

平成 21 年 5 月 28 日現在

研究種目：基盤研究 B

研究期間：2007～2008

課題番号：19350093

研究課題名（和文）集積芳香族複素環化合物の高効率合成と機能化

研究課題名（英文）Highly Efficient Synthesis of Integrated Heteroaromatic Compounds and Their Functionality

研究代表者 大江 浩一（OHE KOUICHI）  
 京都大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号：90213636

研究成果の概要：近年特に注目されている発光特性を有する 共役複素環の高効率合成法の開発と、共役分子内の剛直な構造による化合物の熱安定性・発光性の制御を中心とした研究を行った。我々は、従来法に比べ安全性や原子効率性において優る複素環置換カルベン錯体の新規発生法を利用して対称および非対称 2,5-ビスフリルチオフェンやビフランの合成に成功し、それらの発光特性を明らかにした。また、その研究の過程で、剛直なスピロフルオレン構造が共役複素環化合物の発光特性を損なわせることなく化合物の熱安定性を向上させることを見出し、その諸物性を明らかにした。

## 交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	8,900,000	2,670,000	11,570,000
2008 年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
年度			
年度			
年度			
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：芳香族複素環・共役分子・カルベン錯体・イリド・スピロ構造・有機 EL 材料

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属 - 炭素二重結合を有するカルベン錯体は、オレフィンメタセシスの触媒として用いられている他、有機合成反応用触媒の反応性制御に広く利用されている。我々は、これまでにアルキン類がカルベン錯体の良い前駆体に成り得ることを明らかにしてきた（主な発表論文等の雑誌論文 10 参照）。また、このアルキン類からのカルベン錯体の発生法が、原子効率的な触媒的カルベン移動反応（付加反応、イリド形成反応、環開裂反応

等）に応用できることを報告してきた。

近年導電性および発光性の有機材料が注目されている中、我々は、芳香族複素環の集積化合物がそれらの有力候補となりうると考えた。我々が独自開発したカルベン錯体の発生法は、複素環の形成と同時に更なる反応に利用できる反応活性点を持つことから新しい集積芳香族複素環の構築に利用できる。これまで、カルベン活性種を使った 共役芳香族複素環の合成例は、我々が報告した高分子合成の例を除いて数少なく、興味ある研究

課題と考えられた。

また、通常環境安定性に劣るとされている芳香族複素環の熱安定性の向上は、機能性有機材料の開発に必要な要素である。我々は、熱安定性に優れた集積芳香族複素環の創製にスピロフルオレン構造が有力であると考え、それらの効率的合成法の開発にも注力した。我々が研究に着手した段階では、熱安定性および発光特性に優れた共役複素環化合物の構築に関する研究例は少なく、その物性に興味を持たれていた。

## 2. 研究の目的

反応効率に加え省資源の観点から原子効率性の高い合成反応の開発は、21世紀における重要な研究課題である。また、原子効率性に優れた反応を利用した機能性分子の創製は、質・量の両面から豊かな物質社会を支える基盤技術として位置づけられる。

近年、有機 EL 材料や有機電界効果トランジスタ (OFET) 材料に関する研究が活発に行われており、特にウェットプロセスにより素子の作成が可能な溶媒可溶高分子材料やオリゴマーが注目されている。中でもフラン環は電子豊富な複素環であり、高いエネルギーレベルの HOMO と低いエネルギーレベルの LUMO を有することから発光材料や電子輸送材料の構成単位として興味もたれている。しかし、フラン環を含む有機材料に関する研究はフランの環境安定性等の問題のため他の複素環化合物に比べると大きく遅れていた。

本研究では、我々が独自開発したフリル錯体の発生法を利用して有機 EL 材料や有機 FET 材料として期待される分子の創製を目的とする。特に、フラン・チオフェン環含有共役オリゴマー分子の合理設計とその効率的合成法の開発は極めて重要である。また、本研究において合成される化合物群の諸機能特性を明らかにすることにより機能性材料創成に重要な情報がもたらされる。

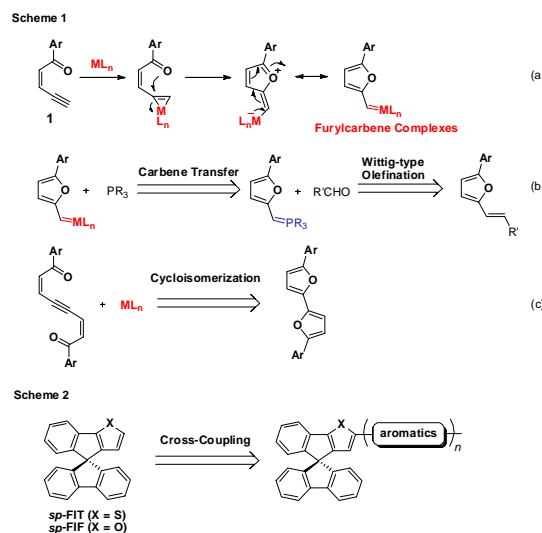
また、不安定とされている複素環化合物の安定性を向上させるために注目したのが、スピロフルオレン構造である。一般に、9,9'-スピロピフルオレン誘導体は、スピロフルオレン構造の導入によりフルオレンの平面性が増すとともに、剛直な構造のため高いガラス転移温度を持つようになる。また、スピロ構造によって二つの系が互いに直交した構造をとるために、分子間のπ-πスタッキングが抑制され、それによって溶解性の向上、固体状態における蛍光量子収率の向上が期待できる。本研究では、剛直なスピロフルオレン構造を有するインデノチオフェンやインデノフランを含む集積芳香族複素環化合物を合成し、さらに、その電子系の拡張によって優れた発光性と熱安定性を有する集

積芳香族複素環化合物を開発した。

## 3. 研究の方法

以下に示す反応形式に基づく集積芳香族複素環の開発とそれらの物性を詳細に検討した。

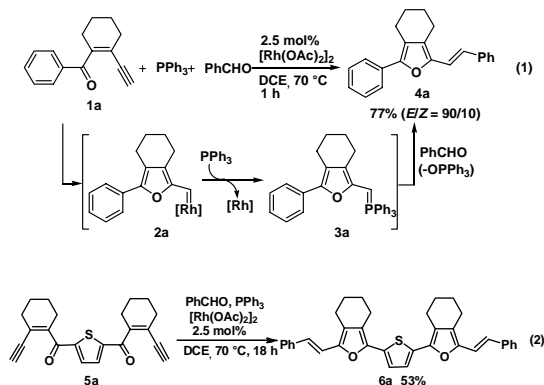
我々の研究グループでは既にカルボニルエンイン化合物 **1** をフリルカルベン錯体の前駆体とする変換反応を見出している (スキーム 1a)。この反応を利用すれば構成元素を全く損なうことなく複素環を含む活性種を反応系中で発生させることができる。本研究では、発生したカルベン錯体の移動反応によって生じる磷イリドの Wittig 型反応を利用する複素環オリゴマーの合成 (スキーム 1b) ならびに、発生したカルベン錯体が関与する環化異性化反応による複素環オリゴマーの合成 (スキーム 1c) と、剛直なスピロフルオレン構造を有するインデノチオフェンやインデノフランを含む集積芳香族複素環化合物の合成 (スキーム 2) の三つの合成戦略による集積芳香族複素環の開発と化合物の物性に関する研究を行った。



## 4. 研究成果

### (1) ロジウム触媒によるフルフリリデン含有共役分子の合成

ロジウム触媒と化学量論量のトリフェニルホスフィンの存在下、カルボニルエンイン化合物 **1a** とベンズアルデヒドを反応させると、スチリルフラン **4a** が得られることを見出した (式 1)。この縮合反応は、発生したロジウムフリルカルベン錯体中間体 **2a** がホスフィンと反応し、磷イリド **3a** へと変換されて進行している。次に、本反応を応用して、共役複素環オリゴマーの合成を検討した。チオフェン誘導体 **5a** と 2 分子のベンズアルデヒドから良好な収率で **6a** を合成できる (式 2)。非対称に置換したオリゴマー **6b-d** は、



保護基を利用した 2 段階の触媒反応により合成できる (スキーム 3)。化合物 6a-d の吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル測定の結果を表 1 にまとめた。対照化合物との比較により、本触媒反応により得られる複素環オリゴマーの共役は効果的に伸張していることが明らかとなった。

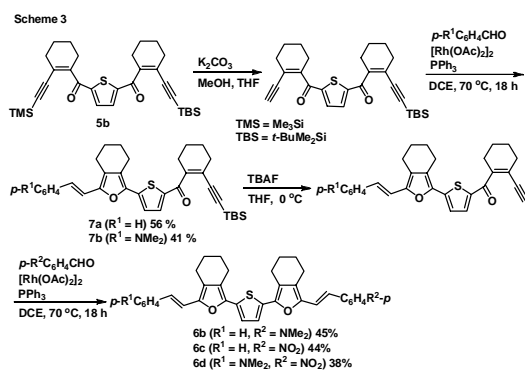


表 1. Optical properties of 6, 8, and 9.

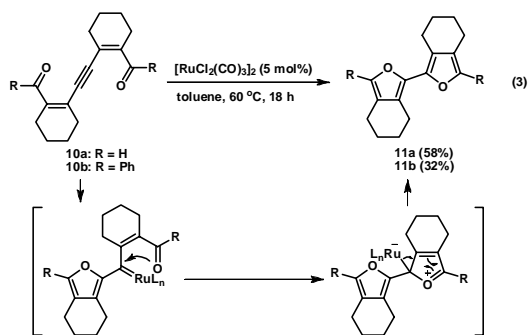
compounds	UV-vis		Fluorescence
	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon$ [ $\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]	$\lambda_{\max}$ [nm]
6a	459	$3.4 \times 10^4$	515
6b	412	$1.9 \times 10^4$	529
6c	508	$3.2 \times 10^4$	637
6d	524	$1.6 \times 10^4$	664
	333 <sup>a</sup>	$1.9 \times 10^4$	—
	445 <sup>b</sup>	—	506

<sup>a</sup> Cava, M. P. et al. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7413.

<sup>b</sup> Vidélot-Ackermann, C. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16346.

## (2) ルテニウム触媒による 2,2'-ビフラン誘導体の合成

カルボニルエン部分をアセチレンで連結した化合物 10 にルテニウム触媒を作用させると、ビフラン 11 が得られることを見出した (式 3)。本反応は、ルテニウムフリルカルベンの発生に続く環化によって進行する触媒的環化異性化反応の一つと考えられる。図 1 に 11b の ORTEP 図を示した。図 1(a)および



1(b)からわかるように、11b は結晶状態ではほぼ平面であり、効率的に共役が伸張している。また、化合物 11b は結晶中においてヘリコンパッキングをしている (図 1(c))。

化合物 11b の紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定したところ、380 および 404 nm に吸収極大を、414 および 440 nm に発光極大をそれぞれ示した。また、蛍光量子収率を求めたところ、 $\Phi_F = 84\%$  と高い値を示した。

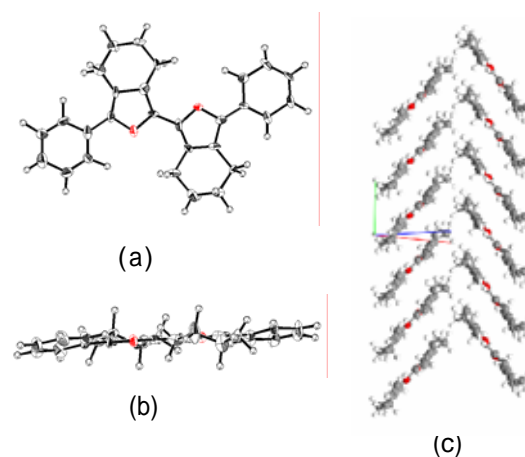
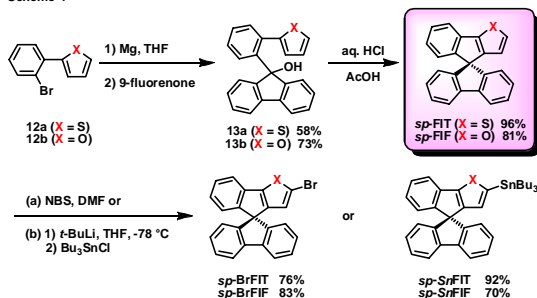


図 1. ORTEP drawings of 11b. (a): top view; (b): side view; (c): packing structure.

## (3) スピロ構造を含む集積芳香族複素環の合成と物性

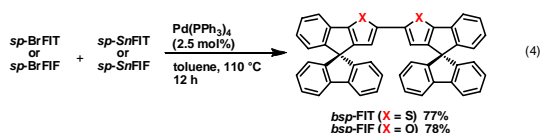
スピロ骨格を含むインデノチオフェンおよびインデノフランの簡便合成法を確立した (スキーム 4)。2-(オルト-プロモフェニル)チオフェン 12a および 2-(オルト-プロモフェニル)フラン 12b から Grignard 反応剤を調製し、9-フルオレノンと反応させることにより前駆体のアルコール 13a,b をそれぞれ合成した。続いて、13a,b を酢酸溶媒中室温で、塩酸と反応させることにより、目的とする *sp*-FIT および *sp*-FIF を良好な収率で得た。*sp*-FIT および *sp*-FIF は、NBS により容易にブ

Scheme 4



ロモ化できる。さらに、プロモ体から2段階の反応によって、2位にトリブチルスズ基をもつ *sp*-SnFIT および *sp*-SnFIF に変換できた。

続いて、これらをビルディングブロックとして、パラジウム触媒によるクロスカップリング反応によりダイマー *bsp*-FIT および *bsp*-FIF を合成した (式4)。



さらに、*sp*-SnFIT および *sp*-SnFIF と二臭化芳香族化合物とのパラジウム触媒クロスカップリング反応により **14a-g** および **15a-g** も合成した (式5および表2)。

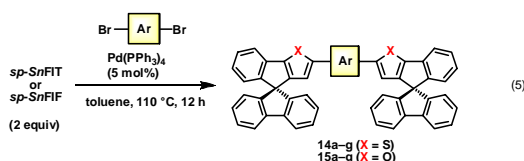


表2 . スピロ構造を有する集積型 共役複素環化合物の合成

Ar	products (yield)
	<b>14a</b> (65%) <b>15a</b> (33%)
	<b>14b</b> (76%) <b>15b</b> (40%)
	<b>14c</b> (68%) <b>15c</b> (53%)
	<b>14d</b> (74%) <b>15d</b> (37%)
	<b>14e</b> (82%) <b>15e</b> (39%)
	<b>14f</b> (83%) <b>15f</b> (27%)
	<b>14g</b> (85%) <b>15g</b> (88%)

次に、各化合物の酸化電位をサイクリックボルタンメトリーにより求めた (表3)。二量体化合物の比較から、*bsp*-FIT の方が酸化電位が低く、*bsp*-FIT よりも HOMO の準位が高いことがわかった。また、リンカーの長さをベンゼン、ピフェニルと伸ばすことにより第一酸化電位は増加するが、第二酸化電位は減少する傾向が見られた。これは、インデノチオフェン間の距離が離れることにより、クーロン反発の影響が小さくなったためだと考えられる。また、リンカーとしてフルオレンを導入した場合、平面性が増すことにより第一酸化電位は減少した。さらに、リンカーがチオフェンやフランになると、酸化電位は低下し、ピリジンやピピリジンでは、逆に酸化電位が増加すると共に可逆性が失われる結果となった。

表3 . *bsp*-FIT、*bsp*-FIF および **14a-g**、**15a-g** の酸化電位

compounds	$E_{1/2, ox} (V)^a$	compounds	$E_{1/2, ox} (V)^a$
<i>bsp</i> -FIT	0.50, 0.96	<i>bsp</i> -FIF	0.39, 0.78
<b>14a</b>	0.59, 0.84	<b>15a</b>	0.45, 0.71
<b>14b</b>	0.68, 0.78	<b>15b</b>	0.57, 0.68
<b>14c</b>	0.57, 0.74	<b>15c</b>	0.46, 0.62
<b>14d</b>	0.41, 0.72	<b>15d</b>	0.31, 0.61
<b>14e</b>	0.34, 0.69	<b>15e</b>	0.30, 0.60
<b>14f</b>	0.82 <sup>b</sup>	<b>15f</b>	0.89 <sup>b</sup> , 1.09 <sup>b</sup>
<b>14g</b>	0.93 <sup>b</sup>	<b>15g</b>	0.75 <sup>b</sup> , 0.89 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> In DCM containing 0.10 M  $Bu_4NPF_6$  vs.  $Fc/Fc^+$  at 100  $mV s^{-1}$ . <sup>b</sup> Irreversible.

溶液中における各化合物の光物性をまとめた (表4)。吸収・発光の極大波長は、FIF を構造中に含む化合物に比べ、FIT を含む化合物で、最大 20nm 程度長波長シフトして観測された。また、リンカーの種類にかかわらず、FIF を構造中に含む化合物の方が高い量子収率が得られた (**15a, b**: 89%)。

化合物の熱安定性を調べるために、DSC と TGA によるガラス転移温度ならびに分解温度を測定した (表5)。全ての化合物のデータは得られていないが、おおよその傾向として FIT を含む化合物では、分解温度は 390 度以上、ガラス転移温度も 160 度以上と高くなることが明らかとなった。また、FIF を含む化

表4 . *bsp*-FIT、*bsp*-FIF および **14a-g**、**15a-g** の UV-vis および 蛍光スペクトル

compounds	abs <sup>a</sup>		$\phi_F^c$	$\phi_F^c$	PL <sup>b</sup>		$\phi_F^c$
	$\lambda_{max} (nm)$	$\lambda_{max} (nm)$			$\lambda_{max} (nm)$	$\lambda_{max} (nm)$	
<i>bsp</i> -FIT	405	444, 471	0.29	0.29	382, 407	412, 438	0.79
<b>14a</b>	403	441, 469	0.78	0.78	396, 420	429, 456	0.87
<b>14b</b>	389	436, 462	0.83	0.83	390	432, 459	0.89
<b>14c</b>	404	440, 468	0.84	0.84	401, 425	434, 462	0.89
<b>14d</b>	434	485, 519	0.29	0.29	426	468, 500	0.43
<b>14e</b>	425	465, 498	0.57	0.57	406, 432	440, 470	0.80
<b>14f</b>	352, 382	412, 433	0.61	0.61	348, 369	400	0.61
<b>14g</b>	365, 379	411, 431	0.55	0.55	354, 370	404	0.58

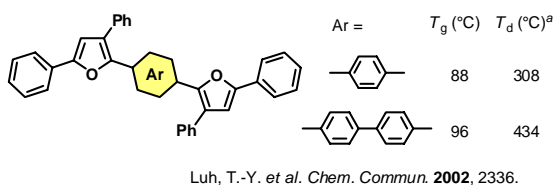
<sup>a</sup>  $c = 1.00 \times 10^{-5} mol L^{-1}$ . <sup>b</sup>  $c = 1.00 \times 10^{-7} mol L^{-1}$ . Excited at the absorption maximum.

<sup>c</sup> Determined by the calibrated integrating sphere system.

表5 . bsp-FIT, bsp-FIFおよび14, 15の分解温度およびガラス転移温度

compounds	$T_g, T_d^a$ (°C)	compounds	$T_g, T_d^a$ (°C)
bsp-FIT	186, — <sup>b</sup>	bsp-FIF	— <sup>b</sup> , 380
14a	201, 438	15a	— <sup>b</sup>
14b	209, — <sup>b</sup>	15b	182, 407
14c	202, 398	15c	— <sup>b</sup> , 352
14d	179, 435	15d	— <sup>b</sup> , 383
14e	160, — <sup>b</sup>	15e	181, 380
14f	214, 442	15f	— <sup>b</sup> , 414
14g	— <sup>b</sup>	15g	— <sup>b</sup> , 450

<sup>a</sup> Decomposition temperature at 5% weight loss measured by TGA under N<sub>2</sub> atmosphere. <sup>b</sup> Not determined.



化合物も分解温度は350度以上、ガラス転移温度は約180度を示し、Luh (*Chem. Commun.* **2002**, 2336)らの報告している化合物の約2倍の値であり、我々が合成した化合物が極めて高い熱安定性を有していることがわかる。

現在、化合物14, 15から作成した素子を使って有機EL特性の評価を行っている。

## 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10件)

Platinum and Palladium-Catalyzed Sequential Reactions: Regioselective Synthesis of 9-Fluorenylidenes from 9-Ethynylfluore-9-yl Carboxylates and Furans  
K. Miki, Y. Senda, T. Kowada, and K. Ohe, *Synlett*, *in press* (2009)[査読有].

A New Entry to 3-Acyl-2-aminobenzofurans: Palladium-Catalyzed Cycloisomerisation of 2-(Cyanomethyl)phenyl Esters, M. Murai, K. Miki, and K. Ohe, *Chem. Commun.*, *in press* (2009) [査読有].

Ring-opening Metathesis Polymerization-based Synthesis of ICG-containing Amphiphilic Triblock Copolymers for in vivo Tumor Imaging, K. Miki, Y. Kuramochi, K. Oride, H. Harada, M. Hiraoka, and K. Ohe, *Bioconjugate Chem.*, **20**, 511-517 (2009) [査読有].

Copper-Catalyzed Addition Reactions of Aromatics and Ketones to 2-Aza-2,4-cyclopentadienone: Facile and Efficient Transformation of Carbonyl-ene-

nitriles to 1*H*-Pyrrolin-2(5*H*)-ones, M. Murai, K. Miki, and K. Ohe, *J. Org. Chem.*, **73**, 9174-9176 (2008) [査読有].

Synthesis, Characterization, and Photoluminescence of Thiophene-Containing Spiro Compounds, T. Kowada, Y. Matsuyama, and K. Ohe, *Synlett*, 1902-1906 (2008) [査読有].

Catalytic Nucleophilic Addition Reaction to (2-Furyl)carbene Intermediates Generated from Carbonyl-Ene-Ynes, K. Miki, Y. Kato, S. Uemura, and K. Ohe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, 1158-1165 (2008) [査読有].

Transition Metal-induced Activation of Alkynes Leading to Metal Carbene Species: Synthetic Application to New  $\pi$ -Conjugated Molecules, T. Abo and K. Ohe, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **106**, 012004-1-5 (2008) [査読有].

Transition Metal-Catalyzed Pentannulation of Propargyl Acetates via Styrylcarbene Intermediates, Y. Nakanishi, K. Miki, and K. Ohe, *Tetrahedron*, **63** (49), 12138-12148 (2007) [査読有].

Transition Metal-catalyzed Ring-opening, Substitution, and Cyclopropanation Reactions via Vinylcarbene Complexes Generated from *O*-Propargyl Thiocarbamates, Y. Ikeda, M. Murai, T. Abo, K. Miki, and K. Ohe, *Tetrahedron Lett.*, **48** (38), 6651-6654 (2007) [査読有].

Transition Metal-catalyzed and -Promoted Reactions via Carbene and Vinylidene Complexes Generated from Alkynes, K. Ohe, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **28**, 2153-2161 (2007) [査読有].

[学会発表](計18件)

パラジウム触媒による2-(シアノメチル)フェノール、一酸化炭素、臭化アリールとの三成分連結反応, 村井征史, 大江浩二, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月30日, 日本大学.

水共存下における銅触媒によるニトリルとアルケンとの反応: 2級アミド合成反応, 吉田翔太郎, 村井征史, 大江浩二, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月30日, 日本大学.

スピロインデノフラン誘導体の固体発光特性, 小和田俊行, 大江浩二, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月28日, 日本大学.

スピロフルオレン骨格を有するBOBIPY誘導体の合成と物性, 山口修平, 小和田俊行, 大江浩一, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 28 日, 日本大学.

(Z)-1,4-ジエチルシクロヘキサ-2,5-ジエン骨格を含むシクロファン化合物の合成とその変換反応, 三木康嗣, 藤田充康, 大江浩一, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 27 日, 日本大学.

新規スピロ型 共役複素環化合物の合成と物性, 小和田俊行, 松山嘉夫, 大江浩一, 第 19 回基礎有機化学討論会, 2008 年 10 月 3 日~5 日, 大阪大学.

芳香族複素環の縮環したジスピロフルオレン化合物の合成と構造, 柴原寿久, 小和田俊行, 大江浩一, 第 19 回基礎有機化学討論会, 2008 年 10 月 3 日~5 日, 大阪大学.

パラジウム触媒を用いた三成分連結反応による 3-アシル-2-アミノベンゾフランの合成, 村井征史, 香村健太郎, 大江浩一, 第 55 回有機金属化学討論会, 2008 年 9 月 28~30 日, 大阪府立大学.

2つのスピロフルオレン骨格を有するジインデノフランの合成と物性, 小和田俊行, 柴原寿久, 大江浩一, 日本化学会第 88 春季年会, 2008 年 3 月 29 日, 立教大学.

スピロインデノフランを基本骨格とする新規 共役化合物の合成, 小和田俊行, 大江浩一, 日本化学会第 88 春季年会, 2008 年 3 月 29 日, 立教大学.

チエニルカルベン錯体を鍵中間体とするロジウム触媒によるカルベン移動反応, 池田優二, 村井征史, 三木康嗣, 大江浩一, 日本化学会第 88 春季年会, 2008 年 3 月 27 日, 立教大学.

パラジウム触媒を用いた分子内環化付加反応による 3-アシル-2-アミノベンゾフランの合成: 反応機構と窒素含有ヘテロ環化合物合成への応用, 村井征史, 三木康嗣, 大江浩一, 日本化学会第 88 春季年会, 2008 年 3 月 27 日, 立教大学.

パラジウム触媒を用いた三成分連結反応による 3-アシル-2-アミノベンゾフランの合成, 香村健太郎, 村井征史, 三木康嗣, 大江浩一, 日本化学会第 88 春季年会, 2008 年 3 月 27 日, 立教大学.

遷移金属カルベン錯体を用いる新規

共役分子の構築, 中西祐輔, 安保友博, 三木康嗣, 大江浩一, 日本化学会第 88 春季年会, 2008 年 3 月 27 日, 立教大学.

白金触媒によるカルボニルエンニトリルとプロパルギルエステルとの反応: *N*-フリルイミン誘導体の合成, 吉田翔太郎, 村井征史, 三木康嗣, 大江浩一, 日本化学会第 88 春季年会, 2008 年 3 月 26 日, 立教大学.

アルキンをアルキリデン前駆体とする触媒反応: 有機合成と発光する 共役分子の創製, 大江浩一, 第 58 回光ナノサイエンス特別講演会, 奈良先端科学技術大学院大学, 2007 年 12 月 19 日 (招待講演).

2つのスピロフルオレン骨格を有するジインデノフランの合成と物性, 小和田俊行, 柴原寿久, 大江浩一, 第 37 回構造有機化学討論会, 2007 年 10 月 27 日~29 日, 北海道大学.

ニトリルへの分子内オキシシル化による 3-アシル-2-アミノベンゾフランの合成, 村井征史, 三木康嗣, 大江浩一, 第 54 回有機金属化学討論会, 2007 年 10 月 27~28 日, 広島大学.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大江 浩一 (OHE KOUICHI)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 90213636

### (2) 研究分担者

三木 康嗣 (MIKI KOJI)  
京都大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 60422979

### (3) 連携研究者

なし