

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：32641

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25888021

研究課題名(和文) C-H結合活性化を活用した一次元多環芳香族炭化水素類の合成

研究課題名(英文) Synthesis of 1-Dimensional Polycyclic Aromatic Hydrocarbons through C-H activation

研究代表者

所 雄一郎 (TOKORO, Yuichiro)

中央大学・理工学部・助教

研究者番号：80709692

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：芳香環が密集した構造を迅速に構築し、重合に適用可能な反応の探索・検討を行った。まず、ロジウム錯体を触媒として、ジインと2等量のビフェニルボロン酸が、C-H結合切断を伴いながら効率的に分子間環化反応を起こし、1,4-ビス(10-アリールフェナントレン-9-イル)ベンゼンが得られる条件を見出した。この化合物に対して分子内環化反応を行うことにより非平面構造を有する発光性の多環芳香族炭化水素が得られた。

また、ルテニウム錯体を触媒としたC-H結合切断を伴う1-ナフチルシランとアルキンの分子間環化反応により、含ケイ素多環芳香族炭化水素であるシラフェナレンを得る手法を開発した。

研究成果の概要(英文)：Reactions for synthesis of crowded conjugated molecules as polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) precursors were investigated. Rhodium-catalyzed annulation of diynes and 2 equivalents of biphenylboronic acids through C-H cleavage was optimized to afford 1,4-bis(10-arylphenanthrene-9-yl)benzenes. Oxidative cyclization of the obtained compounds gave non-planar PAHs with green fluorescence.

Moreover, ruthenium-catalyzed annulation of 1-naphthylsilanes and alkynes through C-H cleavage, was developed to prepare silaphenalenenes which are kinds of silicon-containing PAHs.

研究分野：有機化学

キーワード：多環芳香族炭化水素 C-H結合活性化 環化反応 ロジウム ルテニウム アルキン

1. 研究開始当初の背景

多環芳香族炭化水素は大きく広がった π 共役電子系を有しており、その剛直な骨格はグラフェンやカーボンナノチューブなどの導電性炭素材料の一部と見做すことができる¹。したがって、多環芳香族炭化水素の効率的な合成は化学のみならず、物理学や材料科学の観点からも意義深いものであるといえる。

多環芳香族炭化水素 (PAH) の合成では、有機金属化合物とハロゲン化物間の遷移金属触媒を用いたカップリング反応を利用して芳香環を連結することが多い。近年では、環境負荷軽減、低コスト化を目的として有機金属化合物を用いない、C-H 結合活性化を利用したカップリング反応が注目されており、PAH 合成においても重要な手法となりつつある²。

2. 研究の目的

本研究では、PAH の合成に利用可能な C-H 結合活性化を伴う反応の探索と開発を目的とした。PAH を効率良く合成するためには一度の反応で多数のモノマー単位を連結可能な重合を利用できることが好ましい。さらに、その重合反応により環化が起こり、芳香環が密集した構造が得られれば、より効率的であるといえる。本研究では

- (1) C-H 活性化を伴う分子間環化反応の重合への応用
 - (2) 新規 PAH の合成
 - (3) 含ケイ素多環芳香族合成のための C-H 活性化を伴う分子間環化反応の開発
- の3項目について検討を行った。

3. 研究の方法

- (1) C-H 活性化を伴う環化反応の重合への応用検討

ロジウム触媒によるビフェニルボロン酸とアルキンの分子間環化反応³あるいはパラジウム触媒によるヨードビフェニルとアルキンの分子間環化反応⁴を重合に適用するために、ジヨード体やジインを用いて二重環化反応についての検討を行った。

- (2) 新規 PAH の合成

(1)で得られた二重環化体を基質として、脱水素型分子内環化反応を行うことによりねじれを有する新規 PAH の合成を行った。

- (3) 含ケイ素多環芳香族合成のための C-H 活性化を伴う分子間環化反応の開発

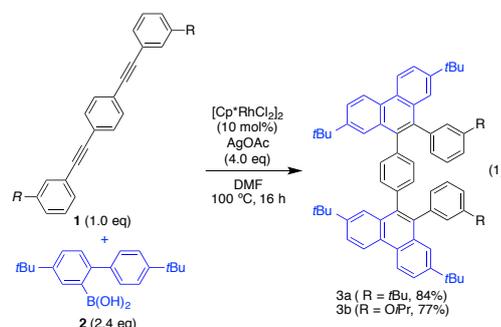
ルテニウム触媒による1-ナフチルシランとアルキンの分子間環化反応について検討を行った。

4. 研究成果

- (1) C-H 活性化を伴う分子間環化反応の重合への応用

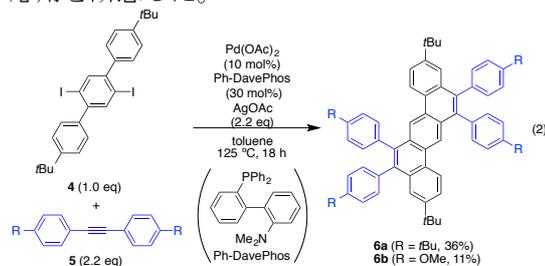
ビス (アリールエチニル) ベンゼン (**1**, 1

等量) とビフェニルボロン酸誘導体 (**2**, 2.4 等量) を 0.1 等量の $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ と 4.0 等量の酢酸銀(I)の存在下、ジメチルホルムアミド中 100 °C で、16 時間反応させることにより、ビフェニルボロン酸の C-H 結合が切断され、80%程度の単離収率で二重環化体 (**3**) が得られた (式 1)。1,4-ビス (アリールエチニル) ナフタレンを基質として用いた場合においても同様に二重環化体を合成することに成功した。



80%程度の単離収率は重合反応に十分耐え得る数字であり、今後、適切なポリインとポリボロン酸を反応させることにより、重合体が得られると考えられる。

次に、パラジウムを触媒としたジヨードターフェニル (**4**, 1.0 等量) とジフェニルアルキン誘導体 (**5**, 2.2 等量) の分子間環化反応について検討を行った。酢酸パラジウム、Ph-DavePhos、酢酸銀を添加した場合に反応が進行した。アルキンが *tert*-ブチル基を有する場合に 36%、メトキシ基を有する場合に 11% の単離収率でそれぞれ目的の二重環化体を得られた。本研究期間内の検討では、更なる収率の向上が見込めなかったため、重合への応用を断念した。



- (2) 新規 PAH の合成

塩化鉄(III)または 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノン(1)を酸化剤として、研究成果 (1)の式(1)の条件で得られた二重環化体の分子内環化反応を行った。立体的に環化可能な位置が複数存在するが、50%程度の単離収率で位置異性体を含まない単一の化合物 (**7b-7d**) が得られた (図 1)。7c では中央のナフタレンの 5 位と 8 位で炭素-炭素結合形成が起こったが、7d では 5 位と 8 位での反応が確認されなかった。この原因としてはチエニル基やアルコキシフェニル基側で最初に環化が進行し、チオフェンの場合のみ分子の歪みが小さいため、更なる環化が起こることが考えられる。7b について予備的な単結晶 X

線構造解析を行った結果、cove 領域の立体反発により大きくねじれた構造を有していることが明らかになった。また、他の分子についても密度汎関数理論 (DFT) にもとづく構造最適化により、高度なねじれを有していることが示唆された。これらの非平面共役系分子は、分子間のスタッキングが阻害されるため有機溶媒に可溶であった。溶液状態における紫外可視吸収測定を行った結果、**7b** の最も長波長側の球種ピークが 448nm であったことに対し、**7d** では 30nm の長波長シフトが観測されており、共役系が拡張していることが示唆された。DFT 計算から HOMO と LUMO は、ねじれがあるにも関わらず分子全体に非局在化し、HOMO-LUMO 遷移が許容であることを支持する結果が得られた。溶液状態において蛍光を示し、その量子収率は 16 から 37% であった。

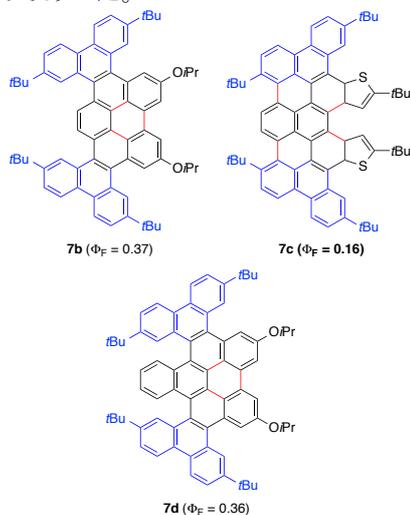


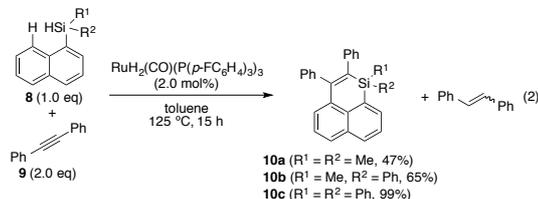
図 1. ねじれを有する PAH

本研究で得られた非平面 PAH は cove 構造に基づく動的な立体配座を有する可能性があるとともに、結晶には大きな間隙が存在することから、刺激に応答して色や酸化還元電位が変化する材料等への応用が期待できる。さらに、共役系高分子の溶媒への溶解性を高めるユニットとしての応用も考えられる。

(3) 含ケイ素多環芳香族合成のための C-H 活性化を伴う分子間環化反応の開発

カルボニル (ジヒドリド) トリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム (II) およびその誘導体を触媒、1-ナフチルジメチルシランとジフェニルアセチレンを基質とすることにより、ナフタレンの 8 位にある C-H 結合が切断され、分子間環化反応が起こることを見出した (式 3)。本反応ではアルキンが水素アクセプターとして消費されるため、ナフチルシランに対して 2 等量のアルキンを添加する必要があった。ケイ素上の置換基をメチル基からフェニル基に変更することで、収率の向上が見られ、反応が定量的に進行するようになった。また、ナフタレンの 2 位にメチル基を導入することによってもシラフェナレ

ンの収率が向上した。1-ナフチルジフェニルシランに対して種々の対称アルキンを反応させた結果、ジアルキルアルキン、電子供与性または求引性置換基を有するジアリールアルキンいずれにおいても良好な収率でシラフェナレンが得られた。



含ケイ素 5 員環を有するシロール類と比較してシラフェナレンの合成例は少ない。本反応を利用することによりシラフェナレン骨格を有する含ケイ素 PAH 材料の物性が明らかにされ、新たな機能創出につながるものが期待される。また、ケイ素は塩化鉄等で除去可能であり、シラフェナレン骨格からアセナフチレン骨格への変換が考えられる。この変換は、大きな PAH およびその前駆体がしばしば溶媒に不溶となるという問題の解決策の一つとなるかもしれない。すなわち、ケイ素上に溶解のための置換基を導入しておき、PAH 合成の最終段階でケイ素除去と分子内環化を同時に行うという合成法に応用されることが考えられる。

(引用文献)

- ① K. Müllen, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640.
- ② T. Jin, et al., *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3554.
- ③ M. Miura, et al., *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2867.
- ④ R. C. Larock, et al., *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7536.

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 6 件)

- ① 大石 杏奈, 所 雄一郎, 福澤 信一、ジインとビフェニル誘導体の環化反応を利用した非平面構造を有する多環芳香族炭化水素の合成とその光学特性、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26~29 日、日本大学 (千葉県船橋市)
- ② 杉田 健悟, 所 雄一郎, 福澤 信一、ルテニウム触媒による Si-H 結合と C-H 結合の切断を伴うナフチルシランとアルキンの分子間環化反応、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26~29 日、日本大学 (千葉県船橋市)
- ③ 大石 杏奈, 所 雄一郎, 福澤 信一、ジインとビフェニル誘導体の環化反応を利用した非平面構造を有する多環芳香族炭化水素の合成、第 68 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、2014 年 11 月 29~30 日、新潟大学 (新潟県新潟市)
- ④ 大石 杏奈, 所 雄一郎, 福澤 信一、ビフェニル誘導体とジインの環化反応を利用した共役系高分子の合成、第 63 回高

- 分子学会年次大会、2014 年 5 月 28～30 日、名古屋国際会議場（愛知県名古屋市）
- ⑤ 所 雄一郎、大石 杏奈、福澤 信一、
ビフェニル誘導体とアルキンの環化反応を利用した多環芳香族炭化水素の合成、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 27～30 日、名古屋大学（愛知県名古屋市）
- ⑥ Yuichiro Tokoro, Anna Oishi, Shin-ichi Fukuzawa, Synthesis of Graphene Nanoribbons through Oxidative Cross-Coupling of Arenes with Alkynes, 247th ACS National Meeting, 2014 年 3 月 16～20 日、ダラス（アメリカ合衆国）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

所 雄一郎 (TOKORO, Yuichiro)

中央大学理工学部・助教

研究者番号：80709692