

Title	炭素 - 水素および炭素 - 酸素結合を利用した多置換共役芳香族化合物の迅速合成法の開発
Sub Title	Development of convenient synthesis of multi-substituted conjugated aromatic compounds by means of carbon-hydrogen and carbon-oxygen bonds cleavage
Author	垣内, 史敏(Kakiuchi, Fumitoshi) 河内, 卓彌(Kochi, Takuya)
Publisher	
Publication year	2012
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2011. )
JaLC DOI	
Abstract	ルテニウム触媒を用いた芳香族ケトンの炭素 - 水素結合切断を経る芳香環への選択的炭素基導入を利用し、短工程で縮合多環式炭化水素を合成する新規方法論の開発に成功した。開発した手法を利用すれば、ペンタセン類、アントラセン類、ピセン類、ジベンゾアントラセン類の合成を容易に行うことができる。また、この反応に利用できる芳香族ケトンとアリアルボロン酸エステルおよびアルケンの組合せは多岐におよぶことも見出した。合成した化合物のいくつかを用いて有機電界効果トランジスタ特性を測定したところ、数例において中程度のホール移動度が観測された。
Notes	研究種目：基盤研究(B) 研究期間：2009～2011 課題番号：21350056 研究分野：化学 科研費の分科・細目：複合化学・合成化学
Genre	Research Paper
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_21350056seika">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_21350056seika</a>

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年3月31日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350056

研究課題名（和文）炭素－水素および炭素－酸素結合を利用した多置換共役芳香族化合物の迅速合成法の開発

研究課題名（英文）Development of convenient synthesis of multi-substituted conjugated aromatic compounds by means of carbon-hydrogen and carbon-oxygen bonds cleavage

研究代表者

垣内 史敏 (KAKIUCHI FUMITOSHI)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：70252591

研究成果の概要（和文）：ルテニウム触媒を用いた芳香族ケトンの炭素－水素結合切断を経る芳香環への選択的炭素基導入を利用し、短工程で縮合多環式炭化水素を合成する新規方法論の開発に成功した。開発した手法を利用すれば、ペンタセン類、アントラセン類、ピセン類、ジベンゾアントラセン類の合成を容易に行うことができる。また、この反応に利用できる芳香族ケトンとアリアルボロン酸エステルおよびアルケンの組合せは多岐におよぶことも見出した。合成した化合物のいくつかを用いて有機電界効果トランジスタ特性を測定したところ、数例において中程度のホール移動度が観測された。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed new entries of convenient syntheses of various acene derivatives such as pentacenes, anthracenes, picenes, and dibenzoanthracenes by means of ruthenium-catalyzed regioselective functionalization of carbon-hydrogen bonds in aromatic ketones including acetophenones and acenequinones. Our synthetic procedures of acenes can be applied to a variety of combination of aromatic ketones with arylboronates and/or alkenes. The organic field effect transistor (OFET) properties of the synthesized acenes were measured. The OFET fabricated from some of the products gave moderate hole mobility.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	9,400,000	2,820,000	12,220,000
2010年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2011年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	15,200,000	1,740,000	19,760,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：選択的合成・反応

## 1. 研究開始当初の背景

最近の有機合成化学分野における革新的な方法論の一つとして、不活性炭素－水素結合を直接合成反応に利用する手法がある。この手法では、有機化合物中に遍在する炭素－水素結合を高反応性の官能基に変換すること無く直接利用できるため、有機合成化学に

において最も重要な分子変換法となっている。

炭素－水素結合を利用した触媒反応の開発は、本申請者により様々な効率的な新規触媒反応を世界に先駆けて報告している。最近、アメリカ、イギリス、フランス、ドイツ等の欧米諸国や韓国、中国等のアジア諸国においても関連する研究が活発に行われているが、

既知の反応の効率化を行うに留まっている。これまでに、炭素-水素結合を使い有機電子材料等の有用物質を直截的に合成することに成功した例は報告されておらず、本研究提案は先駆的な取り組みである。本研究の成果は、世界の有機電子材料合成研究における革新的な方法論を与えると期待できる。

## 2. 研究の目的

有機半導体の開発に関する研究において、ペンタセンやルブレソ、アントラセン等のアセン類やヘキサペリーヘキサベンゾコロネン等のグラフェン類が高い電荷移動度を示すことが見出されており、これら化合物を修飾することにより電子材料としての物性の向上を行う研究が多く報告されている。

本研究では、本報告者が開発した炭素-水素結合のアリール化、アルケニル化およびアルキル化反応を利用し、高い電荷移動度を持ち、有機溶媒への溶解度が高いアセン類やグラフェン類の合成を、入手容易な化合物から短工程で合成する新方法論の開発を目指した。

平成21年度から23年度の3年間の研究期間中に、課題1「多置換アセン類の新規迅速合成法の開発」、課題2「グラフェン類の新規迅速合成法の開発」、課題3「自己集積性を持つアセン類の合成」、課題4「有機電子材料としての物性の検討」の検討を行い、縮合多環式炭化水素を短工程で合成できる新手法の開発を目指した。また、合成した化合物のいくつかをシリコン基板上で製膜したのち、それらもつ有機電界効果トランジスタ特性を測定し、有機電子材料としての特性の評価を行った。

## 3. 研究の方法

本研究では、本申請者が既に見出している芳香族化合物のオルト位炭素-水素結合や炭素-酸素結合切断を経る有機ホウ素化合物とのカップリング反応やアルケニルアセテートとのカップリング反応を利用し、 $\pi$ 共役系を伸長させた芳香族化合物を迅速に合成する新手法を開発する。主に次に示す4つのタイプの反応の開発を目指した。また、合成した化合物がもつ有機電子材料としての物性を測定した。

**タイプ1:** 芳香族ケトンのオルト位に様々なアリール基を導入した後に、ケトン部分の還元を行うことにより縮合多環式芳香族化合物へ変換し、多様な型のアセン類を簡便に合成する方法。

**タイプ2:** 合成したオルトアリール芳香

族ケトンのカルボニル基を、Wittig 試薬やTebbe 試薬、Petasis 試薬等を用いてメチレン化した後、 $\text{FeCl}_3$ 等で酸化することにより、 $\pi$ 共役を伸長させてグラフェン類を合成する方法。

**タイプ3:** アセチル基を持つ芳香族化合物のオルト位選択的アリール化を行った後、アセチル基の三量化反応によりベンゼン環を構築し、次いで  $\text{FeCl}_3$  等で酸化させることにより  $\pi$  共役系が伸長したヘキサペリーヘキサベンゾコロネン型のグラフェン類を合成する方法。

**タイプ4:** 炭素-水素結合と炭素-酸素結合の反応性の違いを利用することにより、アセン骨格の両側に異なった性質の置換基を導入し、 $\pi$ - $\pi$ スタッキングが効率的に起こる自己集積型  $\pi$  共役芳香族化合物を簡便に合成する方法。

各タイプの反応に適した化合物を各年度の研究で合成した。合成した化合物を楕形電極をもつシリコン基板上で製膜し、有機電界効果トランジスタとしての性能の評価を行った。

## 4. 研究成果

平成21年度から23年度の3年間の研究期間中で、課題1「多置換アセン類の新規迅速合成法の開発」、課題2「グラフェン類の新規迅速合成法の開発」、課題3「自己集積性を持つアセン類の合成」、課題4「有機電子材料としての物性の検討」を行った。

**課題1:** ルテニウム触媒存在下、アントラキノンとアリールホウ素化合物とを反応させることにより、テトラアリール置換アントラキノンの合成を達成した。これら生成物を還元的に芳香族化することにより、対応するアントラセン誘導体へ変換できる新手法の開発に成功した。アリール化以外にもオレフィンとの反応によるアルキル化を利用した変換反応も可能であることを見出している。これら一連の化合物は、有機溶媒への溶解度が高いなど、関連する化合物が持つ物性とは異なる性質を持つことも明らかにできた。

**課題2:** 芳香環がディスク状に縮合したグラフェン類は有機電子材料への利用が期待されており、それら化合物の合成を検討した。本検討では、次の3段階を経てグラフェン類を合成する迅速合成法の開発を目指して検討した。まず、アセトフェノン類を出発物質に用いることにより、オルト位にアリール基の導入を行った。次いで、得られた生成物を用いてアセチル基の脱水三量化反応を行うことにより、新しくベンゼン環を構築した。最後に芳香族炭素-水素結合間で脱水素型酸化反

応を行うことにより、芳香環同士を縮合させ、ディスク状構造を持つグラフェン類への変換を検討した。第2段階までのアリール化は、計画に即した方法で化合物を合成することができたが、それら化合物中のアセチル基を脱水三量化させる段階を進行させることが極めて困難であった。目的生成物の生成がMALDI-TOF MSにより確認されたが、極微量であったため、単離同定には至らなかった。

**課題3：** ベンゼン環5つが一次的に縮合したピセン類やジベンゾアントラセン類の合成を、アセトフェノン類を出発原料に用いて行った。これら化合物は、 $\pi$ 共役系が広がった構造を有しており、分子間のベンゼン環同士が $\pi$ スタッキングすることが期待された。アセチル基をもつ芳香族化合物の炭素-水素結合のアリール化やヘテロアリール化を利用してビアリール骨格を構築できる反応系を開発できた。また、これら生成物のアセチル基をエチニル基へと変換し、その後Lewis酸触媒を用いたアセチレン部位のベンゼン環への求電子置換により、新たなベンゼン骨格を構築した。開発した方法を利用することにより、ヘテロ芳香環骨格をもつ化合物の合成や様々な置換基をもつジベンゾアントラセンやピセン類を合成することが可能となった。

**課題4：** 合成した化合物は、ベンゼン環が5つ以上連続した構造をもつにも関わらず、空気、光、熱に安定な化合物であった。生成物の紫外・可視スペクトルやサイクリックボルタンメトリを測定することにより、それら化合物がもつHOMO-LUMOギャップを測定し、有機電子材料への利用が可能であるか評価を行った。また、物性の評価のしやすさや化合物の安定性を考慮して、合成した化合物のいくつかを用いて有機電子材料としての物性を評価した。合成した化合物をスピコート法により楕形電極へ塗布した素子を作成し、それらのp型有機電界効果トランジスタ特性を測定した。様々な測定条件下でも生成物は安定であったが、有機電解効果トランジスタとして利用するために必要な、十分に高い電荷移動度をもつ化合物の合成には至らなかったが、本合成法で合成した化合物が有機電界効果トランジスタ特性をもつことを明らかにした。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- 1) Ruthenium-Catalyzed Arylation of Fluorinated Aromatic Ketones via

ortho-Selective Carbon-Fluorine Bond Cleavage, K. Kawamoto, T. Kochi, M. Sato, E. Mizushima, F. Kakiuchi, *Tetrahedron Lett.*, **52**(44), 5888-5890 (2011). 査読有

- 2) Ruthenium-Catalyzed Acylation of Arylpyridines with Acyl Chlorides via ortho-Selective C-H Bond Cleavage, T. Kochi, A. Tazawa, K. Honda, and F. Kakiuchi, *Chem. Lett.*, **40**(9), 1018-1020 (2011). 査読有
- 3) Ruthenium-Catalyzed Conversion of  $sp^3$  C-O Bonds in Ethers to C-C Bonds Using Triarylboroxines, Y. Ogiwara, T. Kochi, and F. Kakiuchi, *Org. Lett.*, **13**(12), 3254-3257 (2011). 査読有
- 4) Convenient Synthesis of Dibenzo[*a,h*]anthracenes and Picones via C-H Arylation of Acetophenones with Arenediboronates, K. Kitazawa, T. Kochi, M. Nitani, Y. Ie, Y. Aso, F. Kakiuchi, *Chem. Lett.*, **40**(3), 300-302 (2011). 査読有
- 5) Room-Temperature Regioselective C-H/Olefin Coupling of Aromatic Ketones Using an Activated Ruthenium Catalyst with a Carbonyl Ligand and Structural Elucidation of Key Intermediates, F. Kakiuchi, T. Kochi, E. Mizushima, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**(50), 17741-17750 (2010). 査読有
- 6) Control of Product Selectivity by a Styrene Additive in Ruthenium-Catalyzed C-H Arylation, S. Hiroshima, D. Matsumura, T. Kochi, F. Kakiuchi, *Org. Lett.*, **12**(22), 5318-5321 (2010). 査読有
- 7)  $RuH_2(CO)(PPh_3)_3$ -Catalyzed Arylation of Aromatic Esters Using Arylboronates via C-H Bond Cleavages, K. Kitazawa, M. Kotani, T. Kochi, M. Langeloth, F. Kakiuchi, *J. Organomet. Chem.*, **695**, 1163-1167 (2010). 査読有

[学会発表] (計28件)

- 1) 2010年7月18-23日  
会議名：24th International Conference on Organometallic Chemistry (Taipei, Taiwan)  
(招待講演)  
講演題目：Mechanistic Studies of Ruthenium-Catalyzed Cross Coupling of ortho-Acylanilines with Arylboronic Acid Esters

- 2) 2010年9月24-26日  
会議名：China-Japan Symposium on Catalytic Organic Synthesis (中国、天津)  
(招待講演)  
講演題目：Palladium-Catalyzed Regioselective C-H Halogenation of Arylpyridines by Means of Electrochemical Oxidation
- 3) 2010年12月10日  
会議名：第3回グリーン元素科学シンポジウム(岡山理科大学、岡山)(招待講演)  
講演題目：不活性炭素結合と有機ホウ素化合物とのクロスカップリング反応
- 4) 2010年12月15-20日  
会議名：Pacifichem2010 (Honolulu, Hawaii) (招待講演)  
講演題目：Ruthenium-Catalyzed Carbon-Carbon Bond Formations via Aromatic C-H Bond Cleavage
- 5) 2011年1月25日  
会議名：The 14<sup>th</sup> SANKEN International Symposium 2011 (Otsu, Japan) (招待講演)  
講演題目：Catalytic Functionalization of Aromatic Compounds via Carbon-Hydrogen Bond Cleavage and Its Application
- 6) 2011年8月31日  
会議名：第28回有機合成化学セミナー(山形県天童市)(招待講演)  
講演題目：不活性炭素-水素結合切断を経る触媒的官能基導入法の開発と利用
- 7) 2011年9月6日  
会議名：14<sup>th</sup> Asian Chemical Congress (Bangkok, Thailand) (招待講演)  
講演題目：Catalytic C-H Arylation of Aromatic Ketones with Arylboronates and Its Applications
- 8) 2011年10月31日  
会議名：Green Chemistry Forum (Okayama, Okayama) (招待講演)  
講演題目：炭素-水素結合を利用した触媒的官能基導入法の開発
- 9) 2011年11月17日  
会議名：第8回触媒相模セミナー(綾瀬、神奈川)(招待講演)  
講演題目：不活性炭素結合を利用した触媒反応の開発と利用

[図書] (計6件)

- 1) 「クロスカップリングで何がどう変わる」垣内史敏, Ohm Bulletin, **47**(春号), 2-4 (2011).
- 2) 「新展開を見せる C-H 活性化研究」垣内史敏, 化学, **66**(3), 24-29 (2011).
- 3) C S J カレントレビュー 05 不活性結合・不活性分子の活性化 「C-H 活性化研究の流れ, 研究の歴史」Part 1、第2章 (pp 10-19)、茶谷直人、垣内史敏、化学同人、2011年.
- 4) C S J カレントレビュー 05 不活性結合・不活性分子の活性化 「sp<sup>2</sup>炭素-水素結合のアルキル化」Part 2、第1章 (pp 40-49)、垣内史敏、化学同人、2011年.
- 5) 触媒調製ハンドブック 「C-H 結合活性化反応」第4編、第10章 (pp 375-381)、垣内史敏、ネス・ティー・エス、2011年.
- 6) Ruthenium-Catalyzed Arylation of Ortho C-H Bond in an Aromatic with an Arylboronate: 8-Phenyl-1-Tetralone K. Kitazawa, T. Kochi, F. Kakiuchi, *Org. Synth.*, **87**, 209 (2010).

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

該当なし

○取得状況 (計0件)

該当なし

[その他]

該当なし

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

垣内 史敏 (KAKIUCHI FUMITOSHI)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：70252591

##### (2) 研究分担者

河内 卓彌 (KOCHI TAKUYA)

慶應義塾大学・理工学部・講師

研究者番号：70396779

##### (3) 連携研究者

該当なし