

機関番号：12601

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009~2010

課題番号：21750099

研究課題名 (和文) 直接的官能基化反応を基軸とする高効率の合成手法の開拓

研究課題名 (英文) Development of Efficient Synthetic Methodologies Based on Direct Functionalization

研究代表者

滝田 良 (TAKITA RYO)

東京大学・大学院薬学系研究科・助教

研究者番号：50452321

研究成果の概要 (和文)：本研究では、基質を *in situ* 且つ触媒的に活性化し新たな結合形成を実現する「直接的官能基化反応」の特長を最大限に活かし、効率的な π 共役系(高)分子の合成手法の開拓を行った。具体的には、ヘテロ芳香族化合物の直接的アリール化反応の開発、さらにそれを基軸とする直接的重合反応の開発を行った。特に後者はポリ-3-ヘキシルチオフェンを代表とするポリチオフェン類を高い分子量及び側鎖の位置選択性で与える、高効率の合成手法である。

研究成果の概要 (英文)：The efficient methodologies based on direct arylation to provide π -conjugate materials has been investigated. A simple catalyst system using $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ and 1,10-phenanthroline enables the efficient direct arylation of heteroarenes. Furthermore, the practical dehydrogenative polycondensation of 2-bromothiophenes based on direct arylation method has been developed for the first time to afford polythiophenes with high molecular weight and regioregularity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：有機合成化学

科研費の分科・細目：化学・複合化学

キーワード：触媒反応、直接的アリール化反応、パラジウム、チオフェン、直接的重合反応

1. 研究開始当初の背景

π 共役系(高)分子は、光機能材料・センサー・アクチュエーター等様々な応用が期待され、実際、各応用を見据えた様々な機能性 π 共役系(高)分子の開発が行われている。その際、新機能・高機能を発現する機能性分子の創出にはそれらの効率的かつ精密な合成手法が必須である。現在までに、その代表的な手法として有機金属試薬と遷移金属触媒を用いるクロスカップリング反応が極めて重

要な役割を果たしている。しかしながら、有機材料の高機能化に鑑みると、有機金属試薬の調製が必要な方法論は工程数・コスト面から必ずしも効率的とは言えず、また廃棄物の生成も問題となる。更にはその調製そのものが困難である場合も多く、機能性分子の高機能化の障害となりうるものであった。

一方、ヘテロ芳香族化合物等のハロゲン化アリールを用いた直接的アリール化反応は、上記の問題点を克服しうるポテンシャルを有している。最大の特長は、有機金属試薬の

調製のような“別工程による基質の活性化”を必要とせず、基質を“*in situ*且つ触媒的に活性化し結合形成を実現する点である。このような観点から、世界中のグループが精力的に研究を行なっているものの、基質の制限、反応形式のバラエティの少なさ、特殊な反応条件等、克服すべき問題が多く残されている。特に、これらの問題のために機能性分子の創出という観点からは解離しているのが現状であり、直接的アリール化反応を基軸とする効率的合成手法の開発は急務である。

2. 研究の目的

上記のような背景のもと、効率的に機能性分子の供給を可能にする直接的アリール化反応の開発を目的とした。

さらに、その直接的アリール化反応を基軸とし、ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT)などのポリチオフェン類を与える“直接的重合反応”の開発を目的とした。これまでクロスカップリング反応等に頼らざるを得なかったポリチオフェン類合成であるが、これを実現することで直接的アリール化反応が有する力量を示す。

3. 研究の方法

これまでの研究成果及び文献を基に、新たな触媒系の構築を行なった。直接的アリール化反応の開発においては効率的なメタル化、即ち炭素-水素結合の切断の過程が鍵となる。研究開始時には作業仮説として芳香族求電子置換型反応の関わるサイクルを想定し、2価パラジウム種を安定化しうる極性溶媒中、配位子として窒素配位子を中心に触媒系の検討を行った。

またポリチオフェン類を与える重合反応の開発にあたっては、生成物の溶解性の低さから極性溶媒は用いることができない。こちらはまた新たな触媒系の構築を検討した。

4. 研究成果

(1) 酢酸パラジウムと 1,10-フェナントロリン触媒による直接的アリール化反応

開発に際し、以下の作業仮説をたてた。即ち、ハロゲン化アリールの酸化的付加により生じるアリールパラジウム種が、プロトンの引き抜きを伴う芳香族求電子置換型の反応を経由し、還元的脱離により生成物を与える。このサイクルでは芳香族求電子置換反応が律速段階であると考えられる。そこで従来用いられてきたホスフィン配位子に比べ、2価パラジウム種をより効果的に安定化できると考えられる窒素系配位子に着目し検討を

行った。これまでにパラジウム触媒を用いたヘテロアレン類の直接的アリール化反応において窒素系配位子を用いた報告例はなかった。

窒素系配位子の検討の結果、酢酸パラジウムと 1,10-フェナントロリンの組み合わせが最も良い結果を与えた。ピピリジンやジイミン、TMEDA など他の代表的な窒素系配位子を用いた場合には反応はほとんど進行なかった。

さらに反応初期に誘導期があることがわかった。そこで触媒調製法の検討を再度行ったところ、まずヨードベンゼンと触媒のみで30分間加熱攪拌し、その後メチルチオフェンを加えて反応を行うと、誘導期が短縮されることが明らかとなった。また目的物の収率も向上し、この反応では4時間で89%の収率で目的物が得られた。(Figure 1)

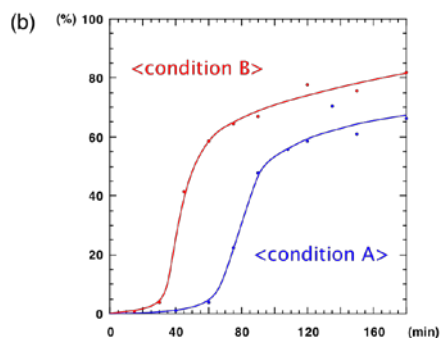
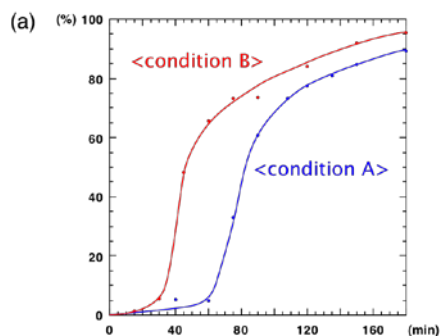
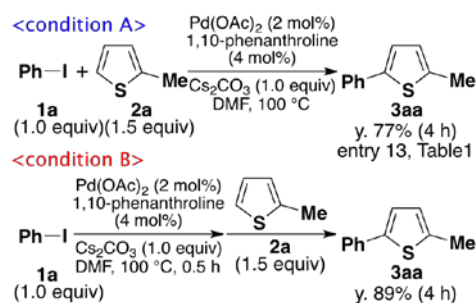


Figure 1.

本条件を種々の基質に適用した結果、ヘテロ芳香族化合物としてはチオフェンの他にフランやインドールが適用可能であった。またハロゲン化アリールとしてはヨードベンゼン、ヨードナフタレンの他に電子求引基を

⑥ ○滝田 良、菊崎雄太、王 奇峰、藤田大地、小澤文幸、「チオフェン類の直接的アリール化反応の開発とその展開」、第5回物質合成シンポジウム、2009年11月19日、京都（京都大学宇治キャンパス）

⑦ ○Ryo Takita, Daichi Fujita, Fumiyuki Ozawa, “A New Entry in Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Heteroarenes”, 15th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed towards Organic Synthesis (OMCOS 15)、2009年7月27日、スコットランド（グラスゴー）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.f.u-tokyo.ac.jp/~kisoyuki/>（東京大学大学院薬学系研究科・基礎有機化学教室）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

滝田 良 (TAKITA RYO)

東京大学・大学院薬学系研究科・助教

研究者番号：50452321