

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288048

研究課題名(和文)アセン骨格を有する有機塩結晶の創製と配列制御による高効率キャリア輸送材料への応用

研究課題名(英文)Preparation of Organic Salt Crystals Containing Acene Structures and Their Application to Efficient Carrier Transport Materials

研究代表者

佐藤 哲也 (Sato, Tetsuya)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：40273586

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：有機塩結晶のビルディングブロック合成への応用を念頭に、縮合芳香族スルホン酸および芳香族アミン類の位置選択的 direct 誘導体化法開発を行った。すなわち、ロジウム、イリジウム、あるいはルテニウム触媒を用いて、スルホ基やスルホニル基等の含硫黄官能基およびアミノ基の近傍の炭素-水素結合を切断し、アルケンやアルキンを挿入させることで、これら官能基の近接位への置換基導入を行うことに成功した。このようにして得られた芳香族化合物から有機塩結晶を調製し、その超分子構造および基礎物性を調べた。

研究成果の概要(英文)：With a view to applying to the synthesis of building blocks for organic salt crystals, the regioselective direct functionalization methods of fused aromatic sulfonic acids and aromatic amines have been developed. Thus, rhodium-, iridium-, and ruthenium-catalyzed regioselective substitution at the approximate positions of sulfur-containing functional groups including sulfo and sulfonyl functions as well as an amino group has been achieved via directed C-H bond cleavage and alkene or alkyne insertion. A series of organic salt crystals have been prepared from thus obtained aromatic compounds and their supramolecular structures and basic properties have been investigated.

研究分野：有機合成化学

キーワード：炭素-水素結合切断 direct 誘導体化 有機塩結晶

## 1. 研究開始当初の背景

縮合芳香族スルホン酸誘導体と芳香族アミン類は、強固な水素結合により結びつけられた超分子複合体を形成することが知られている。このように自己組織化した有機塩の結晶中では、分子配列が高度に制御されるため、高密度キャリア輸送層が構築されるなど、様々な機能発現が期待される。したがって、多様な構造を有する縮合芳香族スルホン酸あるいは類縁体、ならびに多様な芳香族アミン類を合成し、組み合わせで一連の有機塩結晶を調製して物性を調べることで、高機能を発現するための構造因子が明らかになると期待されるが、芳香族スルホン酸やアミンの簡便で一般的な合成法は必ずしも確立されていない。そこで本研究ではまず、遷移金属触媒を用いる芳香族炭素-水素結合の直接誘導体化法を用いて、縮合芳香族スルホン酸やアミンの、オルト位での直接置換基導入法を開発し、様々な構造を有するスルホン酸およびアミンを合成する。さらにこれらから調製した有機塩結晶の超分子構造および基礎物性を調べ、高機能発現のための指針を得る。

## 2. 研究の目的

本研究では、縮合芳香族スルホン酸誘導体および芳香族アミン類の簡便な新規合成法開発を第一の目的とする。開発した新手法を駆使して、シンプルな芳香族スルホン酸およびアミンのスルホ基およびアミノ基近傍での直接置換基導入を行い、複雑で多様な構造を有する分子へと変換する。このようにして得たスルホン酸およびアミンを組み合わせ有機塩結晶を調製し、X線結晶構造解析により、結晶中に含まれる芳香環部位の積層構造を調べ、個々の分子の構造の変化がその超分子構造および物性に与える影響についての知見を得ることを第二の目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) ロジウム、イリジウム、ルテニウム触媒の調製

研究代表者らのグループではこれまで約10年間、ロジウム触媒を用いる酸化的カップリング反応を継続的に検討してきた。そこで、これまで蓄積してきたロジウム錯体触媒の構造と酸化的カップリングに対する反応性についての相関情報をもとに、有力と予想される一連のロジウム錯体触媒を調製した。さらに、同じく酸化的カップリングにおいて高い活性を示すことが知られるイリジウムおよびルテニウムの錯体触媒も調製した。

### (2) 含硫黄配向基を利用した炭素-水素結合の直接誘導体化法の開発

縮合芳香族スルホン酸の直接誘導体化法開発に先立って、スルホ基を含む含硫黄官能基を配向基として近傍の炭素-水素結合を切断し、直接誘導体化を簡便に行うための手法開発を行った。すなわち、芳香族スルホン

酸、スルホキシド、スルホン、ジチアン、チオアミド等と不飽和化合物との酸化的カップリングを、上述の(1)で調製した種々遷移金属錯体触媒を用いて行った。ここでは特にカチオン性ロジウム錯体触媒を用いた場合に、様々な基質の反応が速やかに進行することが明らかになった。

### (3) アミノ基を配向基として利用した炭素-水素結合の直接誘導体化法の開発

種々芳香族アミンの、アミノ基近傍での炭素-水素の直接誘導体化についても、(1)で調製した触媒を用いて検討を行った。その結果、含硫黄配向基を利用した反応とは対照的に、*p*-シメン配位子を有するルテニウム錯体触媒を用いた場合に、効率よく反応が進行することがわかった。

### (4) 有機塩結晶の調製および超分子構造解析

光電特性を有した多環式芳香族骨格にスルホ基を導入し、種々のアルキルアミンや嵩高い芳香族置換アミンとともに混合することで有機塩を調整した。これらの有機塩を、アルコールを初めとする有機溶媒を用いて再結晶を行い、各測定に資する結晶材料を作成した。これらの結晶材料を用いて、光電特性やガス吸着特性を評価し、超分子集合との相関を検討した。

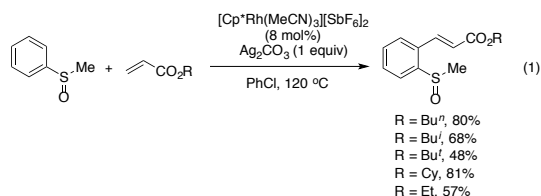
## 4. 研究成果

### (1) 含硫黄配向基を利用した炭素-水素結合の直接誘導体化法の開発

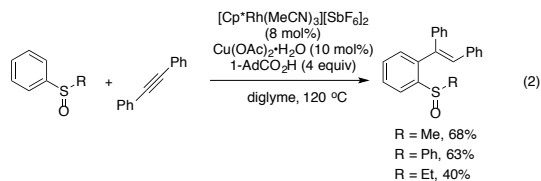
硫黄と遷移金属は相互作用が強いため、含硫黄官能基は配位が強すぎ、触媒反応における配向基として不向きとされてきた。従って、スルホ基を始めとする含硫黄配向基を有する芳香族基質の反応性について、調べた例がほとんどない。そこで、種々含硫黄官能基を有する芳香族基質とアルケンあるいはアルキンとの直接カップリングについて検討を行った。

#### ① フェニルスルホキシド類とアルケンおよびアルキンとのカップリング

調製したペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を有するカチオン性ロジウム錯体を触媒として用い、酸化剤として炭酸銀存在下、フェニルメチルスルホキシドをアクリル酸ブチルとともに、クロロベンゼン中で反応させたところ、スルフィニル基のロジウム中心への配位を鍵としてオルト位の炭素-水素結合が切断され、アルケンとの酸化的カップリングによる直接アルケニル化が効率よく進行することが明らかとなった(式1)。我々の知る限り、フェニルスルホキシドのオルト位へ触媒的に直接置換基導入を行った最初の例である。アルケンとして、種々のアクリル酸エステルを用いた場合も同様に反応は進行し、対応するオルト位アルケニル化物を与えた。

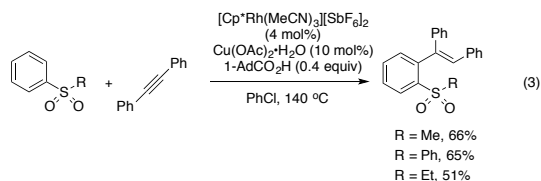


一方、同様にカチオン性ペンタメチルシクロペンタジエニルロジウム錯体を触媒として用いる条件で、フェニルメチルスルホキドはアルキンとも反応し、オルト位アルケニル化物を与えることがわかった (式2)。この反応は酸化剤の代わりに 1-アダマンタンカルボン酸を加える条件で進行し、レドックスニュートラルなカップリング反応である。

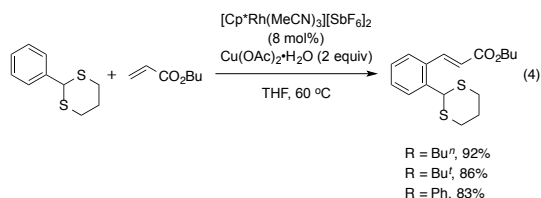


## ②フェニルスルホン類、ジチアン類、チオアミド類、スルホン酸類のカップリング

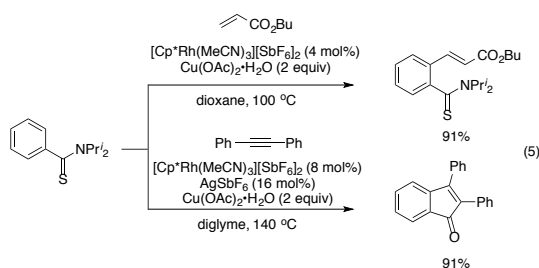
式2に示したフェニルスルホキドの反応と同様の条件で、フェニルスルホンもそのスルホニル基を配向基としてオルト位アルケニル化を受けることがわかった (式3)。



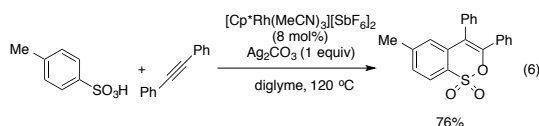
カルボニル基の保護基として有機合成分野で広く用いられるチオアセタールも、配向基として利用できることがわかった。2-フェニル-1,3-ジチアンをアクリル酸エステルとともに、カチオン性ロジウム錯体触媒および酸化剤として酢酸銅を用いる条件で、THF中、60°Cで反応させたところ、対応するオルト位アルケニル化物が良好な収率で得られた (式4)。



さらに、カチオン性ロジウム錯体触媒および酸化剤として酢酸銅を用いる条件では、ベンゾチオアミドもアルケンおよびアルキンと反応し、それぞれオルト位アルケニル化物、環化生成物を与えることを見出した (式5)。後者では、脱硫を伴って環化が進行し、インデノン誘導体が生成する。



以上、種々含硫黄官能基を有する芳香族基質と不飽和化合物との反応で高い活性を示したカチオン性ペンタメチルシクロペンタジエニルロジウム錯体触媒を用い、芳香族スルホン酸類の反応について検討を行った。まず p-トルエンスルホン酸とジフェニルアセチレンとの反応を、酸化剤として炭酸銀を用いる条件で、ジグリム中、120°Cで行ったところ、スルホ基も配向基としてうまく機能し、オルト位炭素-水素結合切断、アルキン挿入、および環化を経て 6-メチル-3,4-ジフェニルベンゾ[c][1,2]オキサチン-1,1-ジオキシドが選択的に 76%の収率で生成した。

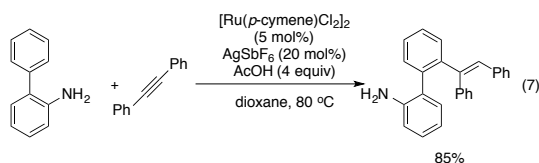


しかしながら、スルホ基を配向基として利用した場合、オルト位アルケニル化はうまく進行しなかった。そのため、縮合芳香族スルホン酸類としては、既存の手法で合成したものを用い、芳香族アミン側を修飾し、有機塩の超分子構造を制御することとした。

## (2) アミノ基を配向基として利用した炭素-水素結合の直接誘導体化法の開発

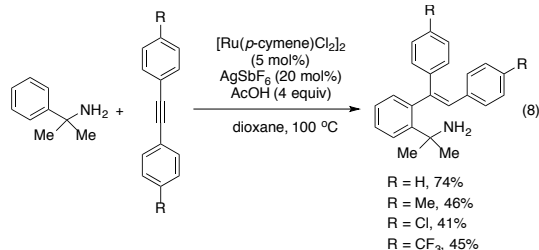
### ①アミノ基近傍でのアルケニル化

遷移金属に対するアミノ基の配位も強いいため、特に無置換のアミノ基を配向基として利用した反応はほとんど検討されていない。我々は、p-シメンルテニウム錯体触媒を、ヘキサフルオロアンチモン酸銀および酢酸とともに用いることで、無置換アミノ基のオルト位で直接アルケニル化が行えることを見出した。すなわち、基質として 2-アミノピフェニルをジフェニルアセチレンとともに用い、ジオキササン中 80°Cで反応させたところ、レドックスニュートラルなカップリングが進行し、オルト位アルケニル化物が 85%の収率で得られた (式7)。

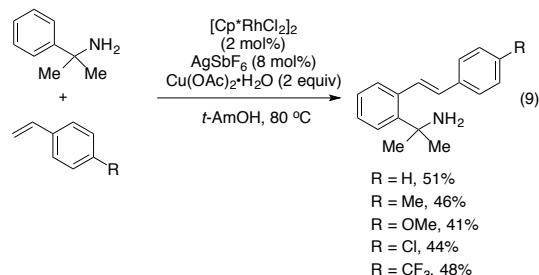


同様の触媒系を用いる条件で、2-アミノピフェニルの代わりにクミルアミンを用いて反応させた場合も、アルキンとのカップリングが進行し、オルト位アルケニル化物を与えた (式8)。クミルアミンのようなベンジルア

ミン誘導体は、芳香族スルホン酸と組み合わせて有機塩の超分子複合体とした際に、その構造に応じて、多様なスタッキング構造を有する結晶を与えることが知られている。そのクミルアミンに直接置換基を導入し、簡便に構造を修飾するための手法として、本ルテニウム触媒反応は有用である。

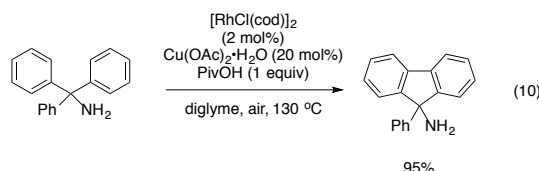


一方、ロジウム触媒を用いるアルケンとの酸化的カップリングにより、クミルアミンのオルト位でアルケニル化を行うことにも成功した。ここではアルケンとしてアクリル酸エステルだけでなく、スチレンを用いた場合にも進行した (式 9)。



### ②アミノ基近傍での分子内酸化的アリールアリールカップリング

前述のように、有機塩のビルディングブロックとしてベンジルアミン類が有望であることがわかってきた。そこでその直接誘導体化法について検討を行っていたところ、ロジウム/銅触媒を用い、トリチルアミンをジグリム中、空気下、130°Cで反応させると、分子内酸化的アリールアリールカップリングが進行し、9-アミノフルオレン誘導体へと変換できることがわかった (式 10)。この環化反応は、ヘテロ環を含むトリ (ヘテロ) アリールメチルアミンでも進行するため、縮合 (ヘテロ) 芳香環を含むアミン類の合成法として極めて有用である。

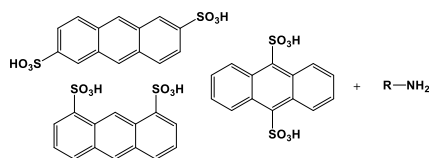


### (3) 有機塩結晶の調製および超分子構造解析

#### ①アントラセンスルホン酸と種々アミンの有機塩結晶の調製

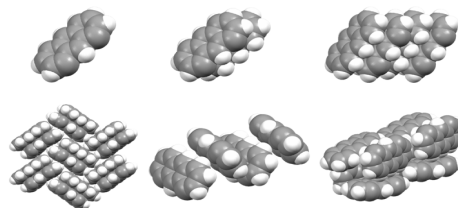
アントラセンの任意の二つの位置にスルホ基を導入したアントラセンジスルホン酸

を合成し、それぞれアルキルアミンとともに混合することによって様々な有機塩を作成した。これらをメタノールとアセトニトリルの混合溶媒から再結晶することによって良好な結晶材料を作成することができた。



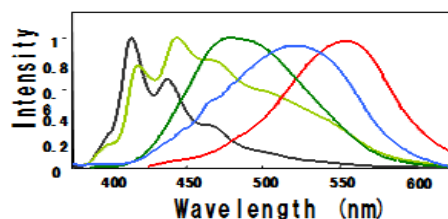
#### ②アントラセンジスルホン酸アルキルアンモニウム塩の集積制御

作成した有機塩結晶に関して X 線構造解析を行うと、混合したアルキルアミンの大きさや形、立体的な嵩高さに応じてアントラセン部位の集積構造が大きく変化した。これまでアントラセンはヘリングボーン構造のみが知られており、他の集合様式を形成させることができなかった。しかし、今回の有機塩を用いる手法によって、これまで知られていたヘリングボーン構造だけではなく、孤立構造やダイマー構造、1 次元スタック構造など様々な様式に集積させることに成功した。



#### ③アントラセンジスルホン酸アンモニウム塩の光電特性評価

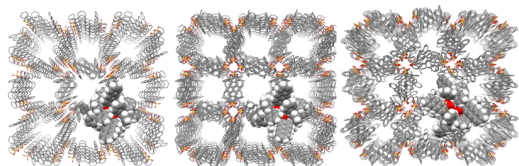
アントラセンジスルホン酸アミン塩に紫外線を照射するとアントラセン部位の集積構造に応じて青色から赤橙色まで発光色に変化し、発光特性に大きな違いが見られた。この変化はアントラセン部位間の  $\pi/\pi$  スタッキングの大きさに依存している。また、アントラセン部位間の 2 面角に応じて発光の素過程にも変化が見られた。しかし一方で、電荷キャリアの輸送に関してはそれほど大きな変化は見られなかった。



#### ④アントラセンスルホン酸トリフェニルメチルアンモニウム塩による多孔質構造

アントラセンスルホン酸と嵩高いアミンであるトリフェニルメチルアミンから作成される有機塩は、再結晶溶媒に貧溶媒である芳香族分子を加えておくと、それらの分子を鋳型として多孔質構造を形成することがわ

かった。この多孔質構造は鋳型分子に応じて空孔形状を変化させた。また、二酸化炭素を吸着することから、気体吸蔵物質として期待が持てる。



## 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 35 件)

- ① 佐藤哲也 (他 3 名、3 番目)、Rhodium-catalyzed direct *ortho*-alkenylation of phenyl sulfones with alkynes utilizing sulfonyl function as modifiable directing group、*Tetrahedron*、査読有、71 巻、(2015)、6506-6512、DOI: 10.1016/j.tet.2015.03.046
- ② 藤内謙光 (他 3 名、3 番目)、A C<sub>3</sub>-Symmetric Macrocyclic-Based, Hydrogen-Bonded, Multiporous Hexagonal Network as a Motif of Porous Molecular Crystals、*Angew. Chem., Int. Ed.*、査読有、54 巻、(2015)、3008-3012、DOI: 10.1002/anie.201411438
- ③ 佐藤哲也 (他 3 名、3 番目)、Rhodium(III)-Catalyzed Oxidative Alkenylation of 1,3-Dithiane-Protected Arenecarbaldehydes via Regioselective C-H Bond Cleavage、*Org. Lett.*、査読有、17 巻、(2015)、704-707、DOI: 10.1021/ol503722r
- ④ 佐藤哲也 (他 3 名、3 番目)、Ruthenium-Catalyzed Regioselective C-H Alkenylation Directed by a Free Amino Group、*Org. Lett.*、査読有、15 巻、(2013)、3990-3993、DOI: 10.1021/ol401779h

[学会発表] (計 15 件)

- ① 佐藤哲也、Rhodium- and Ruthenium-Catalyzed Regioselective C-H Functionalization、The 41<sup>st</sup> International Conference on Coordination Chemistry、2014. 7. 21、シンガポール (シンガポール)
- ② 佐藤哲也、Chelation-Assisted Direct C-H Functionalization under Transition-Metal Catalysis under Transition-Metal Catalysis、The 15th Asian Chemical Congress、2013. 8. 20、シンガポール (シンガポール)
- ③ 佐藤哲也、Transition-Metal-Catalyzed Dehydrogenative Coupling through Carboxyl Group-Directed C-H Bond Cleavage、The 3rd International Symposium on Molecular Activation、2013. 7. 26、スチームボート (アメリカ)

[図書] (計 3 件)

- ① 佐藤哲也、三浦雅博、John Wiley and Sons、Transition-Metal-Mediated Aromatic Ring Construction、(2013)、683-718
- ② 佐藤哲也、三浦雅博、Wiley-VCH、Metal-Catalyzed Single Bond Construction (Vol. 3)、(2014)、1389-1426
- ③ 佐藤哲也、三浦雅博、Georg Thieme、Science of Synthesis、(Vol. Catalytic Transformations via C-H Activation 1)、(2015)、197-228

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐藤 哲也 (SATO TETSUYA)  
大阪市立大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：40273586

### (2) 研究分担者

藤内 謙光 (TOHNAI NORIMITSU)  
大阪大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：30346184

### (3) 連携研究者

平野 康次 (HIRANO KOJI)  
大阪大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：70532696

### (4) 連携研究者

久木 一郎 (HISAKI ICHIRO)  
大阪大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：90419466