

令和 元年 6 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2016～2018

課題番号：15KK0180

研究課題名（和文）C-H結合活性化を用いた新規フラレン及びその部分骨格を有するn型半導体の開発（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）C-H Bond transformations for n-type semiconductors of functional fullerenes and fullerene segments(Fostering Joint International Research)

研究代表者

金 鉄男 (JIN, Tienan)

東北大学・理学研究科・准教授

研究者番号：80431493

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 10,200,000円

渡航期間： 3ヶ月

研究成果の概要（和文）：マンガンの存在下ジプロミド反応剤とリチウム内包フラレンの選択的環化反応の検討を行った。Pd(II)触媒の存在下チアゾールが連続的C-H結合活性化を経る三両化環化付加反応により、新規星型 拡張縮環化合物ベンゾトリスチアゾール誘導体を高効率かつ高選択的に与えた。Pd(II)触媒の存在下、アルキンの末端にビフェニル基を有するオルトアルキニルアニリンの連続的環化反応により、ジベンゾカルバゾールが効率的に得られた。アルケンのタンデム型一電子酸化反応を用いた縮環 拡張反応の開発により、新奇な 共役ジスピロ環や 拡張縮合多環芳香族炭化水素（PAH）の効率的合成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、新規フラレンの官能基化およびフラレン部分骨格の構築に関する基礎研究と物質応用研究との連係による相乗効果を発揮させ、研究活動の実績を積み上げるとともに、国際的な緊密な研究交流を通じて信頼関係を築くこと、日本の高い学術的国際性を世界に示すところに意義がある。また、共同研究交流を通して、高いレベルの論文の研究成果を産出し、日本と中国の将来を担う若手研究者の交流を促進し、相手国の人材養成や基礎研究の振興に貢献するところに社会的意義がある。

研究成果の概要（英文）：The selective monocyclization of Cationic Lithium Endohedral Fullerene with dibromide in the presence of manganese powder has been studied. The selective cyclotrimerization of 5-bromothiazole through sequential C-H bond functionalization has been developed in the presence of Pd(II) catalyst toward synthesis of novel star-shaped -extended benzotristhiazoles. The biphenyl-tethered ortho-alkynylanilines undergo the tandem cyclization through Pd(II)-catalyzed C-N/ortho-C-H bond cleavage to give the corresponding dibenzo[a,c]carbazoles effectively. A novel FeCl₃-mediated oxidative spirocyclization for construction of a new class of dispirolinked -conjugated molecules, dispiro[fluorene-9,5'-indeno[2,1-a]indene-10',9''fluorene]s (DSFIFs), has been developed. A highly efficient single electron oxidative spirocyclization and 1,2-aryl migration tandem synthetic method for the construction of extended polyaromatic hydrocarbons (PAHs) has been developed.

研究分野：有機合成化学

キーワード： 拡張縮環骨格 官能基化フラレン 一電子酸化反応 C-H結合変換 フラレン部分骨格

様式 F-19-2

1. 研究開始当初の背景

フラーレン (C_{60}) および官能基化フラーレンは、高い対称性を有する分子であり、その電子親和性や安定性は高く、代表的な n 型半導体材料として、電界効果トランジスタ (FET)、超伝導デバイス、有機薄膜太陽電池、などのエネルギー問題の解決に役立つ素材として幅広く用いられている [1]。最近我々は、遷移金属触媒による「フラーレンラジカル種の形成」をカギ反応として様々な官能基化フラーレンの効率的かつ革新的な合成法の開発に成功しており、有機薄膜太陽電池の高効率化に役立つ新規フラーレンの電子アクセプター材料の合成を行ってきた [2]。一方、フラーレンのケージの空間に金属原子や小分子などを導入した内包フラーレンの合成と物性に関する研究が近年盛んに行われている。特に、リチウム内包フラーレン ($[Li^+@C_{60}]$) は、正電荷を内包したフラーレンとして、電荷の偏りによる誘電性や反応性などへの影響で多くの機能発見が期待されているが、その効率的な官能基化反応例は少ない。また、フラーレンの部分構造としてベンゼン環と 5 員環からのみ成る構造であるボウル状構造のような非平面型及び平面型の共役系化合物は、その低い LUMO レベルから n 型有機半導体としての応用が期待されている [3]。しかし、その高い歪み構造のためこれらのフラーレン部分骨格誘導体の合成は一般的に困難であり、有機半導体材料としての実際の応用例は報告されてない。近年我々は、パラジウム触媒を用いた芳香族 C-H 結合活性化反応の開発により、電子アクセプター材料である 9,9'-bifluorenylidene (9,9' BF) 誘導体や二つの 5 員環骨格を有する π 共役系ジベンゾペンタレン化合物、ロジウム触媒を用いた benzoquinoline と benzoindole などのヘテロ π 拡張縮環化合物の合成に成功した [4-6]。

2. 研究の目的

本研究は、リチウム内包フラーレンの新規触媒的官能基化反応およびフラーレン部分骨格の進化した構築法を開発を行ない、国際共同研究を通して新規 π 拡張有機半導体材料の効率的な合成および物性研究からエネルギー問題解決に役立つ新機能の創出を目的とする。

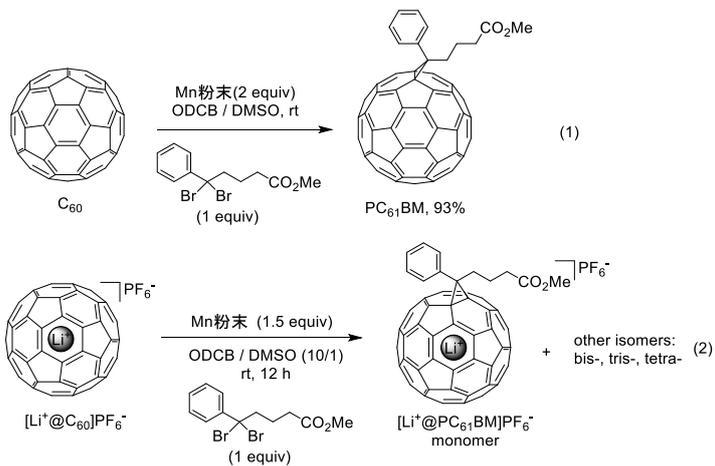
3. 研究の方法

(1) マンガン粉末を用いたフラーレン C_{60} の官能基化反応を用いて、リチウム内包フラーレンの環化反応を検討する。(2) 遷移金属触媒を用いた新規タンデム型 $C(sp^2)$ -H 結合活性化反応の開発により、インドールやチアゾール骨格で縮環した新規 π 拡張複素環化合物を合成する。(3) 新規タンデム型一電子酸化反応の開発により、新奇な π 系ジスピロ環やナノグラフエン骨格の構築を行う。(4) 合成した新規化合物の光学および電気化学特性の測定を行ない、電荷輸送材料および発光材料への展開を評価する。

4. 研究成果

(1) マンガン粉末を用いたリチウム内包フラーレンの官能基化反応の検討

最近我々は、マンガン粉末を用いた $[60]$ フラーレンと様々な活性ジプロミドとの環化反応により、様々なフラーレンのモノおよびビス環化付加体が高収率かつ高選択的に得られることを見出した (式 1) [7]。特に、現在有機薄膜太陽電池の標準アクセプターとして用いられる PCBM, ICBA, bisPCBM などが極めて高収率で得られることがわかった。これらの知見をもとに、 C_{60} フラーレンの代わりにリチウム内包フラーレン ($[Li^+@C_{60}]PF_6^-$) を用いてマンガン粉末の存在下ジプロミド化合物との環化反応を行った。しかし、 $[Li^+@C_{60}]PF_6^-$ は高い反応性を示し、目的のモノ環化付加生成物のほかに、二量体、三量体、四量体生成物の混合物を与えることが高分解能質量分析からわかった (式 2)。



(2) パラジウム触媒を用いた C-H 結合活性化による π 拡張縮環骨格の構築

(a) Pd 触媒を用いた連続 C-H アリール化反応による星型 π 拡張縮環骨格の構築

円盤状分子が配向して形成されたカラム構造から成る星型 π 共役化合物は、ディスコティック液相材料の一つとして、隣接する分子間の π 軌道の強い相互作用により、高い電荷輸送機能を示す [8]。我々は、 $Pd_2(dba)_3$ 触媒と XPhos 配位子の存在下 CsOAc 塩基を用いると、チアゾールの連続的 C-H アリール化反応を伴う環化三量化により、新奇な π 拡張星型ベンゾトリスチアゾールが効率的に構築できることを見出した (式 3)。本研究では、チアゾールの 4 位と 5 位の異なる C-H 結合の反応性を基に、2-アリール-4-臭素チアゾール基質分子設計およびパラジウム触媒とリン配位子の最適化により目的環化三量化反応の開発を達成した。反応機構の詳細な検

討により, 安定な thiazole-Pd-XPhos 中間体 A の形成はチアゾールの二量化および三量化反応に不可欠であることを明らかにした (図 1)。さらに, 本反応はオキサゾール基質にも適応可能であり, 様々な星型ベンゾトリスオキサゾール骨格の効率的な合成が可能になった (式 4)。

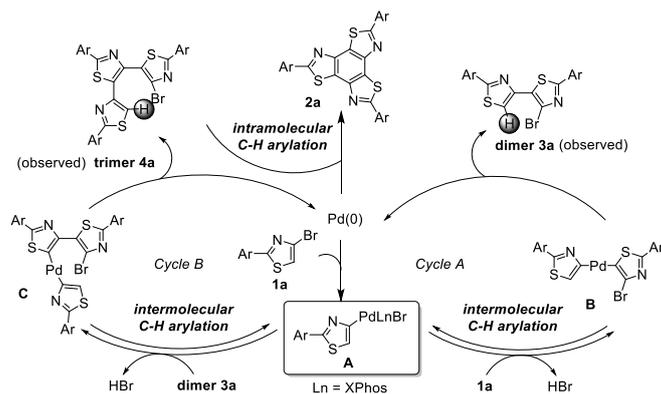
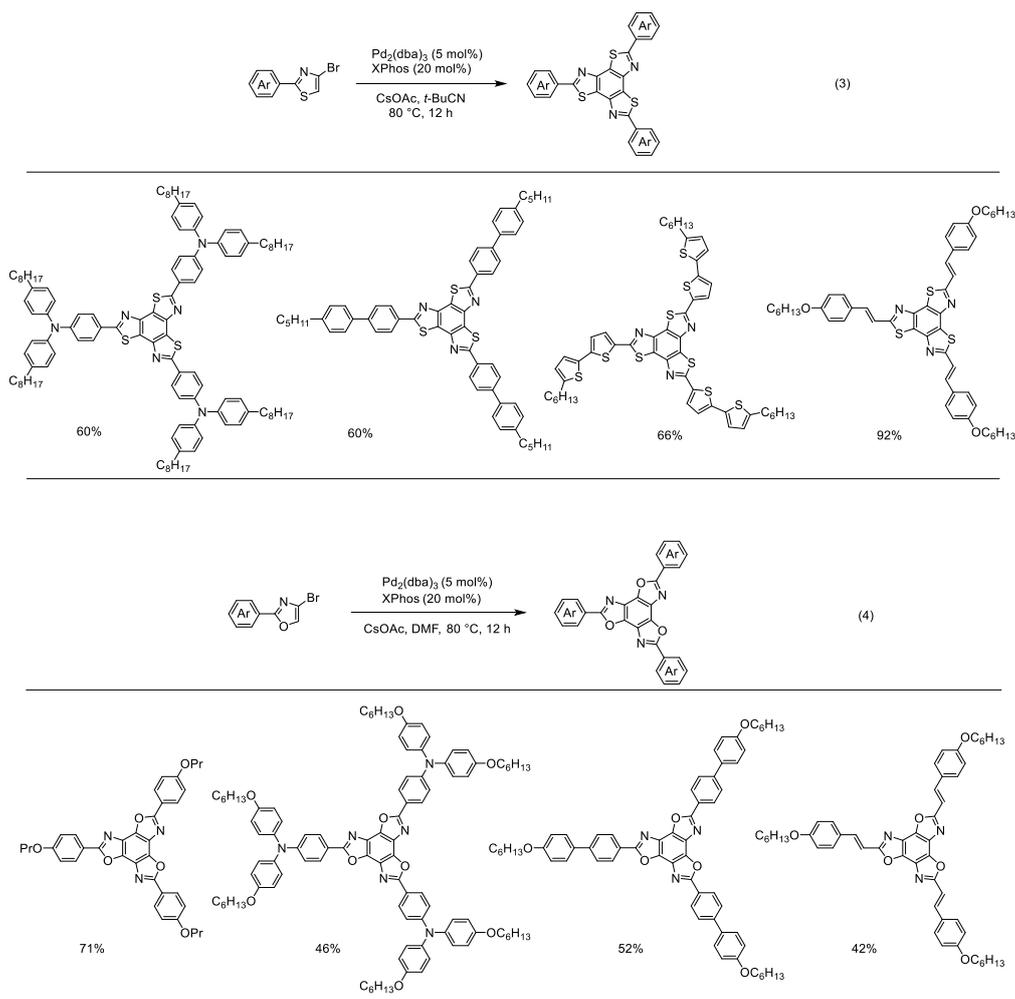
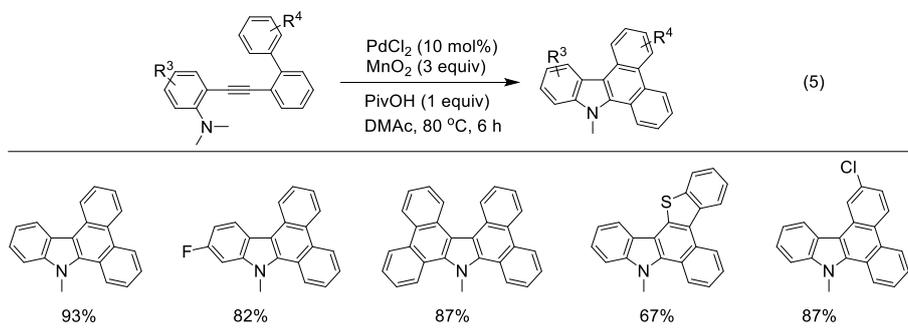


図 1. Pd 触媒を用いた連続的 C-H アリール化反応機構

(b) Pd 触媒を用いたオルト C-H および C-N 結合切断を経由するタンデム型環化反応によるジベンゾ[a, c]カルバゾール骨格の構築

大きな π 平面構造を有するジベンゾカルバゾール化合物は電子豊富なカルバゾール骨格を有することから, ホール輸送材料としての応用が期待されている。これまでインドール化合物を出発物質とした種々の合成法が報告されているが, アニリン出発物質からの構築法は開発されていない。我々は, これまでのビフェニルのオルト C-H 結合活性化の知見から, アルキル末端にビフェニル置換基を有する *N, N'*-ジメチルオルトアルキルアニリンに適切な Pd 触媒を用いれば, 分子内のインドールの構築とそれに続くオルト C-H 結合と C-N 結合の切断反応により, ジベンゾ[a, c]カルバゾールが構築できると考えた。その結果, PdCl₂ 触媒に酸化マンガンと PivOH 添加剤を用いると, のぞみのタンデム型環化反応が温和な条件で効率的に進行し, 様々なジベ

ンゾカルバゾール誘導体が高収率で得られた (式 5)。本反応は, Pd(II) 触媒のアルキンの活性化による 5-エンド環化反応, PivO⁻ アニオンによる C-N 結合切断, インドリウム-Pd 中間体の 6 員環遷移状態を経るオルト C-H 結合活性化, Pd(II) の還元的脱離により進行する。生成した Pd(0) 触媒種は酸化マンガンと系内で生成する HCl により酸化され, Pd(II) 活性触媒種を再生する。



(3) 新規一電子酸化反応による π 拡張骨格の構築

(a) 新規ジスピロ環の構築

π 共役系スピロ骨格はその特異なスピロ構造により, 非常に興味深い光学および電気的な性質を示すことから, 有機 EL 素子の発光材料やキャリア輸送材料として最近注目されている [9]。 π 共役系にスピロ骨格を導入すると, sp^3 炭素を通して繋がる二つの π 共役骨格が立体反発により交互に垂直するような剛直分子構造をとり, 固体状態におけるアモルファス性が向上するとともに, 隣接分子どうしの近接や電子的相互作用を妨げることができる。そのため π 共役系特性を維持したまま発光効率, 溶媒に対する溶解性, 環境安定性などが向上する傾向がある。最近我々は, 1,3-ブタジエン骨格を有する DFDPE 分子に $FeCl_3$ 酸化剤を用いると, 新規ジスピロ化合物として indeno[2,1-a]indene の π 拡張縮合多環骨格を有する DSFIIF が効率的に構築できることを見出した (図 2)。 DFDPE 分子の最高被占軌道 (HOMO) の DFT 計算により, 最も高い電子密度を有する 1,3-ブタジエン骨格の二つの C-C 二重結合が $FeCl_3$ 一電子酸化剤により選択的に酸化されジカチオン種を形成し, 更に分子内の Friedel-Crafts 反応により生成物が得られることを明らかにした。また, 新規 DSFIIF ジスピロ骨格にエステル基 (DSFIIF-ester) やジアルキルアミノ基 (DSFIIF-amine) を導入すると, 無置換 DSFIIF より溶液中で高い蛍光量子収率が得られることを明らかにした。

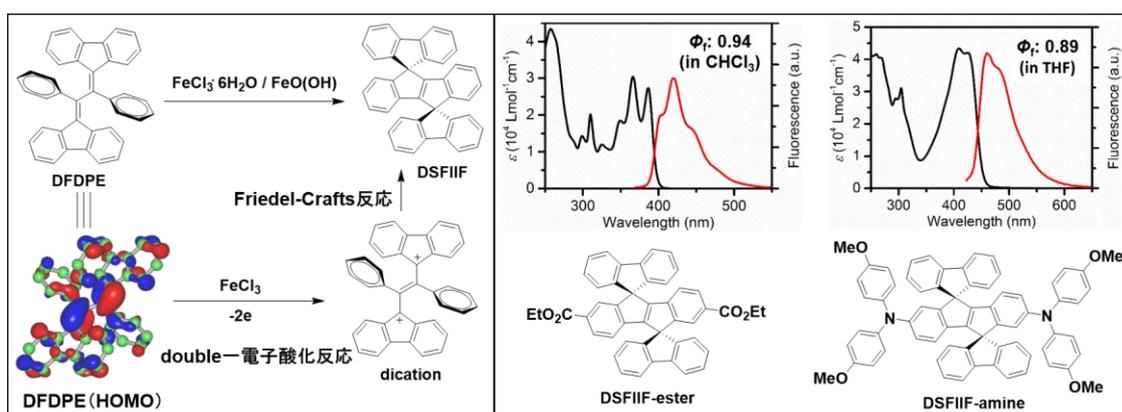


図 2. 一電子酸化反応による新規 π 拡張縮合多環ジスピロ骨格 (DSFIIF) の構築反応および蛍光特性

(b) 新規 π 拡張多環芳香族炭化水素の構築

π 拡張多環芳香族炭化水素 (PAH) はナノグラフェン分子として, その形状, エッジ, π 共役の長さなどの調節によって電子構造や分子間のパッキング構造が劇的に変化し, 様々な興味深い光電子機能特性を示す [10]。我々は, 電子豊富なアルケンを選択的一電子化的環拡張反応をカギ反応として, 様々な π 拡張 PAH の合成に成功した (図 3)。塩化銅または DDQ などの一電子酸化剤を用いると, オルトビフェニルメチレンフルオレン BPFM のアルケン二重結合に一電子酸化反応が起こり, それに続く連続的スピロ環化反応と 1,2-骨格転移により, ジベンゾクリセン DBC 骨格が容易に構築できることを見出した。更に本反応を拡大することで種々の新規歪んだ π 拡張 PAH の効率的合成も可能になった。

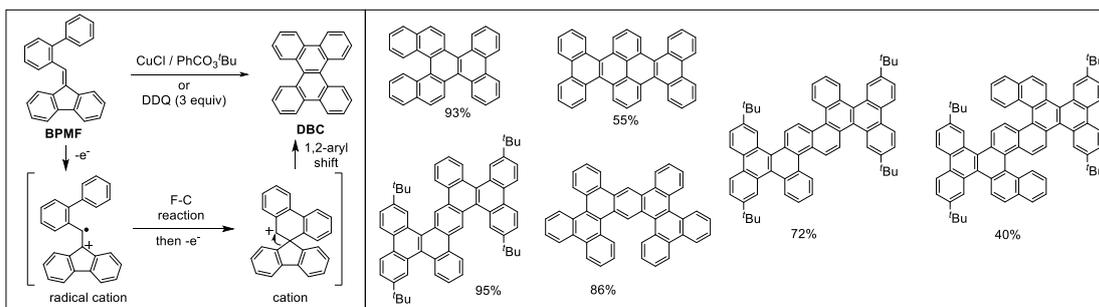


図3. 新規酸化的環拡大反応による π 拡張 PAH の合成

今後はこれまでの遷移金属触媒反応を用いた C-H 結合活性化, タンデム型環化, 一電子酸化, 環拡張, などをカギ反応として, 反応設計および分子設計により新しい π 系分子の高効率な合成法を開発する。光学および電気化学特性, さらにデバイス化などの検討により, 既存の材料を超える高性能な光電子材料の発見を期待する。

<引用文献>

- ① Li, C.-Z.; Yip, H.-L.; Jen, A. K.-Y. *J. Mater. Chem.* **22**, 2012, 4161-4177.
- ② 金鉄男, 遷移金属触媒を用いた官能基化フラウレンの新規合成法の開発, 有機合成化学協会誌, Vol. 73, No. 3, 2015, 241-253.
- ③ Amaya, T.; Seki, S.; Moriuchi, T.; Nakamoto, K.; Nakata, T.; Sakane, H.; Saeki, A.; Tagawa, S.; Hirao, T. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 2009, 408-409.
- ④ Zhao, J.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Jin, T. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 2014, 9540-9543.
- ⑤ Zhao, J.; Oniwa, K.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Jin, T. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 2013, 10222-10225.
- ⑥ Zhang, X.; Si, W.; Bao, M.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Jin, T. *Org. Lett.* **16**, 2014, 4830-4833.
- ⑦ Si, W.; Zhang, X.; Lu, S.; Yasuda, T.; Asao, N.; Han, L.; Yamamoto, Y.; Jin, T. *Sci. Rep.* **5**, 2015, 13920.
- ⑧ Laschat S.; Baro A.; Steinke N.; Giesselmann F.; Hägele C.; Scalia G.; Judele R.; Kapatsina E.; Sauer S.; Schreivogel A.; Tosoni M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 2007, 4832-4887.
- ⑨ Saragi, T. P. I.; Spehr, T.; Siebert, A.; Lieker, T. F.; Salbeck, J. *Chem. Rev.* **107**, 2007, 1011-1065.
- ⑩ Wu, J.; Pisula, W.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **107**, 2007, 718-747.

5. 主な発表論文等

(研究代表者は下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ① Zhanqiang Xu, Kazuaki Oniwa, Hiromasa Kikuchi, Ming Bao, Yoshinori Yamamoto, Tienan Jin,* Masahiro Terada, Pd-Catalyzed Consecutive C-H Arylation Triggered Cyclotrimerization: Synthesis of Star-shaped Benzotriazolones and Benzotrisoxazolones. *Chem. Eur. J.* 査読有り, **24**, 2018, 9041-9050. Selected as Cover Feature, DOI: 10.1002/chem.201801849.
- ② Sheng Zhang, Hengmin Ma, Hon Eong Ho, Yoshinori Yamamoto, Ming Bao, Tienan Jin,* Pd-Catalyzed cascade cyclization of *o*-alkynylanilines via C-H/C-N bond cleavage leading to dibenzo[*a, c*]carbazoles. *Org. Biomol. Chem.* 査読有り, **16**, 2018, 5236-5240. DOI: 10.1039/c8ob01386a.
- ③ Xuan Zhang, Zhanqiang Xu, Weili Si, Kazuaki Oniwa, Ming Bao, Yoshinori Yamamoto, Tienan Jin,* Synthesis of extended polycyclic aromatic hydrocarbons by oxidative tandem spirocyclization and 1,2-aryl migration. *Nature Commun.* 査読有り, **8**, 15073 (2017). DOI: 10.1038/ncomms15073.
- ④ Jian Zhao, Zhanqiang Xu, Kazuaki Oniwa, Naoki Asao, Yoshinori Yamamoto, Tienan Jin,* FeCl₃-Mediated Oxidative Spirocyclization of Difluorenylidene Diarylethanes Leading to Dispiro[fluorene-9,5'-indeno[2,1-*a*] indene-10',9''-fluorene]s. *Angew. Chem. Int. Ed.* 査読有り, **55**, 259-263 (2016). DOI:10.1002/anie.201507794.

[学会発表] (計9件)

- ① 金鉄男, 山本嘉則, フルオレニリデンの一電子酸化反応を用いた π 拡張縮環化合物の合成, 第29回基礎有機化学討論会, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 2018年9月6-8日. (口頭発表)
- ② Tienan Jin, Yoshinori Yamamoto, Masahiro Terada, Pd-Catalyzed Dual C-H Activation of Bis-biaryl Alkynes and Biaryl Alkynes. The Fourth International Symposium on C-H Activation (ISCHA-4), Hiyoshi Campus, Keio University, Japan, August 30-September 2, 2018. (ポスター発表)
- ③ Zhanqiang Xu, Tienan Jin, Masahiro Terada, Pd-Catalyzed Homo-cyclotrimerization of 4-Bromothiazoles for Synthesis of Benzotristhiazoles. 第63回有機金属化学討論会, 東北大学川内キャンパス, 2017年9月7-9日. (ポスター発表)
- ④ Tienan Jin, Jian Zhao, Zhanqiang Xu, and Yoshinori Yamamoto, FeCl₃-Mediated Oxidative Spirocyclization of Difluorenylidene Diarylethanes Leading to Dispiro[fluorene-9,5'-indeno[2,1-a]indene-10',9"-fluorene]s. 19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 2017), International Convention Center Jeju Island, Jeju City, South Korea, June 25-29, 2017. (ポスター発表)
- ⑤ 金鉄男, 新規C-H結合直接変換反応を用いた縮合多環式 π 共役骨格の構築, 化学系学協会東北大会, いわき明星大学, 福島いわき市, 2016年9月10-11日 (招待講演)
- ⑥ Yoshinori Yamamoto, Tienan Jin, Direct C-H Bond Transformations Toward Construction of π -Conjugated Polycycles. International Conference Nature Inspired Initiatives in Chemical Trends (NIICT), Organic Synthesis 2016, Hyderabad, India, September 19-20, 2016. (招待講演)
- ⑦ Tienan Jin, Hon Eong Ho, Kazuaki Oniwa, and Yoshinori Yamamoto, *N*-Methyl Transfer Induced Copper-Mediated Oxidative Diamination of Alkynes, 第63回有機金属化学討論会, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 2016年9月14-16日. (ポスター発表)
- ⑧ Yoshinori Yamamoto, Tienan Jin, Direct C-H Bond Transformations Toward Construction of π -Conjugated Polycycles. Dombay Organic Conference Cluster DOCC-2016, Dombay, Russia, May 29-June 04, 2016. (招待講演)
- ⑨ Tienan Jin, Xuan Zhang, Zhanqiang Xu, Yoshinori Yamamoto, Oxidative Aromatization of 9-([1,1'-Biphenyl]-2-ylmethylene)-9H-fluorenes via Spirocyclization and 1,2-Aryl Migration Cascade for Synthesis of Polyaromatic Hydrocarbons. 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis (20th ISHCXX), Kyoto, July 10-15, 2016. (ポスター発表)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

[その他]

ホームページ: <http://www.orgreact.sakura.ne.jp/index.html>

6. 研究組織

研究協力者

[主たる渡航先の主たる海外共同研究者]

研究協力者氏名: 包 明

ローマ字氏名: Bao Ming

所属研究機関名: 大連理工大学 (中国)

部局名: 精細化工国家重点実験室

職名: 教授

[その他の研究協力者]

研究協力者氏名:

ローマ字氏名:

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。