

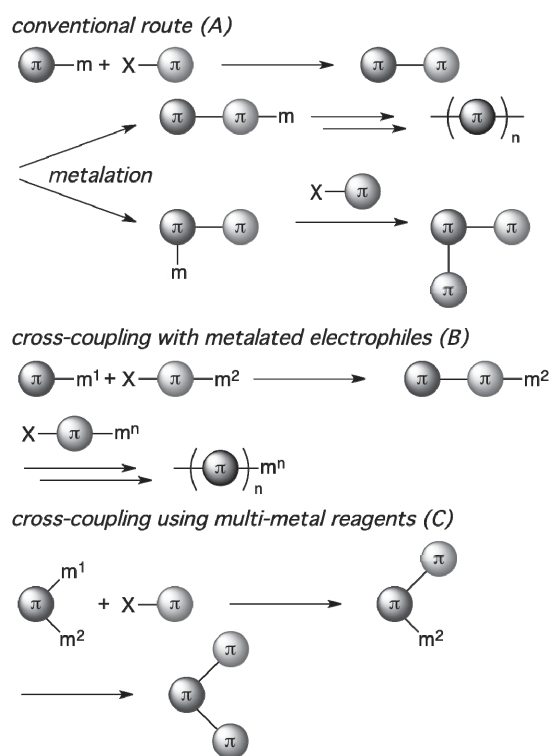
π 電子共役系の高効率構築法の開発

Development of Efficient Construction of π -Conjugated Molecules

京都大学大学院工学研究科・材料化学専攻 講師 中尾 佳亮
Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering,
Kyoto University, Yoshiaki Nakao

1 緒言

オリゴチオフェンやポリフェニレンビニレン (PPV)、ペンタセンに代表されるように、有機 EL や有機半導体、有機トランジスタなど次世代のエレクトロニクスやフォトンクスを担う有機材料の機能の本質は、 π 電子共役系にある。発光特性や導電性などの物性向上には、単一分子における π 電子共役系の精密な電子構造設計と、それらを効率よく合成する有機合成反応が不可欠である。 π 電子共役系の構築では、 sp^2 あるいは sp 炭素同士の結合形成が特に重要である。この結合形には、 S_N2 反応や S_N1 反応などの古典的な求核置換反応が利用できないため、これを直接可能にする遷移金属触媒反応がきわめて重要な地位を占めている。特にパラジウムやニッケル触媒を用いる有機典型金属反応剤と有機ハロゲン化物とのクロスカップリング反応が、今や有機材料の合成に欠かせない手法の一つとなっている。この事実は、今年のノーベル化学賞からも広く認知されるに至っている。クロスカップリング反応を連続して行い π 電子共役系を伸張させる場合、従来法ではクロスカップリング反応と得られたカップリング体のメタル化を繰り返し行う必要があるため多工程で効率が悪かった(スキーム 1, A)。一方、カップリング相手にあらかじめ金属部位を導入したものを反応させたり (B)、反応基質に複数の金属をはじめから導入しておき、これを順序よく反応させる (C) ことができれば、工程数を大幅に減じることができるので、 π 電子共役系構築の効率が飛躍的に向上するものと期待できる。しかしながら、B の方法では、ホモカップ



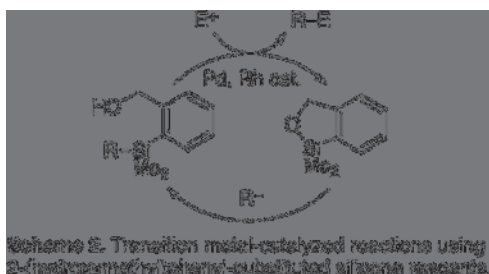
Scheme 1. Construction of π -conjugated Molecules by cross-coupling reaction.

リングによるポリマーの生成が考えられ、また C では、二つの炭素—金属結合の識別が困難であると予想できる。

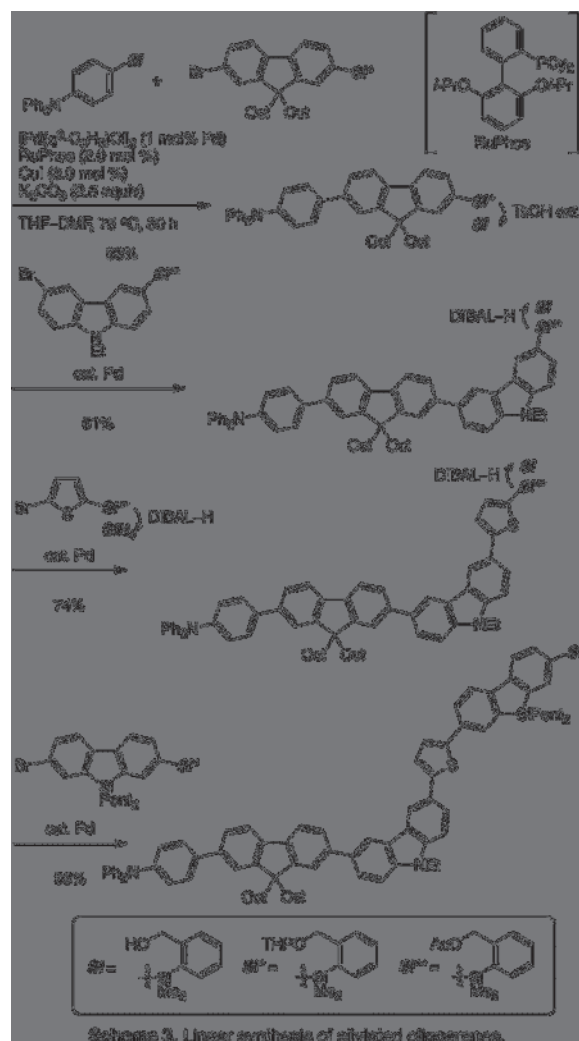
本研究では、これらの問題を一挙に解決する手法として、水酸基の保護・脱保護によって反応性のオン・オフを自在に制御できるケイ素反応剤、アリール [(2-ヒドロキシメチル)フェニル]ジメチルシランを用いるクロスカップリング反応と脱保護の反復によって、一次元および二次元 π 電子共役系分子を高効率かつ自在に合成できる手法の開発を行なった。

2 結果と考察

我々は、オルガノ [(2-ヒドロキシメチル)フェニル]ジメチルシランと遷移金属触媒との金属交換反応を利用したクロスカップリング反応¹⁾やカルボニル付加反応²⁾をこれまでに開発してきた (スキーム 2)。本ケイ素反応剤は、テ

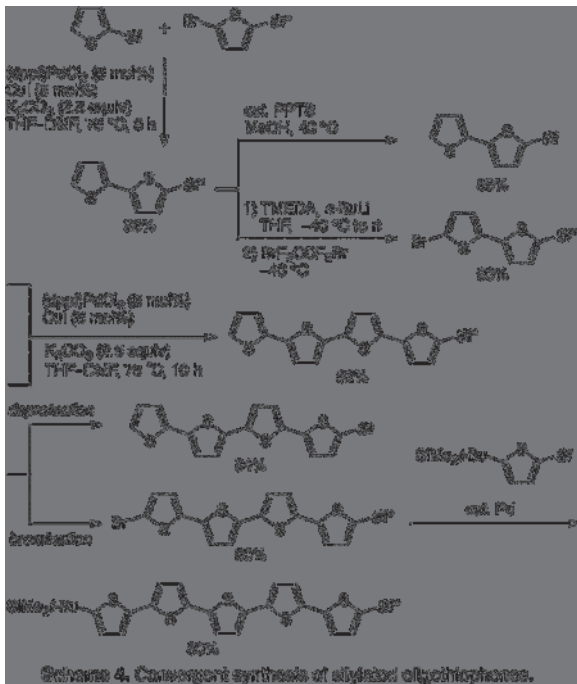


トラオルガノシラン型をしているため、きわめて安定でありながら水酸基による分子内活性化によって五配位シリカート容易に形成できるため、初期型手法に比べ、炭酸塩などの弱塩基を用いるきわめて穏和な条件下で種々の後周期遷移金属錯体に金属交換できる。反応性がきわめて高く、基質がスズやホウ酸エステルを有している場合にも、炭素-ケイ素結合が選択的に反応する特長を有している。本ケイ素反応剤の水酸基を適当な保護基で保護すると、金属交換が全く進行しなくなり、これらの遷移金属反応が全く起こらなくなる。したがって、水酸基をテトラヒドロピラニル (THP) 基やアセチル (Ac) 基で保護した同シリル基を有するハロゲン化アリールを、水酸基が無保護のアリールシランと反応させ、反応終了後に脱保護すると、末端に [(2-ヒドロキシメチル)フェニル]ジメチルシリル基を有するビアリールを合成することができる。この交差カップリング反応-脱保護の操作を同様に繰り返すと、交差カップリングによる π 共役系伸長にいつでも利用できる同シリル基を保持しながら、任意のアリール基を含有するオリゴアレーンを直線的にきわめて簡便に合成することが可能になった (スキーム 3)。この手法では、標的分子が有する官能基に応じて、保護基や脱保護条件を任意に設定することができる。水酸基を保護した [(2-ヒドロキシメチル)フェニル]ジメチルシリル基と芳香環との炭素-ケイ素結合は、通常のテトラ



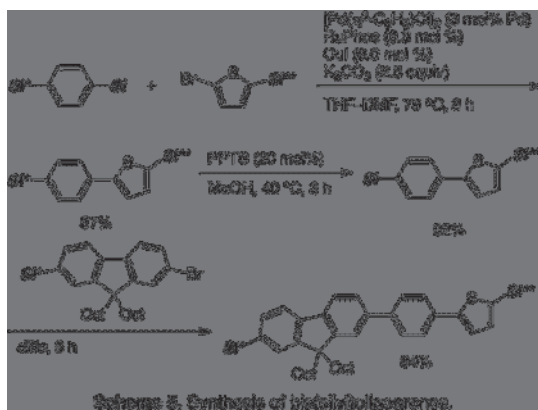
オルガノシランと同様に極めて安定なので、これら脱保護条件や精製の段階で同シリル基を失うような副反応は全く起こらない。交差カップリングの反応条件も、炭酸カリウムを活性化剤に用いる穏和なものなので、例えば、シラフルオレンのような炭素-ケイ素結合を有する π 共役系ユニットの導入も全く問題なく行なえる。また、すべて有機基で置換されたシリル基によって分子の溶解性が向上しているため、反応、後処理、精製操作上のメリットも大きい。

この方法を、オリゴチオフェンの収束合成に応用した (スキーム 4)。先にも述べたように、水酸基を保護したシリル基は極めて安定なので、強塩基を用いる 5-シリルピチオフェンの水素引き抜きと、これに続く 5'位臭素化も良好な収率で進行する。こうして得られた臭素化体を、THP 基を脱保護した 5-シリルピチオフェンと交差カップリングさせると、末端にシリル



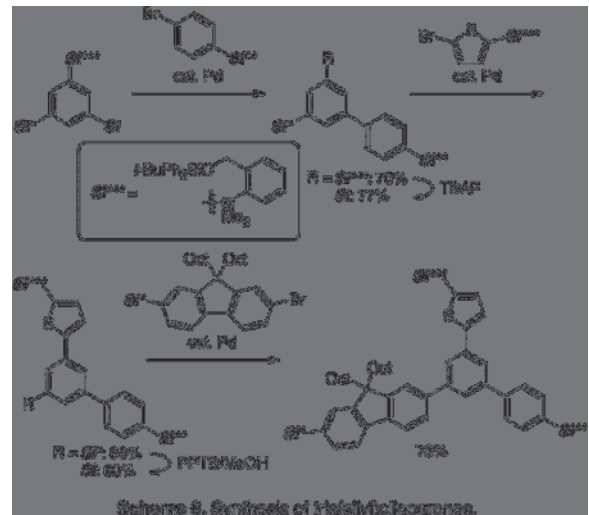
基を有するテトラチオフェンが収率よく得られる。この操作を繰り返せば、所望の分子長を有するシリル基置換オリゴチオフェンが効率よく合成できる。

次に、複数のシリル基を有するオリゴアレーンの効率合成を検討した。例えば、アレーンの両端に [(2-ヒドロキシメチル) フェニル] ジメチルシリル基を2つ導入し、一方を THP 保護した。無保護のシリル基を、水酸基を Ac 基で保護した同シリル基を有するプロモチオエンと交差カップリングさせたところ、両末端にシリル基を有するビアリールが収率よく得られた (スキーム 5)。このビアリールの THP 基を脱保護して、水酸基を THP 基で保護したシリル基を有するプロモフルオレンとの交差カップリングも収率よく進行した。このようにして、



オルソゴナルに活性化できるシリル基2つを両端に有するオリゴアレーンを簡便に得る手法も確立した。

最後に、二次元 π 共役型オリゴアレーンの高効率合成を検討した (スキーム 5)。水酸基をオルソゴナルに保護した同シリル基を有するハロゲン化アリールを、水酸基が無保護のシリル基と反応させ、反応終了後に脱保護すると、末端に [(2-ヒドロキシメチル) フェニル] ジメチルシリル基を有するビアリールを合成することができる。この交差カップリング-脱保護の操作を繰り返すと、末端にそれぞれ独立に脱保護・反応させることができるシリル基を有するオ二次元 π 共役型オリゴアレーンをきわめて簡便に合成できるようになった。



3 まとめ

以上のように、保護・脱保護という簡便な操作によって [(2-ヒドロキシメチル) フェニル] ジメチルシリル基の反応制御を行ない、これを利用することによって任意のアリール基導入を自在制御しながら、 π 共役系のオリゴアレーンを極めて効率よく合成できる手法を開発した。有機材料の開発研究が隆盛を極めて昨今において、多くの研究者が依然として古典的なクロスカップリング反応を利用して試料合成を行っている。本研究は、材料科学研究の律速段階ともいえるこの試料合成に技術革新を与え、顕著な光電子物性を有する新しい π 共役系有機

材料の効率的な探索研究の発展に貢献し、機能性有機材料の創出に寄与するものと考えている。

4 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご援助いただいた財団法人近畿地方発明センターに深謝します。

参考文献

- 1) Nakao, Y. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 6952 (2005).
- 2) Nakao, Y. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 9137 (2007).