieties before converting to MCP, a pre-connected method, would help to produce a well-defined conjugated backbone with complete regioselectivity. Pre-connected oligodiyne were prepared by Sonogashira-Hagihara coupling of 2,2'-bithiophene and 4,4-bis(butoxymethyl)-1,6-heptadiyne (Figure 2). Oligodiyne were treated with one, two or three equiv. of Cp_2ZrBu_2 (Negishi

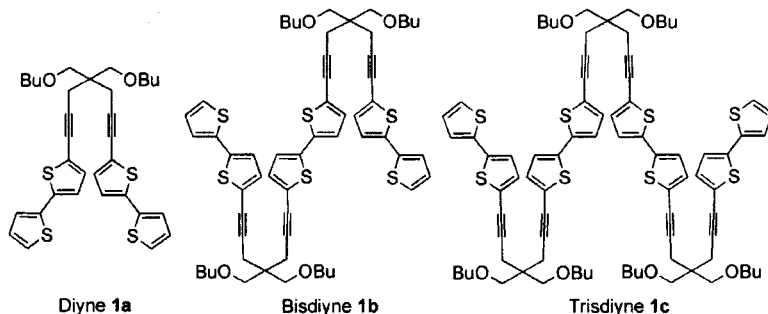
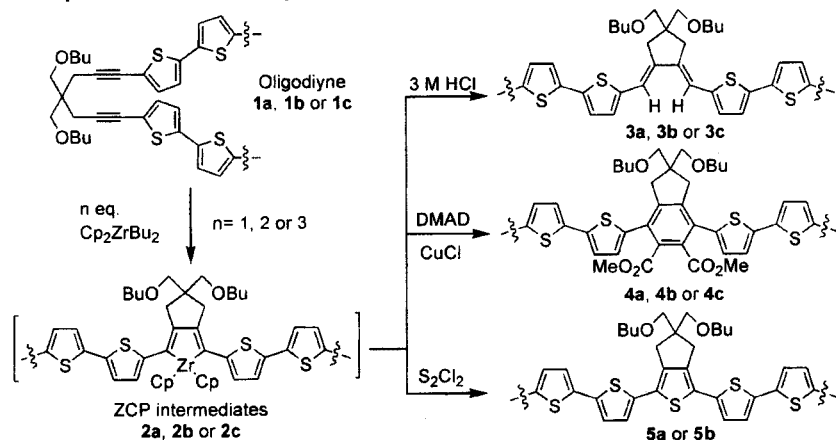


Figure 2. Bithiophene connected oligodiyne monomers

reagent) to afford the corresponding ZCP inserted oligothiophene intermediates (Scheme 1). Treatment of these intermediates with different reagents (3 M HCl, DMAD or S₂Cl₂) leads to a wide variety of thiophene cooligomers **3a-c**, **4a-c** or **5a-b**. Photophysical and electronic behaviors of those derivatives were studied by absorption and emission spectra in chloroform (Table 1).



Scheme 1. Variety of thiophene co-oligomers via zirconacyclopentadiene (ZCP) intermediates

Table 1. Absorption and emission data

	γ_{\max} (ϵ^a)	γ_{em} (Φ^b)	$E_{g,\text{optical}}$ (eV) ^c
3a	441 (33,660)	-	2.48
3b	497 (118,900)	-	2.17
3c	515 (144,700)	-	2.07
4a	341 (32,700)	473 (0.16)	3.16
4b	354 (72,520)	473 (0.20)	3.00
4c	358 (159,200)	473 (0.22)	2.95
5a	429 (37,370)	486 (0.20)	2.55
5b	475 (70,670)	543 (0.16)	2.26

^a molar extinction coeff. in M⁻¹cm⁻¹ (slope of the Abs (Y) vs. Conc. (X) plot), ^b quantum yield by comparison with standard sample, ^c optical band gap from absorption edge.

groups. However, transition metal containing thiophene oligomer which is rather air stable, have not been reported yet to the best of my knowledge. In the present work, I synthesized main chain type air stable thiophene cooligomer containing titanium transition metal centers. When diyne **1a** or **1b** was treated with 1 or 2 equiv. of Cp₂TiBu₂, respectively, titanacyclopentadiene containing thiophene co-oligomer **6** or **7** was produced in good yields (Figure 3). These products were purified under air and fully characterized by NMR and HRMS. I studied air stability, photophysical and electronic behaviors of these derivatives. These compounds have very high air stability in solid state (Figure 3). Solution phase stability was also

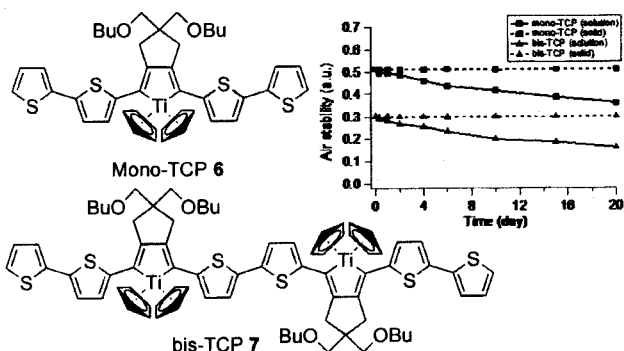


Figure 3. Titanacyclopentadiene containing thiophene co-oligomers and their air stability in solid/solution phase

Another goal of my research was to synthesize transition metal containing main chain type thiophene cooligomers. Various metallacyclopentadiene units of group 14 metals (Si, Sn or Ge) have been incorporated and studied by several

In summary, I was successful to establish a pre-connected approach to access a wide range of thiophene cooligomers. Pre-connection gives the advantage of synthesizing reactive MCP containing thiophene cooligomer which is difficult to make by coupling method. MCP unit was converted to different conjugated unit by various substrates. Photophysical and electronic properties were also studied for those cooligomers.

学位論文審査の要旨

主査	教授	澤村正也
副査	教授	鈴木孝紀
副査	教授	高橋保
副査	教授	稲辺保

学位論文題名

Synthesis and Studies of a Variety of Thiophene Co-oligomers

(多様なチオフエンコオリゴマーの合成と性質)

ポリチオフエンやオリゴチオフエンをはじめとする π 共役系有機材料は光学材料や電子材料に広く用いられる重要な化合物である。デバプラタ氏はこの π 共役系有機材料の合成において、新しい考え方を導入した。従来はチオフエン環などを繋いでポリチオフエンやオリゴチオフエンを合成しているが、著者はオリゴインにジルコニウムなどの遷移金属を反応させて、一気にオリゴチオフエンを合成する方法を開発した。

本博士論文は5つの章からなる。第1章はポリチオフエンやオリゴチオフエンを含む π 共役系の有機材料についての全体的な解説をおこなっている。

第2章はオリゴインの合成とジルコノセンジブチルとオリゴインとの反応によるジルコナシクロペンタジエン2量体、3量体の合成を行ない、このジルコナシクロペンタジエン2量体、3量体をペンタチオフエン誘導体すなわち、チオフエン5量体に、あるいはチオフエン8量体へ簡便に変換する方法について述べている。また同じジルコナシクロペンタジエン2量体、3量体を用いてフェニレンチオフエンコオリゴマーやジエン-チオフエンオリゴマーなどへの変換も容易にできることを示している。このように著者が開発した新規の方法では、同じ出発物質から様々なコオリゴマーが合成できるなど、これまでにない新しい概念を導入した方法となっている。また同じユニットを繰り返すこれまでの方法の限界を打ち破り、オリゴマーであるが、部分的にオブショナルなユニットを簡便に導入することもできることも本手法の特徴となっている。また従来ユニットを結合させていく際に生じていた結合部位の位置異性体問題も、最初のオリゴイン合成のところで既定しているので、異性体問題が解決されている。

第3章は第2章で合成した化合物の物性を調べている。UV、発光スペクトルなどの基礎的な物性から、有機薄膜太陽電池としての性能についても検討し、デバプラタ氏が合成したペンタチオフエンオリゴマーが太陽電池の変換効率に対して特異な添加効果を示すことを見出している。

第4章はこれまで有機元素、典型金属に限られていた π 電子系環状化合物に新しく遷移金属であるチタンを含む5員環であるチタナシクロペンタジエンが安定で π 電子系有機材料オリゴマーに利用できることを見出し、これを含むオリゴマーの合成をおこなった。これはこの分野の全く新しい化合物群である。

第5章では色素増感太陽電池の色素であるルテニウム錯体の配位子ビピリジン-チオフェン誘導体の合成に、これまでに著者が開発した合成手法を応用できることを示している。

これを要するに、著者はこれまでの π 共役系有機材料であるオリゴチオフェンなどの合成において全く新しい概念を提唱し、その概念が合成方法として具体的に有効であることを示しており、機能性有機材料開発の分野に対し貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。