

空気中の酸素を再酸化剤として用いた 触媒的含酸素多環芳香族化合物合成法の開発

Development of the catalytic synthesis of oxygen-contained aromatic compounds using air as the oxidant

奈良工業高等専門学校物質化学工学科 准教授 亀井 稔之

Department of Chemical Engineering, Nara National College of Technology, Toshiyuki Kamei

要旨

含酸素多環芳香族化合物であるペリキサンテノキサンテン (PXX) は、非常に有望な有機半導体材料であるにもかかわらず、合成法が煩雑であるために応用例があまり多く報告されていなかった。本研究ではビナフトールを出発原料とし、塩化銅 (I) を触媒、再酸化剤として空気中の酸素を利用することにより、1段階で PXX 骨格を構築できることを見出した。反応系中に NMI を配位子として添加することにより、銅触媒の再酸化過程を促進し、高収率で PXX 誘導体を与える。種々の置換基を導入したビナフトールも同様に反応は進行し、置換 PXX 誘導体を合成することにも成功した。

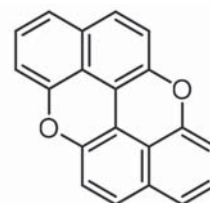
1. はじめに

多環芳香族化合物は、有機 EL や有機半導体材料などの電子材料への応用を期待される化合物として知られている。ヘテロ原子を導入した含ヘテロ芳香族化合物は炭素のみからなる化合物と異なる特性を付与することができることから盛んに研究されている。これまで含ヘテロ芳香族化合物としては、フラン、チオフェン、ピロールなど、主として5員環化合物の検討が行われてきた。

ペリキサンテノキサンテン (以下 PXX) はアントラントレンの6位と12位が酸素に置換された化合物である。アントラントレンは6位と12位が酸化されやすく、それを防ぐと同時に、アントラントレンよりもわずかながら溶解性が向上している。PXX を母骨格に用いた化合物としては、3位と9位にパラプロピルフェニル基を導入した PXX 誘導体が2010年にソニー株式会社より発表されたローラブルディスプレイの p 型の半導体として利用されている¹。

しかしながら、PXX 誘導体の合成法に関する報告例は少なく、ビナフトールを出発原料として高温条件や²、水銀を用いた方法³など数例報告されているものの、実用的手法とは言い

切れなかった。



ペリキサンテノキサンテン (PXX)

今回、我々は効率的な PXX 合成を検討し、触媒として I 価の塩化銅、配位子として *N*-メチルイミダゾール (NMI)、再酸化剤として空気中の酸素を用いることにより、効率良く PXX 誘導体が見出されたので、以下報告する。

2. 実験方法

ナスフラスコに、塩化銅 30.0 mg (0.30 mmol, 30 mol%)、*N*-メチルイミダゾール 33 mg (0.40 mmol, 30 mol%)、2,2'-ビナフトール 286 mg (1.0 mmol, 30 mol%) を加え、メタキシレン (10 mL) 中、空気下 120°C で 20 時間加熱攪拌を行った。室温まで冷却後、反応溶液をシリカゲルショートカラム (クロロホルム溶媒) することにより触媒を除去し、得られた溶液から溶媒を

留去することにより、粗生成物を得た。粗生成物をトルエンから再結晶することにより目的生成物であるペリキサンテノキサンテンを 259.0 mg (0.92 mmol, 92%) で得た。

3. 実験結果と考察

触媒を塩化銅に固定し、配位子の検討を行った (表 1)。

表 1. 配位子の検討



entry	ligand	Yield
1	none	34
2 ^a	2,2'-bipy	16
3 ^a	1,10-phen	27
4	IPr	17
5	Pyridine	59
6	NMI	92
7 ^b	NMI	37

^a 30 mol% of Ligand was used. ^b under N₂

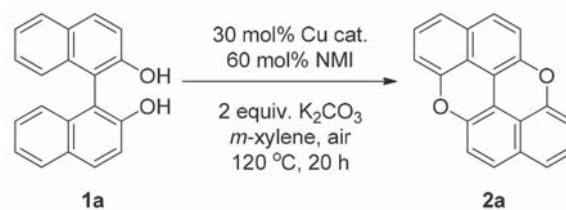
塩化銅 (I) を触媒として用い、炭酸カリウム存在下、メタキシレン (10 mL) 中、空気下 120°C で 20 時間加熱した場合は収率が 34% であった (entry 1)。これは、空気中の酸素による銅触媒の再酸化反応が効率よく進行しなかったものと考えられる。

一方銅触媒の再酸化に良く用いられる二座の窒素配位子である 2,2'-ビピリジン (entry 2) や 1,10-フェナントロリン (entry 3) では収率は改善しなかった。これは銅の再酸化の問題ではなく、環化反応の反応性が大きく低下したものと考えられる。そこで、単座の配位子で銅の再酸化を促進することで知られるカルベン配位子 (entry 4)、やピリジン (entry 5) を用い反応を行った。しかしながら大きな収率の向上は見られなかった。配位子として *N*-メチルイミダゾール (entry 6) を用いることにより

劇的に収率が向上し、92% の収率で PXX (**2a**) が得られることがわかった。反応を窒素下で行うと **2a** の収率は 37% と大きく低下したことから、反応には酸素による再酸化が重要であることを示している。⁴

次に銅触媒、反応温度の検討結果を表 2 に示した。

表 2. 銅触媒、反応温度の検討



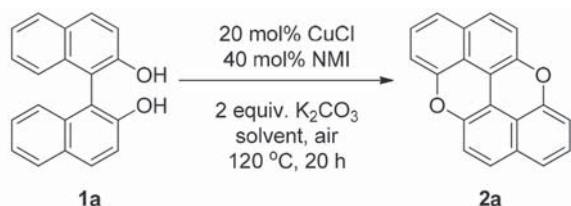
entry	Cu cat.	yield (%)
1	CuCl	92
2 ^a	CuCl	87
3 ^b	CuCl	41
4 ^c	CuCl	41
5	-	0
6 ^d	CuCl	71
7	CuBr	41
8	CuI	50
9	CuO	36
10	CuCl ₂	72
11	Cu(OAc) ₂	35
12	Cu(OTf) ₂	62

^a without K₂CO₃, ^b 20 mol% of CuCl, ^c 10 mol% of CuCl ^d at 100 °C

反応系中に炭酸カリウムを加えない場合、わずかに収率は低下するものの高い収率で **2a** を得ることができる (entry 2)。触媒量は 20 mol% まで減らすことができるものの (entry 3)、10 mol% の銅触媒を用いた場合には収率が低下し (entry 4)、さらに銅触媒を加えないと反応は全く進行しない (entry 5)。反応温度は 120 °C が最適であり、100 °C で反応を行った場合には **2a** の収率が低下した (entry 6)。銅触媒の検討において、銅の価数が I 価、II 価であることを問わず反応は進行するものの収率は大きく低下した (entries 7-12)。

次に溶媒の検討を行った (表3)。メタキシレンを溶媒として用いた時に収率が良く、非極性溶媒であるオクタンや、エーテル系溶媒である diglyme、極性溶媒である DMF、DMSO を用いても反応は進行するものの、メタキシレンよりは収率が低下する。

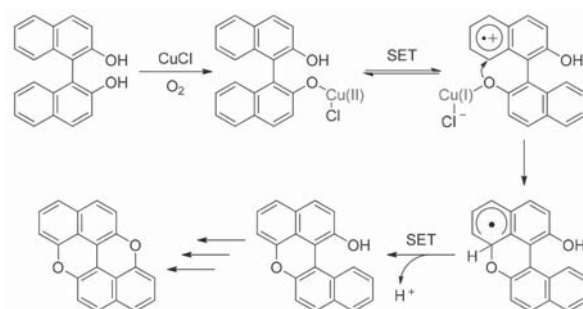
表3 溶媒の検討



entry	solvent	yield
1	<i>m</i> -xylene	92
2	octane	57
3	diglyme	72
4	DMF	73
5	DMSO	58

最適条件を用い、種々の基質の検討を行った (Table 4)。導入する置換基によって収率の低下が見られたことから、40 mol% の塩化銅を用いた。置換基として3位にシリル基 (2b)、ブチル基 (2c)、アリル基 (2d)、エステル基 (2e)、フェニル基 (2f)、を導入しても、中程度から高収率で生成物を得ることができる。また置換基を6位 (2i) や7位 (2g, 2h) に導入しても反応は効率よく進行する。ビナフトール上への置換基導入は、数多く報告されており、これまでの置換基導入反応を利用することにより様々な置換基を導入した PXX を合成することが可能である。

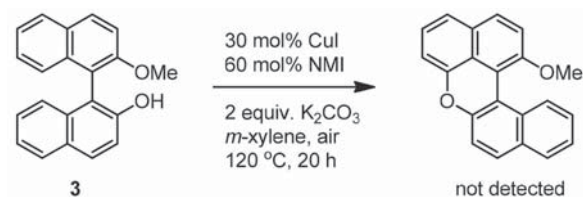
本反応機構は、Yu が報告した銅塩を用いた C-H 官能基化反応を参考にすると、以下のよう進行していると考えられる (式1)。



式1. 推定反応機構

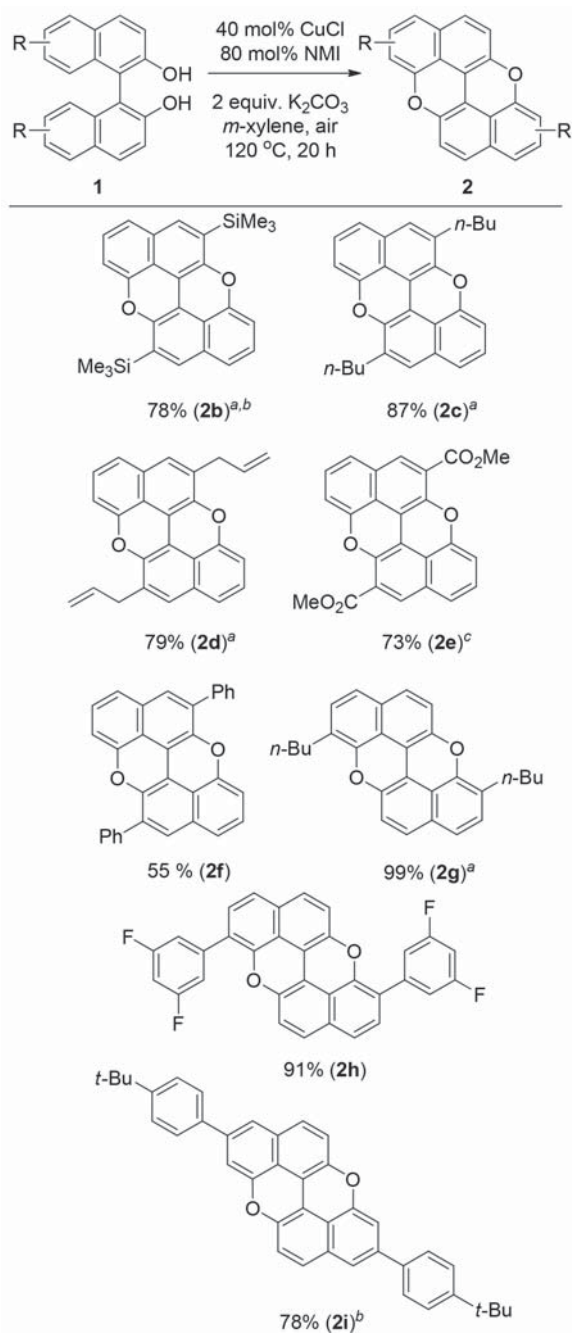
まず塩化銅が空気中の酸素により酸化を受ける。II 価の塩化銅に対してビナフトールのアルコキシドが配位する。ビナフトールの軸が回転し、銅からの電子移動によりできたカチオンラジカルに対しアルコキシドが求核攻撃してきたラジカルがもう一度酸化され、最終的にプロトンが脱離することによりナフトレン環が再生する。これを2回繰り返すことにより PXX が得られると考えている。

出発原料としてヒドロキシ基上にメチル基保護をかけ反応を行ったところ、片側だけ保護した **3** を用いて反応を行ったところ環化生成物は検出できなかった (式2)。ヒドロキシ基は電子移動の促進の両方を行っているものと推察される。



式2. メチル保護ビナフトールでの反応

表4 CuCl/NMI 触媒を用いたピナフトール誘導体の酸化的 C-H 環化反応



^a 140 °C, ^b without K₂CO₃, ^c 20 mol% CuCl, 40 mol% NMI

4. まとめ

以上より、銅触媒を用いたペリキサンテノキサンの合成法を確立した。本手法は空気中の酸素を再酸化剤として利用するために開放系

で行うことができるため、煩雑な有機合成のテクニックを必要としない簡便かつ実用的な合成法といえる。

本手法の確立により、これまで効率的合成法がなくその利用法が限定されてきた PXX 誘導体の新たな材料合成に道を開いたと言える。

謝辞

本研究は奈良工業高等専門学校物質化学工学科、嶋田豊司教授との共同研究です。また、本研究をご支援くださいました公益財団法人京都技術科学センターに深く感謝申し上げます。

参考文献

1. Kobayashi, N.; Sasaki, M.; Nomoto, K. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 552.
2. (a) Stoessel, P.; Buesing, A.; Heil, H. U.S. Patent No. US 2010/0013381 A1. (b) Lv, N.; Xie, M.; Gu, W.; Ruan, H.; Qiu, S.; Zou, C.; Cui, Z. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2382.
3. Wetherby Jr., A. E.; Benson, S. D.; Weinert, C. S. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1977.
4. Hoover, J. M. Ryland, B. R.; Stahl, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2357.
5. Chen, X.; Hao, X.-S.; Goodhue, C. E.; Yu, J.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6790.

成果発表

1. 亀井稔之、瓜生瑞穂、嶋田豊司 第62回有機金属化学討論会 P3-90
2. Toshiyuki Kamei, Mizuho Uryu, Toyoshi Shimada, IKCOC-13 PC (D) -24
3. Toshiyuki Kamei, Mizuho Uryu, Toyoshi Shimada, Pacifichem 2015 ORGN-2526
4. Toshiyuki Kamei, Mizuho Uryu, Toyoshi Shimada, *manuscript in preparation*