

## 共同利用研究ハイライト

パラジウム触媒を用いる  
含八員環分子の新規合成反応開発

村上 慧 関西学院大学理学部 准教授

パラジウム触媒を用いるカップリング反応は現代有機化学における最重要反応であり、数多くの研究がなされてきた。鈴木-宮浦反応に代表される有機ハロゲン化物と有機金属化合物のカップリングを用いれば、望む“ほぼ全ての”分子を合成可能である。しかし唯一の欠点として、反応を行うにあたり、対応する有機ハロゲン化物と有機金属化合物の両方を調製する必要がある。これが難しい場合には、カップリング反応を行うことができず、目的の分子も得ることができない。無敵のように思える鈴木-宮浦クロスカップリングでも、足元の原料合成に難所が待っていることは少なくない。

このような背景の中、近年では炭素-水素 (C-H) 結合を直接変換する手法に注目が集まっている。本手法では有機金属化合物の等価体として、C-H 結合を変換するものであり、カップリングパートナーとなる有機金属化合物の事前調製が必要ない。この手法を用いれば、官能基化されていない炭化水素分子を直接反応させることができる。なおC-H結合変換にはこのほかにも様々な形式がある。本内容では有機金属化合物の等価体として、炭化水素のC-H結合を用いる反応に焦点を絞っている。

我々は近年、クロロフェニレンに対して、パラジウム触媒を作用させると環化を伴うカップリング反応が進行し、対応する二量化体を与えることを明らかにしている (図1中式1)<sup>[1]</sup>。本手法では、クロロフェニレンの炭素-塩素 (C-Cl) 結合部位が、もう一分子のクロロフェニレンのC-H結合部位

とカップリングし、対応する環化生成物に至る。モノハロゲン化分子を用いて、環化反応を行う珍しい形式の反応であった。

さらに研究を続けたところ、クロロフェナントレンを基質として用いた場合には、六員環ではなく、八員環によって繋がれたフェナントレン二量化体が得られるということが明らかになった (図1中式2)。本手法は様々な基質に対して反応が可能であり、数多くの含八員環分子を合成することができた。

さて、ここまで開発した手法は二量化であり、同一の分子同士を繋ぎ合わせることはできない。本手法をさらに展開していくには異なる基質を反応させるクロスカップリング手法が求められる。この実現には類似の反応性をもつ基質を見分け、的確にカップリングする必要がある。振り返ってみても、論理的にこの高難易度反応を実現するのは不可能で、偶然の発見が導いてくれたことは疑いない。このブレイクスルーの始まりは、二量化反応の反応機構解析であった。これを行っていた時、偶然にもビフェニレンをクロロフェナントレンと反応させた場合、高選択的にクロスカップリング反応が進行することを発見した (図1中式3)<sup>[2]</sup>。二量化反応と同一の条件ながら、クロスカップリング生成物が選択的に得られてくる。本手法に興味をもった我々は、反応適用範囲の検討を行った。ビフェニレンは様々なクロロフェナントレン誘導体と選択的に反応することがわかった。詳細な反応機構は現在研究中である。

本クロスカップリング反応では、ク

ロロフェナントレンが二量化する条件にもかかわらず、二量化体はほぼ見られない。すなわち、複数のクロロ基を有するフェナントレン誘導体に対して、二量化副反応を心配せず、クロスカップリング反応を行うことができることを意味する。実際、クロロ基を二つ有するトリフェニレンに対して、反応を行ったところ、連続クロスカップリングが速やかに進行し、八員環を二つ有する生成物を良好な収率で得ることができた (図1中式4)<sup>[2]</sup>。

この結果に気をよくした我々はさらに三つのクロロ基を有するトリフェニレンに対して、反応を行った。その結果、3連続クロスカップリングが進行し、八員環を三つ有する生成物が得られてきた (図1中式5)<sup>[2]</sup>。本生成物は、過去に報告された如何なる手法を用いても合成が難しいと(個人的に)思っている。特に、鈴木-宮浦カップリングを適用する場合には、トリクロロトリフェニレンに対して、さらに3つのボリル基の導入が必要であり、合成上現実的ではない。C-H結合を変換する利点をよく表現できた一例である。

さて、これらの反応で得られた生成物や反応機構解明の鍵となる中間体であるが、分子研瀬川准教授との共同研究によって、構造を解明することができた。得られたいくつもの分子のX線結晶構造解析を瀬川先生に行っていただき、美しい分子の構造を目にすることができたのは、結晶構造以外にも反応機構や分子の性質に至るまで、日々議論いただいたおかげである。共同研究のお願いを快く引き受けて下さった

瀬川准教授に厚く御礼申し上げます。

最後になるが、一緒に研究を行った学生や研究員の方々の不断的の努力に感謝申し上げますとともに、本研究を遂行するにあたり、ご指導いただいた伊丹健一郎教授には心より御礼申し上げます。



むらかみ・けい

2012年京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了。その後、日本学術振興会特別研究員、京都大学白眉センター特定助教、名古屋大学物質科学国際研究センター助教、名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所特任准教授を経て、2020年より現職。

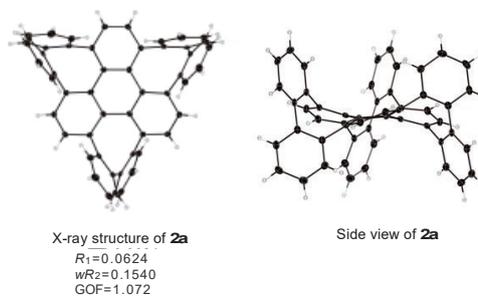
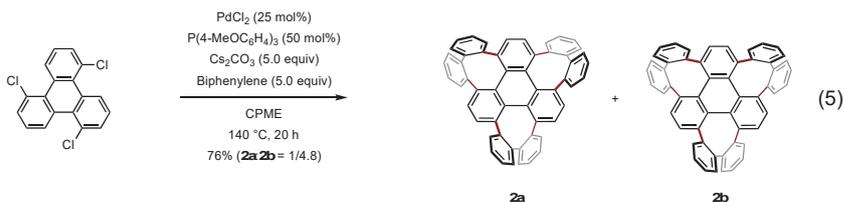
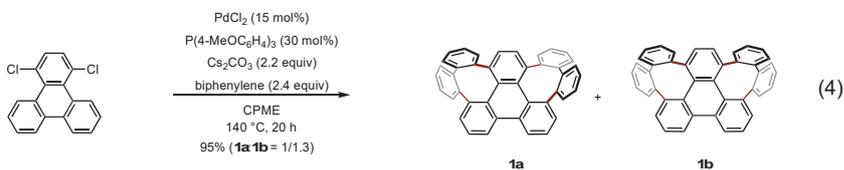
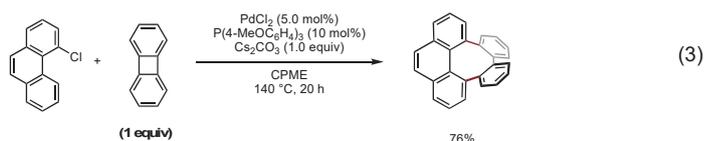
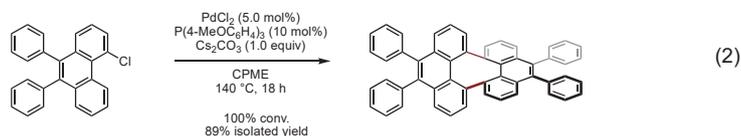
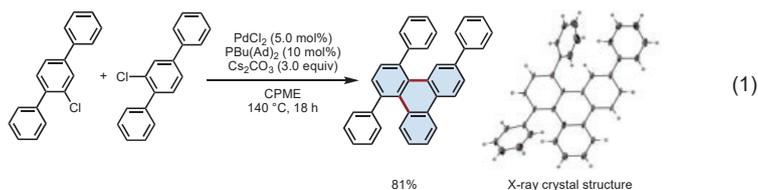


図 1 環化カップリング反応。

## 参考文献

- [1] Y. Koga, T. Kaneda, Y. Saito, K. Murakami, K. Itami, *Science* **2018**, 359, 435–439.  
 [2] S. Matsubara, Y. Koga, Y. Segawa, K. Murakami, K. Itami, *Nat. Catal.* **2020**, 3, 710–718.

## 共同利用研究ハイライト

## 光電子運動量顕微鏡を利用した高移動度有機半導体の分子軌道トモグラフィー

山田 洋一 筑波大学 准教授

## はじめに

PiceneやBTBT, BTANCなど、ペンタセンのようなモデル分子にやや近いシンプルな形状ながら、ジグザグ構造の導入や異種元素の導入の効果により、高移動度を示す薄膜が作製可能となる実用的有機電界効果トランジスタ (OFET) 材料分子 (図1) が注目されてきている。このような分子群では10 Vs/cmを超える移動度も実現されている一方、これらのキャリア輸送のメカニズムが十分に理解されているとは言いがたい。特にBTBT系の材料では、HOMOにくわえて、HOMO-1 やさらに低いエネルギーの軌道の混成も伝導に強く関与することがごく最近示唆されている<sup>[1]</sup>。このような、高移動度分子材料の「薄膜に特有な」電子状態の解明のためには、(1)よく規定された薄膜を作製し、(2)その電子状態を軌道のエネルギーおよび空間分布の両者の観点で実験的に研究することが重要である。

このような研究に、我々は通常走査トンネル顕微鏡を用いているが、プローブ顕微鏡はあくまで局所計測であるが故に、有機薄膜中の分子軌道の平均情報を得ているとは言いがたいことや、軌道エネルギーの定量計測が困難であるといった特有の本質的な問題がある。一方、光電子トモグラフィーでは、薄膜中の分子軌道のエネルギーと空間分布の平均情報を得るための非常に有力な手法であり、プローブ顕微鏡と相補的である。これまで、光電子トモグラフィーはモデル分子に適用されてきたが、我々は、STMで分子の配列構造を十分に規定した実用分子膜に光電子

トモグラフィーを適用することで、その伝導機構と電子状態の関係を理解することを目指している。

## 実験

このような研究のために、UVSORのBL6Uにインストールされた光電子運動量顕微鏡<sup>[2]</sup>は非常に強力である。我々は解良先生のグループとの「協力研究」において、松井先生のご協力の下で本装置を使用させていただいているが、このような機会は非常に貴重であり有用である。本項では、協力研究の成果で、すでに論文化したpicene薄膜の結果<sup>[3]</sup>を報告するが、この一部は光電子運動量顕微鏡導入以前にBL6Uに設置されていたAcceptance-cone-tunable electron spectrometer (ACTES)<sup>[4]</sup>により取得された結果であ

る。

## 結果・考察

平均情報を得る光電子トモグラフィーの効率的な解析のためには、平均的な構造がよく揃っている計測対象が望まれる。しかし、やや複雑な形状の実用分子膜では、この要請が満たされない場合が多い。我々は、Ag(110)単結晶表面のような異方的な表面上でしばしば一軸配向分子膜が実現できることに注目し、実用的な有機半導体材料のモデル膜を作製してきた。これまでにpiceneやDNNTT, Dph-BTBTなどの分子の配向膜が作製できており、協力研究ではこれらの分子の光電子トモグラフィーを行ってきた。

図2にpiceneの配向膜のSTM像を示す。膜は(a)示すように、全体的に

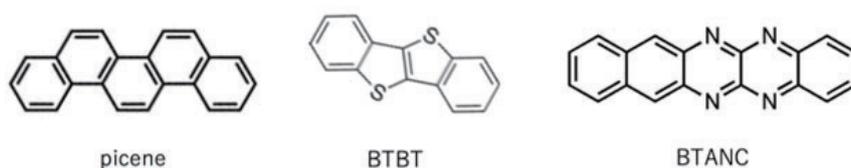


図1 picene, BTBT, BTANCの分子構造式。

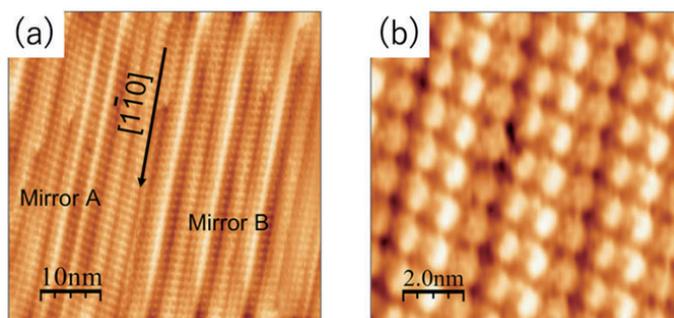


図2 (a) picene/Ag(110)一軸配向膜の広範囲のSTM像と(b)その拡大像。

[1-10]方向に沿った一次元的な列状の構造をとっており、その中で個々のpicene分子は、(b)に示すように分子長軸が列の方向にほぼ沿っていることがわかる。層の構造から、約5層程度の多層膜であることがわかり、一軸配向の多層膜が作製できたと言える。このように膜中での分子のおよその配向はSTMで決定できる一方で、図2(b)でも見られるが、STMで観察できる個々の分子配向にはややばらつきがあり、平均情報の決定は困難である。

図3(a)にpicene/Ag(110)の配向膜のUPSスペクトルを示す。piceneではHOMO, HOMO-1, HOMO-2がエネルギー的に近く、ブロードなピークとなるが、三つのガウシアン成分でフィッティングすることができる。それぞれのガウシアン成分の位置で取得した光電子の運動量マップを図3(b-d)に示す。それぞれ、

HOMO, HOMO-1, HOMO-2に対応すると思われる。これらの特徴的なパターンを再現するように、さまざまな分子配向モデルに対して光電子運動量分布のシミュレーションを行うことで、薄膜中の分子配向を決定することができた。図3(e-g)は、piceneを表面に平行に配置した薄膜モデルの光電子の運動量分布のシミュレーション結果である。ここでは、分子の長軸が[1-10]方向から $11^\circ$ 傾いた2ドメインが存在するモデルにおいて、実験をうまく再現できた。光電子運動量マップは分子配向に敏感であるため、数度の精度で薄膜中の分子配向を決定できた。

Piceneはモデル分子であり、その分子軌道もよく知られており、薄膜中の分子軌道が孤立分子から大きく変化していないため、この例のような解析が可能であった。しかし、例えばより実用的なDph-BTBTでは、強い分子間相

互作用のため、分子軌道形状やエネルギーが明らかに変化している。このような場合の詳細な解析には、より高分解での光電子の運動量分布計測が求められるが、光電子運動量顕微鏡はこのような用途に非常に有用であるといえる。



やまだ・よういち  
2004年 筑波大学工学研究科にて博士(工学)取得後、ベルリン自由大学、日本原子力研究開発機構発機構でのポスドクを経て2008年筑波大学助教、2013年同講師、2018年より現職。専門は有機薄膜の表面科学。

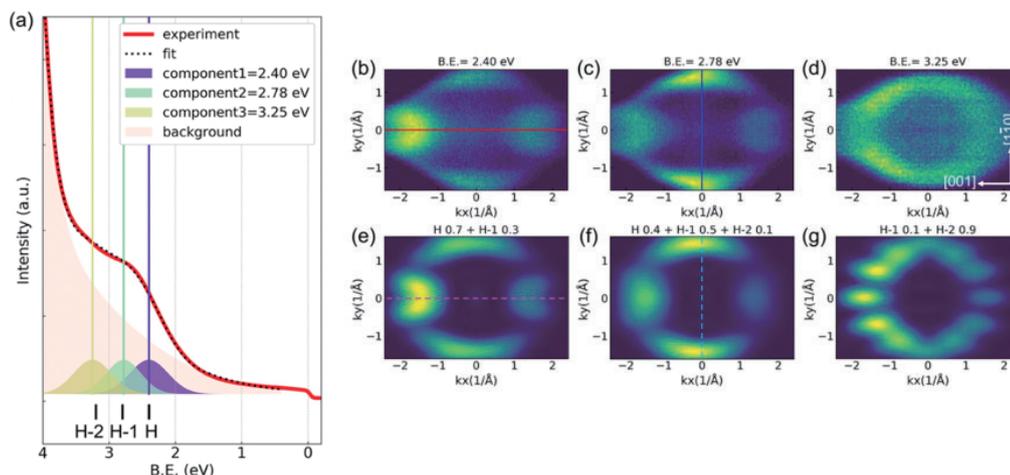


図3 (a) picene/Ag(110)のUPSスペクトル。UPSスペクトルは紫、緑、黄色で示すガウス関数(component 1-3)とバックグラウンド成分によりフィッティングした。(b-d) (a)のフィッティングに用いたガウス関数のピークトップのエネルギーでの光電子運動量マップ。(e-g) (a)の各ガウス関数のピークトップのエネルギーにおける他のガウス関数の存在割合に基づき、それぞれに対応する分子軌道からの光電子放出を足し合わせて作成した光電子運動量マップのシミュレーション。

## 参考文献

- [1] C. P. Yu, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **144**, 11159 (2022)
- [2] F. Matsui, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, 067001 (2020)
- [3] M. Iwasawa, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 1512 (2022)
- [4] H. Yamane, et al., *Rev. Sci. Instrum.* **90**, 093102 (2019)