

π 共役分子の縮環連結法の開発による 縮環型有機エレクトロニクス材料の創製

Development of a “fused-ring-connection” method for π-conjugated molecules toward organic electronics

大阪大学大学院理学研究科化学専攻 助教 谷 洋介

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, **Yosuke Tani**

要旨

パラジウム触媒を利用したベンゾインの二重環化カルボニル化反応を開発し、ピラノ[3,2-*b*]ピラン-2,6-ジオン(PPD)骨格を中央に有する四環性の縮環化合物を効率的に合成することに成功した。ベンゾインは対応するアルデヒド二分子のベンゾイン縮合により得ることができる。そのため本反応は、アルデヒドを足がかりに二つのπ共役分子を縮環構造で連結する「縮環連結法」として有用と考えられる。実際に得られた縮環π共役分子群は、高い平面性と結晶状態での密なパッキング、低い LUMO を有することが確かめられ、有機半導体材料への応用が期待される。また縮環構造に依存した発光特性を示し、特にチェノ縮環 PPD は極めて強い蛍光を発することを明らかにした。

1. はじめに

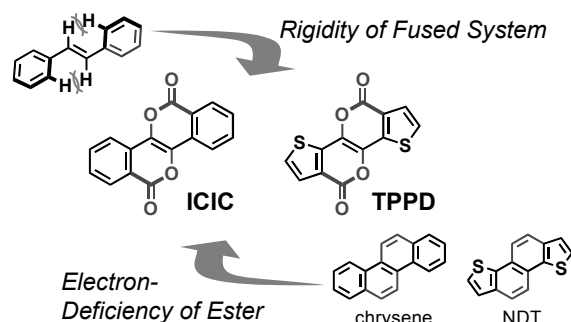
π共役分子は、その豊かな電気・光学的特性から有機機能性材料において中心的な役割を果たしている。しかし、クロスカップリング反応に代表されるその連結法は主に単結合の形成に基づくものである。単結合周りの回転によりπ共役系の平面性が損なわれるなど、機能の低下が問題になることも少なくない。もし、単結合でなく縮環構造を形成しつつπ共役系を連結する「縮環連結法」が開発できれば、多様な拡張π共役系が構築でき、新たな機能性分子の開発につながると期待される。

スチルベンを架橋したかたちの縮環π共役分子は、縮環連結法が威力を発揮する最も基礎的なモチーフと言える。実際、スチルベンやトランの骨格を形成したのちに環化させることで、硫黄やリンなどのヘテロ原子で架橋したスチルベン類縁体が合成されてきた^[1,2]。これらは高いホール移動度や高い発光量子収率など優れた機能を示すことが見出されている。しかし、これらヘテロ 5-5 縮環構造が広く注目を集める一方で、ヘテロ原子を含む 6-6 縮環構造を有する架橋スチルベン型分子は合成・物性ともほとんど知られていない。

今回我々は、スチルベンをエステルで架橋

した構造をもつ四環性縮環化合物を設計した(スキーム 1)。中央のピラノ[3,2-*b*]ピラン-2,6-ジオン(PPD)骨格は 6-6 縮環構造を有しており、剛直な構造に由来する優れた電気・光学特性が期待される。特にふたつのエステル基に由来する電子欠損性を評価するため、DFT 計算(B3LYP/6-31+G*)によって、ベンゾ縮環 PPD(ICIC)、チェノ縮環 PPD(TPPD)、および PPDの代わりにナフタレン骨格を中央に有するクリセンとナフト[1,2-*b*:5,6-*b'*]ジチオフェン(NDT)について、フロンティア軌道準位を計算し比較した。その結果、分子の HOMO/LUMO 準位はエステル基の導入によって共に低下し、特に LUMO 準位が大きく低下することが予想された。その減少幅は、クリセンと ICIC で-0.9

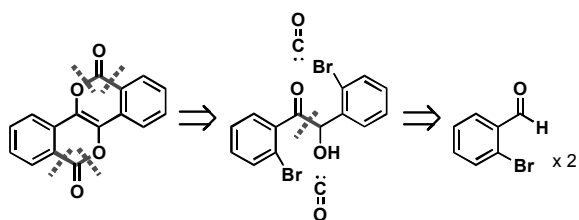
Scheme 1. Structure and Design of Fused PPDs



V、NDT と TPPD では-1.4 V にも及び、PPD 骨格の電子欠損性を強く示唆した。

本助成研究ではこれら縮環 PPD 分子を標的として、新規触媒反応を含む新たな「縮環連結法」の開発を行った。すなわち、PPD 骨格をカルボニル基両脇の 4 つの結合で切断する逆合成に基づき、パラジウム触媒を用いた二重環化カルボニル化反応によってベンゾインから一挙に PPD 骨格を構築する戦略である (スキーム 2)。ベンゾインは様々な合成法が知られる分子で、中でもベンゾイン縮合を用いれば二分子のアルデヒドから得ることができる。そのためこの二重環化カルボニル化反応は、アルデヒドという入手容易な原料をわずかに二段階で縮環 PPD 分子に変換する縮環連結型合成を可能にすると考え、本反応の開発、および縮環 PPD 分子の物性研究に着手した。

Scheme 2. A Simple Retrosynthetic Analysis for the Fused PPDs



2. 実験方法

[二重環化カルボニル化反応] シュレンク管に酢酸カリウム (39 mg, 2.0 equiv)を加え減圧乾燥した。窒素下で $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (6.2 mg, 3 mol %), 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethyl-xanthene (Xantphos, 6.9 mg, 6 mol %), ベンゾイン **2** (0.20 mmol)を加え、一酸化炭素 (99.9%, ジーエルサイエンス) で置換したのち、トルエン (1.0 mL)を加えて初期圧を 1 気圧として閉鎖系とし、110 °C で加熱攪拌した。クロロホルムで 20 倍に希釈してセライトろ過し、残渣をクロロホルムでよく洗ったのち、ろ液を濃縮した。この粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで、対応する縮環 PPD 分子 **3** を得た。

3. 結果と考察

二重環化カルボニル化反応の原料となるベンゾイン **2** を、図 1 に従って市販原料から 1~3 段階で合成した。2-ブロモアリアルデヒド **1** は種々の方法で簡便に合成できる^[3]。4 位にイソブチル基を有する **1b** は、ベンズアルデヒドのヘミアминаールを経由するオルトリチオ化反応を利用することで、ワンポット 56%収率で得た。骨格がチオフェン環の場合には、ハロゲンダンスを利用した合成が有効である。**1e** は、2-ブロモ-5-トリイソプロピルシリルチオフェンの 3 位選択的リチオ化・ハロ

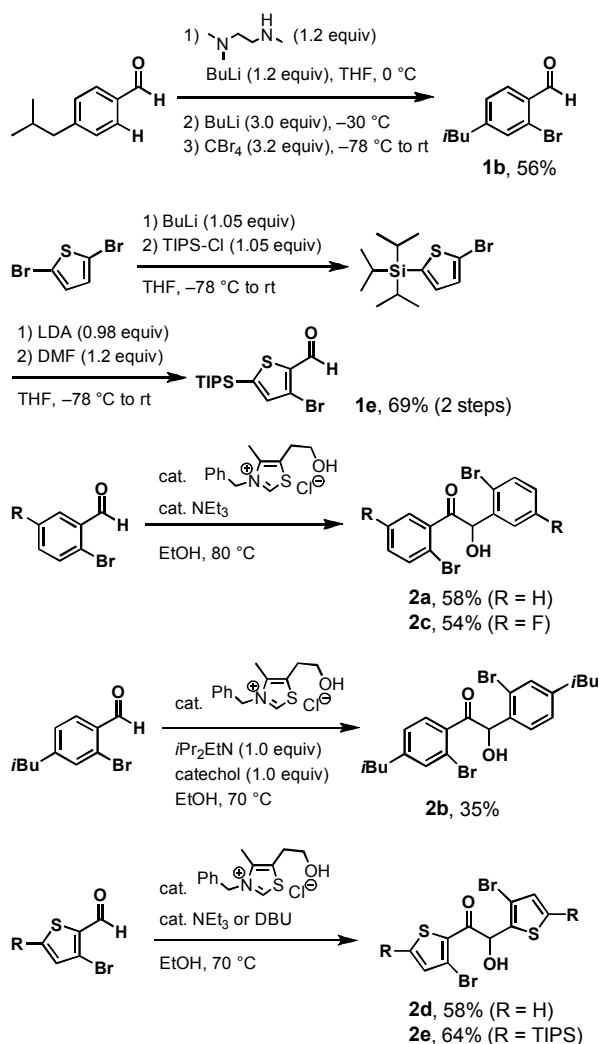
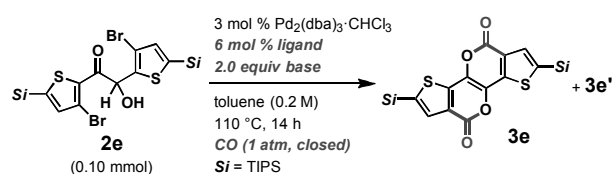


Figure 1. Synthesis of benzoin derivatives **2a–2e**. TIPS: triisopropylsilyl; LDA: lithium diisopropylamide; DMF: *N,N*-dimethylformamide; DBU: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene.

ゲンダンスによる転位・ホルミル化によって、収率 69%で得た。アルデヒド **1a–1e** に対し市販のチアゾリウム塩を触媒前駆体としてベンゾイン縮合を行うことで、対応するベンゾイン **2a–2e** を中程度の収率で得ることに成功した。**2b** は一般的な条件では 10%程度でしか得られなかったが、カテコールの添加により転換率が向上し、35%で **2b** の単離に成功した。詳細については現在検討中である。

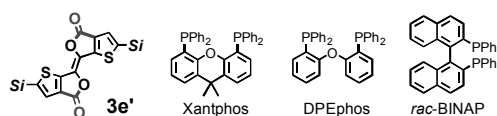
次いで、**2e** をモデル基質として二重環化カルボニル化反応の条件を種々検討した(表 1)。目的物 **3e** およびその構造異性体(**3e'**)はチオフェン環上の水素に対応する ^1H NMR の一重線により判別可能であり、これに基づいて内部標準を用いた NMR 収率を算出した。まず、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ を触媒前駆体、Xantphos を配位子とし、1 気圧の一酸化炭素雰囲気下、トルエン中 110 °C で反応を行い、塩基の影響を検討した。ベンゾインのエノラート化または水酸基の脱プロトン化による反応促進を期待して種々の炭酸塩や KOtBu といった強塩基を検討したが、最も効果的な炭酸セシウムでも収率は 42%までしか向上しなかった(エントリー 1)。予想に反し本系では、弱塩基である酢酸塩が効果的であった(エントリー 2–4)。中でも酢酸カリウムが最適であり、合計収率 95%、異性体比 87/13 で反応を進行させることに成功した(エントリー 3)。本反応では形式的に HBr が放出されるため、酢酸カリウムでは中和しきれず系は酸性に傾いていくと考えられる。実際反応後の溶液からは酢酸臭が認められた。次に配位子の効果を検討したところ、DPEphos や *rac*-BINAP など他の二座のリン配位子は効果的でなかった(エントリー 5, 6)。このとき収率だけでなく異性体比も大きく影響を受け、生成物の選択性を決める段階に触媒が関与していることが示唆された。一方 Xantphos に対し前駆体として $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ を用いたところ、異性体比はほぼ変わらなかったものの収率が若干低下した(エントリー 7)。ここで塩基の当量を 3 当量とすると、収率に改善が見られた(エントリー 8)。

Table 1. Double Carbonylative Cyclization of **2e**



entry	ligand	base	yield (%) ^a	3e/3e' ^b
1	Xantphos	Cs_2CO_3	42	>95/5
2	Xantphos	CsOAc	88	85/15
3	Xantphos	KOAc	95	87/13
4	Xantphos	NaOAc	49	>95/5
5	DPEphos	KOAc	65	60/40
6	<i>rac</i> -BINAP	KOAc	20	25/75
7 ^c	Xantphos	KOAc	76	88/12
8 ^c	Xantphos	KOAc^d	92	85/15

^a Combined yields of **3e** and **3e'** determined by ^1H NMR using 1,3,5-trimethoxybenzene an internal standard. ^b Determined by ^1H NMR. ^c $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (6 mol %) was used instead of $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$. ^d KOAc (3.0 equiv) was used.



最適条件(表 1 エントリー 3)を用い、ベンゾイン **2a–2e** の二重環化カルボニル化反応を行った(表 2)。ベンゾイン **2a** の反応は良好に進行し、精製前の ^1H NMR から異性体比は 90:10 であることがわかった。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで、ICIC (**3a**)を 81%、他の異性体 **3a'**を 6%で、それぞれ単離することに成功した。溶解性が低く精製が困難であった TPPD (**3d**)は低収率になったが、その他の ICIC および TPPD 誘導体は良好な収率で合成でき、両異性体をそれぞれ単離した。得られた縮環 PPD は全て単結晶 X 線構造解析を行い、期待通り PPD 骨格を有する 6-6 縮環構造であることを確認した。これらの分子はいずれも高い平面性を有しており、特に、ICIC (**3a**)は herringbone 型、*i*Bu-ICIC (**3b**)は brick wall 型、TPPD (**3d**)は 1D slipped stacks 型のパッキング構造をとっていた。最近接隣接分子との面間距離はそれぞれ

Table 2. Fused PPDs Synthesized by Double Carbonylative Cyclization of Benzoin 2a–2e^a

entry	2	products	isolated yield (%)	
			3	3'
1	2a		81	6
2	2b		66	13
3 ^b	2c		65	6
4	2d		38	–
5	2e		74	11

^a Conditions: **2** (0.2 or 0.1 mmol), Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (3 mol %), Xantphos (6 mol %), KOAc (2.0 equiv) in toluene (0.2 M) under CO (1 atm, closed) at 110 °C. ^b at 90 °C.

3.34 Å, 3.17 Å, 3.38 Å と極めて狭く、有機エレクトロニクス材料として電荷輸送に有利な、強くπ-スタックした結晶構造を有していることがわかった。

縮環 PPD 分子 **3** の基礎的な電気化学特性について、サイクリックボルタンメトリーによって評価した。*i*Bu-ICIC (**3b**) と TIPS-TPPD (**3e**) について測定したところ、共にカルボニル基に由来すると思われる二段階の可逆な還元波が観測され、良好な電子受容能を有することが示唆された。**3b** の第一、第二還元電位はそれぞれ−2.31 V および−2.71 V、**3e** ではそれぞれ−1.90 V および−2.35 V (いずれも Fc/Fc⁺基準)

であり、チエノ縮環である **3e** は、ベンゾ縮環体 **3b** より 0.4 V 正側で還元を受けていた。これらの値は理論計算とよく一致し、縮環 PPD 分子が低い LUMO をもつことが確かめられた。

続いて、紫外可視吸収スペクトルおよび発光スペクトルを測定した。*i*Bu-ICIC (**3b**) と TIPS-TPPD (**3e**) のスペクトルは吸収・発光ともに振動バンドを示し、**3e** は特に明確であった (図 2)。ストークスシフトは **3b** で 665 cm^{−1}、**3e** で 112 cm^{−1} と極めて小さく、これらは縮環 PPD 骨格の剛直性を反映したものと考えられる。また、**3e** の吸発光スペクトルは **3b** に比べ長波長シフトしており、チエノ縮環により HOMO-LUMO ギャップが狭まることが確認された。興味深いことに、ベンゾ縮環体とチエノ縮環体の違いはその蛍光量子収率に最も顕著に表れた。すなわち、硫酸キノーンを標準^[4]として求めた相対量子収率は、ベンゾ縮環体 **3b** が 7% であるのに対し、チエノ縮環体 **3e** は 98% という極めて大きな値を示した。シリル基のない TPPD **3d** でもその値は 92% と依然大きく、一方イソブチル基のない ICIC **3a** では 1% と更に小さいことから、この差は主に分子骨格に由来するものと考えられる。単結晶 X

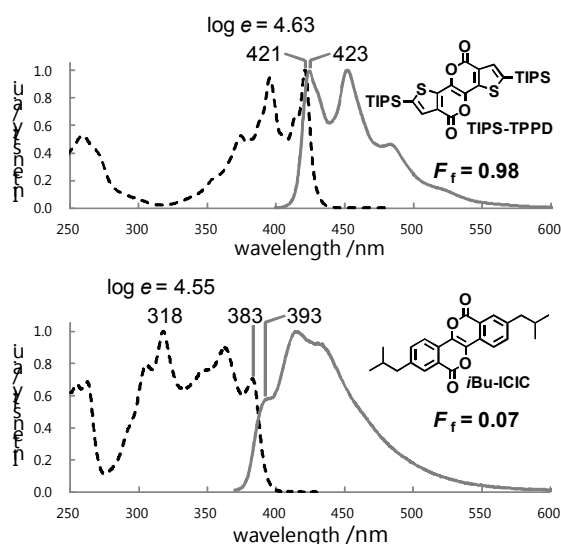


Figure 2. Absorption (black broken line) and emission (gray solid line) spectrum of **3e** (top) and **3b** (bottom) in CH₂Cl₂. Fluorescence quantum yield Φ_f were calculated relative to quinine sulfate.

線構造解析の結果、ICIC はカルボニル酸素原子とベンゼン環オルト位水素原子との距離が 2.587 Å であり、van der Waals 半径の和 2.72 Å より近接していることが分かった。同様の接触は TPPD ではみられず、この立体障害に起因する歪みが蛍光量子収率の差をもたらしている可能性が考えられる。一方、中央の縮環構造の影響を明らかにするため、二つの五員環が二重結合でつながった異性体(3e')のスペクトルも測定し 3e と比較した。その結果、吸光波長のシフトはほとんど見られずモル吸光係数もほぼ同じであるものの、スペクトル形状は全体的にやや幅広であり、さらに蛍光量子収率は 30%と大きく低下することがわかった。このことから、6-6 縮環した PPD 構造による剛直な π 平面の固定化が重要であることが示唆された。

4. おわりに

ベンゾインの触媒的二重環化カルボニル化反応を開発し、PPD 骨格を中央に有する種々の縮環 π 共役化合物を合成した。本反応は、入手容易な芳香族アルデヒドからわずか 2 段階で縮環構造を形成しつつ π 共役系を連結する、新たな縮環連結法の鍵反応として有用である。得られた縮環 PPD 分子について、単結晶 X 線構造解析、サイクリックボルタンメトリー、紫外可視吸収および発光スペクトル測定を行った結果、高い平面性・剛直性と結晶状態での密なパッキング、低い LUMO を有し、有機エレクトロニクス材料に適した基礎物性を有することがわかった。興味深いことに、ベンゾ縮環 PPD とチエノ縮環 PPD ではその発光特性に顕著な差がみられた。すなわち、*i*Bu-ICIC (3b)の蛍光量子収率が 7%であるのに対し、TIPS-TPPD (3e)では 98%に達した。縮環構造によるこのような顕著な違いの起源、および縮環 PPD の有機エレクトロニクス材料への応用について、引き続き研究を進めている。

5. 謝辞

本研究は、大阪大学大学院理学研究科化学

専攻の小川琢治教授との共同研究です。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) Takimiya, K.; Osaka, I.; Mori, T.; Nakano, M. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1493–1502.
- 2) Fukazawa, A.; Hara, M.; Okamoto, T.; Son, E.-C.; Xu, C.; Tamao, K.; Yamaguchi, S. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 913–916.
- 3) Yu らは最近、アルデヒドのオルト位 C–H 結合を直接臭素化する Pd 触媒反応を報告している。Liu, X.-H.; Park, H.; Hu, J.-H.; Hu, Y.; Zhang, Q.-L.; Wang, B.-L.; Sun, B.; Yeung, K.-S.; Zhang, F.-L.; Yu, J.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 888–896.
- 4) Suzuki, K.; Kobayashi, A.; Kaneko, S.; Takehira, K.; Yoshihara, T.; Ishida, H.; Shiina, Y.; Oishi, S.; Tobita, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9850–9860.

研究成果発表

- 1) 谷洋介、小川琢治、第 27 回基礎有機化学討論会、3A05、平成 28 年 9 月 3 日。
- 2) 谷洋介、小川琢治、日本化学会第 97 春季年会、4F7-43、平成 29 年 3 月 19 日。