

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550067

研究課題名(和文)置換イソベンゾフランの多成分連結法の開発と新規有機半導体材料の創製

研究課題名(英文)Integrated reaction using substituted isobenzofuran and its application to organic semiconductor materials

研究代表者

羽村 季之(HAMURA, Toshiyuki)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：20323785

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、潜在的に高い可能性を秘めながらも、その合成的利用が制限されていたイソベンゾフランに着目し、これの新たな反応性の発掘と反応集積化法の開発により、多環式芳香族骨格を迅速に構築するための合成方法論の開拓を目指した。その結果、置換イソベンゾフランの新規合成法の開発を基盤として、イソベンゾフランとベンザインの連続的な環付加反応を駆使し、機能性の面から興味を持たれる置換ポリアセンの合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：Integrated reaction using isobenzofurans, 10 electron systems with various potentially attractive reactivities, was studied for the rapid construction of polycyclic aromatic compounds. Based on the new synthetic method of substituted isobenzofurans via sequential nucleophilic addition to 2-formylbenzoate with aryl Grignard reagents, iterative [4+2] cycloadditions of isobenzofuran and benzyne were developed, which enabled us to prepare functionalized polyacenes including a pentacene with electron withdrawing groups.

研究分野：有機合成化学

キーワード：イソベンゾフラン 多成分連結法 多環式芳香族化合物 ベンザイン 環付加反応 置換ポリアセン  
有機半導体材料

## 1. 研究開始当初の背景

高次縮環 電子系化合物は物性科学・材料科学における重要な物質群である。中でも、ベンゼン環が直線状に連なったポリアセンは、独特の 共役構造に基づく興味深い化学的性質を有している。

近年、こうした 電子系化合物を優れた有機半導体材料として利用するべく、有機太陽電池、有機 EL、有機トランジスタへの応用が盛んに検討され、合成・理論・物性などさまざまな分野から高い関心を集めている。しかし、ポリアセンの一般的な合成法は乏しく、特に、ペンタセンをはじめとする縮環数の大きな化合物の合成は限られ、ポリアセンの化学は依然として未開拓の領域と言える。その最大の原因は、複数のベンゼン環が連結した多環式構造を効率良く構築するための有効な合成方法論の欠如に他ならない。加えて、ベンゼン環の縮環数が増大するにつれて生成物の溶解性が著しく低下し、さらに、化学的安定性が激減することも合成上の大きな問題となっている。

したがって、このような高次構造を化学的に安定に得るには、多環式芳香族骨格を収束的に組み立て、芳香環上の望みの位置に官能基を適切に導入する革新的な有機合成手法の開発が急務となっている。

## 2. 研究の目的

これまでに我々は、多様な反応性を内在するベンザインなどの高反応性分子を駆使した新しい有機合成手法の開発と、これを利用した新規 共役系分子の合成研究に取り組んできた。

本研究では、高反応性分子としてイソベンゾフランに着目し、中でも、これに電子受容部位を組み込んだドナー・アクセプター分子をコアとする多成分連結法の開拓と、高次の多環式構造を迅速に得るための合成方法論の確立を図った。この際、問題となるのは、イソベンゾフランの化学的安定性である。すなわち、イソベンゾフランは、その独特な 電子構造に基づく興味深い反応性を有しているが、その高い反応性のため、合成的利用は、適当な前駆体から反応系内で発生させる方法に、限定されている。一方、最近我々は、適切な条件で合成した後、不活性ガス中で単離・精製を行うと、これまで不安定であると考えられていたイソベンゾフランを化学的に純粋に合成できることを見出した。この貴重な発見を基盤として、イソベンゾフランをコアとする斬新な分子設計と独自の合成戦略が可能になっている。

このような状況の下、本研究では、これまで合成的利用が制限されていたイソベンゾフランを多環式芳香族構造の構築のための重要な合成素子として取り上げ、研究を重層的に展開することによって、新た

な反応性の発掘と、これを基軸とする反応集積化法の開発により、ポリアセンを中心とする高次縮環機能性 電子系化合物を創製することを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 置換イソベンゾフランの効率的合成法の開発

オルトホルミル安息香酸エステルに対するアリール求核種の二重付加反応を利用した新規イソベンゾフラン合成法の開発を行う。実際の検討では、求核剤の金属の種類や溶媒、反応温度の探索が、反応開発の重要な鍵となるので、その点について集中的に検討を行う。

### (2) イソベンゾフランを用いた反応集積化法の開発と置換ポリアセンの合成

上述の検討によって開発したイソベンゾフラン合成法をもとに、同一分子内に電子受容部位を導入したドナー・アクセプター型のイソベンゾフランを合成し、これと種々の 共役成分との連続的な結合形成によってポリアセン骨格の迅速構築を図る。具体的なアプローチの一つとして、ベンザイン発生部位を電子受容部位として持つイソベンゾフランをコアとする多成分連結を試みる。すなわち、出発物質をベンザインのアクセプターとしてまず利用し、ベンザインとの反応を行う (step 1)。次に、得られる環付加体を今度はベンザインドナーとして、新たに反応系内に加えたイソベンゾフランとの反応を行う (step 2)。同様の操作を繰り返して多環式構造を持つベンザインを連続的に発生させ、高次構造体の構築を行う (step 3~n)。最後に、この逐次反応によって得られる高次化合物への官能基の導入と芳香族化によって、望みの官能基と望みの置換基を兼ね備えた置換ポリアセンを合成する。

この合成研究と並行して、新たに合成した 共役化合物群の新機能発掘のため、種々の拡張 共役系分子の化学的性質を明らかにし、新規半導体材料創製のための指針を得る。さらに、この知見を新たな分子設計にフィードバックさせ、イソベンゾフランの化学を深化させる。

## 4. 研究成果

### (1) ジアリールイソベンゾフランのワンポット合成法の開発

イソベンゾフランをコアとする反応集積化を検討するため、置換イソベンゾフランの効率的合成手法の開発に取り組んだ。具体的には、その後の骨格構築や官能基の導入が可能なる多官能性誘導体の合成を試みた。その結果、オルトホルミル安息香酸メチルに対するアリールグリニャール反応剤の二重求核付加反応を鍵として、1,3-ジアリールイソベンゾフランをワンポットで合成できることを見出した (図 1)。こ

の手法では、1) C<sub>1</sub> 位、C<sub>3</sub> 位にヘテロ環を導入することが可能、2) C<sub>1</sub> 位と C<sub>3</sub> 位で架橋したイソベンゾフランダイマーの合成が可能であることから、これを利用した新しい共役系分子の創製が可能になるものと期待できる。

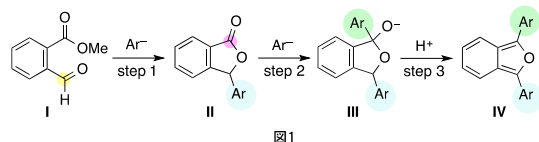


図1

### (2) ジアルキニルイソベンゾフランの合成

次に、上述のイソベンゾフラン合成法の適用性を明らかにするべく、求核剤としてアルキニルリチウムを用いて反応を試みた。しかし、一度目の求核付加はきれいに起こるものの、一次生成物として生じるラクトンへの二度目の求核付加が起らないため、目的物を得ることができなかった。そこで、高ひずみ小員環化合物であるベンゾシクロプロペノを用いた新たな合成ルートの開発を試みたところ、カルボニル基に対するアルキニルリチウムの求核付加と四員環の酸化的開裂を鍵として、対応するジアルキニルイソベンゾフランが収率良く得られることを見出した(図2)。このようにして合成できる化合物は、二つのアルキニル基の存在によって、共役系が有効に拡張されており、物性の点で興味を持たれる。

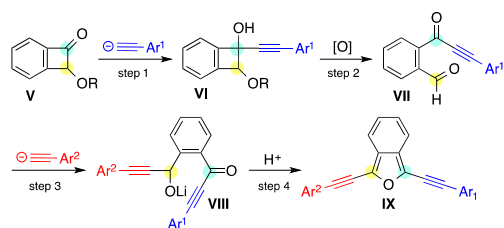


図2

### (3) ベンザインとイソベンゾフランの環付加反応による置換ペンタセンの合成

次に、置換イソベンゾフラン合成法を基に多様な縮環数と官能基を持つポリアセンの自在合成法の開発を試みた。具体的には、ジデヒドロイソベンゾフラン **A** の等価体として、同一分子内にベンザイン発生部位を持つイソベンゾフランの反応集積化による共役骨格の迅速構築と官能基化による置換ペンタセンの合成について検討した。その結果、ベンザイン発生部位として隣接位にジブromo基を持つイソベンゾフラン **2** をドナー・アクセプター分子とするベンザインとの逐次環付加反応によって、ペンタセン骨格がワンポットで合成できること、また、これを適切な条件に付すことによって置換ペンタセンに効率良く変換で

きることを明らかにした。中でも、ペンタセン骨格の両端に電子求引性置換基を持つ置換ペンタセンは通常のシリカゲルクロマトグラフィーや GPC による精製が可能であり、光耐久性が高いことが明らかになった(図3)。この方法では、ペンタセンの両端のベンゼン環に電子求引性置換基などさまざまな官能基(カルボニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基)を導入できるため、縮環π電子系の電子的チューニングが可能である。従来、電子輸送型(n型)有機半導体はフラレン誘導体がよく知られているものの、正孔輸送型(p型)に比べて圧倒的にその報告例が少ないため、新機軸のn型半導体材料としての利用が期待できる。

現在、上述のいくつかの化合物についてX線結晶構造解析に成功し、いわゆるヘリングボーン構造ではなく、スタックした構造をとるなど、その構造的特徴が明らかになってきている。今後、キャリア移動度をはじめとする各種物性の測定を行うとともに、理論計算も駆使しながら新たな分子設計にフィードバックしていく予定である。

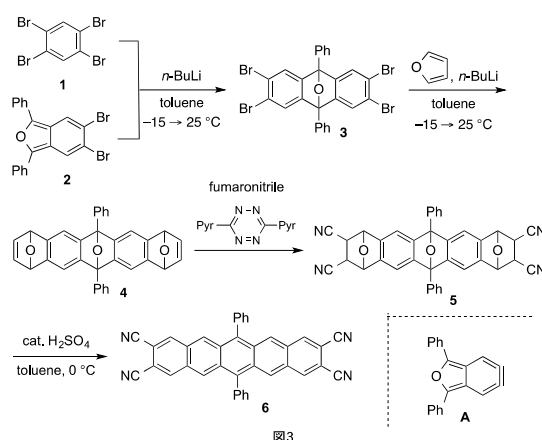


図3

### 〔雑誌論文〕(計 6 件)

穂田梨恵, 川西和樹, 羽村季之, “Ring Selective Generation of Isobenzofuran for Divergent Access to Polycyclic Aromatic Compounds” *Org. Lett.*, 査読あり, **2015**, *17*, in press.

DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01364

江田昌平, 江口文晃, 羽村季之, “New Synthetic Route to Substituted Tetracenes and Pentacenes via Stereoselective [4+2] Cycloadditions of 1,4-Dihydro-1,4-epoxy-naphthalene and Isobenzofuran”, *Chem. Commun.*, 査読あり, **2015**, *51*, 5963.

DOI: 10.1039/c5cc00077g

朝比奈健太, 松岡卓, 中山涼介, 羽村季之, “An efficient synthetic route to 1,3-bis(arylethynyl)isobenzofuran by using

alkoxybenzocyclobutenone as a reactive platform”, *Org. Biomol. Chem.*, 査読あり, **2014**, *12*, 9773–9776.

DOI: 10.1039/c4ob02012j

羽田大志, 江田昌平, 荒谷真佐登, 羽村季之, “Dibromoisobenzofuran as a Formal Equivalent of Didehydroisobenzofuran: Reactive Platform for Expedient Assembly of Polycycles”, *Org. Lett.*, 査読あり, **2014**, *16*, 286–289.

DOI: 10.1021/ol4032792

羽村季之, 中山涼介, “A One-Pot Preparation of 1,3-Diarylisobenzofuran”, *Chem. Lett.*, 査読あり, **2013**, *42*, 1013–1015.

DOI: 10.1246/cl.130398

羽村季之, 中山涼介, 花田佳祐, 坂野優斗, 上遠野亮, 藤原憲秀, 鈴木孝紀, “Time-integrated One-pot Synthesis, X-ray structure, and Redox Properties of Electrochromic 1,3-Diarylisobenzofuran”, *Chem. Lett.*, 査読あり, **2013**, *42*, 1244–1246.

DOI: 10.1246/cl.130479

〔学会発表〕(計10件)

江田昌平, 江口史晃, 工藤涼司, 羽村季之, イソベンゾフランの連続的環付加反応を駆使した置換ペンタセンの合成, 第106回有機合成シンポジウム, 早稲田大学, 2014年11月6日

江田昌平, 羽田大志, 江口史晃, 羽村季之, イソベンゾフランの連続的環付加反応を基盤とした置換ペンタセンの合成, 第25回基礎有機化学討論会, 東北大学, 2014年9月7日

羽村季之, イソベンゾフランを用いた新しい合成手法の開発と応用, 工学部講演会, 岐阜大学, 2014年7月23日

江口史晃, 羽田大志, 羽村季之, エポキシナフタレンとイソベンゾフランの立体選択的環付加反応の開発とその応用, 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学, 2014年3月30日

江田昌平, 羽田大志, 荒谷真佐登, 羽村季之, イソベンゾフランの連続的環付加反応を基盤とする電子求引性基含有置換ペンタセンの合成, 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学, 2014年3月30日

朝比奈健太, 中山涼介, 羽村季之, ジアルキニルイソベンゾフランの効率的合成法の開発, 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学, 2014年3月30日

穂田梨恵, 川西和樹, 羽村季之, 環選択的なイソベンゾフランの発生を鍵とする置換ポリアセン類の合成, 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学, 2014年3月29日

羽村季之, イソベンゾフランを用いた新しい合成手法の開発と応用, 平成25年度IBB

セミナー, 東京医科歯科大学, 2014年3月7日

江田昌平, 羽田大志, 荒谷真佐登, 羽村季之, イソベンゾフランの連続的環付加反応を駆使した置換ペンタセンの合成, 日本化学会第93春季年会, 立命館大学, 2013年3月24日

中山涼介, 羽村季之, 置換イソベンゾフランのワンポット合成法の開発, 第32回有機合成若手セミナー, 神戸薬科大学, 2012年11月22日

〔その他〕

ホームページ等

<http://sci-tech.ksc.kwansei.ac.jp/~thamura/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

羽村季之 (HAMURA Toshiyuki)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号: 20323785