

研究種目：特定領域研究

研究期間：2005～2009

課題番号：17065020

研究課題名（和文）新規芳香族アセチレン骨格の構築と高度分子変換

研究課題名（英文）Construction of Nobel Aromatic Acetylene and Advanced Molecular Transformation

研究代表者

大寺 純蔵 (OTERA JUNZO)

岡山理科大学・工学部・教授

研究者番号：20131617

研究成果の概要：スルホンとアルデヒドに塩基を逐次滴下するワンポット反応を確立し各種芳香族アセチレンを合成した。さらに塩基に工夫を加えることにより、究極のアセチレン合成法を確立した。また、合成されたフェニレンエチニレン化合物が有機材料として有望であることが判明した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	34,800,000	0	34,800,000
2006年度	17,400,000	0	17,400,000
2007年度	17,400,000	0	17,400,000
2008年度	17,400,000	0	17,400,000
年度			
総計	87,000,000	0	87,000,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：芳香族, アセチレン, 分子変換, 炭素-炭素結合, ワンポットプロセス

1. 研究開始当初の背景

化学産業の基盤であるプロセス有機合成化学のニーズに応えうる真の高度分子変換は限られていた。なかでも電子材料として有望な芳香族アセチレン化合物は従来遷移金属を触媒として用いる反応で合成されていた。

2. 研究の目的

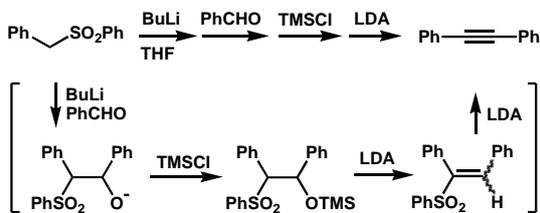
遷移金属触媒に依存しない芳香族アセチレンの実践的な合成法を確立し、得られた化合物の光学的な特徴を明らかにするとともに、電子材料としての可能性を探索することを目的とした。

3. 研究の方法

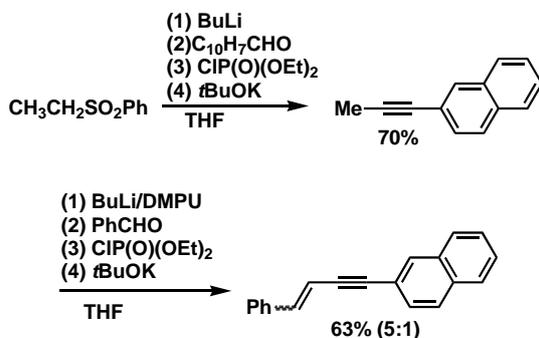
スルホンとアルデヒドの二重脱離反応によりアセチレン結合を形成する。得られた芳香族アセチレン化合物の特性を吸収スペクトル、蛍光スペクトル、その他の物理化学的測定手段により明らかにする。さらに物性科学の専門家と協力し、芳香族アセチレン化合物の有機 EL, FET 部材としての可能性を探索する。

4. 研究成果

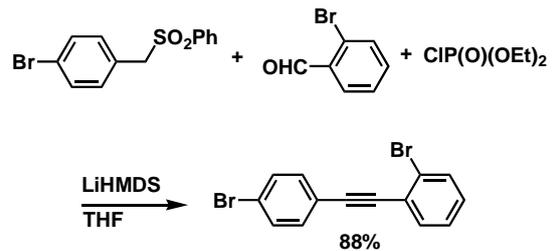
スルホンとアルデヒドに塩基を逐次滴下するワンポット反応を確立し各種芳香族アセチレンを合成した (スキーム 1)。エチルスルホンを用いた場合には、1-アリアルプロピンが得られ、これを原料に用いて拡張 π 共役分子を合成することに成功した (スキーム 2)。さらに塩基に工夫を加えることによりスルホン、アルデヒド、塩基を一気に混合するワンショット反応を開発した。これにより反応プロセスは格段に簡略化され、究極のアセチレン合成法が誕生した (スキーム 3)。



Scheme 1.

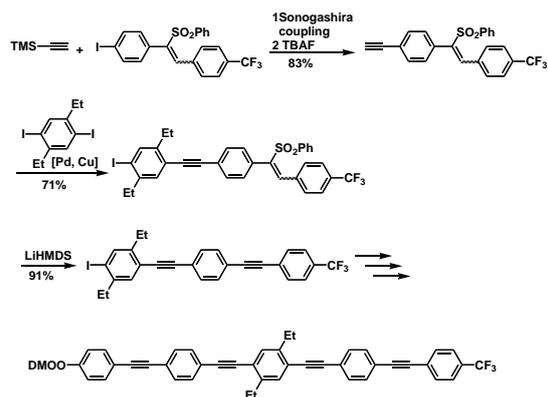


Scheme 2.



Scheme 3.

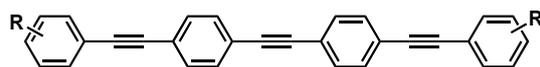
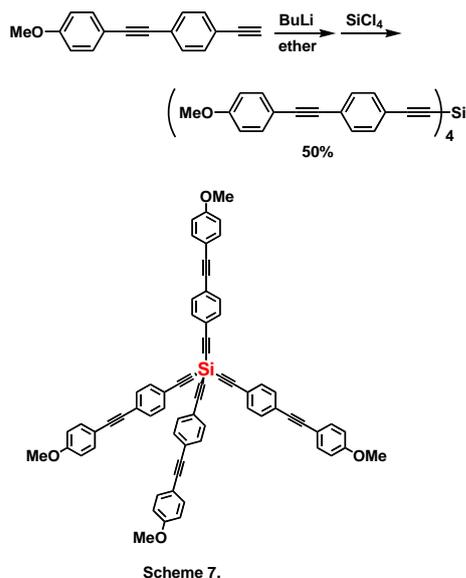
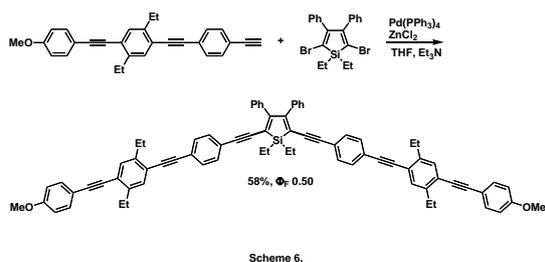
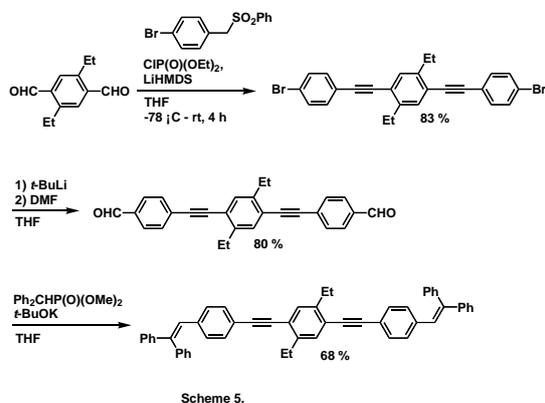
二重脱離アセチレン合成法は中間体としてビニルスルホンを経由するが、ハロゲン置換ビニルスルホンを経由して芳香族アセチレン前駆体として利用することでより複雑な拡張共役型フェニレンエチニレンを合成することができた (スキーム 4)。



Scheme 4.

合成された芳香族アセチレンは 300-500 ナノメートルに強い蛍光を示すとともに高いホール輸送能を持つことが明らかになった。これらの化合物を用いて有機 EL デバイスを作成したところ高い外部量子収率 (2.5%) を示した (スキーム 5)。また、フェニレンエチニレンをシロールに置換した場合には、これまでの報告例を遙かに凌駕する高い蛍光量子収率を持つシロールを合成することができた (スキーム 6)。また、フェニレンエチニレンをケイ素に置換したテトラエチルシランがケイ素上の軌道を介して三次元的に拡張し

たπ共役系を持つことが明らかになった（スキーム7）。さらに直鎖状フェニレンエチニレン化合物は FET 素材として有望であることが判明した（スキーム8）。



R	FET	mobility μFET [cm ² /(Vs)]
H	p-type	1.3 x 10 ⁻³
p-Me	p-type	6.5 x 10 ⁻⁴
m-Me	n.d.	n.d.
p-hex	p-type	3.5 x 10 ⁻⁵
p-CF ₃	n-type	1.3 x 10 ⁻⁷

Scheme 8.

以上のごとく、本研究は当初期待した通りの成果を上げることができた。

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 30 件）

- ① Mugisawa, M.; Orita, A.; Otera, J.; Sawada, H., Synthesis and Applications of Novel Fluoroalkyl End-Capped Cooligomers Containing Diphenylacetylene Segments: A New Approach to the Surface Arrangement of Diphenylacetylene Segments on the Traditional Organic Polymer; *Polymers Adv. Technol.* **2010**, *21*, 158-163. 査読有
- ② An, D.-L.; Chen, Q.; Yang, Z.; Yan, H.; Fang, J.-K.; Su, Q.; Dong, W. R.; Orita, A.; Otera, J. Selective Tandem Inter/Intramolecular Eglinton Coupling for Chiral Cyclophane Synthesis; *Synth. Commun.* **2009**, *39*, 3092-3100. 査読有
- ③ An, D.-L.; Chen, Q.; Fang, J.-K.; Yang, H.; Orita, A.; Miura, N.; Nakahashi, A.; Monde, K.; Otera, J. Vibrational CD Spectroscopy as a Powerful Tool for Stereochemical Study of Cyclophanes in Solution; *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1689-1692. 査読有
- ④ Qiu, R.; Zhang, G.; Xu, X.; Zou, K.; Shao, L.; Fang, D.; Li, Y.; Orita, A.; Saijo, R.; Mineyama, H.; Suenobu, T.; Fukuzumi, S.; An, D.-L.; Otera, J. Metallocene Bis(perfluoroalkanesulfonate)s as Air-Stable Cationic Lewis Acids; *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1524-1528. 査読有
- ⑤ Mao, G.; Orita, A.; Fenenko, L.; Yahiro, M.; Adachi, C.; Otera, J. Blue Emitting Fluorophores of Phenyleneethynylenes Substituted by Diphenylethenyl Terminal Groups for Organic Light-Emitting Diodes; *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *115*, 378-384. 査読有
- ⑥ Babu, G.; Orita, A.; Otera, J. Facile Carbolithiation of Bent Alkyne without Catalyst. Tandem Route to

- Dibenzo[*b,f*]pentalenes from Dibenzocyclooctadiyne; *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 1296-1297. 査読有
- ⑦ Doi, T.; Orita, A.; Matsuo, D.; Saijo, R.; Otera, J., 1,2-Diarylethenyl Sulfones: Readily-Prepared Masked Diarylethynes for Access to Aryleneethynyls; *Synlett* **2008**, 55-60. 査読有
- ⑧ Wakamatsu, K.; Orita, A.; Otera, J. Evaluation of Tin-Oxygen Bond Association by Means of ab Initio Molecular Orbital Calculations; *Organometallics* **2008**, *27*, 1092-1097. 査読有
- ⑨ Wang, Y.; Manabe, T.; Takahashi, Y.; Ishikawa, K.; Shao, G.; Orita, A.; Otera, J.; Takezoe, H. Dependence of Lasing Threshold Power on Excitation Wavelength in Dye-Doped Cholesteric Liquid Crystals; *Opt. Commun.* **2007**, *280*, 408-411. 査読有
- ⑩ An, D.-L.; Zhang, Y.-J.; Chen, Q.; Zhao, W.-Y.; Yan, H.; Orita, A.; Otera, J., Enantiopure Double-Helical Phenylene Ethynylene Cyclophynes with the 2,2'-Binaphthyl Template; *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1299-1304. 査読有
- ⑪ Ding, C.; Babu, G.; Orita, A.; Hirate, T.; Otera, J. Synthesis and Photoluminescence Studies of Siloles with Arylene Ethynylene Strands; *Synlett*, **2007**, 2559-2563. 査読有
- ⑫ Orita, A.; Miwa, K.; Uehara, G.; Otera, J. Integration of Solventless Reaction in a Multi-Step Process: Application to an Efficient Synthesis of PA-824; *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2136-2144. 査読有
- ⑬ An, D.-L.; Zhang, Z.; Orita, A.; Mineyama, H.; Otera, J. Convenient Synthesis of (1-Propynyl)arenes through a One-Pot Double Elimination Reaction, and Their Conversion to Enynes; *Synlett* **2007**, 1909-1912. 査読有
- ⑭ Orita, A.; Okano, J.; Uehara, G.; Jaing, L.; Otera, J. Importance of Molecular-Level Contacts under Solventless Conditions for Chemical Reactions and Self-Assembly; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 1617-1623. 査読有
- ⑮ Shao, G.; Orita, A.; Nishijima, K.; Ishimaru, K.; Takezaki, M.; Wakamatsu, K.; Gleiter, R.; Otera, J. Synthesis and Spectroscopic Studies of Arylethynylsilanes; *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 489-498. 査読有
- ⑯ Fenenko, L.; Shao, G.; Orita, A.; Yahiro, M.; Otera, J.; Svechnikov, S.; Adachi, C. Electrical Properties of 1,4-Bis(4-(phenylethynyl)phenylethynyl)benzene and its Application for Organic Light Emitting Diodes; *Chem. Commun.* **2007**, 2278-2280. 査読有
- ⑰ Shao, G.; Orita, A.; Taniguchi, H.; Ishimaru, K.; Otera, J. Synthesis and Spectroscopic Studies of Various Arylene Ethynylene Fluorophores; *Synlett* **2007**, 231-234. 査読有
- ⑱ Orita, A.; Otera, J. Elimination Strategy for Aromatic Acetylenes; *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5387-5412. 査読有
- ⑲ Oyamada, T.; Shao, G.; Uchiuzou, H.; Nakanotani, H.; Orita, A.; Otera, J.; Yahiro, M.; Adachi, C. Optical and Electrical Properties of Bis(4-(phenylethynyl)phenyl)ethynes and Their Application to Organic Field-effect Transistors; *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, L1331-1333. 査読有
- ⑳ Shao, G.; Orita, A.; Nishijima, K.; Ishimaru, K.; Takezaki, M.; Wakamatsu, K.; Otera, J. Photoluminescence Enhancement in Tetrakis(arylethynyl)silanes; *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 1284-1285. 査読有
- ㉑ Orita, A.; Taniguchi, H.; Otera, J. One-Shot Double Elimination Process: A Practical and Concise Protocol for Diaryl Acetylenes; *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 430-437. 査読有
- ㉒ Otera, J.; Double Elimination Protocol for Aryleneethynyls; *Pure and Applied Chemistry* **2006**, *78*, 731-748. 査読有
- ㉓ An, D. L.; Peng, Z.; Orita, A.; Kurita, A.; Man-e, S.; Ohkubo, K.; Li, X.; Fukuzumi, S.; Otera, J. Organotin perfluorooctanesulfonates as air-stable Lewis acid catalysts. Synthesis, Characterization, and Catalysis; *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1642-1647. 査読有
- ㉔ Orita, A.; Okano, J.; Uehara, G.; Jiang, L.; Otera, J. Rate Acceleration of Organic Reaction by Immediate Solvent Evaporation; *Chem. Commun.* **2006**, 4729-4731. 査読有
- ㉕ Otera, J. Double Elimination Protocol for Aryleneethynyls; *Pure and Applied Chemistry*; **2006**, *78*, 731-748. 査読有
- ㉖ Babu, G.; Orita, A.; Otera, J. Novel synthesis of 2-aryl and 2,3-disubstituted indoles by modified double elimination protocol; *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4641-4643. 査読有
- ㉗ Orita, A.; Ye, F.; Babu, G.; Ikemoto, T.; Otera, J. Double elimination protocol for the synthesis of arylene ethynyls containing heteroaromatic rings; *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 716-727. 査読有
- ㉘ Peng, Z.; Orita, A.; An, D. L.; Otera, J. Fluorous distannoxane-catalyzed acetylation of alcohols in heterogeneous single fluorosolvent system; *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3187-3189. 査読有
- ㉙ Li, X.; Kurita, A.; Man-e, S.; Orita, A.; Otera, J. A cationic distannoxane catalyst. Synthesis and applications to carbon-carbon bond forming reactions; *Organometallics* **2005**, *24*, 2567-2569. 査読有

- ⑩ Elliott, E. L.; Orita, A.; Hasegawa, D.; Gantzel, P.; Otera, J.; Siegel, S. Synthesis and properties of 1,6,7,12,13,18,19,24-octamethyl acenaphthylene[*b,l*]tetraphenylene; *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 581-583. 査読有
- [学会発表] (計 26 件)
- ① 秋田真一, 大寺純蔵, 芳香環が置換した π 共役拡張型フェニレン-エチニレン化合物の紫外・可視吸収スペクトルと発光スペクトル, 2008 年日本化学会西日本大会, 平成 20 年 11 月 15 日, 長崎大学文教キャンパス
- ② 松尾大輔, 大寺純蔵, ベンゾアゾールで置換されたフェニレン-エチニレン誘導体の合成と蛍光物性, 2008 年日本化学会西日本大会, 平成 20 年 11 月 15 日, 長崎大学文教キャンパス
- ③ 平手崇睦, 大寺純蔵, スルホンの二重脱離反応を用いたトリベンゾシクロトリン誘導体の合成と紫外・可視吸収スペクトルと発光スペクトル, 2008 年日本化学会西日本大会, 平成 20 年 11 月 15 日, 長崎大学文教キャンパス
- ④ 方敬坤, 大寺純蔵, Synthesis and fluorescence of N-dimethylamino-substituted phenylene-ethynyls, 2008 年日本化学会西日本大会, 平成 20 年 11 月 15 日, 長崎大学文教キャンパス
- ⑤ 田邊晶子, 大寺純蔵, フルオラスジスタノキサンを触媒に用いた有機溶媒/フルオロカーボン二相系溶媒中での向山アルドール反応, 2008 年日本化学会西日本大会, 平成 20 年 11 月 15 日, 長崎大学文教キャンパス
- ⑥ 峰山英高, 大寺純蔵, パーフルオロアルカンシルホネート基をカウンターアニオンにもつジカチオン性 Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV) 化合物の合成とそれを触媒としたグリコシル化反応, 2008 年日本化学会西日本大会, 平成 20 年 11 月 15 日, 長崎大学文教キャンパス
- ⑦ 田邊晶子, 大寺純蔵, パーフルオロブタンスルホネート基で置換したフルオラスジスタノキサンの合成と溶解度に関する研究, 2007 年日本化学会西日本大会, 平成 19 年 11 月 11 日, 岡山大学津島キャンパス
- ⑧ 平手崇睦, 大寺純蔵, 共役ジアリールエニン化合物の紫外・可視吸収スペクトルと発光スペクトル, 2007 年日本化学会西日本大会, 平成 19 年 11 月 11 日, 岡山大学津島キャンパス
- ⑨ 峰山英高, 大寺純蔵, 二重脱離反応を利用した 1-アリールプロピンの合成とそれに続くエニン化合物の合成, 2007 年日本化学会西日本大会, 平成 19 年 11 月 11 日, 岡山大学津島キャンパス
- ⑩ 松尾大輔, 大寺純蔵, ビニルスルホンを用いたビルディングブロックに利用したジアリールブタジインの合成, 2007 年日本化学会西日本大会, 平成 19 年 11 月 11 日, 岡山大学津島キャンパス
- ⑪ 加藤佳子, 大寺純蔵, 直鎖ビピリジンによる金ナノ粒子の凝集反応の研究, 2007 年日本化学会西日本大会, 平成 19 年 11 月 10 日, 岡山大学津島キャンパス
- ⑫ 折田明浩, 大寺純蔵, スルホンの二重脱離反応を利用した機能性アセチレンの合成, 2007 年日本化学会西日本大会, 平成 19 年 11 月 10 日, 岡山大学津島キャンパス
- ⑬ 大寺純蔵, 無溶媒反応の合成利用, 2006 年日本化学会西日本大会, 平成 18 年 11 月 19 日, 琉球大学千原キャンパス
- ⑭ 三輪 快, 大寺純蔵, パーフルオロアダマンタンカルボキシレート基を有する有機スズ化合物の合成, 2006 年日本化学会西日本大会, 平成 18 年 11 月 18 日, 琉球大学千原キャンパス
- ⑮ 万江純代, 大寺純蔵, パーフルオロオクタンスルホネート基を有するジスタノキサンの合成と溶解度, 2006 年日本化学会西日本大会, 平成 18 年 11 月 18 日, 琉球大学千原キャンパス
- ⑯ Guang Shao, 大寺純蔵, Interaction of Four Acetylenic Bonds in Tetraethynylsilane, 2006 年日本化学会西日本大会, 平成 18 年 11 月 18 日, 琉球大学千原キャンパス
- ⑰ 松尾大輔, 大寺純蔵, フェニレン-エチニレンジアルデヒドを原料に用いた酸触媒縮合重合によるポリエーテルの合成, 2006 年日本化学会西日本大会, 平成 18 年 11 月 18 日, 琉球大学千原キャンパス
- ⑱ 石丸華奈子, 大寺純蔵, アントラニレン-エチニレンの液晶性と蛍光物性, 2006 年日本化学会西日本大会, 平成 18 年 11 月 18 日, 琉球大学千原キャンパス
- ⑲ 谷口尚隆, 大寺純蔵, マイクロリアクターを用いた抗菌活性ポリマーの合成, 2006 年日本化学会西日本大会, 平成 18 年 11 月 18 日, 琉球大学千原キャンパス
- ⑳ 谷口尚隆, 大寺純蔵, スルホンの二重脱離反応を利用した簡便なアセチレンの合成, 2005 年日本化学会西日本大会, 平成 17 年 10 月 23 日, 山口大学宇部キャンパス
- ㉑ 西嶋浩司, 大寺純蔵, 親水基を有する光学活性な環状アセチレン化合物の合成, 2005 年日本化学会西日本大会, 平成 17 年 10 月 23 日, 山口大学宇部キャンパス
- ㉒ 上原元太, 大寺純蔵, 均一混合物の無溶媒反応, 2005 年日本化学会西日本大会, 平成 17 年 10 月 23 日, 山口大学宇部キャンパス
- ㉓ 樋口章大, Guang Shao, 大寺純蔵, Syntheses and fluorescence Properties of Arylene-ethynyls, 2005 年日本化学会西日本大会,

平成17年10月23日，山口大学宇部キャンパス

- ②④ 万江純代，大寺純蔵，SO₃C₈F₁₇基を有する新規ジスタノキサンの合成，2005年日本化学会西日本大会，平成17年10月23日，山口大学宇部キャンパス
- ②⑤ 栗田晃延，大寺純蔵，パーフルオロアルキルスルホネート基を有する有機スズ化合物の合成，2005年日本化学会西日本大会，平成17年10月23日，山口大学宇部キャンパス，
- ②⑥ 三輪 快，大寺純蔵，分子内配位を有する有機スズ化合物の合成，2005年日本化学会西日本大会，平成17年10月23日，山口大学宇部キャンパス，

[図書] (計3件)

- ① Otera, J. Biesmens, M. Pinoie, V. Poelmans, K. Willem, R. WILEY, *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers and Applications* **2008**, 667-680. 査読有
- ② Otera, J. Georg Thieme Verlag, KG, *Science of Synthesis* **2007**, 30, 800. 査読有
- ③ 大寺 純蔵, 監修, フルオラスケミストリー, エムシーエム出版, **2005**, 227. 査読有

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大寺 純蔵 (OTERA JUNZO)
岡山理科大学・工学部・教授
研究者番号：20131617

(2) 研究分担者

折田 明浩 (ORITA AKIHIRO)
岡山理科大学・工学部・教授
研究者番号：30262033

(3) 連携研究者

()

研究者番号：