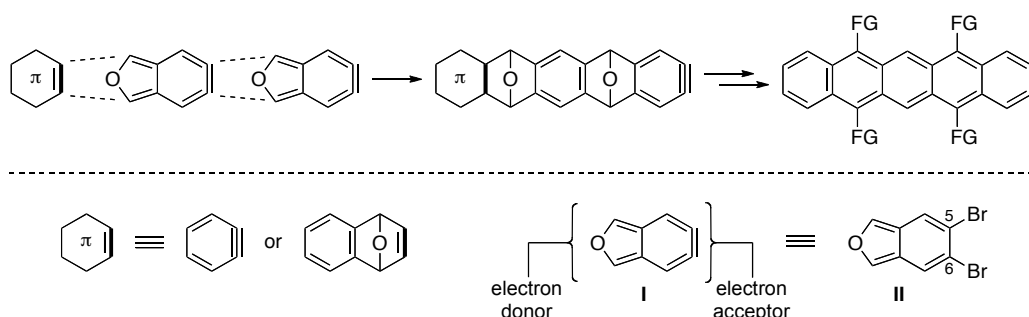


## 多成分連結反応を活用した置換ポリアセンの合成と応用

関西学院大学大学院理工学研究科

化学専攻 羽村研究室 江田 昌平

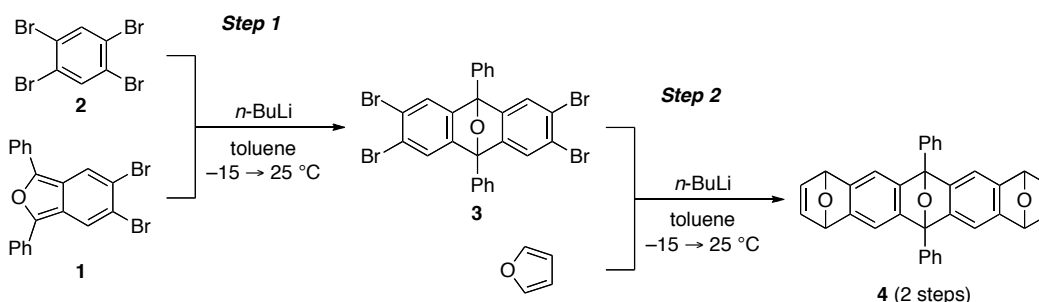
多成分連結反応は、複数の反応成分を連続的に連結して複雑な分子構造を一挙に構築する手法である。この手法は、1) 多段階反応をワンポットで行うことができること、2) 高反応性分子の精密な制御が可能なこと、3) 標的分子の構造や官能基を柔軟に調整した分子ライブラリーの構築が可能ことから魅力的な合成手法と言える。本博士課程研究では、“複数の反応部位が潜在する分子”の逐次活性化を鍵とする多成分連結反応を基盤として、現在、有機エレクトロニクス材料への応用の観点から、高い関心の集まるポリアセンの効率的合成法の開発を目指した。具体的には、イソベンゾフランの 5,6 位にアライン構造を有するジデヒドロイソベンゾフラン **I** を合成ブロックとした多成分連結反応により、ポリアセン骨格の自在構築が可能になると期待した。この反応様式では、反応の連続性を確保できるため、理論上、芳香族骨格を無限に伸長させることができる。さらに、生成物は複数の潜在的な反応部位を有するため、多彩な官能基を持つポリアセンライブラリーの構築が期待できる。



実際に、ジデヒドロイソベンゾフラン **I** の合成等価体となるジブromoイソベンゾフラン **II** の合成的利用を図った結果、二種類の高環式芳香族骨格の迅速構築法を見出した。また、これらの反応を基盤として種々の置換ペンタセンを誘導できることを明らかにした。

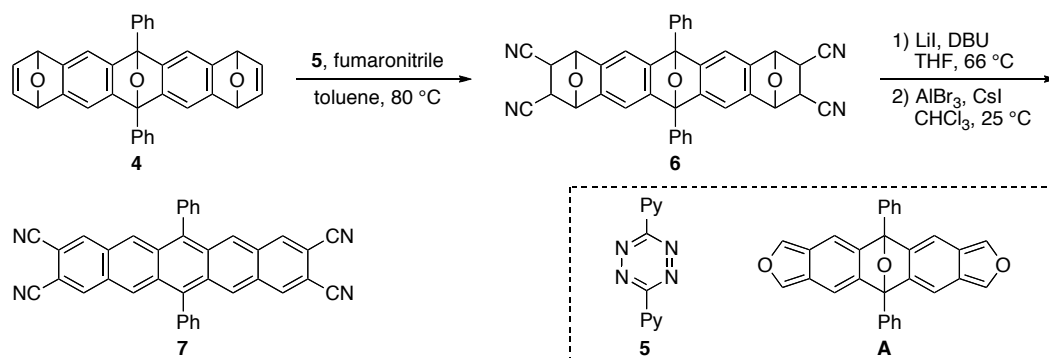
1. ベンザインとイソベンゾフランの連続的環化付加反応<sup>1,2)</sup>

まず、ベンザインをジェノフィルとして、ジブromoイソベンゾフラン **1** をコアとした多成分連反応によってポリアセン骨格の構築を行った。すなわち、テトラブromoベンゼン **2** とイソベンゾフラン **1** のトルエン溶液に  $-15^{\circ}\text{C}$  で  $n\text{-BuLi}$  を作用させると、**2** での選択的な臭素-リチウム交換を鍵とするジブromoベンザインの発生の後に環化付加反応が進行し、環化付加体 **3** が得られた (Step 1)。次に、**3** に  $n\text{-BuLi}$  を再度作用させて発生させたビスベンザインをフランで捕捉することによって三重環化付加体 **4** を効率良く得ることができた (Step 2)。なお、この一連の環化付加反応はワンポットで行うこともできた。



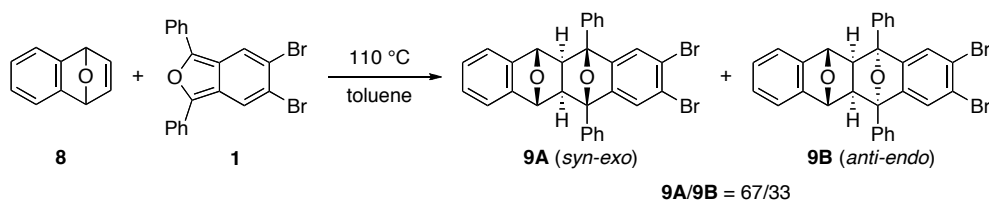
次に、このようにして得られた化合物 **4** を用いて適切な条件での官能基化・芳香族化によって置換ペンタセンへの変換を行った。すなわち、環化付加体 **4** に対してテトラジン **5** を作用させると、連続的な Diels-Alder 反応と逆 Diels-Alder 反応が進行して、ビス-イソベンゾフラン **A** が発生するが、これをフマロニトリルで捕捉すること

でテトラシアノ体 **6** が得られた。さらに、**6** の適切な条件での芳香族化によって対応するテトラシアノペンタセン **7** へと変換することができた。

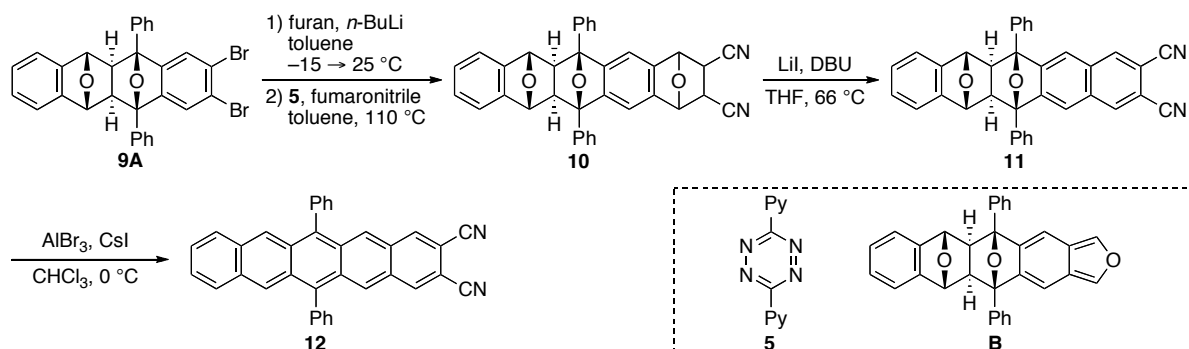


## 2. エポキシナフタレンとイソベンゾフランの立体選択的環化付加反応<sup>3)</sup>

次に、エポキシナフタレンを多成分連結反応の出発物質として利用し、置換ペンタセンの合成を図った。まず、エポキシナフタレン **8** とイソベンゾフラン **1** の反応を行った。すなわち、**8** と **1** のトルエン溶液を 110 °C で加熱したところ、反応は立体選択的に進行し、*syn-exo* 体 **9A** を選択的に与えた。

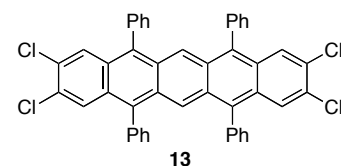


このようにして得られた *syn-exo* 体 **9A** の二つの臭素原子を足掛かりとして骨格の伸長を行った後、イソベンゾフラン **B** の発生を鍵とした官能基化によってジシアノ体 **10** を得た。さらに、**10** の段階的な芳香族化によってジシアノペンタセン **12** を合成することができた。



## 3. ハロゲン化ペンタセンの有機電界効果トランジスタへの応用

ジブromoイソベンゾフランを合成ブロックとする多成分連結反応によって様々な置換ペンタセンを合成できた。そこで、ペンタセンの機能開拓を目的として、テトラクロロペンタセン **13** の薄膜トランジスタを作製し、その特性を測定した。その結果、アンバイポーラー特性を示し、電荷移動度・閾値電圧・オンオフ電流比の平均値は、 $\mu_h/\mu_e = 0.013/3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $V_h^{\text{th}}/V_e^{\text{th}} = -4.8/58 \text{ V}$ ,  $I_h^{\text{on/off}}/I_e^{\text{on/off}} = 3 \times 10^3/2 \times 10^5$  であった。



### 参考文献

- 1) H. Haneda, S. Eda, M. Aratani, T. Hamura, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 286.
- 2) S. Eda, T. Hamura, *Molecules*, **2015**, *20*, 19449.
- 3) S. Eda, F. Eguchi, H. Haneda, T. Hamura, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5963.