

研究成果報告書

研 究 題 目		精密有機合成技術を基盤とした 新規有機エレクトロニクス材料の創製	実 施 年 度 2019 年度
代 表 研 究 者	所 属	岡山大学 異分野基礎科学研究所	
	氏 名	岩崎 真之	印

1. 研究の目的・背景

【背景】

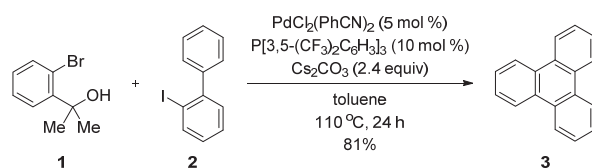
有機エレクトロニクス材料は、従来の無機材料に比べて、軽量性や耐久性、加工性の面ではるかに優れているため、これまで盛んに研究がおこなわれてきた。しかしながら、その原料となる多環芳香族炭化水素の合成には、芳香環どうしを逐次的に連結させる多段階の合成経路が必要であるため、その魅力的な性能にも関わらず、その誘導体化については十分な検討がなされていないのが現状である。つまり、有機エレクトロニクス材料の開発は、応用物理学者が中心となっておこなってきたが、手近にある化合物の物性を調査するのみで、精密な分子の設計についてはほとんど検討されていなかった。

【目的】

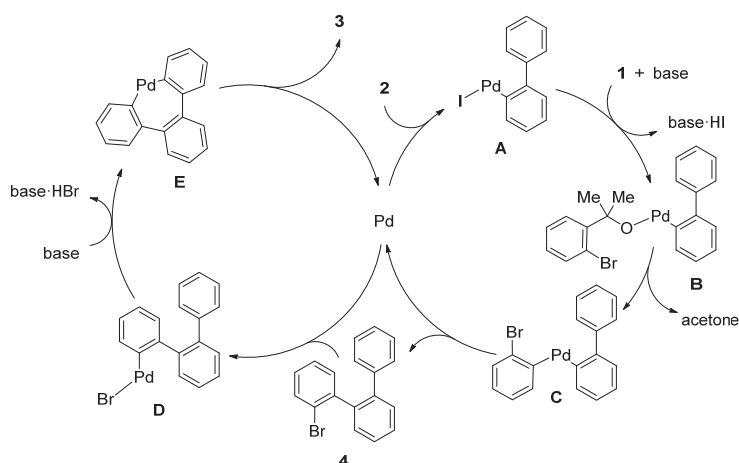
本研究では、触媒的な精密有機合成技術を利用することで、拡張 π 電子系分子を簡便に合成し、新しい高性能な有機エレクトロニクス材料を創製することを目的として、検討をおこなった。その結果、新しい環化反応剤として *o*-ブロモベンジルアルコールを開発し、これを用いたパラジウム触媒による環化反応を利用することで、トリフェニレンが簡便に合成できることを見いだした。トリフェニレンは、四つのベンゼン環から成る安定な構造を有しており、その特徴的な光学特性および電気化学特性から高い機能の発現が期待されている化合物群である。近年、トリフェニレン骨格を有する化合物が、有機エレクトロニクス材料として有効であることが報告されている。しかしながら、トリフェニレン骨格の構築には多段階の合成過程が必要であり、機能性有機材料としての利用に関して十分な検討がなされていなかった。一方、われわれが開発した *o*-ブロモベンジルアルコールの環化反応を利用すれば、入手容易な出発物質からトリフェニレンを一段階で合成できるため、多様な誘導体を提供することができる。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

まず、トリフェニレンを簡便に得ることを目的に、*o*-ブロモベンジルアルコールと *o*-ヨードビフェニルの反応について検討をおこなった。アルゴン雰囲気下、炭酸セシウムと触媒量の塩化パラジウム（ベンズニトリル）錯体、電子不足トリアリールホスフィンの存在下、*o*-ブロモベンジルアルコール **1** と *o*-ヨードビフェニル **2** の混合物を 24 時間加熱還流したところ、目的のトリフェニレン **3** を収率 81% で得た（下式）。



本反応は下図に示すような機構で進行すると考えている。まず *o*-ヨードビフェニル **2** がパラジウム(0) に酸化的付加する。このときヨウ化物 **2** の方が酸化的付加を起こしやすいために臭化物 **1** に優先して反応がおこる。次に、塩基存在下、ヨードパラジウム錯体 **A** とアルコール **1** の間で配位子交換がおこり、対応するアリール（アルコキシ）パラジウム錯体 **B** が生じる。続く β -炭素脱離によりジアリールパラジウム中間体 **C** が生成する。ここから、還元的脱離を経て、ブロモターフェニル **4** が生成する。さらに、生成したブロモターフェニル **4** が再生したパラジウム(0) に対して酸化的付加し、ベンゼン環の炭素－水素結合の切断を伴い、七員環のパラダサイクル **E** を形成する。最後に、還元的脱離が進行することで、目的のトリフェニレン **3** を与えるとともに、触媒活性種であるパラジウム(0) が再生する。



3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

消耗品費

・薬品類	825,000 円
・ガラス器具類	268,750 円
・実験消耗品	118,750 円
・ガス類	37,500 円

合計 1,250,000 円

申請時に計画した支出計画に従い、概ね予定通り経費を使用した。実験消耗品としては、保管用バイアル類、ラテックス手袋、攪拌子、ディスポピペット、試験管類、ゴムセプタム、反応解析用 TLC シートなどに使用した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究において、パラジウム触媒による *o*-ブロモベンジルアルコールの環化反応を利用することで、*o*-ヨードビフェニルからトリフェニレン骨格を簡便に構築できることを見いだした。本反応は、一挙に複数の炭素-炭素結合を構築することができるため、従来法に比べて短工程かつ簡便な操作で、トリフェニレンを得ることができる。トリフェニレンをはじめとする多環芳香族炭化水素は、有機エレクトロニクス材料として有用であることが報告されている。本研究により、有機エレクトロニクス材料の候補化合物を迅速に提供することが可能となった。また、自在に官能基をチューニングすることができるため、有機エレクトロニクス材料の研究開発が劇的に加速することは間違いない。今後、本手法をトリフェニレン以外の多環芳香族炭化水素に応用する。なお、予備的な検討において、トリフェニレンの構造類縁体であるフェナントレンも同様の方法論を用いることで合成できることを確かめている。また、合成した化合物を用いてデバイスを作成し、有機エレクトロニクス材料としての性能を評価する。研究は概ね順調に進展しており、新規有機エレクトロニクス材料を創製することで、近い将来、電気エネルギーを効率的に変換できるシステムを構築できると信じている。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

【学会発表】

- (1) 岩崎真之，銅触媒によるアルケンの位置選択的なアミノチオ化反応，第 9 回有機分子構築法夏の学校，発表 19，静岡，2019 年 5 月 11–12 日
- (2) 岩崎真之，Regioselective Annulation of Alkenes with Alkyl Halides, 2019 International Symposium on Chemistry Frontiers, 岡山，2019 年 8 月 23 日
- (3) 風尾靖喜，岩崎真之，西原康師，鉄触媒による α -ブロモエステルを用いた *o*-ビニル安息香酸のアルキル化を伴う環化反応，第 66 回有機金属化学討論会，P2-52，東京，2019 年 9 月 14–16 日
- (4) 岩崎真之，徐 傑，谷 有香里，符 立言，池本雄一，西原康師，銅触媒による塩化トリメチルシランと *N*-フルオロベンゼンスルホンイミドの位置選択的なクロロアミノ化反応，第 66 回有機金属化学討論会，P2-68，東京，2019 年 9 月 14–16 日
- (5) 岩崎真之，触媒的な炭素－硫黄結合形成反応の開発，フロンティア材料研究所講演会，神奈川，2019 年 11 月 8 日

【論文発表】

- (1) Masayuki Iwasaki, Jie Xu, Yukari Tani, Liyan Fu, Yuichi Ikemoto, Yasuyuki Ura, Yasushi Nishihara, Copper-Catalyzed Regioselective Aminothiolation of Alkenes with Chlorotrimethylsilane and *N*-Fluorobenzenesulfonimide under Microwave-Assisted Conditions, *Chem. Lett.* **2019**, 48, 281–284.
- (2) Masayuki Iwasaki, Kosei Nonaka, Song Zou, Yuta Sawanaka, Takaaki Shinozaki, Tomoya Fujii, Kiyohiko Nakajima, Yasushi Nishihara, Copper-Catalyzed Regioselective Aminothiolation of Aromatic and Aliphatic Alkenes with *N*-Fluorobenzenesulfonimide and Thiols through Three-Component Radical Coupling, *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 15373–15379.