

フッ素の特性を活かした世界最長アセン化合物創製への挑戦

所属： 群馬大学大学院理工学府分子科学部門

助成対象者： 網井秀樹

共同研究者： 杉石露佳

概要

本研究の全体構想は、新しい π 共役有機化合物（有機半導体）の合成である。具体的目的は、フッ素の特性を最大限に活かし、安定なアセン類（芳香環が直線状に縮環した化合物）に焦点を絞り、研究を実施した。高次アセン化合物の合成のために、独自の調製法によって得られる含フッ素合成ブロックを開発した。具体的には含フッ素イソベンゾフランを利用したアルケンとの環化付加反応と脱水反応を組み合わせ、高次アセンに誘導した。さらに高次アセン化合物の安定化を目論み、置換基を有する含フッ素イソベンゾフランの発生と付加反応を行った。一連の研究によって得られた知見と技術を結集して、今後は「世界最長のアセン化合物の合成」に挑む。

abstract

New approaches for the synthesis of highly conjugated fluoroacenes have been investigated.

Isobenzofuran and its derivatives have found extensive use as reactive dienes in [4+2] cycloaddition for the rapid construction of polycyclic compounds. Fluorinated isobenzofurans are considered to be promising building blocks for the synthesis of fluorine-containing carbocyclic and heterocyclic systems. We have developed a novel method for the generation of trifluoromethylated isobenzofuran **1**. When *o*-phthalaldehyde was treated with $\text{CF}_3\text{-SiMe}_3$ in the

presence of a catalytic amount of KF, the cascade trifluoromethylation/intramolecular acetalization proceeded smoothly to give the lactol in high yield. The lactol easily underwent dehydration under acidic conditions to generate trifluoromethylated isobenzofuran **1**, which underwent the intermolecular Diels-Alder reactions with alkenes to give the adduct **3** in good yields. The resultant bicyclo compounds are good precursors of functionalized 1-trifluoromethylnaphthalenes. For instance, [4+2] cycloaddition with naphthpquinone and the subsequent transformations gave trifluoromethylated tetracene.

Furthermore, we have succeeded in the generation of substituted CF₃-isobenzofuran **2** from the cascade trifluoromethylation/cyclization of *o*-cyanobenzaldehyde. The use of the substituted CF₃-isobenzofuran **2** provided terrasubstituted naphthalenes in good yields.

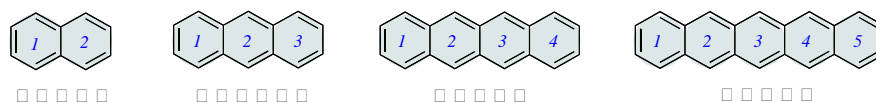
The present methodology expands the scope of applications of trifluoromethylated acenes such as highly conjugated materials.

研究内容

【背景】

有機半導体は、有機太陽電池、有機 EL（エレクトロルミネッセンス、電界発光）素子などへの応用が検討されており、現在、世界中で活発に新規開発及び応用研究が行なわれている。これまでも有機半導体材料として、フタロシアニン類、ポリフェニレンビニレン、ポリピロール、ポリチオフェンなどのπ電子共役系化合物が開発されてきた。アセンはベンゼン環が直線状に縮合した化合物の総称であり、2環からなるナフタレンに始まり、3環のアントラセン、4環のテトラセン、5環のペンタセンのようにそれぞれ命名されている（図1）。ペンタセンは有機半導体であり、有機薄膜トランジスタや有機電界効果トランジスタにおける利用が研究されている。

図1 アセンの例



アセン類は一般的に環の数が増えるほど不安定となるため、合成と単離の難易度が上がる。5環のペンタセンは空气中で非常に不安定であることが知られている。7環からなる無置換ヘプタセンの合成は、2006年に分光法を用いた検出によって初めて成功が認められた¹。一方、置換基の導入によって安定化させた高次アセン誘導体の合成については、これまでにいくつかの報告例がある。現在の世界最長記録のアセンは、ノナセン（9環）である²。置換ノナセンの合成とその結晶構造解析が行われており、さらにその光学的性質などの調査が進められている³。

有機半導体としてさらなる応用が可能となる高次アセン類を自在に合成する手法の開発が望まれている。

【目的】

含フッ素置換基(CF₃基など)をπ共役系化合物に導入すると、電子求引効果により、π電子系の HOMO (最高被占軌道) のエネルギーレベルを大きく下げることによって「空气中酸素に対して安定なアセン類」の合成が可能となり、高次アセン類の長寿命化を実現できると考えられる。私たちは、空气中で安定に取り扱うことが可能である高次アセン化合物の合成を目指し、含フッ素イソベンゾフランを合成ブロックとして用いる2つのアプローチで高次アセン化合物の合成を進めた。

【結果】

1. 含フッ素イソベンゾフランの発生とアセン合成の応用

イソベンゾフラン(2-ベンゾフラン)は、*o*-キノジメタン骨格を有するヘテロ芳香族化合物である(図2)。無置換のイソベンゾフランは、反応性が非常に高く、速やかに重合を起こす。イソベンゾフランは Diels-Alder 反応のジエン成分として働く有用な反応中間体である。トリフルオロメチル基を有するイソベンゾフランは、これまでに合成例が報告されていない。私たちは、*o*-フタルアルデヒドを出発原料とするカスケード環化反応によるトリフルオロメチル化イソベンゾフラン(**1**)の発生とその環化付加反応を経由する置換ナフタレン合成を行った(図3)。

図2

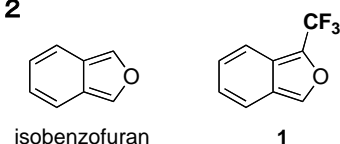
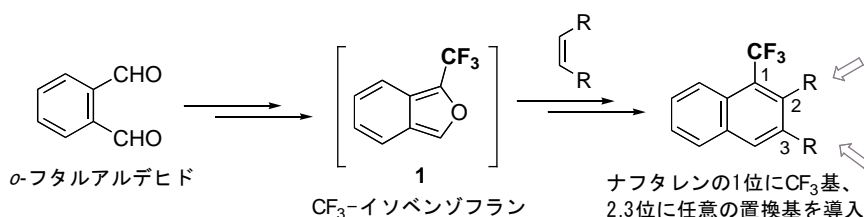
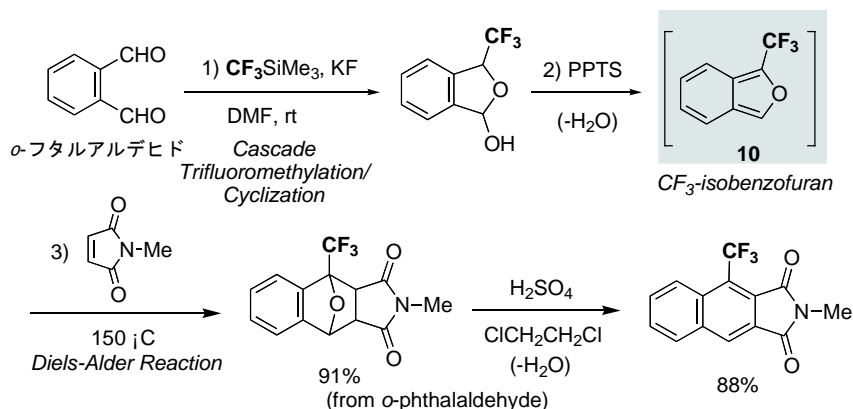


図3

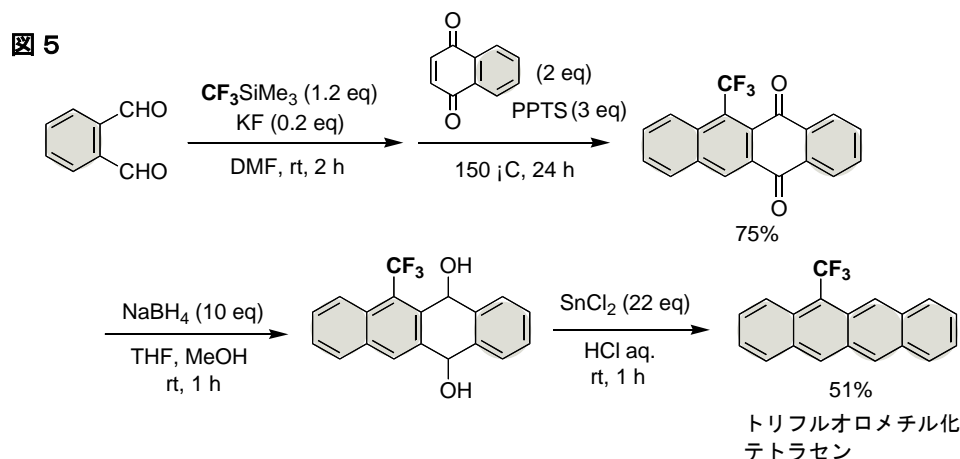


フッ化物イオン存在下、*o*-フタルアルデヒドに CF₃-SiMe₃ を作用させると、求核的トリフルオロメチル化/分子内アセタール化/酸触媒による脱水を経て、トリフルオロメチル基を有するイソベンゾフラン(**1**)が発生した(図4)。反応系中で発生したイソベンゾフラン**1**と *N*-マレイミドとの[4+2]環化付加を検討し、官能基を有するトリフルオロメチル化ナフタレンに誘導した。

図4

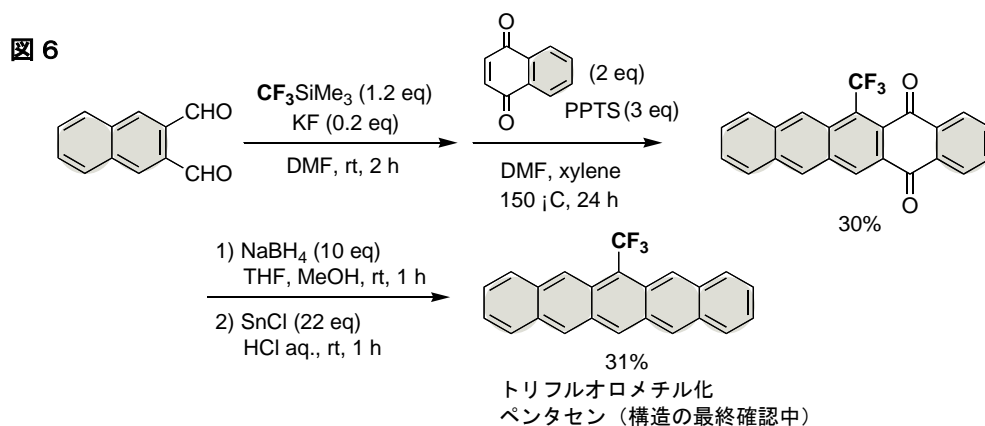


ナフトキノンをジエノフィルとして用いた場合、イソベンゾフラン発生/[4+2]環化付加反応の後、速やかに脱水反応が進行し、対応する（カルボニル基を2個有する）ナフタレン誘導体を得られた（図5）。種々の条件検討の結果、ナフタレン誘導体の単離収率は75%まで向上した。ナフタレン誘導体のカルボニル基を水素化ホウ素ナリリウムで還元し、さらに塩化スズ(II)でヒドロキシル基を除去すると、目的のトリフルオロメチル化テトラセンを橙色固体として得ることに成功した。



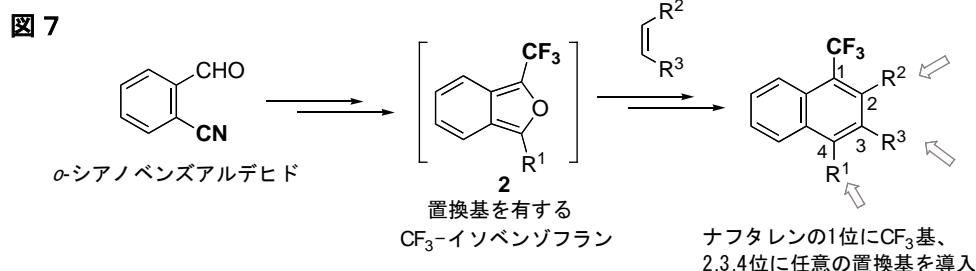
ナフタレン、アントラセンまでと異なり、4環のテトラセンから空气中酸素に対する安定性が低下し始めることが知られている。私たちが得たトリフルオロメチル化テトラセンは、トリフルオロメチル基の電子求引効果により、空气中で安定に扱える化合物であった。

私たちは、さらに共役系を拡張したトリフルオロメチル化ペンタセンの合成を試みた。2,3-ナフタレンジアルデヒドを出発原料としてトリフルオロメチル化イソベンゾフランを発生させ、ナフトキノンの/[4+2]環化付加反応を行った（図6）。その後、アントラセンの2つのカルボニル基を還元し、生成したヒドロキシル基を除去すると、空气中で安定な黒紫色固体の生成物を得られた（そのクロロホルム溶液は紫色）。この生成物については、質量分析の結果、目的のトリフルオロメチル化ペンタセンの分子量よりも2だけ多い分子イオンピーク（[M+2]）が検知されたが、各種NMRの解析によりトリフルオロメチル化ペンタセンの構造を示唆している。現在、X線結晶構造解析により、生成物の正確な構造を最終確認中である。

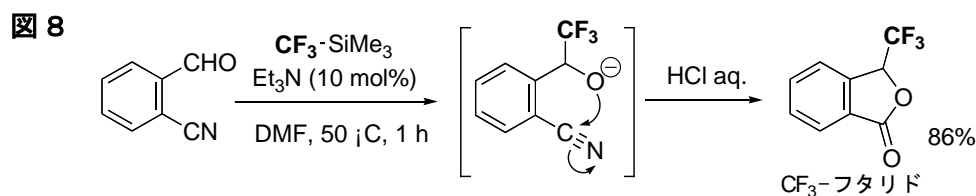


2. 置換基を有する含フッ素イソベンゾフランの発生とその応用

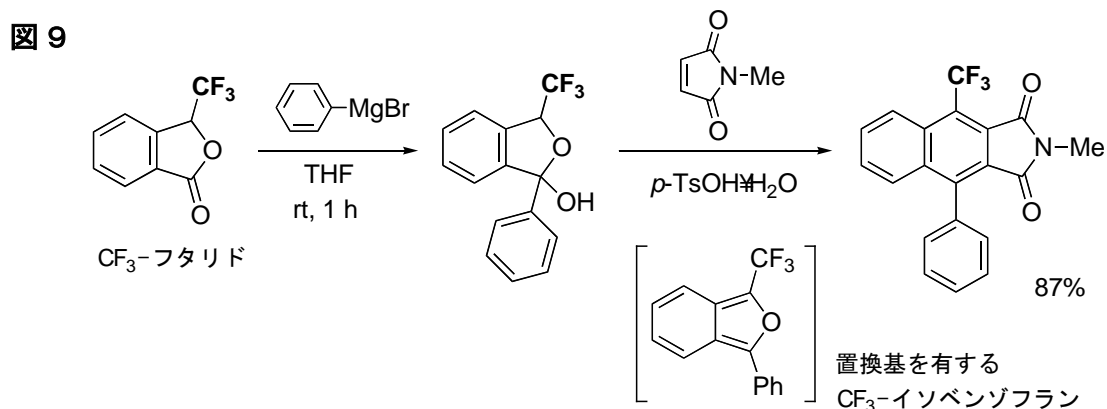
トリフルオロメチル化高次アセンをさらに安定化させるには、トリフルオロメチル基のパラ位にフェニル基などの置換基を導入することが得策である。これを可能にするには、置換基を有するトリフルオロメチル化イソベンゾフランの発生が鍵となる(図7)。



私たちは CF_3SiMe_3 を求核的フルオロアルキル化剤として用いる *o*-シアノベンズアルデヒドのカスケード型フルオロアルキル化・環化を開発している(図8)。



上記の反応で得られたラクトン(フタリド)のエステル部位に求核的に置換基を導入し、その後脱水反応を行えば置換基を有するトリフルオロメチル化イソベンゾフランを発生させることができる(図9)。実際に私たちは、トリフルオロメチル基のパラ位にフェニル基、チエニル基などを有するナフタレンの合成に成功した。



【今後】

今回の調査研究によって、高次π共役化合物の創製に必要な活性種(種々の置換基を有するトリフルオロメチル化イソベンゾフラン)を確実に発生できるようになった。本手法を、さらなる高次π共役化合物の合成に適用し、世界最長アセン化合物創製への挑戦を継続したい。

最後になりましたが、実験をしていただいた共同研究者の皆様、本研究を御支援頂いた住友電工グループ社会貢献基金に厚くお礼申し上げます。

引用文献

- 1) Mondal, R. K. Shah, B.; Neckers D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9612.
- 2) Kaur, I.; Jazdyk, M.; Stein, N. N.; Prusevich, P.; Miller, G. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1261.
- 3) Zhong, D.; Sousa, F. L.; Müller, A.; Chi L.; Fuchs H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7013

本助成に関わる成果

[論文発表]

なし

[口頭発表]

- 1) 彦部圭政, 品田瞬, 稲葉公則, 仁科勇太, 網井秀樹
「置換基を有するトリフルオロメチルイソベンゾフランの発生と応用」
日本化学会第96春季年会, 同志社大学 (京田辺市), 平成28年3月24日

[ポスター発表]

- 1) 彦部圭政, 品田瞬, 稲葉公則, 仁科勇太, 網井秀樹
「トリフルオロメチル化イソベンゾフランを用いた共役系化合物の合成」
第39回フッ素化学討論会, アバンセ (佐賀市), 平成28年9月29日

[その他]

なし