

[2+2+2]付加環化反応を利用した 新規有機発光材料の創製

東京農工大学

産官学連携・知的財産センター

教授 田中 健

研究背景

(1) 芳香族化合物の合成

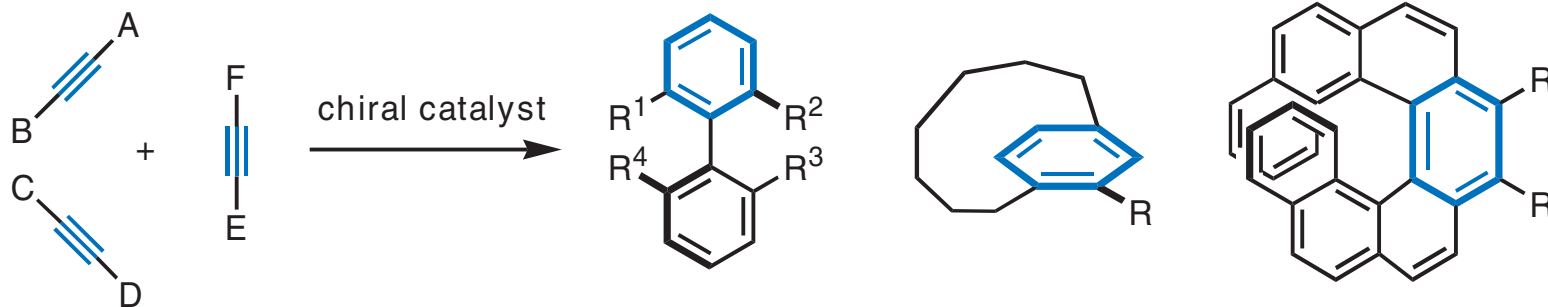
芳香環上での置換反応による合成が主流

芳香環構築による合成は少数

() キラル化合物の合成

中心不斉の構築が主流

らせん／面／軸不斉の構築は少数



従来技術とその問題点

既存の[2+2+2]付加環化反応触媒

[Ni, Pd, Ru, Co, RhCl(PPh₃)₃, Ir, Zr 触媒など]



(1) 触媒活性

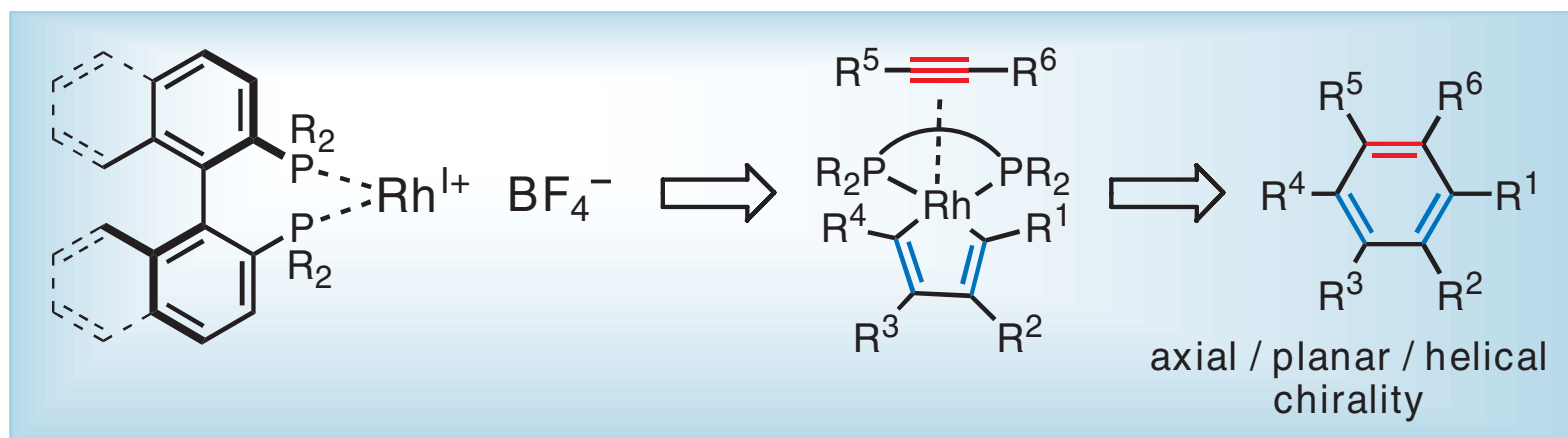
(2) 基質適用範囲

(3) 不斉反応への適用

等に大きな問題点あり

新技術の特徴

中性Ru(II)と等電子構造である カチオン性Rh(I) と BINAP系配位子 の組み合わせで、特異的に著しく高い触媒活性と選択性が発現することを、世界で初めて発見 (2003年)

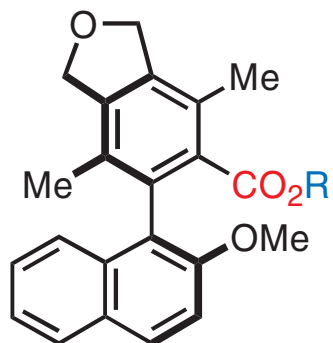
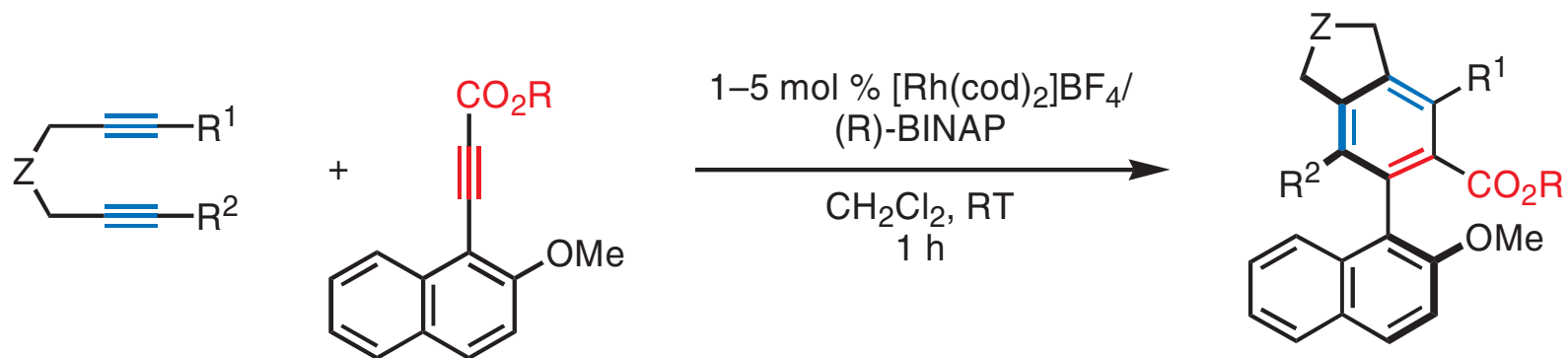


- 1) 著しく高い触媒活性 → 低触媒量 / 室温 / 高収率で進行
- 2) 幅広い基質適用範囲 → ヘテロ原子導入や大環状化合物にも適用可
- 3) 高いエナンチオ選択性 → 軸・面・らせん不斉の構築に成功

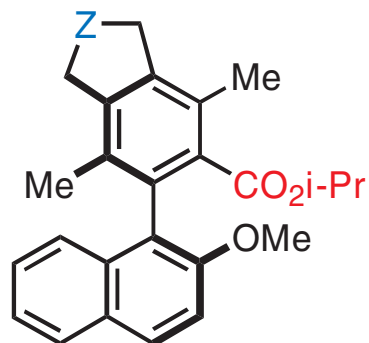
* 上記の全てをハイレベルで達成可能な最強触媒の開発に成功

* 田中グループは、本研究分野で現在最も多くの論文を発表

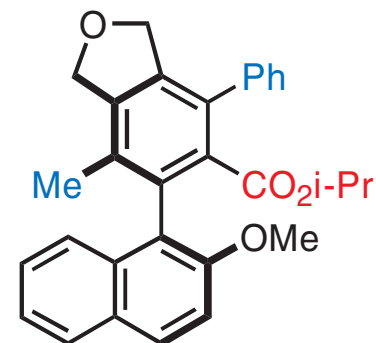
ビアリーールカルボン酸



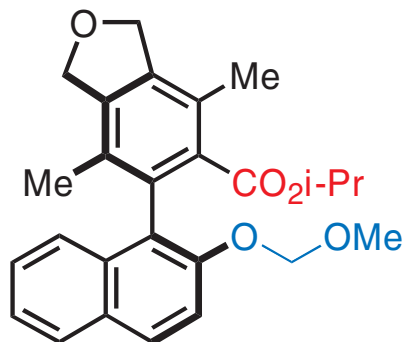
R = Me: 88%, 91% ee
R = Et: 99%, 94% ee
R = i-Pr: >99%, 96% ee



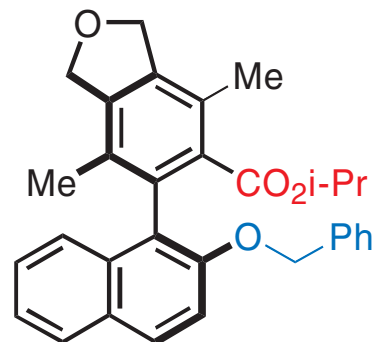
Z = NTs: >99%, 90% ee
Z = CH₂: 93%, 97% ee
Z = CH₂CH₂: 71%, 93% ee



90%, 74% ee

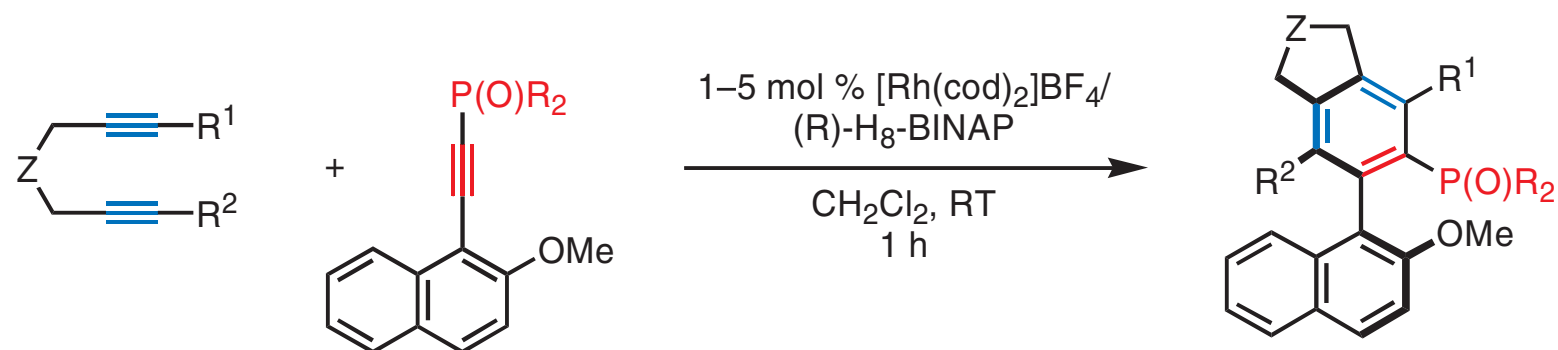


95%, 91% ee

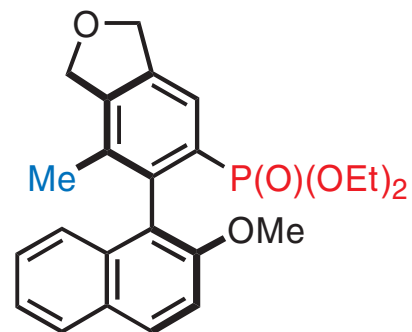
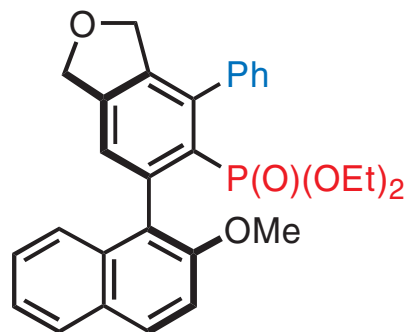
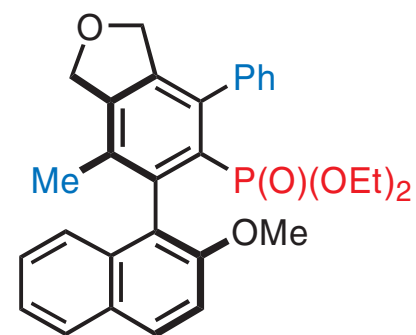
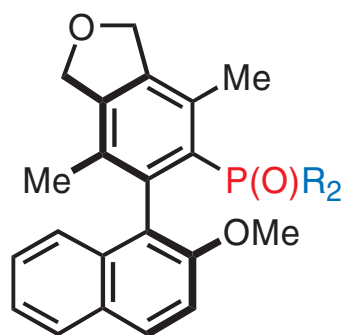
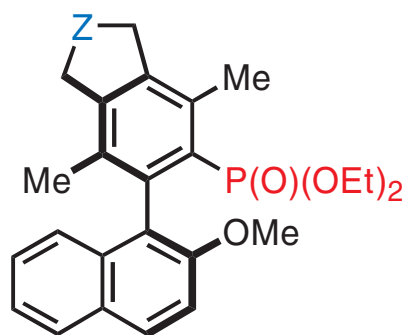


91%, 89% ee

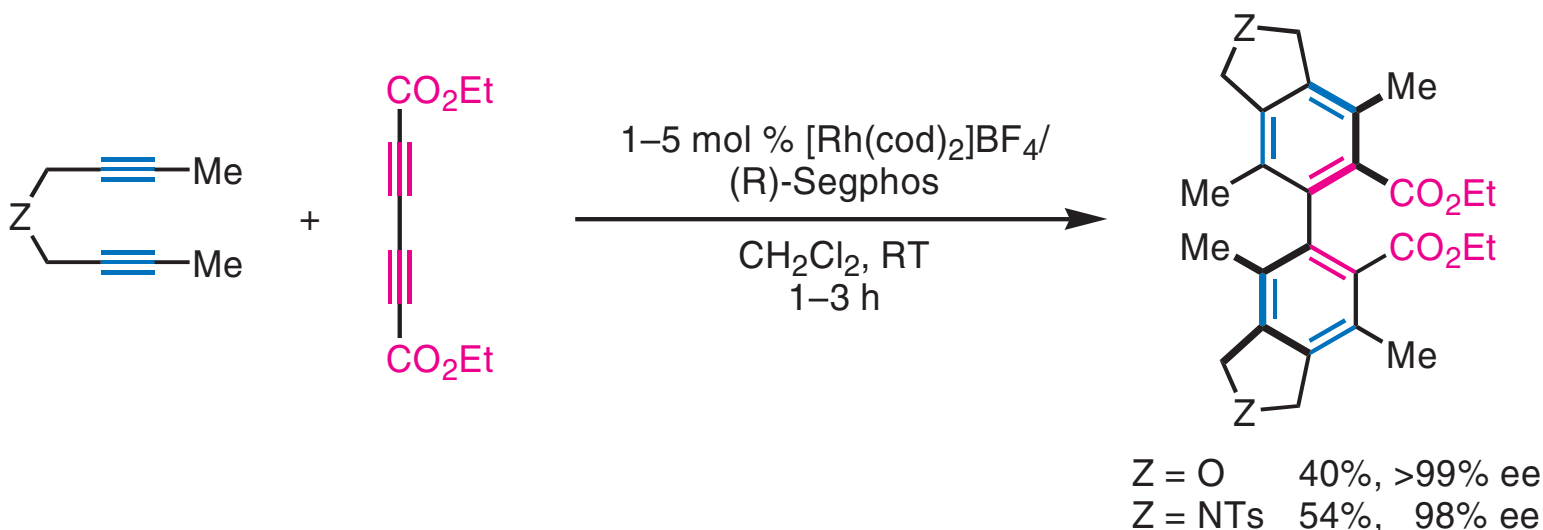
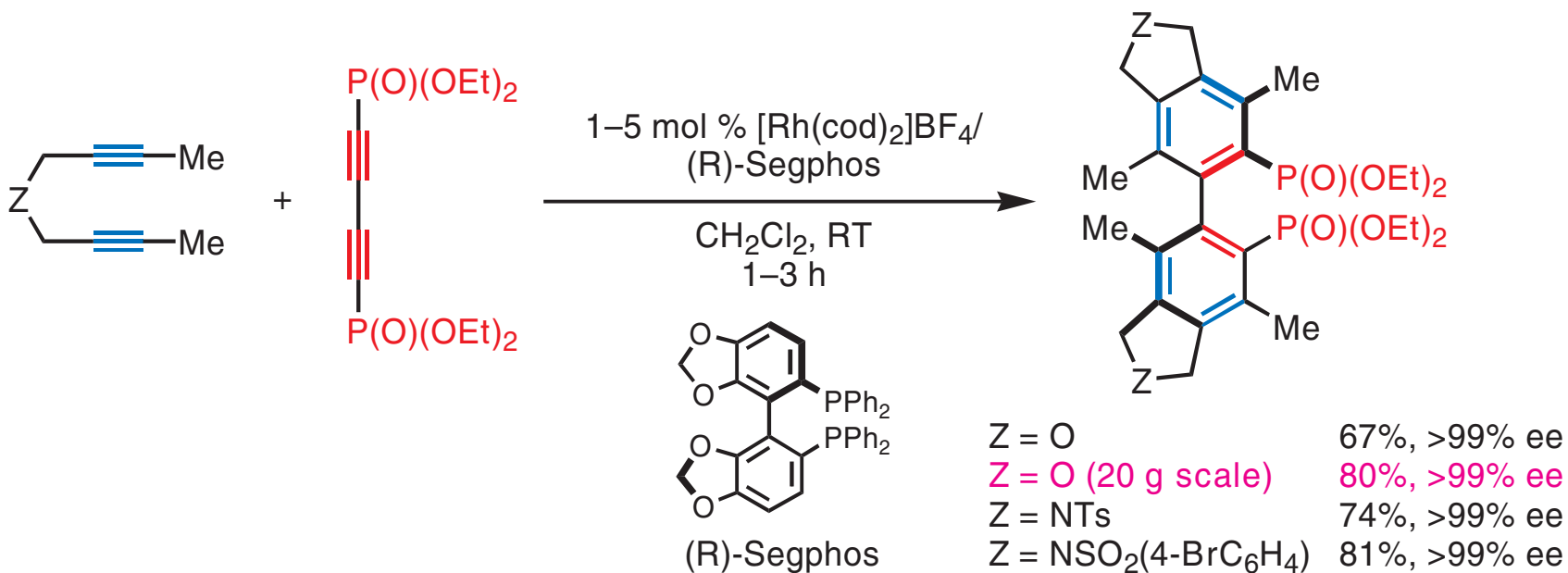
ビアリールホスフィン



Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 3951.

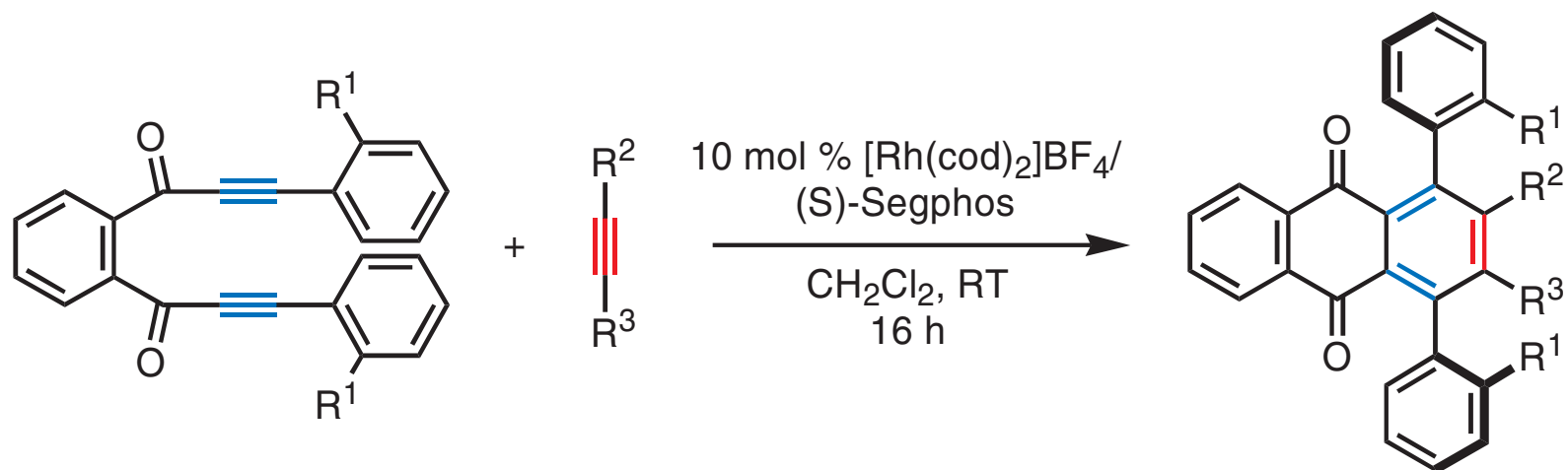


ジホスフィン／ジカルボン酸

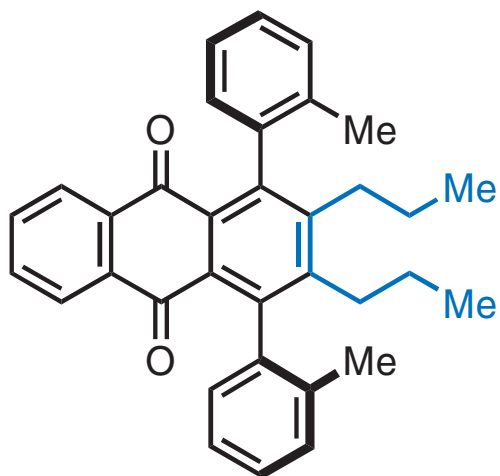


Org. Lett. 2008, 10, 2849.

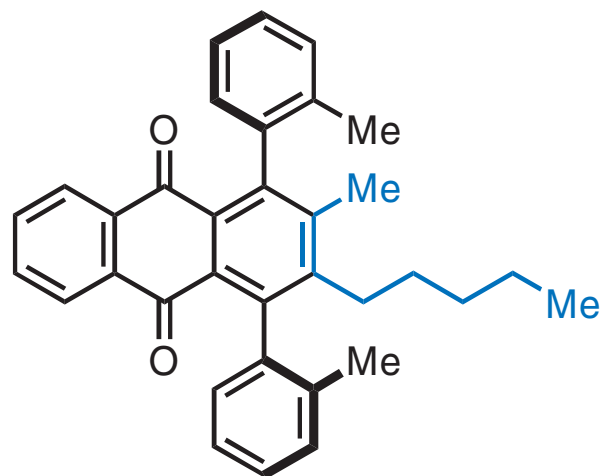
アントラキノン



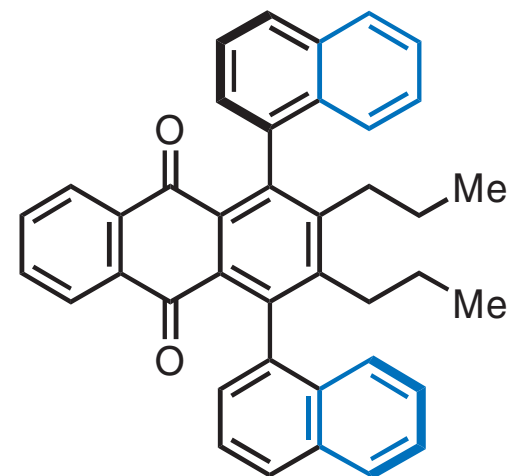
J. Org. Chem. 2007, 72, 2243.



85%, 98% ee
trans/cis = 85:15

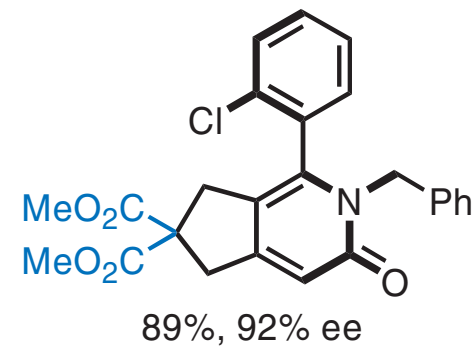
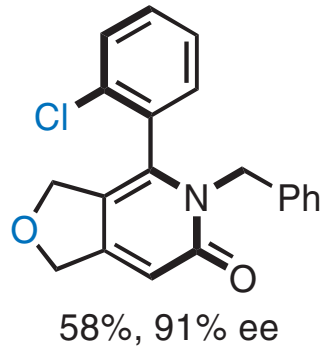
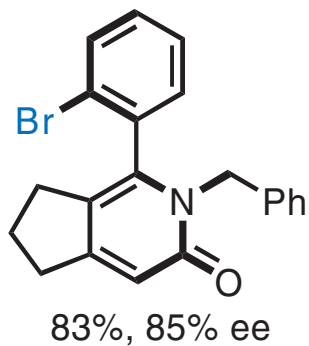
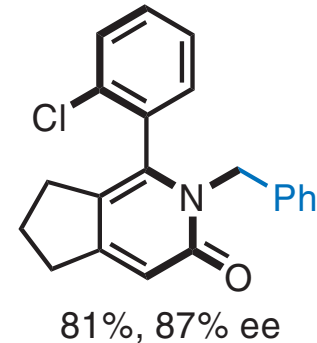
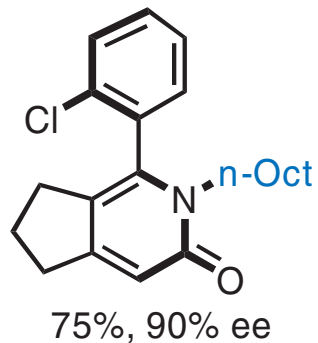
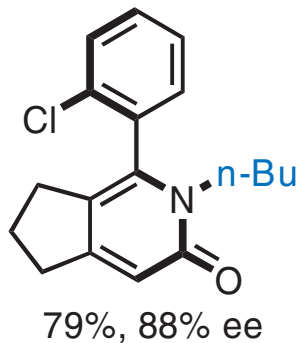
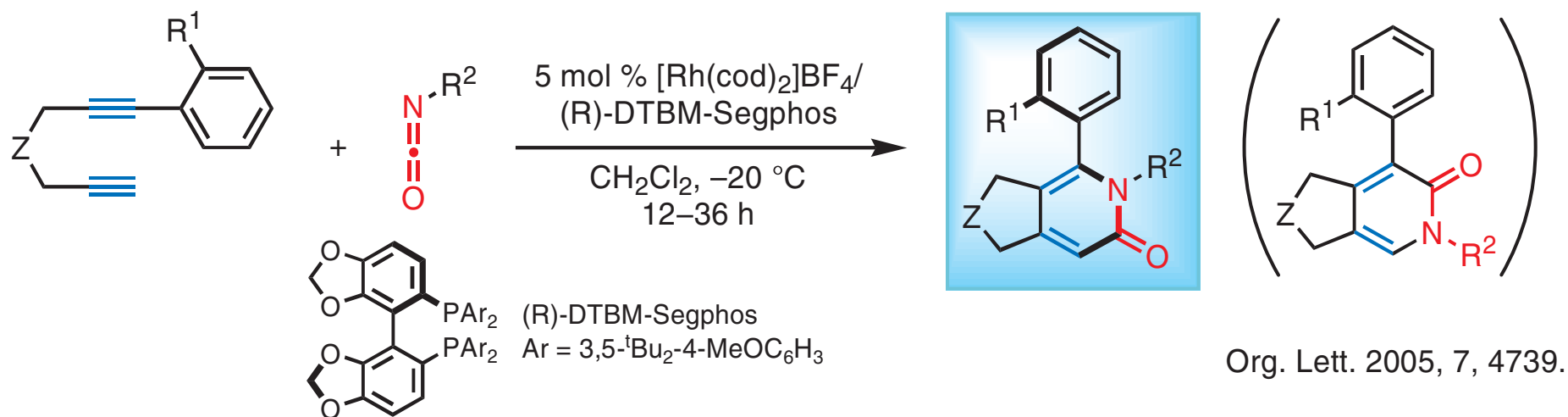


88%, 98% ee
trans/cis = 90:10

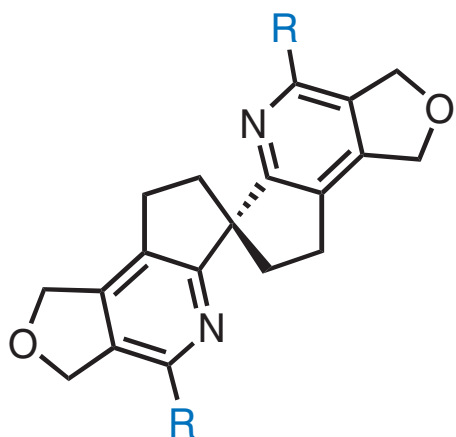
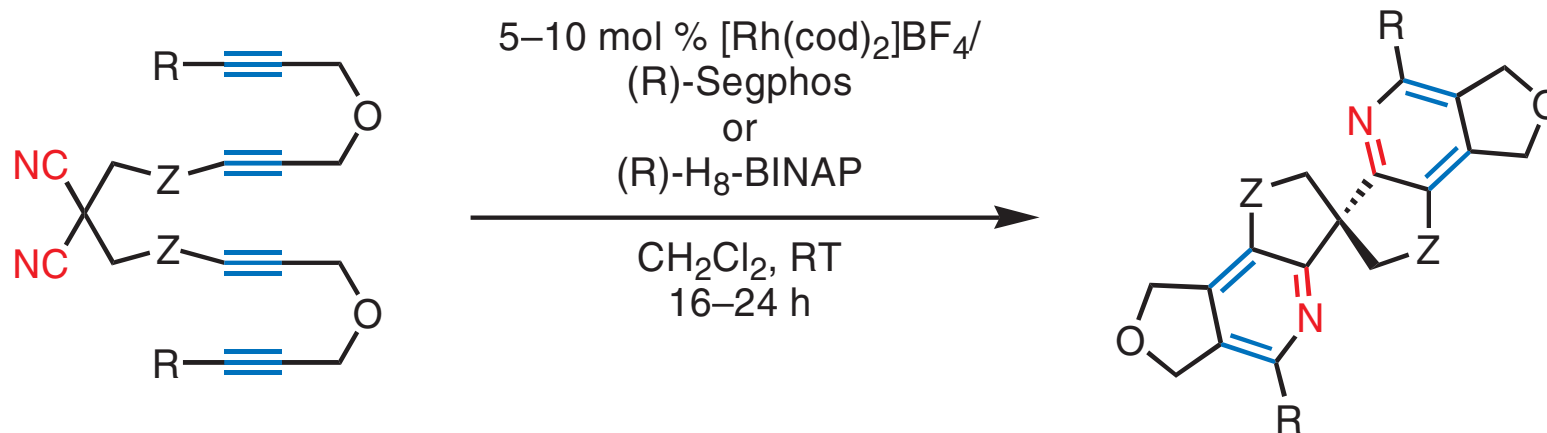


80%, 90% ee
trans/cis = 80:20

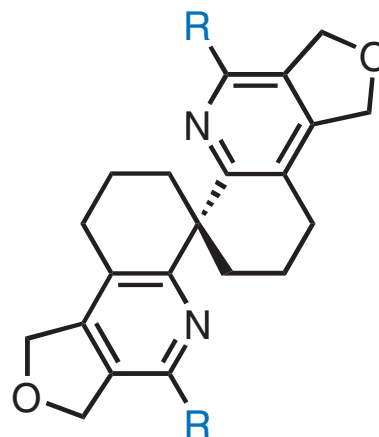
2-ピリドン



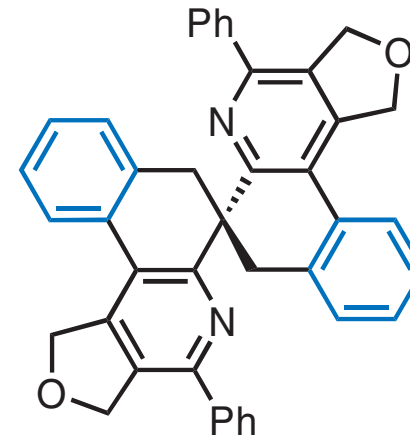
ピリジン



R = Ph, 99%, 64% ee
R = 4-ClC₆H₄, 89%, 71% ee
R = 4-MeOC₆H₄, 85%, 62% ee
R = Me, 98%, 49% ee
R = H, 70%, 47% ee



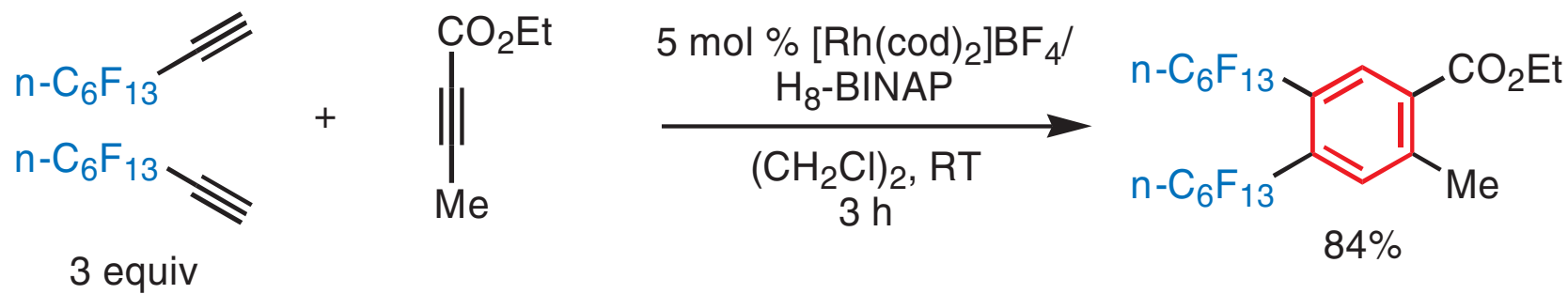
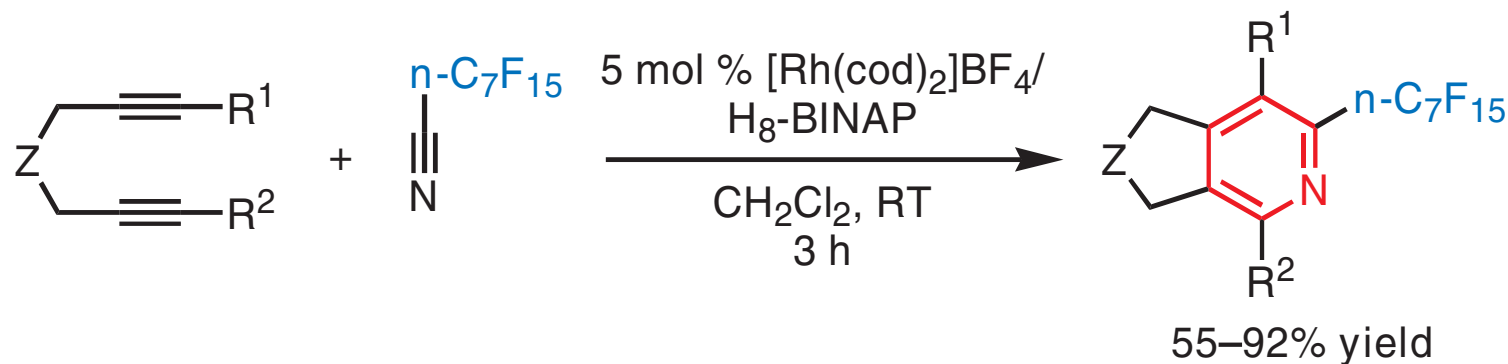
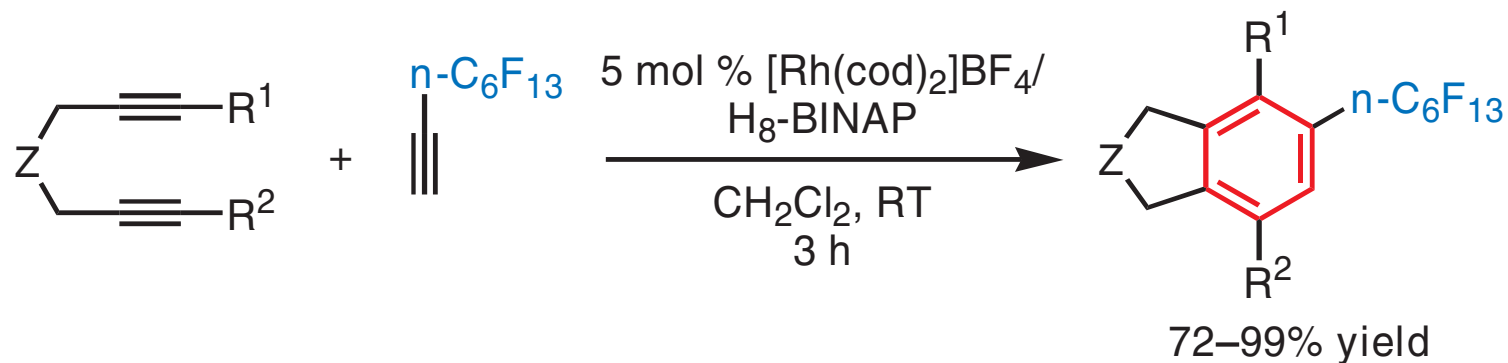
R = Ph, 90%, 45% ee
R = Me, 98%, 40% ee



99%, 18% ee

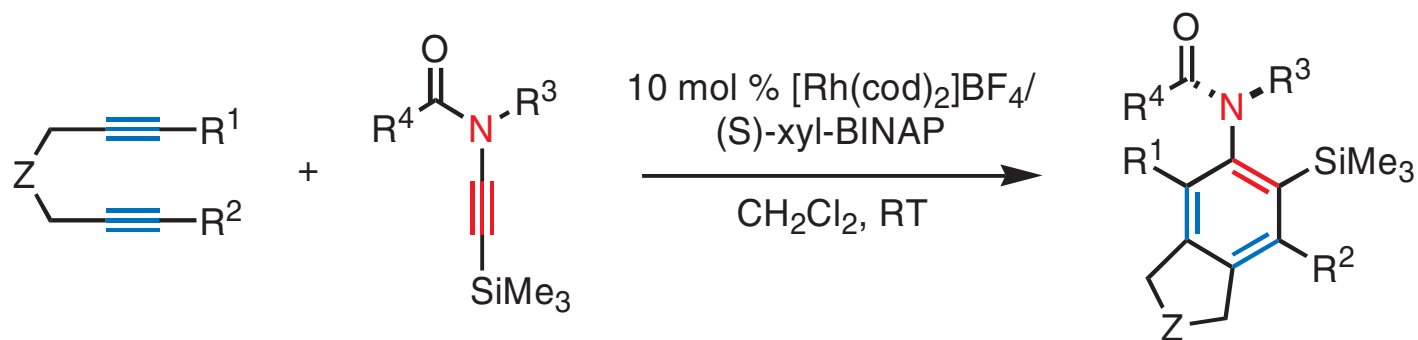
Org. Lett. 2007, 9, 1295.

ペルフルオロアルキルベンゼン・ピリジン



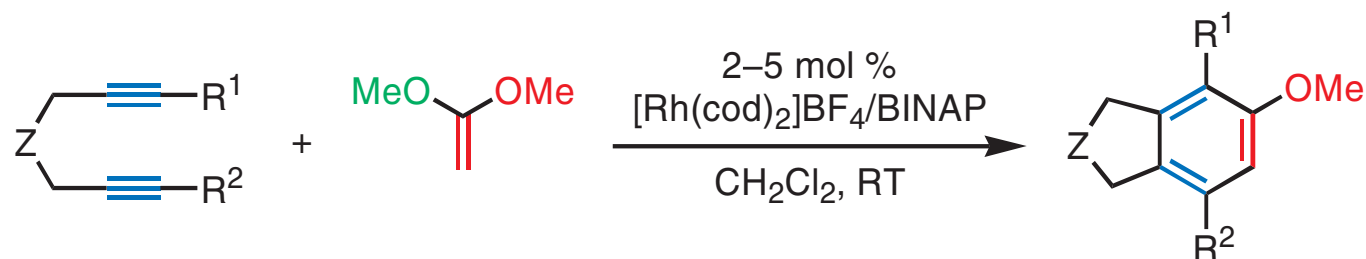
Org. Lett. 2007, 9, 1907.

アニリド／アニソール／フェノール



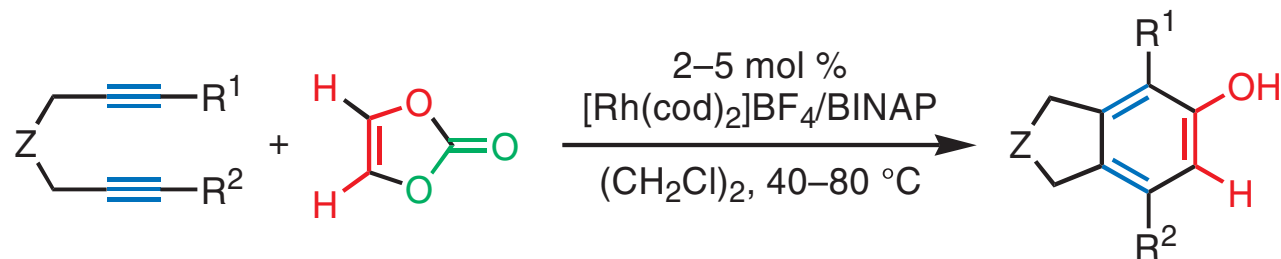
up to 79% yield
up to 98% ee

J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 4586.



up to >99% yield

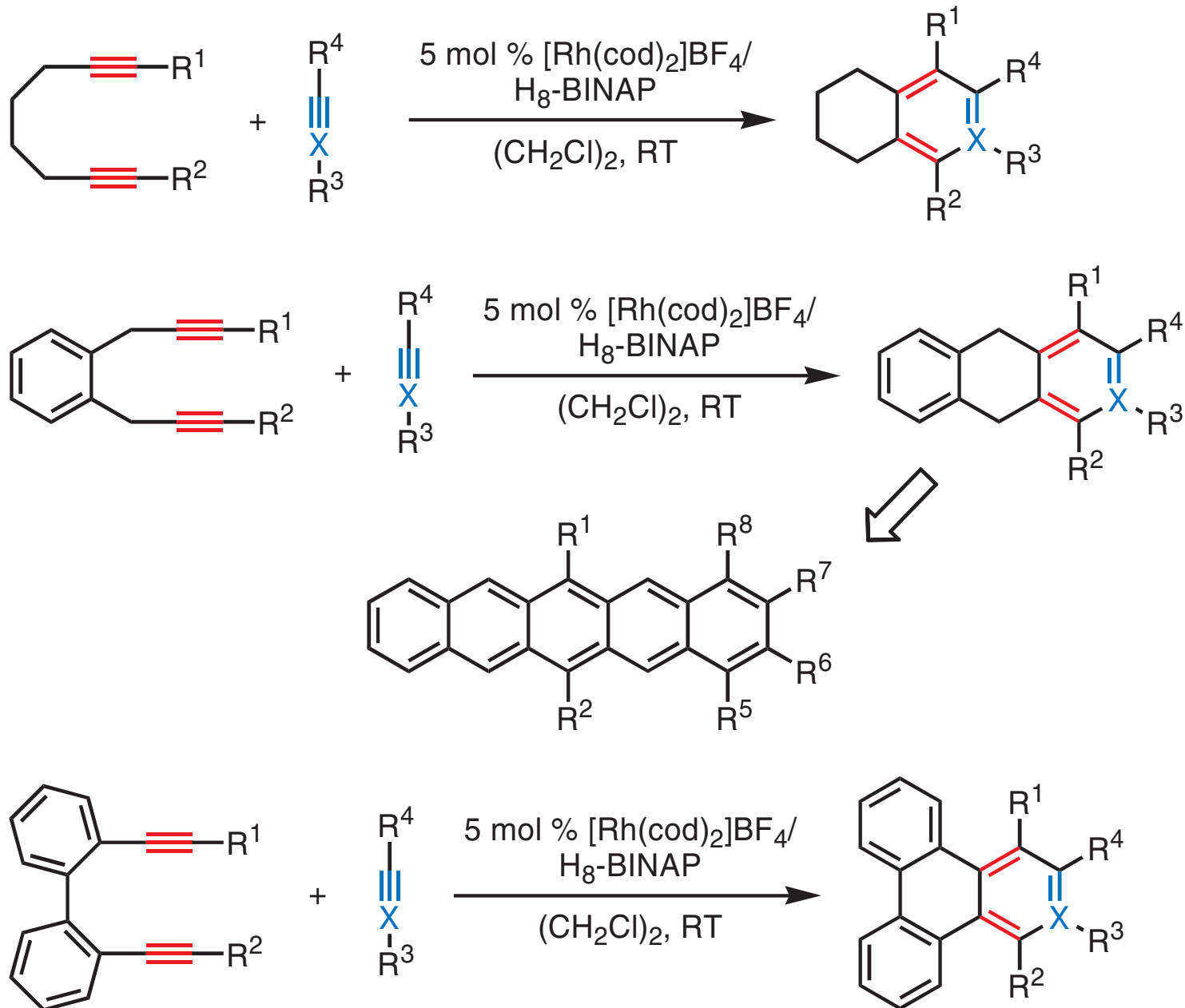
Org. Lett. 2007, 9, 1907.



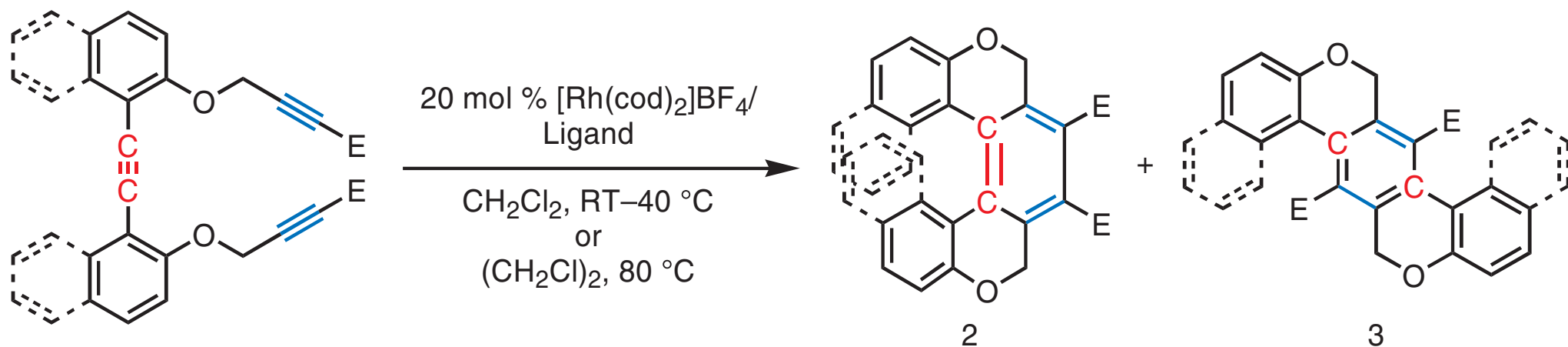
up to 88% yield

Org. Lett. 2007, 9, 1907.

アセン／ヘテロアセン



ヘリセン／ダブルヘリセン



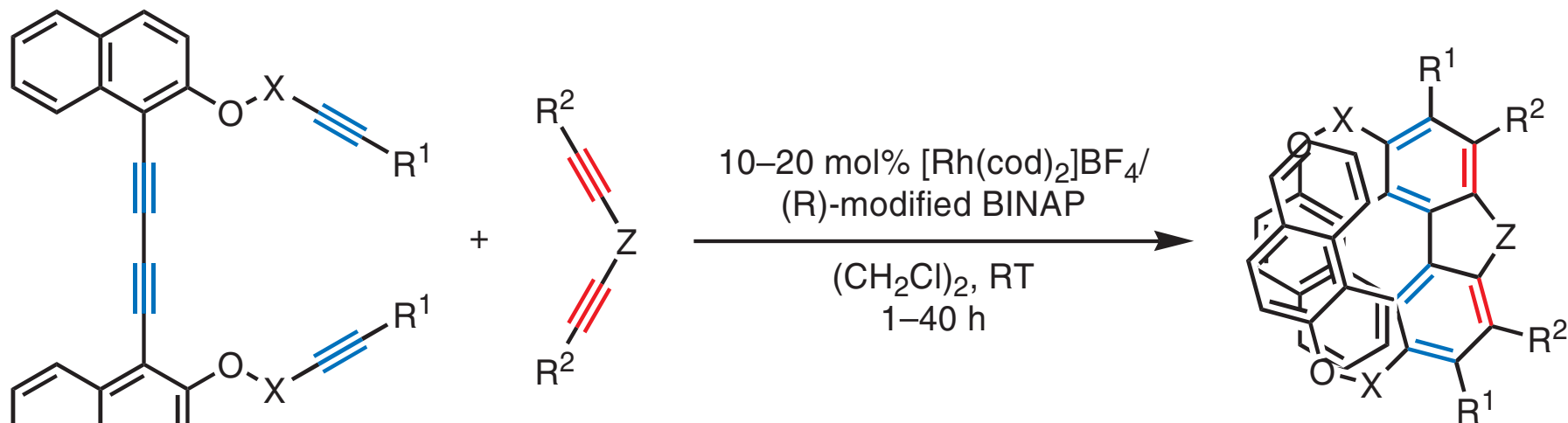
1a–c (naphthol derived triyne)
1d (phenol derived triyne)

J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 12078.

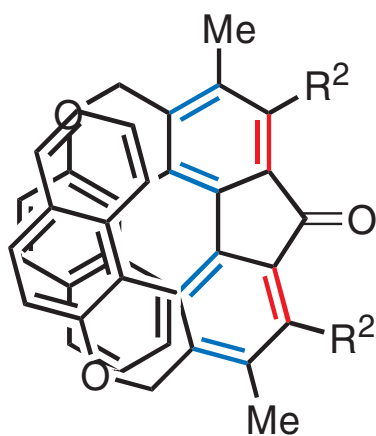
Entry	1 (E)	Ligand	Condition	2/% yield (% ee)	3/% yield
1	1a (CO ₂ Me)	(R,R)-Me-Duphos	rt, 15 h	80 (71)	<1
2	1b (CO ₂ n-Bu)	(R,R)-Me-Duphos	rt, 15 h	71 (77)	<1
3	1c (n-Bu)	(R,R)-Me-Duphos	40 °C, 140 h	71 (85)	10
4	1a (CO ₂ Me)	(S)-xyl-Segphos	80 °C, 15 h	39 (31)	34
5	1b (CO ₂ n-Bu)	(S)-xyl-Segphos	80 °C, 15 h	42 (37)	30

6	1d (CO ₂ Me)	(S)-xyl-Segphos	40 °C, 14 h	87 (–)	5

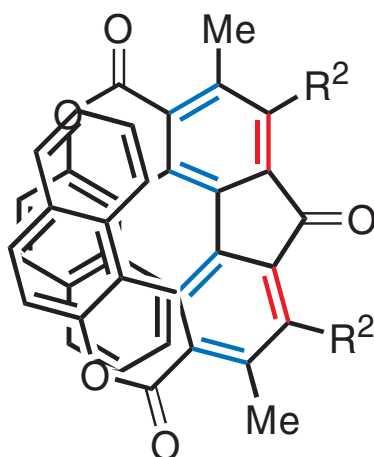
フルオレノン/ピロン/ホスホール



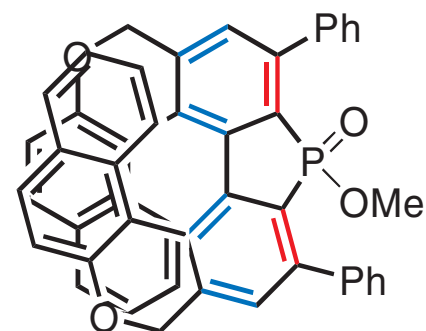
Angew. Chem. Int. Ed. 2009, in press.



$\text{R}^2 = \text{Ph}$: 53%, 18% ee
 $\text{R}^2 = \text{Me}$: 56%, 47% ee
 $\text{R}^2 = n\text{-Bu}$: 40%, 39% ee
 $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{OMe}$: 56%, 10% ee

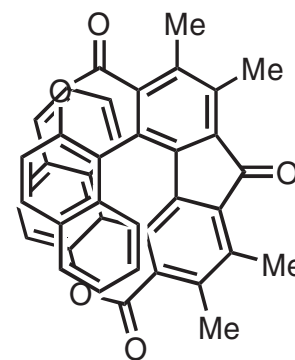
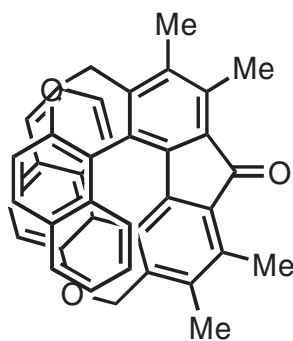
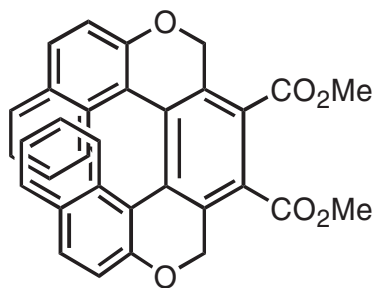
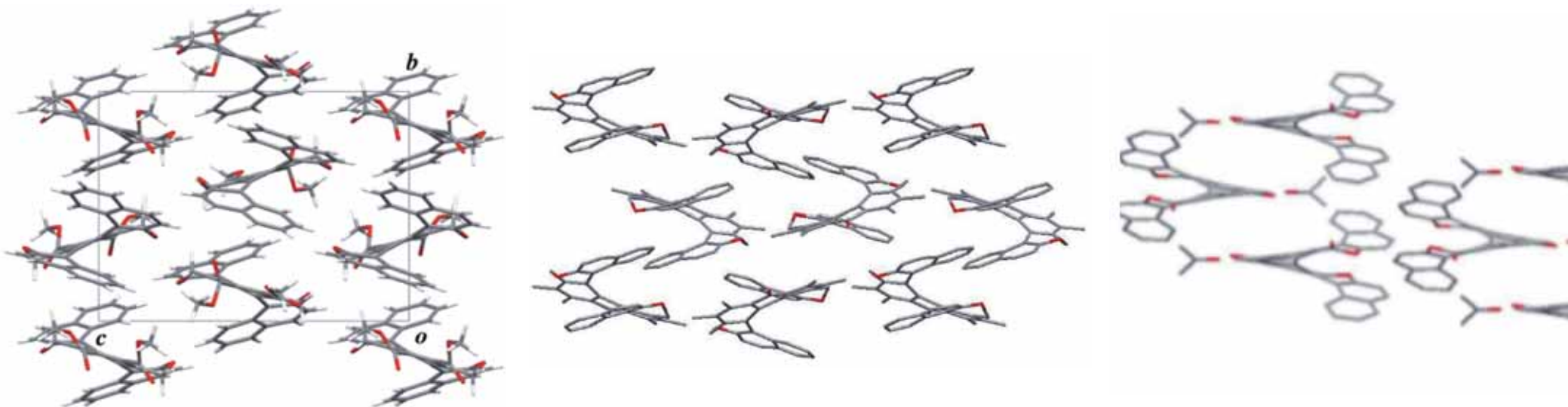


$\text{R}^2 = \text{Ph}$: 61%, 31% ee
 $\text{R}^2 = \text{Me}$: 41%, 26% ee
 $\text{R}^2 = n\text{-Bu}$: 58%, 32% ee
 $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{OMe}$: 32%, 60% ee



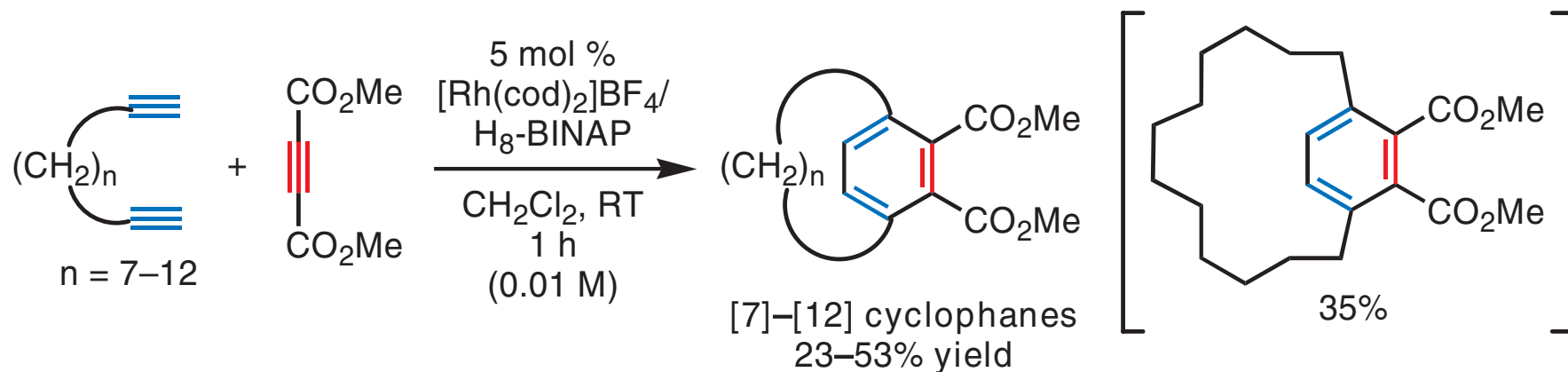
20%, 23% ee

ヘリセン類のパッキング構造

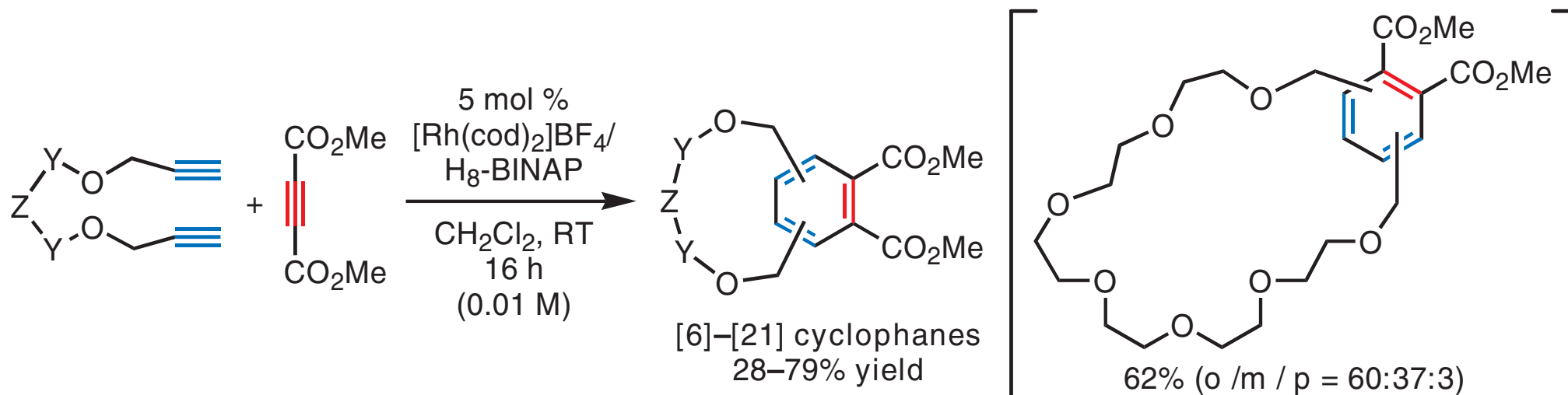


固体状態で強い蛍光発光：特異な単分子白色発光物質も発見

パラシクロファン

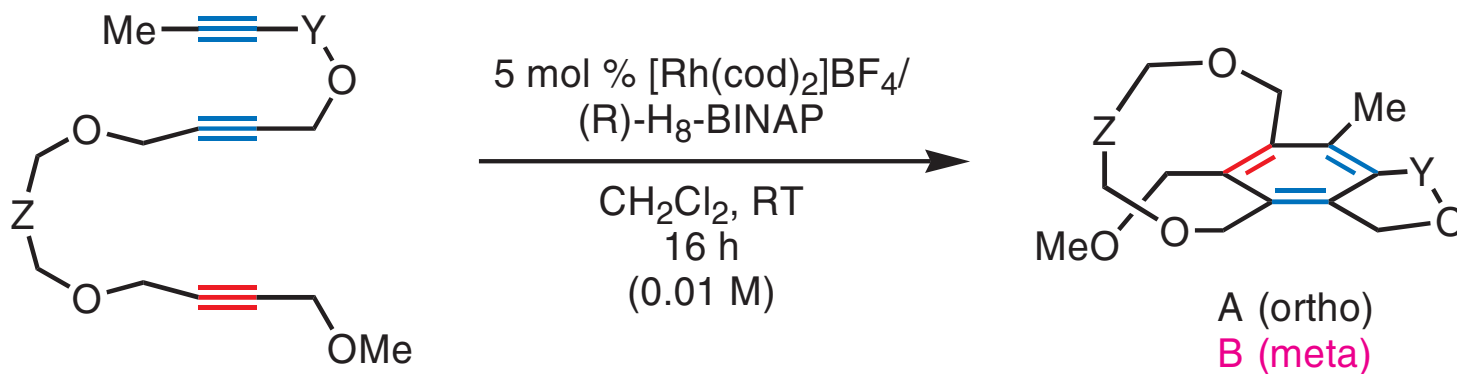


Chem. Eur. J. 2005, 11, 1145.



Eur. J. Org. Chem. 2006, 3575.

メタシクロファン



Entry	Y	Z	Yield (%)		ee (%)
			A	B	B
1	C=O	CH ₂ [7]	31	10	>99
2	C=O	CH ₂ CH ₂ [8]	15	13	>99
3	C=O	CH ₂ CH ₂ CH ₂ [9]	40	10	98
4	C=O	CH ₂ OCH ₂ [9]	29	29	>99
5	C=O	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ [10]	23	13	91
6	CH ₂	CH ₂ [7]	37	25	90
7	CH ₂	CH ₂ CH ₂ [8]	35	33	93
8	CH ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂ [9]	15	21	94
9	CH ₂	CH ₂ OCH ₂ [9]	55	30	88
10	CH ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ [10]	23	30	93

J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 1522.
 Tetrahedron 2007, 64, 831.

想定される用途・業界

想定される業界

有機(発光)材料製造メーカー全般

想定される用途

有機EL((ヘテロ)アセン／ヘリセン)

有機半導体((ヘテロ)アセン／ヘリセン)

液晶

分子メモリー(クロミック型ヘリセン)

フッ素ポリマー([2+2+2]付加環化反応による付加重合)

など

企業への期待

- 新規アセン／ヘテロアセン誘導体の分子設計と合成における共同研究 → **新規合成技術によれば新しい物質デザインが可能！**（企業の材料ニーズと、田中グループで蓄積された合成技術シーズのマッチング）
- 田中グループで合成した**新規芳香族化合物群の物性評価**

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：ヘリセン誘導体、トリイン誘導体
- 出願番号： 特願2006-248775
- 出願人： 東京農工大学
- 発明者： 田中 健

関連特許： 数件出願有り

お問い合わせ先

国立大学法人 東京農工大学

研究コーディネーター 伊藤 和良

TEL 042-388-7283

FAX 042-388-7173

e-mail kazu-ito@cc.tuat.ac.jp

本発表にない様々な未発表技術・ノウハウについては、お気軽にご相談ください。