

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：54601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17859

研究課題名(和文) 遠隔炭素 - 水素結合官能基化反応による新規ピナフトールの合成

研究課題名(英文) Synthesis of novel binaphthol derivatives via remote C-H functionalization

研究代表者

亀井 稔之 (Kamei, Toshiyuki)

奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・准教授

研究者番号：70534452

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：金属触媒によるピナフトールの8位の官能基化は可能であったが、分子内のヒドロキシ基との反応が非常に速く、環化生成物であるペリキサンテノキサンテン(PXX)が優先的に得られてくることが分かった。

PXXの実用的な合成法はこれまでになく、環化反応の検討を重点的に行った。その結果、空気中の酸素を再酸化に利用することに成功し、効率的に誘導体合成が可能となった。

電気化学測定により、PXX誘導体が高いラジカルカチオン安定性を有することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Metal-catalyzed functionalization at 8 position of binaphthol proceeded. However, the intramolecular cyclization with hydroxy group was much faster than intermolecular reactions to afford peri-xanthenoxanthene (PXX) preferentially.

Since practical synthesis of PXX did not reported so far, the study was focused on the development of this intramolecular cyclization. As a result, efficient synthesis of PXX was developed using air as the reoxidant.

I disclosed that radical cation of newly synthesized PXX derivatives was found very stable from electrochemical analysis.

研究分野：有機合成化学

キーワード：C-H官能基化 p型半導体 ペリキサンテノキサンテン 銅触媒 空気酸化

### 1. 研究開始当初の背景

ピナフトール誘導体は、金属触媒の配位子、あるいはそれ自身がルイス酸触媒として働くことにより、多岐にわたる不斉触媒反応に用いられている化合物である。

(1) ピナフチル骨格を有する化合物を触媒、配位子として用いた反応は、3位に置換基を導入したピナフチル誘導体を用いて行われていた。これは3位置換基が反応場を立体的に制御することが可能であるからである。

(2) 3位置換基は立体制御と同時に2位の電子的環境を制御することにより不斉触媒反応を制御することも可能である。同様に電子的制御の例としては、6位に置換基を導入した例も報告されている。

### 2. 研究の目的

(1) ピナフトールの8位に置換基を導入する金属触媒反応を開発すること。その手法として、2位ヒドロキシ基への金属触媒の配位、それに続く軸回転を伴う遠隔炭素-水素結合活性化による新規反応の検討を行う。

(2) 8位置換基導入を利用した、ピナフチル軸の軸不斉制御を行う。また、8位軸不斉制御を用いた新規不斉触媒反応を開発する。

### 3. 研究の方法

(1) ピナフトール8位で炭素-水素結合に酸化的付加で進行すると予想できる低原子価金属錯体であるロジウム(I)、ルテニウム(0)、ルテニウム(II)、Ni(0)触媒を用い、アルケン、アルキン等不飽和結合種の挿入反応を検討した。

(2) ピナフトール8位でFriedel-Crafts型で反応する金属錯体である、高原子価の金属錯体であるPd(II)やRh(III)錯体を選択し、有機金属反応剤、不飽和カルボニル化合物との反応を行った。

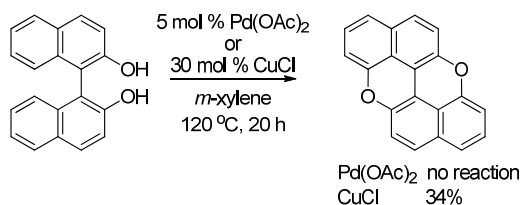
### 4. 研究成果

各種金属触媒、配位子、溶媒、反応剤を用いて研究の方法(1)の反応を検討したが反応は全く進行しなかった。

(2)の反応を指向し、各種金属触媒の検討を行ったところ、銅(I)を用いた時8位が活性化できることがわかった(Scheme 1)。しかしながら、分子内でのアルコールとの反応が非常に速く、分子間で異なる求核剤との反応を行うことはできなかった。

分子内のヒドロキシ基が反応し、ピナフトールの8,8位で環化した生成物はペリキサンテノキサンテン(以下、PXX)と呼ばれる化合物であり、折れ曲がる有機ディスプレイのp型半導体として用いられている。

Scheme 1

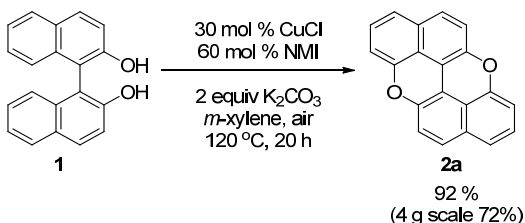


PXXは、これまで、等量の銅塩を酸化剤として用いた合成例はあるものの、触媒的かつ実用的合成法の報告例はなかった。

そこで、金属触媒の再酸化剤として空気中の酸素を用いることによる触媒的合成法の検討を行った。

触媒として塩化銅、配位子としてN-メチルイミダゾール(NMI)を用いることにより、空気中の酸素を銅の再酸化剤として用いた触媒反応の開発に成功した(Scheme 2)。その他の収率は低下するものの、4 g(15 mmol)スケールで大量合成することも可能である。銅触媒を用いない場合は反応は進行しない。

Scheme 2



反応は各種ピナフトール誘導体に対しても進行し、対応する新規PXX誘導体を得ることができる(Table 2)。

Table 2 反応の基質適応範囲

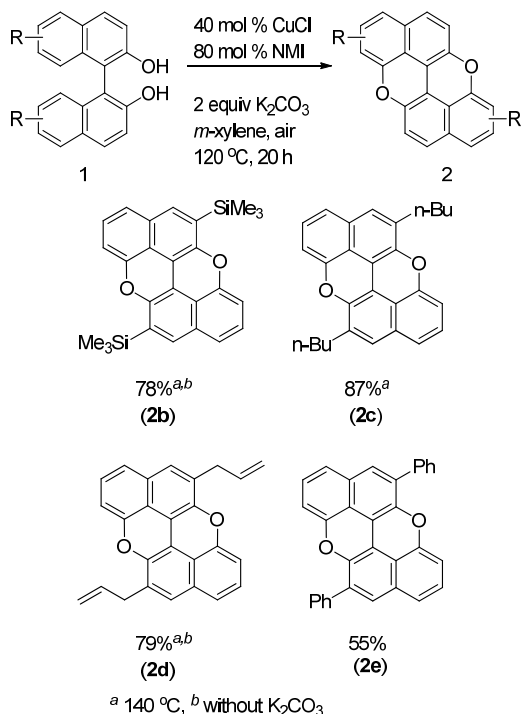
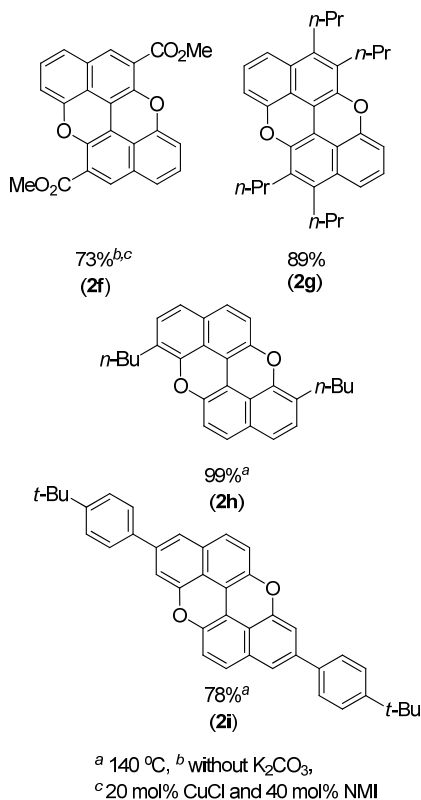


Table 2 反応の基質適応範囲 (つづき)



2-ナフトール誘導体を出発原料として反応を行うと、ワンポットで酸化のカップリングと環化反応が進行し、対応するPXX誘導体が得られる(Scheme 3)。

Scheme 3

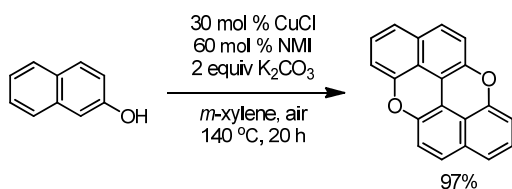


Table 3 最大吸収波長と発光波長

2	$\lambda_{\text{abs}}^a$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}^{a,c}$ (nm)	$\Phi_{\text{fl}}^{c,d}$ (%)
2a	442 <sup>b</sup>	450	-
2c	439	450	33.1
2d	441	450	22.6
2e	453	465	22.1
2f	480	505	12.8
2g	442	454	11.9
2h	446	454	29.0
2i	447	453	26.3

<sup>a</sup> Measured in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution (1×10<sup>-5</sup> M).

<sup>b</sup> Measured in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution (1×10<sup>-4</sup> M).

<sup>c</sup> Excited at  $\lambda_{\text{abs}}$ , <sup>d</sup> Quantum yield measured in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution (1×10<sup>-3</sup> M).

新規PXX誘導体の光物性 (Table 3) 電気化学的測定 (Table 4) を行った。PXX誘導体は、すべての化合物でストークスシフトがほとんどなく、平面性の高い剛直な化合物であると言える。また、低い酸化電位をもち、可逆性もよく安定なラジカルカチオンを与えることがわかった。

Table 4 電気化学測定

2	$E_{\text{ox}}^a$ (V)	$E_{\text{HOMO}}^b$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}^c$ (eV)
2a	0.810	-5.21	-2.43
2c	0.767	-5.16	-2.38
2d	0.777	-5.17	-2.39
2e	0.980	-5.38	-2.68
2f	0.833	-5.23	-2.39
2g	0.596	-5.00	-2.23
2h	0.686	-5.08	-2.32
2i	0.816	-5.21	-2.45

<sup>a</sup> Half-wave potentials, determined by CV in 0.1 M solution of Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; vs Ag/Ag<sup>+</sup>. <sup>b</sup> Estimated vs vacuum level from  $E_{\text{HOMO}} = -4.4 \text{ eV} - E_{\text{ox}}$ . <sup>c</sup>  $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_{\text{g}}$ , where  $E_{\text{g}}$  = optical gap, calculated from the optical absorption/emission data.

さらに、ナフトール骨格にイミドを付与することにより、新規ビスイミド誘導体である、ペリキサンテノキサテンビスイミド (PXXBI) を合成することにも成功し、新規n型半導体材料として利用できる可能性も示した。

## 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1件)

亀井稔之、瓜生瑞穂、嶋田豊司

Cu-Catalyzed Aerobic Oxidative C-H/C-O Cyclization of 2,2'-Binaphthols: Practical Synthesis of PXX Derivatives *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2714. (査読あり)  
DOI:10.1021/acs.orglett.7b01060

[学会発表] (計7件)

(1) 亀井稔之、西野創士、嶋田豊司  
銅触媒を用いたペリキサンテノキサテンのC-Hアリール化反応  
日本化学会第97春季年会  
2017年3月19日  
慶応大学日吉キャンパス (横浜市)

(2) 亀井稔之、松山尚樹、嶋田豊司  
パラジウム触媒を用いた6-アザ-1,2-  
オキサアンタントレン誘導体の合成と物性  
日本化学会第97春季年会  
2017年3月19日  
慶応大学日吉キャンパス(横浜市)

(3) 亀井稔之、木村汐里、竹内信彦、嶋  
田豊司  
銅触媒を用いた酸化的カップリング-環化  
反応によるペリキサンテノキサンテンビス  
イミドの効率的合成およびその物性評価  
日本化学会第97春季年会  
2017年3月18日  
慶応大学日吉キャンパス(横浜市)

(4) 亀井稔之、木村汐里、竹内信彦、嶋  
田豊司  
Cu-Catalyzed Oxidative  
Coupling-Cyclization for  
*peri*-Xanthenoxanthene Bisimide  
(PXXBI) Derivatives  
International Symposium on Catalyst &  
Fine Chemicals 2016  
2016年11月10日  
台北

(5) 亀井稔之、瓜生瑞穂、嶋田豊司  
イリジウム触媒を用いたペリザンテノザン  
テンのC-Hボリル化反応  
日本化学会第96春季年会  
2016年3月24日  
同志社大学田辺キャンパス(京田辺市)

(6) 亀井稔之、瓜生瑞穂、嶋田豊司  
Cu-Catalyzed oxidative C-H/C-O  
cyclization of binaphthols using air as  
the sole oxidant: Efficient synthesis of  
PXX derivatives  
PACIFICHEM 2015  
2015年12月21日  
ホノルル

(7) 亀井稔之、瓜生瑞穂、嶋田豊司  
空気中の酸素を再酸化剤として用いた銅触  
媒による酸化的C-H/C-O環化反応:  
効率的PXX合成法の開発  
第62回有機金属化学討論会  
2015年9月9日  
関西大学千里山キャンパス(吹田市)  
〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: ペリキサンテノキサンテンビスイミド  
化合物、その製造方法、有機EL素子、有機  
薄膜太陽電池  
発明者: 亀井稔之、高松嘉則、竹中直巳  
権利者: 同上

種類: 特許願  
番号: 特願 2017-049778  
出願年月日: 2016年8月31日  
国内外の別: 国内

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://nnctorg.sakura.ne.jp/index.html>

6. 研究組織  
(1) 研究代表者  
亀井 稔之(KAMEI, Toshiyuki) 奈良工  
業高等専門学校、物質化学工学科、准教授  
研究者番号: 70534452