

# 芳香環増環反応によるピセン誘導体の網羅合成と 有機エレクトロニクス材料への応用

## *Modular Synthesis of Picene Derivatives by Regioselective Arene Homologation and Their Application to Organic Electronic Materials*

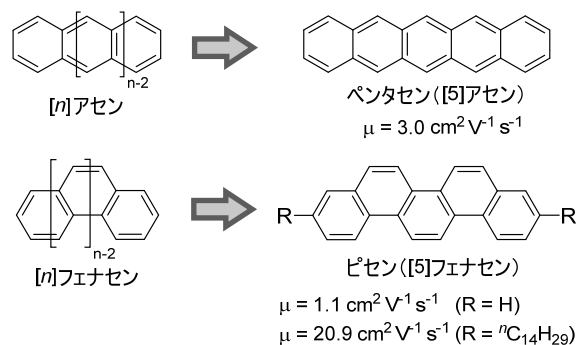
岡山大学大学院自然科学研究科応用化学専攻 助教 村井征史

Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, **Masahito Murai**

**要旨:** 7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2,5-ジエンの脱酸素芳香族化反応から、多置換ベンゼン誘導体が得られることを見出した。反応は酸化レニウム触媒存在下、酸素捕捉剤として亜リン酸トリフェニルを作用させるだけで円滑に進行し、広い基質適用範囲と良好な官能基共存性を示した。この脱酸素反応に、アラインの位置選択的な発生とフランとの Diels-Alder 反応を組み合わせることで、多環芳香族化合物に縮環するベンゼン環を位置選択的にジグザグに増やすことができた。また、この芳香環増環反応が、ピセンを含む[n]フェナセン誘導体の網羅合成に利用できることを確認した。

### 1. はじめに

ベンゼン環がジグザグに 5 つ縮環したピセン ([5]フェナセン) は、アルカリ金属のドーピングにより、絶対温度 18 K という高温でも超電導性を示すだけでなく、電界効果トランジスタの p 型素子の代表例であるペンタセン ([5]アセン) を遥かに上回るホール移動特性を有することが報告され、注目を集めている化合物である (Figure 1)。<sup>[1]</sup> このような特異な物性に加え、ベンゼン環が直線上に繋がったアセン類縁体が空気中で不安定であり、電圧の印加により分解しやすいのに対し、フェナセン



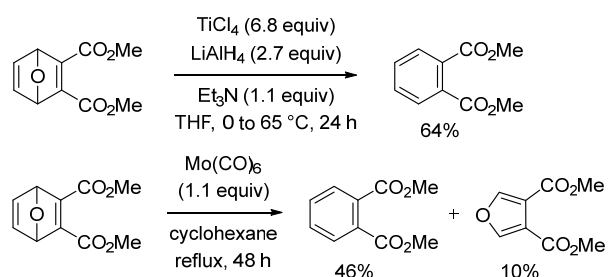
**Figure 1.** [n]アセンと[n]フェナセン ( $\mu$  はホール移動度)

類縁体は全てのベンゼン環が Kekulé 構造を取れるため、高い化学安定性を示すことも報告されている。これらの特徴から我々は、[n]フェナセンはエレクトロニクス材料の開発に新しい潮流を産み出す有望な化合物群ではないかと期待した。

このような背景の中、これまでに我々は、ルテニウム触媒を用いる炭素-水素結合の直截アリアル化反応と、ビスマス触媒を用いる環化反応を組み合わせ、いくつかの[n]フェナセン誘導体 ( $n = 5, 6, 7$ ) の合成法を開発してきた。<sup>[2]</sup> これらの検討の過程で、適切な長さのアルキル基を側鎖として導入し、凝集状態での分子間の会合様式を制御することで、フェナセン誘導体のホール移動度が 5 倍以上に向上することを偶然見出した。<sup>[2a]</sup> この結果から、ピセン誘導体を簡便に、そして網羅的に与える新しい合成法の開発の重要性を再認識した。

本研究にて、我々が新しい手法として提案するのは、触媒的な脱酸素芳香族化反応を鍵とした[n]フェナセン誘導体の合成法である。我々は 2015 年に、触媒量の酸化レニウム(VII)を酸素

捕捉剤である亜リン酸トリフェニル  $\text{P}(\text{OPh})_3$  と組み合わせることで、エポキシドの脱酸素反応が立体特異的に進行することを報告した。<sup>[3]</sup> 本研究の提案段階において、この反応をエポキシドと同様の歪んだ環状エーテルである 7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2,5-ジエンに適用することで、脱酸素を伴う芳香族化反応が起こり、対応するベンゼン誘導体が得られることを予備的に見出していた。類似の脱酸素芳香族化反応は、これまでにチタンや鉄、タングステン、モリブデン錯体等を脱酸素剤として用いる方法が知られていたが、いずれの手法でも金属を含む反応剤を大過剰用いる必要があった (Scheme 1)。<sup>[4]</sup> さらに、これらの脱酸素剤の高い反応性のため、基質適用範囲や官能基共存性が限定されることも多く、穏和な条件下における触媒的な脱酸素反応の開発が求められていた。これに対し、我々が見出した脱酸素芳香族化反応は、触媒量の酸化レニウムに酸素捕捉剤として安価な亜リン酸トリフェニルを併用するだけで、穏和な条件下で進行することが、予備的な検討により示唆されていた。



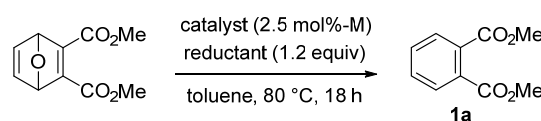
**Scheme 1.** 7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2,5-ジエンの脱酸素芳香族化反応の過去の報告例

本研究では、まず始めに反応条件の最適化、および適用範囲の調査を通じ、汎用性と信頼性の高い脱酸素芳香族化反応の確立を目指した。その後、開発した反応を鍵として、ピセンを含めた多環芳香族炭化水素の簡便な網羅的合成への展開を検討した。以下にその詳細を記す。

## 2. 実験方法

まず、前駆体として 7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2,5-ジエン誘導体を用い、脱酸素芳香族化の反応条件を最適化した (Table 1)。その結果、様々なレニウム(III)もしくはレニウム(V)錯体が触媒活性を示し、目的とする二置換ベンゼン誘導体 **1a** が中程度から良好な収率で得られた (entries 1-5)。また、本反応はオキソ錯体以外のレニウム触媒存在下でも効率よく進行した (entry 3)。しかし、低原子価のレニウム錯体や同属のマンガン錯体は触媒活性を全く示さず、前駆体の一部が分解しただけであった。高い活性を示した触媒間で価格を比較した結果、過レニウム酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ) がレニウム 1 mmol 当たり最も安価であったため、これを最適な触媒と定めた。酸素捕捉剤としては  $\text{P}(\text{OPh})_3$  が最適であり、 $\text{PPh}_3$  や  $\text{P}(\text{OEt})_3$  を用いた場合には、前駆体の分解が見られたのみで目的とする **1a** は全く得られなかった (entry 6)。一方、反応温度を 120 °C まで昇温させれば、3-ペンタノールやイソプロパノール、亜鉛を用いても望みの脱酸素反応が進行することが分かった (entry 7)。なお、酸素捕捉剤を添加しない場合、反応は全く起こらず、高原子価レニウ

**Table 1.** 反応条件の最適化



Entry	catalyst	reductant	Yield <sup>a</sup> / %
1	$\text{MeReO}_3$	$\text{P}(\text{OPh})_3$	84
2	$\text{Re}_2\text{O}_7$	$\text{P}(\text{OPh})_3$	94 (93)
3	$\text{ReCl}_5$	$\text{P}(\text{OPh})_3$	89
4	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$	$\text{P}(\text{OPh})_3$	92 (90)
5	$\text{MoO}_2\text{Cl}_2$	$\text{P}(\text{OPh})_3$	54
6	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$	$\text{PPh}_3$	0
7 <sup>b</sup>	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$	$i\text{PrOH}$	54
8 <sup>c</sup>	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$	$\text{P}(\text{OPh})_3$	85

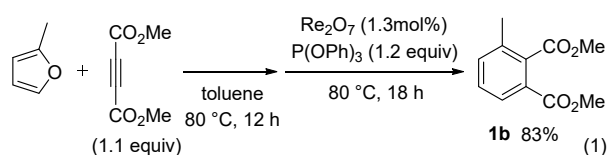
<sup>a</sup> Determined by  $^1\text{H}$  NMR. Values in parentheses are isolated yields.

<sup>b</sup> At 120 °C. <sup>c</sup>  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  (1 mol%) for 36 h.

ム触媒の還元が、一連の反応の最初のステップであることが示唆された。最適な条件下では反応時間は長くなるが、触媒量を 1 mol%まで減らしても脱酸素反応が効率よく進行した (entry 8)。

種々のオキサビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2,5-ジエン誘導体を前駆体とし、脱酸素反応の適用範囲を調べた (Table 2)。その結果、反応は基質の酸素周りの立体障害に大きな影響を受けることが分かった。反応が進行しにくい場合、温度を 100 °C まで昇温する、もしくは触媒をより活性な酸化レニウム(VII)に変更することで、収率良く対応する脱酸素体が得られた (entries 2, 4, 5, 9)。反応はアシル基やアルコキシカルボニル基、シロキシ基、ブロモ基等を損なうことなく進行した (entries 4, 5, 6, 9)。また、三環性の前駆体からはアントラセンを得ることもできた (entry 10)。

本反応の前駆体である 7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2,5-ジエン誘導体は、フランとアセチレンとの Diels-Alder 反応により簡便に合成できる。ここまでに示したように、脱酸素反応は比較的穏和な条件下で進行することから、これらの 2つの反応を連続して行い、市販の薬品から多置換ベンゼン誘導体を一段階で合成できないかと考えた。検討の結果、反応剤を段階的に加える必要はあったが、目的とする三置換ベンゼン誘導体を一段階で収率良く得ることに成功した (式 1)。



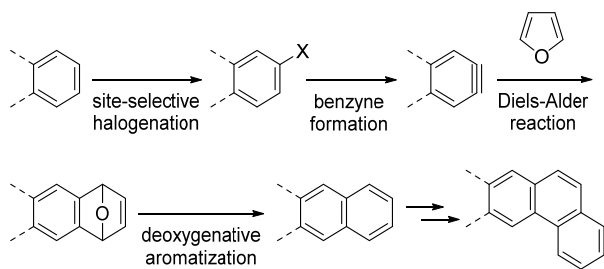
次に、これまでに確立した脱酸素反応を、芳香族ハロゲン化合物からのアラインの発生、及び Diels-Alder 反応と組み合わせることで、多

**Table 2.** 基質の適用範囲

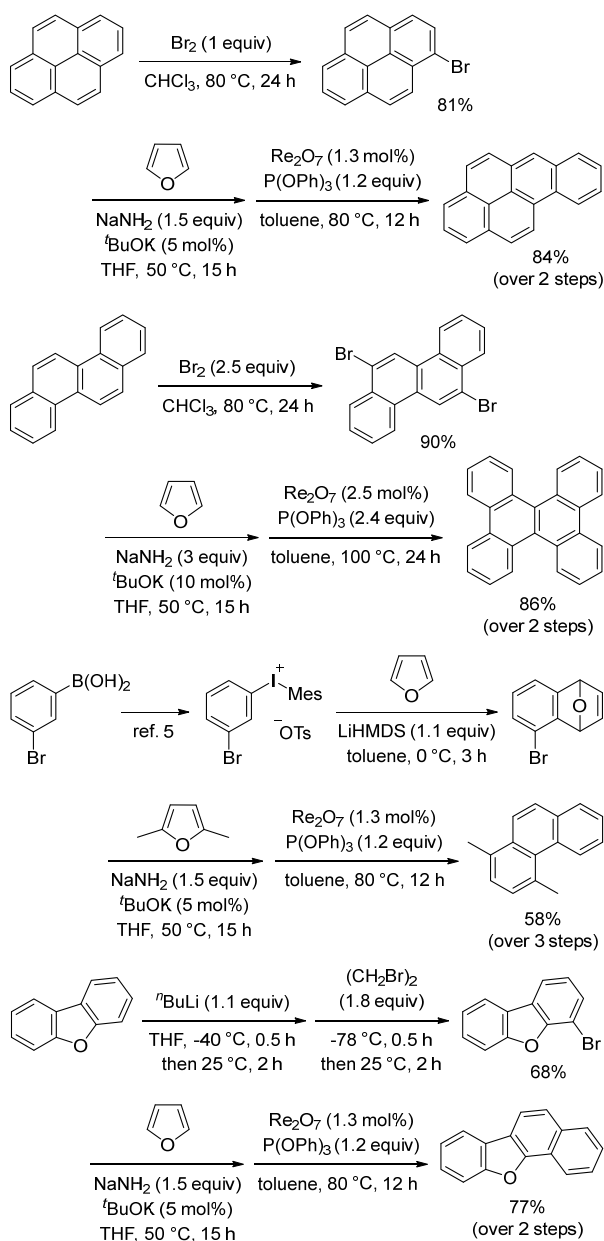
entry	substrate	temp. / °C	product	Yield
1		80		87% <b>1b</b>
2		110		79% <b>1c</b>
3		80		86% <b>1d</b> (94%)
4 <sup>b</sup>		100		83% <b>1e</b>
5 <sup>b</sup>		100		86% <b>1f</b>
6		80		91% <b>1g</b>
7		80		94% <b>1h</b>
8		90		70% <b>1i</b>
9 <sup>b,c</sup>		120		78% <b>1j</b>
10		80		90% <b>1k</b>

<sup>a</sup> Isolated yields. Value in parentheses is a yield determined by <sup>1</sup>H NMR. <sup>b</sup> Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (1.3 mol%) was used in place of NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>. <sup>c</sup> Me<sub>3</sub>Si-SiMe<sub>3</sub> (1.2 equiv) was used together with P(OPh)<sub>3</sub> (1.2 equiv).

環芳香族化合物のベンゼン環の位置選択的な増環反応へと展開できないか検討した (Scheme 2)。反応条件を種々検討した結果、期待通りピレンからベンゾ[*a*]ピレン、クリセンからジベンゾ[*g,p*]クリセンというように、縮環するベンゼン環の数を位置選択的に増やす手法を確立することができた (Scheme 3)。これらの基質に対する反応の位置選択性は、一段階目



**Scheme 2.** 繰り返し可能な芳香環増環反応による[n]フェナセン誘導体の逐次的合成



**Scheme 3.** 多環芳香族化合物のベンゼン環の位置選択的な増環反応

の求電子的な臭素化反応が、 $\pi$ 共役系の最も電子密度の高い C-H 結合に対し、選択的に起こることを利用して制御しており、これにより、ベンゼン環をジグザグ型に増やすことができた。ブロモ基を有する芳香族ヨードニウム塩<sup>[5]</sup>を前駆体として用いることで、逐次的かつ非対称にベンゼン環の数を増やすこともできた。また、本手法はヘテロ環を含む多環芳香族化合物の $\pi$ 拡張にも適用できた。例えばジベンゾフランからは、<sup>n</sup>BuLi によるリチオ化の位置選択性が酸素原子との配位により制御できることを利用し、3位に選択的にブロモ基を導入した後、アラインの発生、Diels-Alder 反応、脱酸素反応を順に行い、ジグザグに $\pi$ 共役系が拡張されたナフト[1,2-*b*]ベンゾフランのみを選択的に得ることができた。

これらの逐次的なベンゼン環増環反応は、適切に置換様式の[n]フェナセン誘導体にも適用することができた。具体的には、フェナントレン([3]フェナセン)からピセン([5]フェナセン)が得られることはもちろん、ピセンから[7]フェナセンが生成することも確認できた。ただし、現時点では生成物の溶解性の都合で、これらの変換反応から収率良く[n]フェナセン誘導体を得ることができていない。詳細は現在検討中のため、ここには明記できないが、1年以内に学術論文に発表することを目標とし、今後も研究を継続する予定である。

### 3. まとめ

レニウム触媒を用いることで、7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2,5-ジエンの脱酸素芳香族化反応が穏和な条件下、円滑に進行することを見出した。過去に報告されていた大過剰の金属反応剤を用いる手法と比較し、官能基共存性や適用範囲が広いことが、本手法の利点として挙げられる。さらにこの脱酸素反応に、アライン

の位置選択的な発生と Diels-Alder 反応を組み合わせることで、多環芳香族化合物に縮環するベンゼン環を位置選択的にジグザグに増やす手法を確立した。適切に置換された[n]フェナセン誘導体もこの位置選択的な $\pi$ 拡張反応の前駆体として利用でき、フェナントレンからピセン、ピセンから[7]フェナセンが逐次的に合成できることを確認できた。このように、当初目的としていた[n]フェナセン誘導体の網羅的合成法の確立までは到達できなかったが、その下地となる様々な重要な知見を得ることができた。今後、これらの結果をさらに展開し、エレクトロニクス材料として優れた特性を示す[n]フェナセン誘導体の創製を目指したい。

#### 4. 謝辞

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。本研究は岡山大学大学院自然科学研究科応用化学専攻有機金属化学研究室にて行ったものです。研究室の皆様に御礼申し上げます。

#### 参考文献

1. (a) Okamoto, H.; Kawasaki, N.; Kaji, Y.; Kubozono Y.; Fujiwara, A.; Yamaji, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10470. (b) Mitsuhashi, R.; Suzuki, Y.; Yamanari, Y.; Mitamura, H.; Kambe, T.; Ikeda, N.; Okamoto, H.; Fujiwara, A.; Yamaji, M.; Kawasaki, N.; Maniwa, Y.; Kubozono, Y. *Nature* **2010**, *464*, 76. (c) Okamoto, H.; Hamao, S.; Goto, H.; Sakai, Y.; Izumi, M.; Gohda, S.; Kubozono Y.; Eguchi, R. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 5048.
2. (a) Murai, M.; Maekawa, H.; Hamao, S.; Kubozono, Y.; Roy, D.; Takai, K. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 708. (b) Roy, D.; Maekawa, H.; Murai, M.; Takai, K. *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 2518. (c) Murai, M.; Hosokawa, N.; Roy, D.; Takai, K. *Org.*

- Lett.* **2014**, *16*, 4134. (d) Murai, M.; Iba, S.; Ota, H.; Takai, K. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5585.
3. Nakagiri, T.; Murai, M.; Takai, K. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3346.
4. For representative examples, see: (a) Blank, D. H.; Gribble, G. W. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *38*, 4761. (b) Hart, H.; Nwokogu, G. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1251. (c) Xing, Y. D.; Huang, N. Z. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 140. (d) Sun, C.-H.; Chow, T. J. *Heterocycles* **1988**, *27*, 217.
5. Sundalam, S. K.; Nilova, A.; Seidl, T. L.; Stuart, D. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8431.