

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔研究進捗評価用〕

平成24年度採択分
平成27年3月17日現在

普遍結合の自在変換に基づく機能性分子創製法の革新

Development of New Methods for Construction of Organic Functional Materials Based on Selective Transformation of Ubiquitous Bonds

課題番号：24225002

三浦 雅博 (MIURA MASAHIRO)

大阪大学・大学院工学研究科・教授



研究の概要

本研究では、炭素-水素結合に代表される普遍結合を選択的に活性化し、自在に制御することによって高度な分子変換可能とする高性能錯体触媒の設計、開発を行う。これを通して、単純で、入手容易な複素環や炭素環から迅速にパイ共役系を拡張、機能化しうる、有機機能性材料の創製のための新手法の樹立を目指す。

研究分野：化学、複合化学、合成化学

キーワード：普遍結合活性化、カップリング、有機機能性材料

1. 研究開始当初の背景

近年、炭素-水素結合ならびに炭素-炭素結合に代表される普遍結合の活性化の化学は、新しい効率的な次世代型分子変換法として注目を集め、国内外を問わず最も活発に研究が行われている分野の一つである。我々は草分け的グループの一つとしてこの分野を先駆的に推進してきた。特に、配向基・脱離基制御ならびに酸化変換を含む独自の手法を用いて芳香環上の普遍結合を触媒的に活性化し、新たなパイ共役系を構築する斬新かつ有用な反応を多数開発してきた。これらの反応を駆使し、通常の方法では多段階を要する、あるいは合成困難な芳香環連結化合物を、入手容易な出発物質から一度の処理で一挙に得ることができ、それらの誘導体が固体強蛍光特性や電荷輸送特性を示すことから、反応の実用面での有用性が期待される状況となっていた。

2. 研究の目的

芳香環や複素環が高度に連結もしくは縮環したパイ共役化合物が半導体特性や発光特性をはじめとする多様な性質を示すことから、次世代を担う有機機能性材料として近年多方面から多くの期待が寄せられている。本研究では、この要請に応えるべく、普遍結合の自在変換に基づく新しい高効率パイ共役拡張法の開発を中心に、研究を展開する。

3. 研究の方法

(1) 高性能触媒系の創出と基質適用範囲

の拡張（課題1）：これまで見出してきたRh(III)触媒が有するシクロペンタジエニル(Cp)系配位子に対し、電子的ならびに立体的チューニングを施すことで、これまで適用できなかった配向性官能基の利用を目指す。これにより、基質適用範囲の拡張を行い、合成可能な物質群を飛躍的に増大させる。加えて、適切な架橋型配位子を取り入れることで異種二金属共同触媒系を構築し、従来系を大幅に上回る高活性触媒系を生み出す。

(2) 第一周期遷移金属の活用（課題2）：貴金属触媒系を用いてもいままなお挑戦的とされる、二つの反応基質の炭素-水素結合切断を経る脱水素型ビアリールカップリング反応の開発に挑む。末端酸化剤としては分子状酸素を積極的に利用し、副生成物が水のみとなる、究極の環境調和型ビアリールカップリング法の開発を目指す。すなわち、貴金属触媒系の単なる代替にとどまらない、第一周期遷移金属特有の機能を開拓する。

(3) 新規有機機能性材料の創製法の開発（課題3）：これまで開発してきた独自の直截的分子変換法を利用し、機能発現が期待される有機分子の創成に挑む。具体的にはチオフェン類やアセナールシフェナセン類を中心とする芳香族複素環及び炭素環を中心骨格に含む高度パイ共役分子を設計、合成し、その機能評価を行う。

4. これまでの成果

課題1：これまでに見出してきたCp*Rh(III)触媒に関してCp*環上の二つのメ

チル基を電子求引性基であるエトキシカルボニル基に置換した配位子 Cp^{F} を支持配位子にもつ Rh 錯体 $[\text{Cp}^{\text{F}}\text{RhCl}_2]_2$ を触媒とすることで、2,2-ジアリール酢酸類の二種の C-H 切断を伴う分子内脱水素環化、つづく脱炭酸によるフルオレンの合成に成功した。本手法は、機能性材料の基本骨格の一つとして重要なフルオレン類の斬新な合成ルートを提供するものである。これに続き、基質適用範囲の大幅な拡張に成功した。硫黄（スルホキシド、スルホン、及びジチアン）、リン（ホスフィンオキシド、ホスフィンスルフィド、及びホスフィン酸）、第一級アミノ基、ならびに極性をほとんど有さないチオフェン環等、これまでは全く用いられていなかった官能基を配向基とする新たな Rh 触媒酸化カップリング反応を見出し、対応するヘテロ元素含有パイ共役化合物を得ることができた。生成物の多くは従来の手法では合成そのものが困難であり、これらを利用した新規機能性分子の創成が期待される。

一方、末端酸化剤として空気中の分子状酸素の利用を可能にする Rh/Cu 異種二金属共同触媒系や、Pd/Cu の異種二金属共同作用を指向した架橋型配位子によるヘテロ環の直接アリール化反応の効率向上等も見出している。

課題 2：銅塩単独による脱水素型ビアリールカップリングにおいて、脱着可能なピリミジル基が置換したインドールや、さらなる官能基変換が容易なベンズアミド類が利用できることを見出した。また、本手法を従来法では達成できなかった 2-ピリドン環の C6 位選択的アリール化に応用することにも成功した。さらに、一部の基質では空気中の分子状酸素を酸化剤とすることで銅塩を触媒化することに成功し、水のみが廃棄物となる究極の環境調和型ビアリールカップリングを達成することができた。

一方、同じ第一周期に属するニッケルやマンガン塩の活性を調査する中で、ラジカル種を活用する新規な直截的分子変換反応を見出した。すなわち、2-ピリドン環の C3 位選択的アルキル化ならびにホスフィンオキシドとアルキンの酸化的縮環によるベンゾホスホール骨格の構築等を達成した。

課題 3：これまでに開発してきた独自の分子変換手法を用い、複素環を母核とした新規パイ共役骨格を合成し、その機能評価を行った。一例として、Pd 触媒脱炭酸カップリングにより、チオフェン環を母体とする新規な五環式ならびに七環式縮合ヘテロパイ共役化合物の合成に成功した。これらに対し、FP (flash-photolysis)- 及び FI (field-induced)-TRMC (time-resolved microwave conductivity) 法を用いた電荷移動度の測定等により、その物性を評価した。その結果、興味ある固相転移挙動と、それに

対応する電荷移動度の変化、ならびに薄膜状態における高いホール移動度等の物性を示すことが明らかとなった。

5. 今後の計画

課題 1：これまで中心に据えてきた Rh(III) 触媒に加え、Ir(III) 触媒系を開拓し、Rh(III) 触媒では困難であった基質の適用を目指す。また、現在までに見出している Rh/Cu 及び Pd/Cu の異種二金属共同作用系を確立する。

課題 2：Cu/Mn 異種二金属共同作用系を開発し、脱水素型ビアリールカップリングに対する触媒回転数の向上と基質適用範囲の拡大、ならびに不活性 $\text{sp}^3\text{C-H}$ の活性化にも取り組む。

課題 3：チオフェン環を中心とした複素環に加え、縮合炭素環を骨格に含む機能性材料の合成に取り組み、興味ある光学的及び電気化学的性質を有する新規パイ共役縮合環化合物の創出を目指す。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

学術論文

- (1) Rhodium-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Phenylheteroarenes with Alkynes or Alkenes, T. Iitsuka, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 2804-2818.
- (2) Copper-Mediated C6-Selective Dehydrogenative Heteroarylation of 2-Pyridones with 1,3-Azoles, R. Odani, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10784-10787.
- (3) Development of Direct Aromatic Coupling Reactions by Transition Metal Catalysis, M. Miura, T. Satoh, K. Hirano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 751-764.
- (4) An Approach to Benzophosphole Oxides through Silver- or Manganese-Mediated Dehydrogenative Annulation Involving C-C and C-P Bond Formation, Y. Unoh, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12975-12979.

他、59 報

受賞

- (1) トムソン・ロイターリサーチフロントアワード(2012 年)
- (2) 日本化学会学術賞(2013 年)
- (3) GSC(Green Sustainable Chemistry) 文部科学大臣賞(2014 年)

ホームページ等

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~miura-lab/>