

C-H 結合活性化を経る位置選択的な
マルチアリール化アセン誘導体の合成手法の確立

佐藤 亮太

2023 年 2 月

筑波大学大学院博士課程

理工情報生命学術院

数理物質科学研究群博士論文

博士（工学）

C-H 結合活性化を経る位置選択的な
マルチアリアル化アセン誘導体の合成手法の確立

佐藤 亮太

応用理工学学位プログラム

物性・分子工学サブプログラム

目次

第 1 章 序論	1
1-1. マルチアリアル化アセンとその合成手法	
1-2. 遷移金属触媒を用いた C-H 結合を反応点とするマルチアリアル化アセン合成手法	
1-3. 本研究の目的と論文の構成	
1-4. 参考文献	
第 2 章 Acene 骨格を有する n 型有機半導体材料の簡便合成とそのデバイス特性評価	13
2-1. 緒言	
2-2. 反応条件最適化の検討	
2-3. 溶液状態の光学特性評価	
2-4. 固体状態における分子集積構造の解明	
2-5. n 型半導体としてのデバイス特性評価	
2-6. 結言	
2-7. 実験項	
2-8. 参考文献	
第 3 章 Pd 触媒による acene 類と polyfluoroarene の位置特異的脱水素型 C-H/C-H クロスカップリング反応の開発	39
3-1. 緒言	
3-2. Phenanthrene を用いた反応条件最適化の検討	
3-3. Naphthalene を用いた反応条件最適化の検討	
3-4. 基質適応性の確認	
3-5. 重水素化実験を利用した位置選択性の解明	
3-6. 結言	
3-7. 実験項	
3-8. 参考文献	
第 4 章 異なる aryl 基が精密に導入された 1,3,5,7-tetra-arylated acene 誘導体の合成	81
4-1. 緒言	
4-2. 1,5 位に様々な aryl 基を導入した acene 類の合成	
4-3. 反応条件最適化の検討と 1,3,5,7-tetra-arylated acene の合成	
4-4. 1,3,5,7-Tetra-arylated acene 類の単結晶 X 線構造解析と分子集積構造	
4-5. 溶液状態の光学特性評価	
4-6. 1,5-Di(<i>m</i> -xylyl)-3,7-bis(pentafluorophenyl)anthracene の固体状態の光学特性評価	
4-7. 結言	
4-7. 実験項	
4-8. 参考文献	
第 5 章 総論	119
謝辞	125

第 1 章

序論

1-1. マルチアリアル化アセンとその合成手法

有機電界効果トランジスタ (OFET) や有機発光ダイオード (OLED) をはじめとした有機電子材料は、有機合成反応手法の開発に伴い大きく発展した。特に、鈴木、根岸、Stille らを中樞に発展したクロスカップリング反応の開発は、異なる芳香族化合物同士を結合させた biaryl 化合物の合成を簡便にした。^[1,2] その結果、多数の芳香族化合物が連結した共役化合物の開発が加速し、有機電子材料の開発には欠かせない分子群として確立されてきている。Acene 類は有機電子材料の中でも重要な分子群の一つであり、剛直な構造を有することから高いキャリア移動度や効率的な発光特性を期待できる。^[3-5] 大きな共役系を獲得できればバンドギャップが狭くなりキャリア注入障壁を下げるのが可能なため、tetracene や pentacene のような長い acene の利用が試みられてきた。^[6,7] しかし、これらの化合物は空気や光に対し不安定であることや、溶解性の低さから取り扱いが困難であった。その欠点を克服したのがマルチアリアル化アセン (MAAs) 類であり、特に naphthalene や anthracene を中心に発展してきた。これらの化合物は比較的溶解性が高いため、化学修飾が簡便に行える。また、クロスカップリング反応により aryl 基を導入することで共役系を大きくすることが可能である。

これまで開発されてきた MAAs に関して紹介する。Acene の立体的に空いた箇所に aryl 基が導入された分子が多数報告されてきた (**Figure 1-1**)。Acene は基本的に電子豊富であるため、p 型半導体材料として利用される。その p 型特性を向上させるために、**1**, **2**, **3** のように電子豊富な thienyl 基を導入した材料がこれまで開発されてきた。^[8-11] 芳香族官能基を導入することで、化合物の安定性を損なわず適度に共役系を拡張することができる。3 種類の 2,6-di(thienyl)acene のうち、適度に π 共役系があり取り扱いが容易な **2** は高い性能と安定性を兼ね備えている。この化合物は、非常に密な分子集積を形成していることが単結晶 X 線構造解析の結果から明らかとなっている。OFET において分子集積はキャリア移動に関わる大きな要因の一つである。特に、母骨格が密に集積しているほど、分子間のキャリア移動が起こりやすくなるため、デバイス全体のキャリア移動度が向上する。最近、anthracene の 2,6 位に phenyl 基が導入された 2,6-diphenylanthracene (**4**) が開発された。^[12-14] この **4** は多点における C-H... π 相互作用に基づいた密な分子集積を形成する。それにより、高性能 p 型有機半導体として稼働することが明らかとなっている。これらのように、高い性能を示す anthracene 骨格を有する p 型半導体材料は複数報告されている。一方で、anthracene を母骨格に有する n 型有機半導体の例は少ない。^[5] 山下らが開発した trifluoromethylphenyl 基を有する **5** は n 型有機半導体として機能する。^[10] しかし、原子間力顕微鏡法によりその蒸着膜の表面を観察すると、表面が荒いことが確認された。この原因は、trifluoromethyl 基の立体障害により分子間距離が約 3.43 Å と大きくなってしまい、密な分子集積を形成できないためであると考えた。また、2020 年に Lessard らが報告した **6** はフッ素原子を多数有するものの、n 型特性を発現するまでには至らなかった。^[15] これらの結果から、anthracene 誘導体において高い n 型特性を発現するためには立体障害が比較的小さく強い電子求引性ユニットの導入が不可欠であると予想できる。n 型有機半導体として機能する MAAs は報告例が少ないため、このような分子を設計・合成することは重要な課題である。

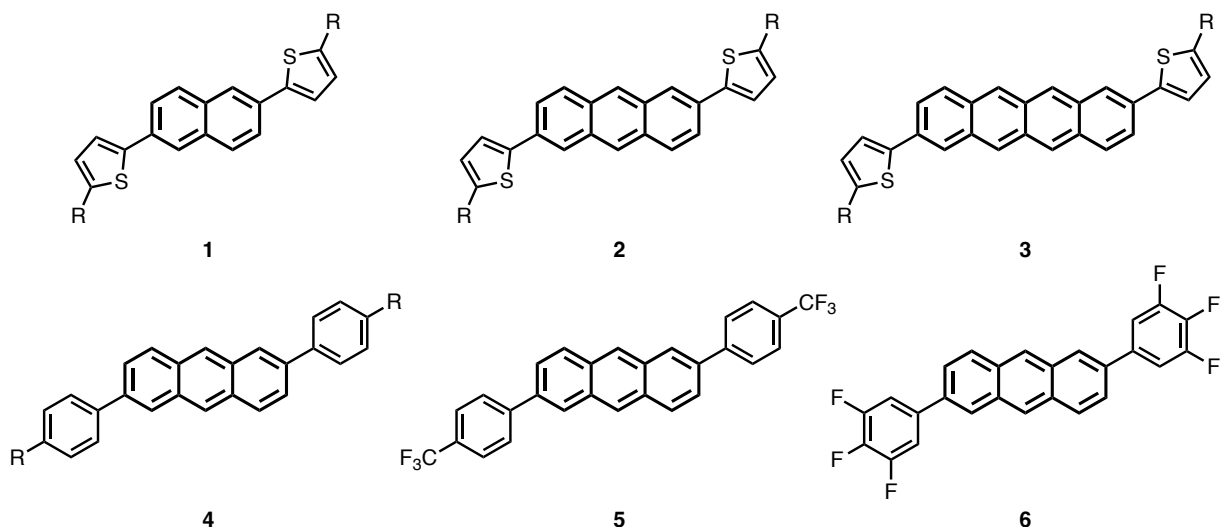
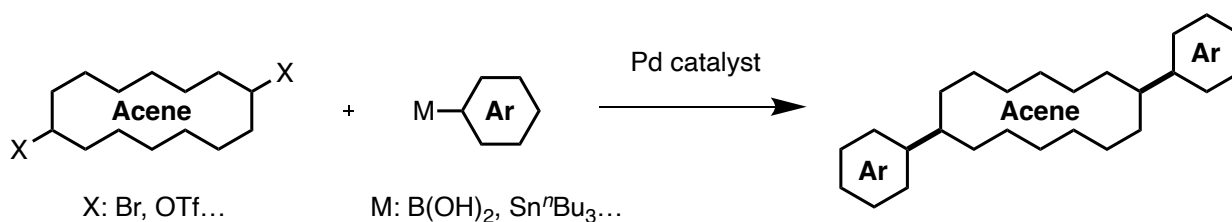


Figure 1-1. これまで開発されてきた MAAs

続いて、MAAs の合成手法の特徴と課題を述べる。上述の MAAs はどれも従来型のクロスカップリング反応により合成されてきた (Scheme 1-1)。従来型のクロスカップリング反応では、反応性官能基が事前導入された基質を用いる。これらの基質は一般的に高い反応性を有しているため、基質さえ手に入れば基本的には簡単にクロスカップリング体を合成することができる。しかし、反応性官能基を有する基質には aryl halide や有機金属反応剤が用いられており、これらを調製するには数段階の化学反応を経る必要がある。この調製工程ではその都度精製操作も必要であることから、簡便な合成手法を確立するためには反応性官能基の導入が不要な手法が理想的である。また、電子不足な芳香族化合物の有機金属反応剤は水分により加水分解してしまう恐れがあり取り扱いが困難であった。この使い勝手の悪さが n 型半導体特性を有する MAAs の開発を妨げている原因の一つであると考えた。



Scheme 1-1. 従来法による一般的な MAAs 合成

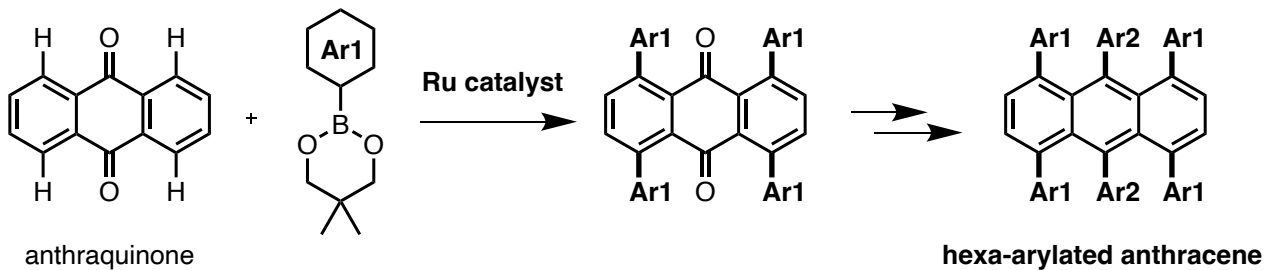
これらを踏まえて、反応性官能基の導入を必要としない簡便な合成技術の開発が盛んに行われてきている。次節では、その立役者である遷移金属触媒による C-H 結合活性化を経た MAAs の合成に関して述べる。

1-2. 遷移金属触媒を用いた C-H 結合を反応点とするマルチアリール化アセン合成手法

1-2-1. 遷移金属触媒を用いた C-H 結合を反応点とするマルチアリール化アセン合成

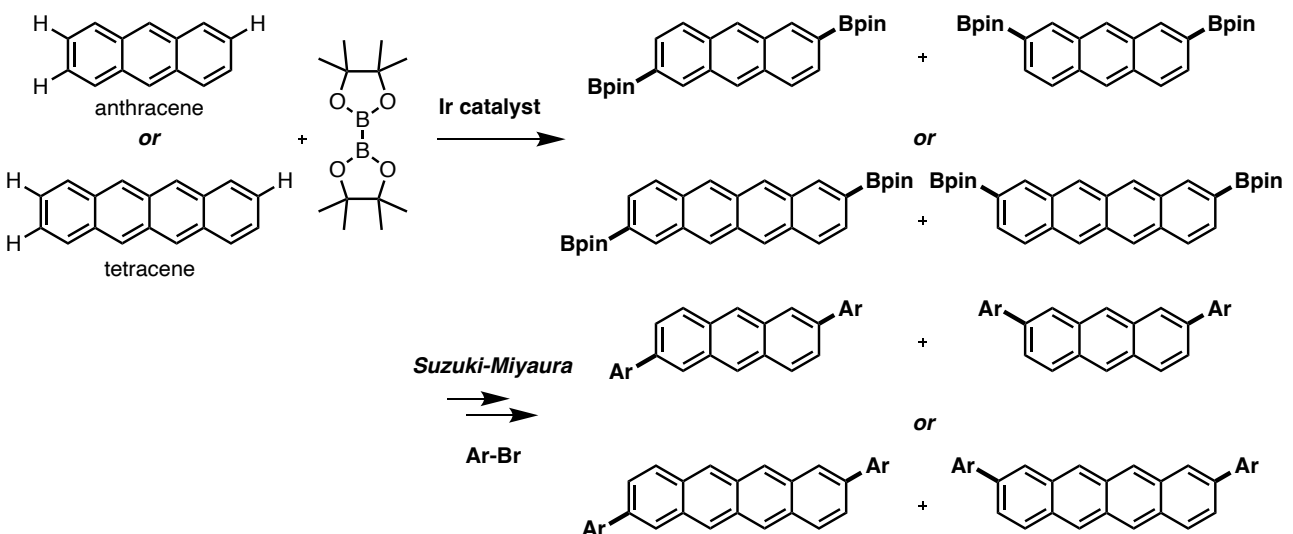
C-H 結合を反応点に用いるには、素反応として C-H 結合活性化という段階が必要となる。^[16] C-H 結合は安定な結合であることから、これを切断し反応点へ利用することは困難であった。しかし、酸性度の高い C-H 結合の利用や、電子豊富な基質の利用、触媒をキレーションし C-H 結合活性化を補助する配向基を利用する試みによって近年では C-H 結合活性化を経る反応は広く取り扱われるようになった。まずは、この C-H 結合を反応点に利用した MAAs 合成の例をいくつか紹介する。

垣内らは Ru 触媒を用いて、anthraquinone の位置選択的なアリール化を達成している (Scheme 1-2)。^[17] また、得られた化合物に別の芳香族化合物を求核付加させ、還元することで hexa-arylated anthracene を合成した。彼らの反応では、anthraquinone の酸素原子が配向基として振る舞い位置選択的なアリール化を補助している。



Scheme 1-2. Ru 触媒による anthraquinone のアリール化と続く MAAs 合成

小林らは anthracene や tetracene に Ir 触媒による C-H borylation を施し、acene の立体的に空いた位置へ pinacolato boryl (Bpin) 基を導入した (Scheme 1-3)。^[11,18] これらの分子に、従来法である鈴木-宮浦クロスカップリング反応により aryl 基を導入することで MAAs を合成した。Ir 触媒による C-H borylation は配向基を必要としない上、通常 acene の HOMO の寄与が大きい C-H 結合で反応が進行しやすいため、立体的に空いた位置で選択的に進行するこの反応は MAAs 合成のための有力な選択肢である。

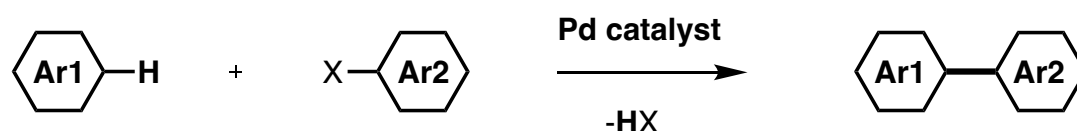


Scheme 1-3. Ir 触媒による C-H borylation と続く鈴木-宮浦クロスカップリングによる MAAs 合成

このように、C-H 結合活性化を経由し位置選択的に MAAs を合成するには、段階的な合成手法が避けられない。この大きな原因は C-H 結合の反応性の低さや選択性の低さが原因である。より簡便な方法は、配向基を導入することなく、acene の C-H 結合を直接アリール化することである。次項では、それに代表される直接的アリール化反応に関して述べる。

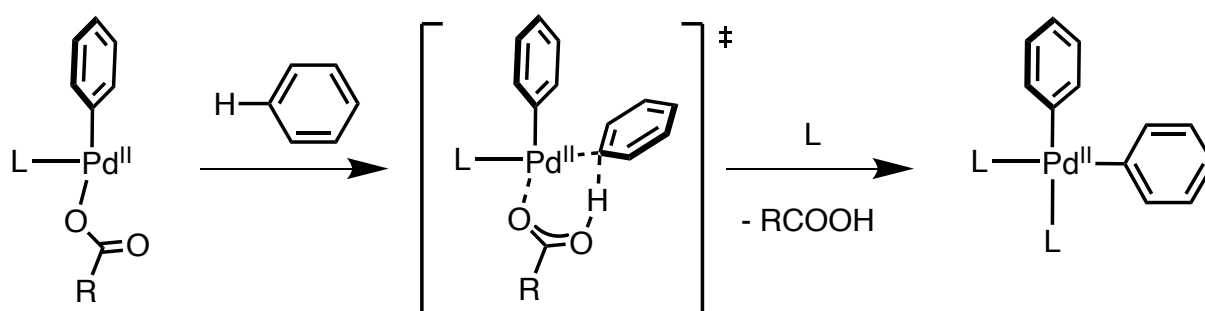
1-2-2. 直接的アリール化反応

基質の C-H 結合を官能基化せずにそのまま利用できる直接的アリール化反応は、従来法で用いていた有機金属反応剤を使用しない C-H/C-X 型の反応である (Scheme 1-4)。^[19-21] 直接的アリール化反応を大きく発展させたのは Fagnou らの精力的な研究である。彼らの特筆すべき研究は、Pd 触媒が有する carboxylate 配位子が C-H 結合活性化を補助することを見出したことである。^[22] 加えて、DFT 計算により芳香族基質の C-H 結合の活性化自由エネルギーを算出することで反応性を評価している。^[23,24]



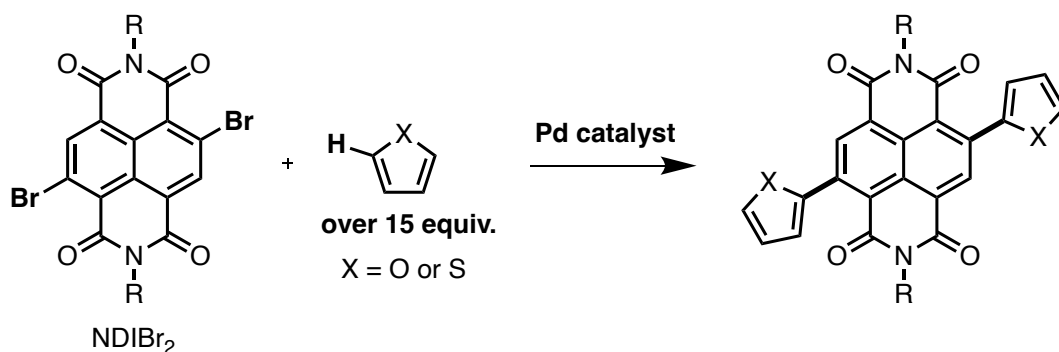
Scheme 1-4. 直接的アリール化反応の一般式

Fagnou らは Pd 触媒の C-H 結合活性化が、協奏的メタル化-脱プロトン化 (CMD) 機構を経て進行することを提案した (Scheme 1-5)。この反応は、“電子不足な Pd 中心と基質の C-H 結合の炭素との相互作用”と“塩基による C-H 結合の水素の引き抜き”が協奏的に起こる。この CMD 機構を踏まえた活性化自由エネルギーの計算結果と実際に反応を行って得られた実験結果は良く相関している。この CMD 機構が進行しやすい基質の特徴は、thiophene のような電子豊富な C-H 結合を有する、あるいは polyfluoroarene のような酸性度の高い C-H 結合を有することである。一方で、電子的に中性な benzene 等は反応性が低いため、使用する際は大過剰量添加する必要がある。



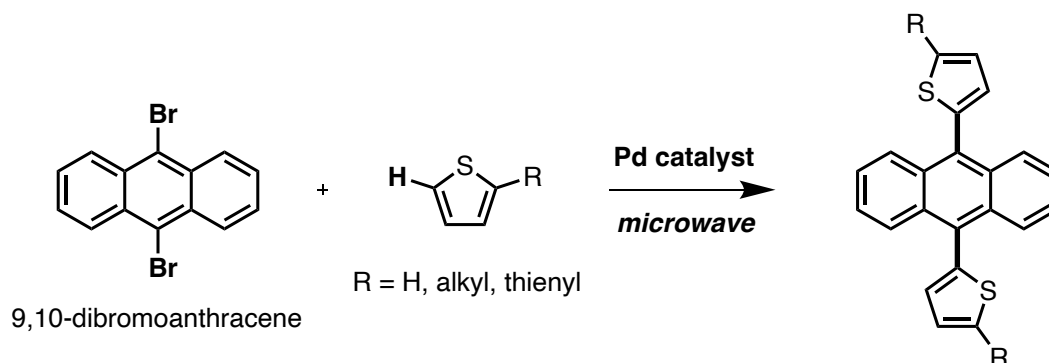
Scheme 1-5. Pd 触媒における協奏的メタル化-脱プロトン化機構

直接的アリール化反応による MAAs の合成例についていくつか紹介する。Sommer らは 2,6-dibromonaphthalenediimide (NDIBr₂) と furan や thiophene の直接的アリール化反応により MAAs を合成した (Scheme 1-6)。^[25] 彼らが用いた非常に電子不足な NDIBr₂ は反応系中の塩基や水により分解してしまうことから、15 当量以上の furan や thiophene を添加し副反応による分解が起こる前にクロスカップリングを起こす必要があった。



Scheme 1-6. NDIBr₂ と furan や thiophene の直接的アリール化反応による MAAs 合成

Melucci らは 9,10-dibromoanthracene と thiophene 類のマイクロウェーブ照射を伴う直接的アリール化反応を実施した (**Scheme 1-7**)。[26] 彼らの反応では反応時間がわずか 5 分であり、マイクロウェーブを利用せずに同様の収率で目的物を得るには 24 時間もかかることから、彼らの合成手法は非常に効果的であった。

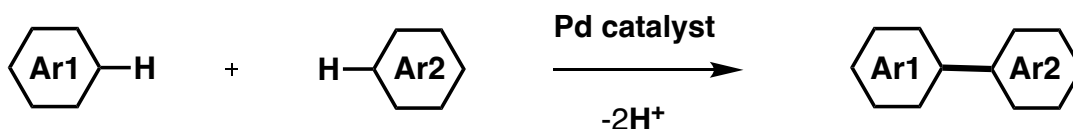


Scheme 1-7. マイクロウェーブ照射を用いた効果的な直接的アリール化反応による MAAs 合成

これらの報告例は直接的アリール化反応を有用な MAAs 合成に利用する重要な研究である。しかしながら、反応効率の低さや C-H 基質が電子豊富系に偏っている。より効率的な反応手法をもって電子不足な MAAs 合成を達成できれば、MAAs ベースの n 型有機半導体材料の開発が大きく発展する。

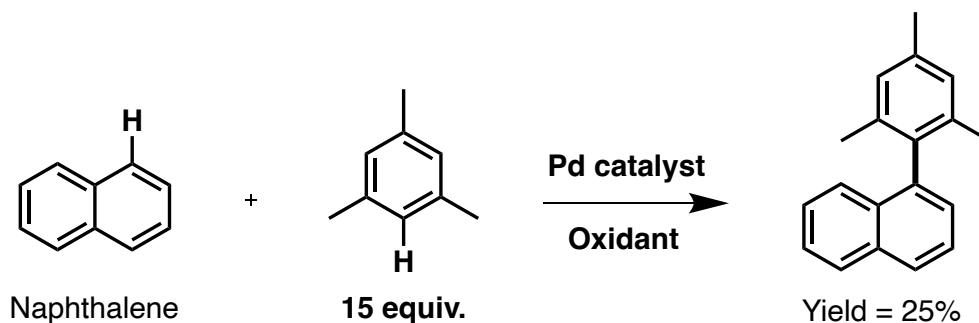
1-2-3. 脱水素型クロスカップリング反応

C-H/C-H 型のクロスカップリング反応である脱水素型クロスカップリング (CDC) 反応は、最も理想的かつ簡便なクロスカップリング反応である (**Scheme 1-8**)。[27-29] ただし、異なる基質の C-H 結合活性化の順序を精密に行う必要がある。これを達成できないと副反応であるホモカップリング反応が併発してしまい、効率よくクロスカップリング生成物が得られない。この課題を解決する指針としては、“高反応性基質と大過剰量の低反応性基質を組み合わせる”ことや“電子豊富な基質と電子不足な基質を組み合わせる”ことが有力である。Acene は電子的に中性であるため、1 つ目の“高反応性基質と大過剰量の低反応性基質を組み合わせる”アプローチが有効である。ここでは、naphthalene を例に芳香族基質の CDC 反応についていくつか紹介する。



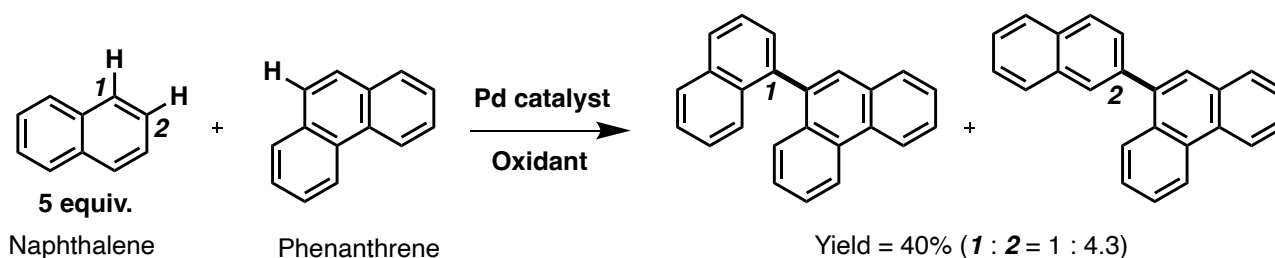
Scheme 1-8. 脱水素型クロスカップリング反応の一般式

Luらは naphthalene と benzene 類の CDC 反応を行った (**Scheme 1-9**)。^[30] 酸化型のカップリング反応であるため酸化剤が添加されている。過剰量の benzene 類を使用することでクロスカップリング反応が進行したが、反応効率は低くクロスカップリング体を効率的に得ることが困難であった。



Scheme 1-9. Naphthalene と mesitylene の CDC 反応

Azizzadeらは naphthalene と phenanthrene の CDC 反応を報告した (**Scheme 1-10**)。^[31] この反応の場合は、phenanthrene の C-H 結合の反応性の方が naphthalene よりも高いため naphthalene が過剰に添加されている。また、彼らの反応では naphthalene の 2 位で優先して反応が進行しており珍しい位置選択性であった。この理由は、おそらく Pd-naphthalene 中間体の反応性によるものである。Naphthalene の 2 位で反応した Pd-naphthalene 中間体の方がより電子不足であり、求電子的な phenanthrene との反応が有利なためであると考えている。



Scheme 1-10. Naphthalene と phenanthrene の CDC 反応

しかしながら、これらの方法ではどちらかのカップリングパートナーを大過剰量に使用する必要があるため効率的ではない。加えて、反応効率が低いため大過剰にカップリングパートナーを添加しているにもかかわらず、acene へ 2 分子以上の aryl 基を導入できていない。CDC 反応を利用し acene へ複数の aryl 基を導入するためには、より効率的な反応設計が重要である。

1-3. 本研究の目的と論文の構成

これまで述べてきたように、基質の C-H 結合を反応点に用いる直接的アリール化反応や CDC 反応が盛んに研究されている。それにもかかわらず、MAAs 合成へ適用した例はわずかである。その課題としては、反応性官能基を導入しない代償に効率的な反応が困難になってしまう点が挙げられる。これらの反応をより一般化し広げていくためには、より単純かつ効率的な反応手法を確立することが必須である。

そこで本研究では、まだ acene への適用例が乏しい polyfluoroarene に着目し、簡便かつ効率的な MAAs 合成手法の確立を目的とする。Polyfluoroarene はフッ素原子を多数有することから、電子不足な官能基として acene の n 型半導体特性を引き出すことが期待できる。また、従来のクロスカップリング反応において、有機金属官能基化された polyfluoroarene は空気中の水分に対し非常に不安定であるため取り扱いが困難であった。一方で、polyfluoroarene は空気中で安定かつ高い反応性の C-H 結合を有するため、直接的アリール化反応や CDC 反応の有望な基質である。したがって、polyfluoroarene の利用は本研究の意義とよく合致しており、本研究を通して polyfluoroarene が多数導入された新規 acene 誘導体の開発が加速することが期待できる。

本論文ではまず、第 2 章において直接的アリール化反応により polyfluoroarene が位置選択的に導入された anthracene 骨格を有する新規の bis(pentafluorophenyl)anthracene (DPA-F) 誘導体を複数合成し、polyfluoroarene の導入位置の違いが n 型半導体特性へどのように影響するかを明らかにした (Figure 1-2)。また、anthracene 骨格に窒素原子が導入された 2,7-bis(pentafluorophenyl)phenazine (2,7-DPP-F) も合成し、母骨格構造の違いも同様に評価した。分子が密に集積した 2,6-DPA-F や 2,7-DPP-F を有機薄膜トランジスタ (OFET) の n 型半導体として評価し、高い性能を示すことを明らかにした。

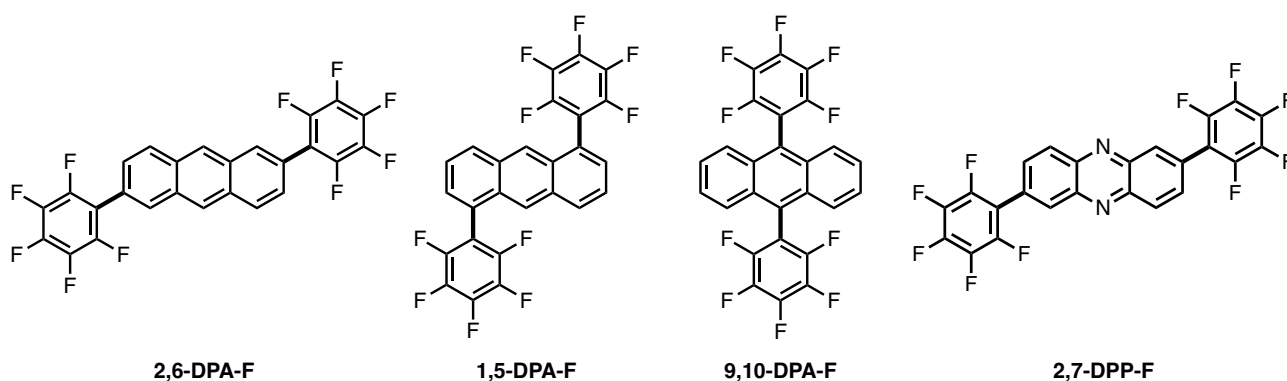
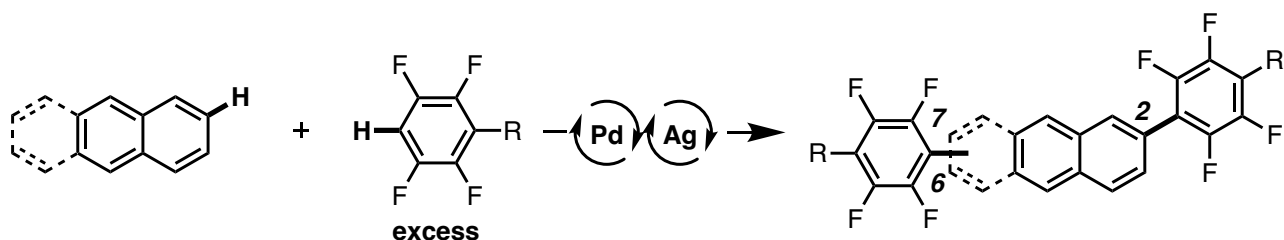


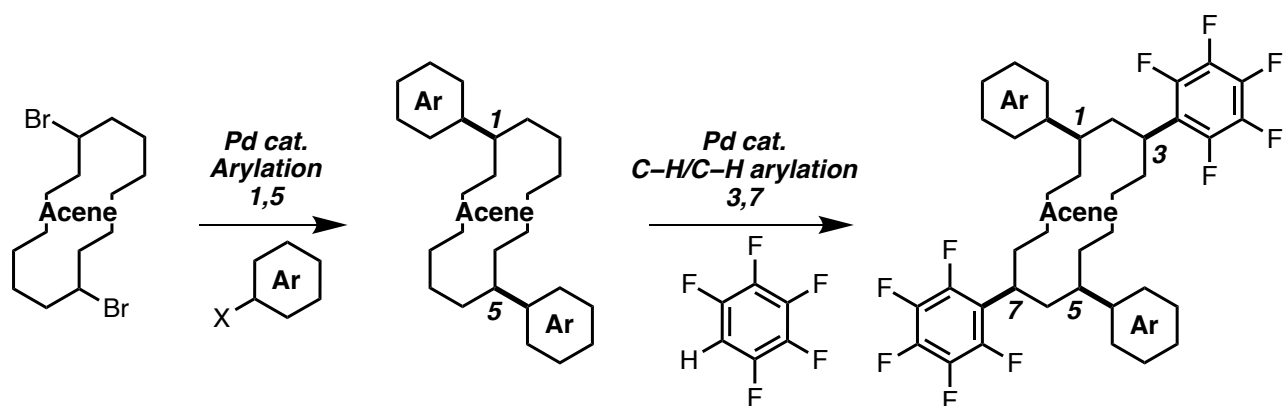
Figure 1-2. 第 2 章で合成した DPA-F 誘導体の構造

第 3 章では、acene へ複数の polyfluoroarene を簡便に導入可能な CDC 反応を開発した (Scheme 1-11)。本反応により、通常選択性とは異なる 2 位選択的に複数の polyfluoroarene を 1 段階で導入することを可能にした。これにより、第 2 章で優れた性能を示した 2,6-DPA-F が反応性官能基を導入しなくても合成可能になった。また、重水素化された化合物を利用することで、この位置特異的な反応の原因を突き止めた。



Scheme 1-11. 第3章で開発した複数の polyfluoroarene と acene の CDC 反応

第4章では、この2位選択的な CDC 反応と従来のクロスカップリング反応を組み合わせることにより、従来法では合成が困難な異なる aryl 基が精密に導入された MAAs の合成手法を確立した (**Scheme 1-12**)。これらの研究により、これまで合成が困難であった異なる官能基を精密に導入した MAAs が簡単に合成できるようになった。さらに、置換基の組み合わせにより興味深い光学特性を示す分子も発見できた。有機発光ダイオード (OLED) としての利用も試みた。



Scheme 1-12. 第4章で開発した異なる aryl 基を有する MAAs の精密合成

本手法はより簡便かつ効率的な MAAs 合成手法となるため、これまでの反応では到達できなかった未知の分子を生み出す可能性を秘めている。さらに、本手法は複雑な錯体や配位子合成が不要であり市販の添加剤のみを組み合わせた簡便な触媒系を用いることから、基礎研究の域を超えた産業的関心を生み出す可能性は非常に高い。本研究では、効率的な合成のための重要な反応条件を解明することに加え、得られた MAAs の基礎特性を明らかにし有機電子材料としての有効性を検証する。最後に第5章では、本論文の総括および今後の展望について述べる。

1-4. 参考文献

- [1] C. C. C. J. Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5062–5085.
- [2] H. Li, C. C. C. J. Seechurn, T. J. Colacot, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1147–1164.
- [3] C. Wang, H. Dong, L. Jiang, W. Hu, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 422–500.
- [4] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208–2267.
- [5] A. N. Lakshminarayana, A. Ong, C. Chi, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 3551–3563.
- [6] A. Hepp, H. Heil, W. Weise, M. Ahles, R. Schmechel, H. von Seggern, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 1–4.
- [7] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8138–8140.
- [8] K. Oikawa, H. Monobe, K. I. Nakayama, T. Kimoto, K. Tsuchiya, B. Heinrich, D. Guillon, Y. Shimizu, M. Yokoyama, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1864–1868.
- [9] H. Meng, F. Sun, M. B. Goldfinger, G. D. Jaycox, Z. Li, W. J. Marshall, G. S. Blackman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2406–2407.
- [10] S. Ando, J. Nishida, E. Fujiwara, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, Y. Yamashita, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1261–1264.
- [11] T. Kimoto, K. Tanaka, Y. Sakai, A. Ohno, K. Yoza, K. Kobayashi, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3658–3661.
- [12] J. Liu, H. Zhang, H. Dong, L. Meng, L. Jiang, L. Jiang, Y. Wang, J. Yu, Y. Sun, W. Hu, A. J. Heeger, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 0–7.
- [13] J. Liu, H. Dong, Z. Wang, D. Ji, C. Cheng, H. Geng, H. Zhang, Y. Zhen, L. Jiang, H. Fu, Z. Bo, W. Chen, Z. Shuai, W. Hu, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11777–11779.
- [14] K. Zhou, J. Liu, H. Dong, S. Ding, Y. Zhen, Y. Shi, W. Hu, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 16333.
- [15] M. Y. Vorona, N. J. Yutronkie, O. A. Melville, A. J. Daszczyński, S. Ovens, J. L. Brusso, B. H. Lessard, *Materials*. **2020**, *13*, 1961.
- [16] T. Dalton, T. Faber, F. Glorius, *ACS Cent. Sci.* **2021**, *7*, 245–261.
- [17] K. Kitazawa, T. Kochi, M. Sato, F. Kakiuchi, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1951–1954.
- [18] R. Ozawa, K. Yoza, K. Kobayashi, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 941–943.
- [19] D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174–238.
- [20] D. J. Schipper, K. Fagnou, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1594–1600.
- [21] L. C. Campeau, D. R. Stuart, K. Fagnou, *Aldrichimica Acta* **2007**, *40*, 35–41.
- [22] M. Lafrance, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16496–16497.
- [23] S. I. Gorelsky, D. Lapointe, K. Fagnou, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 658–668.
- [24] S. I. Gorelsky, D. Lapointe, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10848–10849.
- [25] R. Matsidik, J. Martin, S. Schmidt, J. Obermayer, F. Lombeck, F. Nübling, H. Komber, D. Fazzi, M. Sommer, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 980–987.
- [26] M. Durso, M. Zambianchi, A. Zanelli, M. G. Lobello, F. De Angelis, S. Toffanin, S. Cavallini, D. Gentili, F. Tinti, M. Cavallini, N. Camaioni, M. Melucci, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 6222–6228.
- [27] D. R. Stuart, K. Fagnou, *Science* **2007**, *316*, 1172–1176.

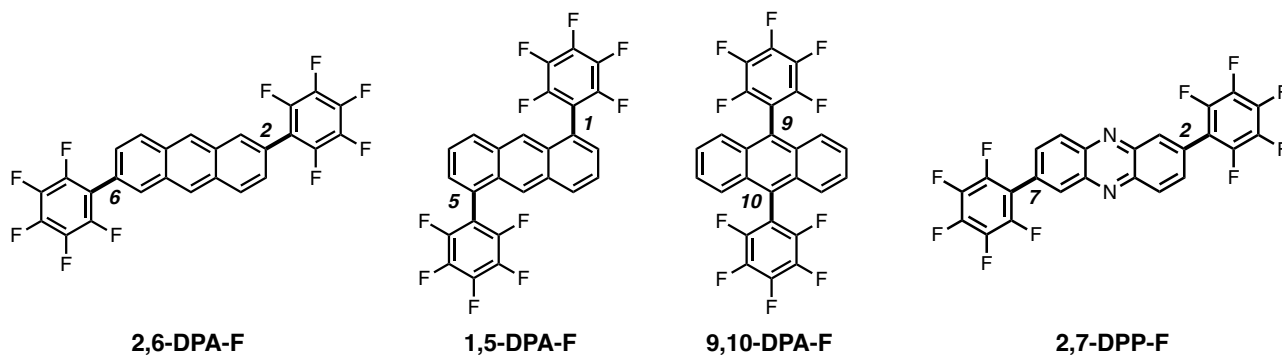
- [28] K. L. Hull, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11904–11905.
- [29] C. Y. He, S. Fan, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12850–12852.
- [30] R. Li, L. Jiang, W. Lu, *Organometallics* **2006**, *25*, 5973–5975.
- [31] F. Jafarpour, M. A. Chianeh, M. Abbasnia, M. Azizzade, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 2930–2934.

第 2 章

Acene 骨格を有する n 型有機半導体材料の簡便合成と
そのデバイス特性評価

2-1. 緒言

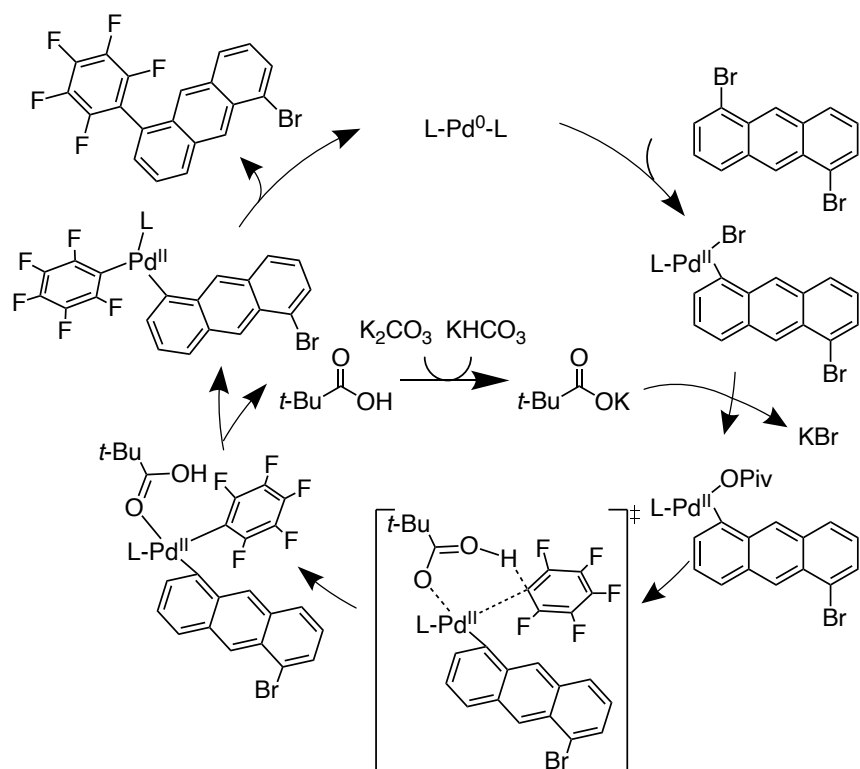
第 2 章では、bis(pentafluorophenyl)anthracene 誘導体 (DPA-Fs) の効率的な合成手法の確立及び光学特性や基礎物性、デバイス評価を行なった。C-H 結合活性化を経る直接的アリール化反応を適切な条件下で行うことで、少ない合成工程と高い収率で置換基の導入位置や母骨格が異なる様々な DPA-Fs を合成した (Scheme 2-1)。



Scheme 2-1. 本章で合成した様々な DPA-Fs の構造

有機半導体材料は次世代の薄型軽量デバイスの主要材料として期待されており、分子構造の変換が容易なことから様々な有機半導体材料が開発されてきた。^[1,2] その中でも、acene 誘導体は有機電界効果トランジスタ (OFET) において高い移動度を示すことが知られている。^[1-3] これは、acene が剛直な共役面を有するため分子振動による励起子の失活が抑えられることと、 π - π 相互作用や C-H- π 相互作用に基づく密な分子集積が見込めるためである。Acene は π 電子豊富な化合物であるため、正孔輸送 (p 型) 材料として高い性能を示す材料が数多く開発されてきた。^[4] 一方、山下らは 2 位と 6 位に 4-(trifluoromethyl)phenyl 基を有する anthracene 誘導体を合成し、室温・真空中で電子移動度 (μ_e) が $3.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、on/off 比 $>10^4$ と OFET の電子輸送 (n 型) 材料として機能することを明らかにした。^[5] しかし、この化合物は鈴木-宮浦クロスカップリング反応によって合成されるため、合成工程が多く原子効率が低い課題がある。さらに、anthracene を母骨格に有する n 型半導体材料の例は少ない。そこで、有機金属反応剤を用いない C-H 結合活性化による直接的アリール化反応に着目し、acene 骨格を有する n 型半導体材料の合成を行った。^[6,7] 本章で用いる pentafluorophenyl 基は強い電子求引性を有するため n 型半導体特性の発現が期待できる。^[8] しかし、電子不足な pentafluorophenyl 基をクロスカップリング反応に用いる際、その素反応の一つである還元的脱離が遅くなることが知られている。^[9,10] 本章では、還元的脱離に不利な立体的に混み合った分子も合成するため、適切な反応条件の確立が不可欠である。そこで還元的脱離に影響をもたらす要因の一つである“配位子”に注目した。

はじめに、最適な反応条件の設計指針を示すため、直接的アリール化反応の機構を Scheme 2-2 に示す。^[6] まずは、触媒活性種である Pd(0)種が aryl bromide に酸化的付加する。続いて、系中で発生した potassium pivalate と配位子交換し Pd-pivalate 中間体が生成する。この Pd 中間体が有する pivalate 配位子が C-H 結合活性化を促進する。その後、生成した Pd-biaryl 中間体が還元的脱離し、目的のクロスカップリング体と Pd(0)種が再生する。本反応では電子不足な polyfluorophenyl 基を用いるため、還元的脱離の段階が困難であると考えた。そこで、かさ高い配位子に注目し還元的脱離を促進させることで、置換基の位置によって適切な反応条件を探索することとした。



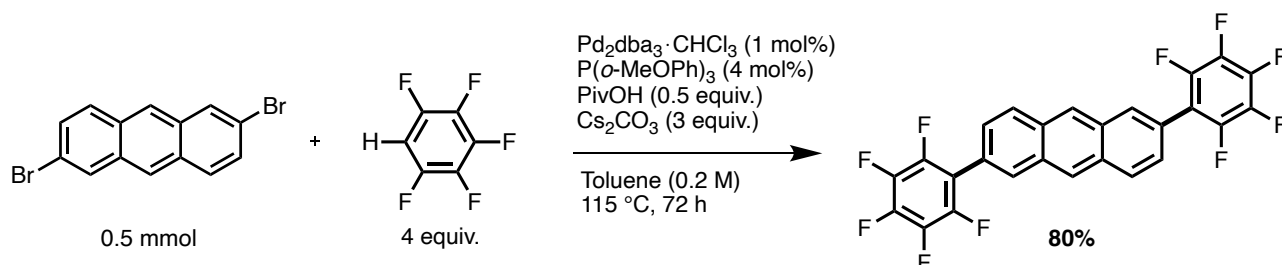
Scheme 2-2. 1,5-DPA-F を例にした直接的アリール化反応の推定反応機構

また、これら DPA-Fs は異なる位置に pentafluorophenyl 基を有するため、分子集積の様子に大きな影響を与える。Pentafluorophenyl 基の位置が異なると、置換基と anthracene の二面角が変化し異なる分子充填構造が形成されることが予想できる。n 型半導体材料として利用するには、基板状で分子同士が均一かつ密に並ぶ方が電子伝導を考慮する上で効率的である。単結晶 X 線構造解析や薄膜 X 線回折等を用いて、これら DPA-Fs の詳細な分子集積を明らかにした。その結果、pentafluorophenyl 基の導入箇所によって、分子集積の様子に大きな変化が見られた。

以下、合成手法の確立やデバイス評価までの研究の詳細について記述する。

2-2. 反応条件最適化の検討

まず、立体的に最も空いた箇所に pentafluorophenyl 基を有する 2,6-DPA-F の合成を行なった (**Scheme 2-3**)。本反応は、小澤らによって報告された反応条件により効率よく進行した。^[11] 得られた 2,6-DPA-F の溶解性は非常に低いため、Soxhlet 抽出により洗浄と回収を行なった。



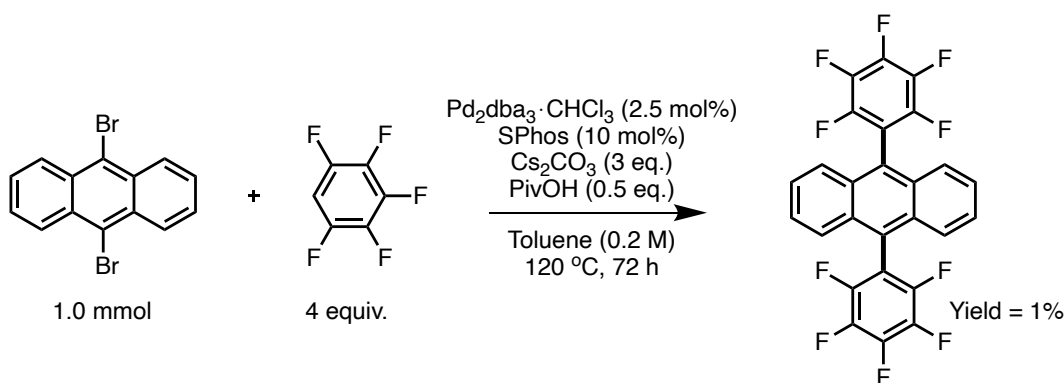
Scheme 2-3. 2,6-DPA-F の合成

次に、2,6-DPA-F よりも立体的に混み合った箇所に pentafluorophenyl 基を有する 1,5-DPA-F の合成を行なった (**Table 2-1**)。前述の通り、立体的に混み合った箇所での本反応では、特に還元的脱離の段階が困難であると予想した。従って、かさ高い phosphine 配位子として知られる Buchwald 配位子に注目した。特に、Buchwald 配位子の中でも多く利用されている SPhos を用い反応を行なった (entry 1)。^[12] しかし、目的物である 1,5-DPA-F はおよそ 20%しか単離されず、原料である 1,5-dibromoanthracene が 40%回収された。そこで、よりかさ高い Buchwald 配位子である XPhos を用いたところ、収率が大幅に向上した (entry 2)。^[13] また、entry 1 の実験ではシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製をおこなったが、目的物の低い溶解性を考慮し溶媒洗浄によって精製した。最終的に、目的物である 1,5-DPA-F は 75%の単離収率で得ることができた。

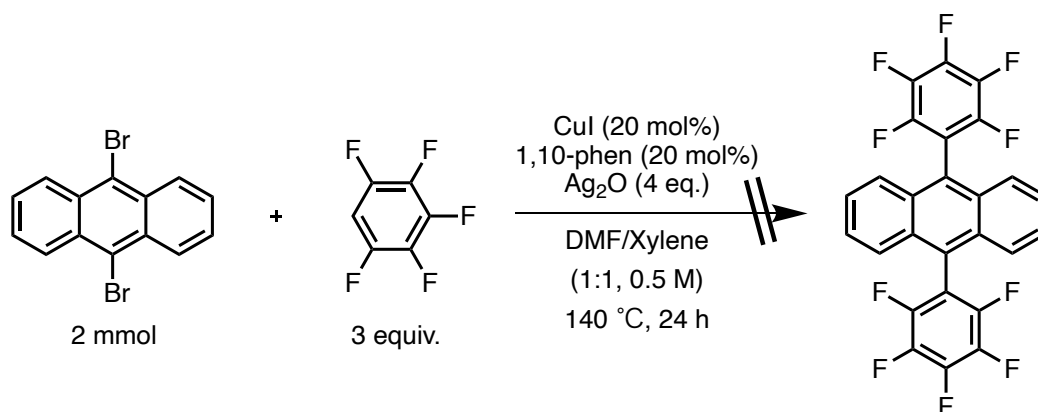
Table 2-1. 1,5-DPA-F の合成条件の検討

Entry	X [mol%]	Ligand	Y [mol%]	Isolated yield [%]
1	2.5	SPhos	10	22
2	5	XPhos	20	75

Anthracene の中でも最も立体障害が大きな 9,10 位に pentafluorophenyl 基を導入することは非常に困難であった (**Scheme 2-4**)。1,5-DPA-F で確立した反応条件を用いても、目的物はわずか 1%の単離収率であった。そこで、過去に合成例のある Cu 触媒による直接的アリール化反応により合成することを試みた (**Scheme 2-5**)。^[14] しかし、反応開始直後に反応溶液が黒く変色し黒色の微粒子が確認された。反応は進行しておらず、論文の再現をとることができなかった。

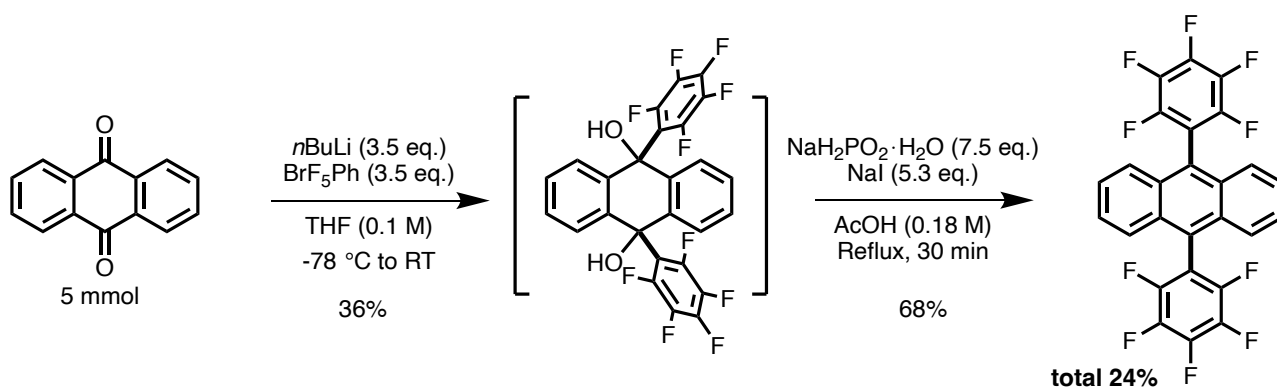


Scheme 2-4. 直接的アリール化反応による 9,10-DPA-F の合成



Scheme 2-5. Cu 触媒の直接的アリール化反応による 9,10-DPA-F の合成

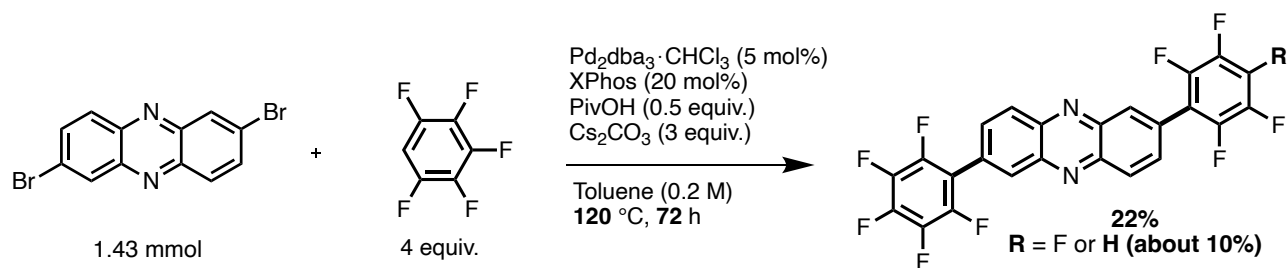
直接的アリール化反応による 9,10-DPA-F の合成は困難であると判断し、触媒反応ではないが anthraquinone と系中で発生させた pentafluorophenyl lithium 反応剤の求核付加を經由し総合収率 24% で 9,10-DPA-F の合成を達成した (**Scheme 2-6**)。^[15]



Scheme 2-6. 求核付加反応による 9,10-DPA-F の合成

最後に、母骨格の構造が異なる phenazine に注目した。窒素原子を導入することによって、導入された分子の最低非占有分子軌道 (LUMO) のエネルギー準位が深くなる。それにより、電子注入障壁を低減させることが期待できる。^[16-18] 2,7-DPP-F は、XPhos を用いる条件により 2,7-dibromophenazine と pentafluorobenzene を直接的アリール化することで合成を試みた (**Scheme 2-7**)。この反応により、低収率ながら目的化合物が得られたが、少量の脱フッ素化副生成物が混在していることが ^{19}F NMR

(Figure 2-1) と GC-MS から示唆された。また、目的物と副生成物の溶解性が著しく低く分離が困難であるため、副反応を回避するための反応条件の最適化が必要であると考えた。



Scheme 2-7. 2,7-DPP-F の合成

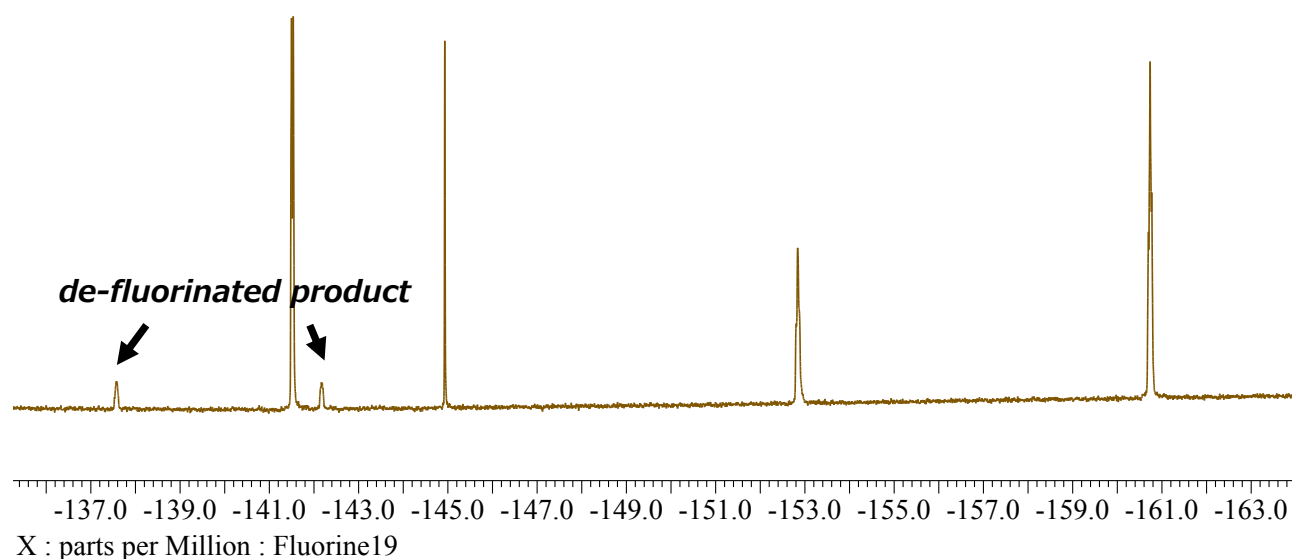
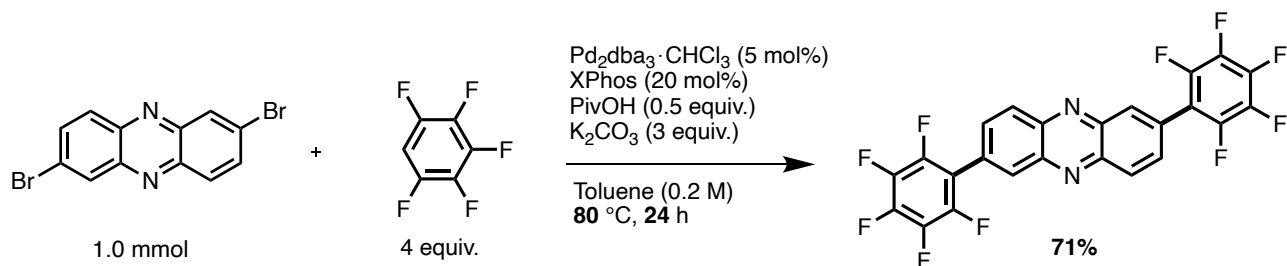


Figure 2-1. 副生成物を含んだ 2,7-DPP-F の ^{19}F NMR スペクトル (565 MHz, CDCl_3 , r.t.)

この副反応が起きた理由を、2,7-DPP-F の立体的に有利な C-F 結合に Pd(0)種が酸化的に付加することで C-F 結合が切断され、反応系中の酸によりプロトン化されているためであると予測した。^[19] 通常、C-F 結合は強固な結合であり安定だが、pentafluorophenyl 基や母骨格中の窒素原子が末端の C-F 結合の反応性を向上させたと考えた。この反応後期に起きる副反応を避けるため、反応温度を下げて反応時間を短縮した穏やかな条件で反応を行い、副反応を抑制しながら 2,7-DPP-F を合成することに成功した (Scheme 2-7, Figure 2-2)。また、溶解性が非常に低い 2,7-DPP-F の精製はこれまで Soxhlet 抽出により行ってきたが、室温での溶媒洗浄後、熱 toluene を用いて少量のシリカゲルに通すことで 71% と高い収率で得ることに成功した。



Scheme 2-7. 温和な条件による 2,7-DPP-F の合成

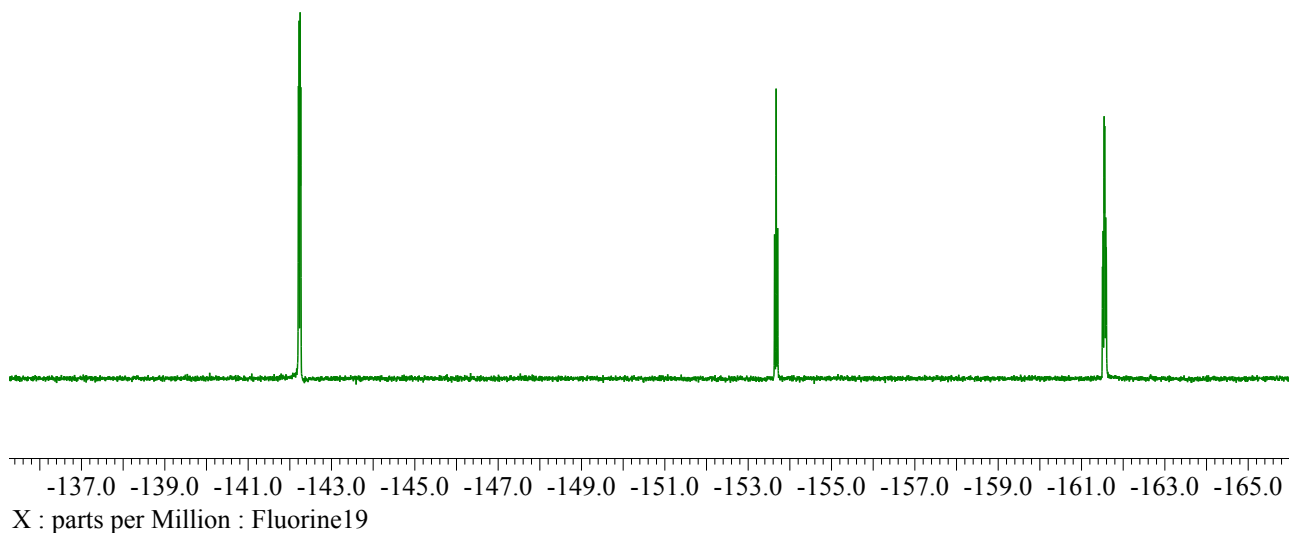


Figure 2-2. 副生成物を含まない 2,7-DPP-F の ^{19}F NMR スペクトル (565 MHz, CDCl_3 , r.t.)

2-3. 溶液状態の光学特性評価

2-2 節で合成した DPA-Fs の基礎物性を明らかにするため、まずは 1.0×10^{-5} M の chloroform 溶液中における光学特性を評価した (Table 2-2, Figure 2-3)。紫外可視吸収 (UV-vis) スペクトルにおいて、どの化合物も約 260–280 nm と 370 nm 付近に吸収ピークを有していた。短波長側のピークに関しては 2,6-DPA-F や 2,7-DPP-F のような立体的に空いた箇所に pentafluorophenyl 基を有する DPA-Fs が少し長波長側にピークを有していた。この置換基の位置が共役系に与える影響とそれらの遷移を明らかにするため、時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) を用いて各々のピークの帰属を行なった (Figures 2-4 and 2-5)。^[20] その結果、約 370 nm の吸収は最高被占軌道 (HOMO) から最低空軌道 (LUMO) 遷移に起因することが分かった (Figure 2-2)。2,7-DPP-F においては、HOMO-LUMO 遷移に加えもう一つの遷移が長波長吸収に寄与していることがわかる。2,7-DPP-F のこの重なり合った吸収がブロードな吸収の起源であり、他の DPA-Fs の振動構造に由来する吸収ピークとは対照的である。短波長の吸収は主に 2,6-DPA-F と 2,7-DPP-F の HOMO から LUMO+1 への遷移に起因するものである。これらの LUMO+1 は、anthracene 骨格と pentafluorophenyl 基へと分子全体に非局在化している。一方、1,5-DPA-F と 9,10-DPA-F の短波長吸収は、主に HOMO-1 から LUMO への遷移に起因していることが分かった (Figure 2-5)。これは、anthracene 骨格と pentafluorophenyl 基のねじれ角が大きいため、骨格部位と置換基との共役系が限定されていることから吸収波長が短くなると考えた。また、DPA-F 誘導体の発光スペクトルは類似した形状をしている (Figure 2-3(b))。一方、2,7-DPP-F の発光はブロードかつ非常に弱かった。また、発光量子収率 (PLQY) の測定を行なった (Table 2-2)。2,6-DPA-F < 1,5-DPA-F < 9,10-DPA-F の順に PLQY が増加した。この理由は、立体的に混み合った箇所に導入された pentafluorophenyl 基は回転しにくいため、振動による励起子の失活が抑制できるためであると考察した。

Table 2-2. DPA-Fs の chloroform 溶液中における光学特性 (chloroform 溶液、 1.0×10^{-5} M)

Molecule	λ_{abs} [nm]	λ_{Em} [nm]	PLQY [%]
2,6-DPA-F	283, 368	407, 429	17
1,5-DPA-F	258, 367	402, 422	35
9,10-DPA-F	259, 371	404, 424	78
2,7-DPP-F	275, 378	478	-

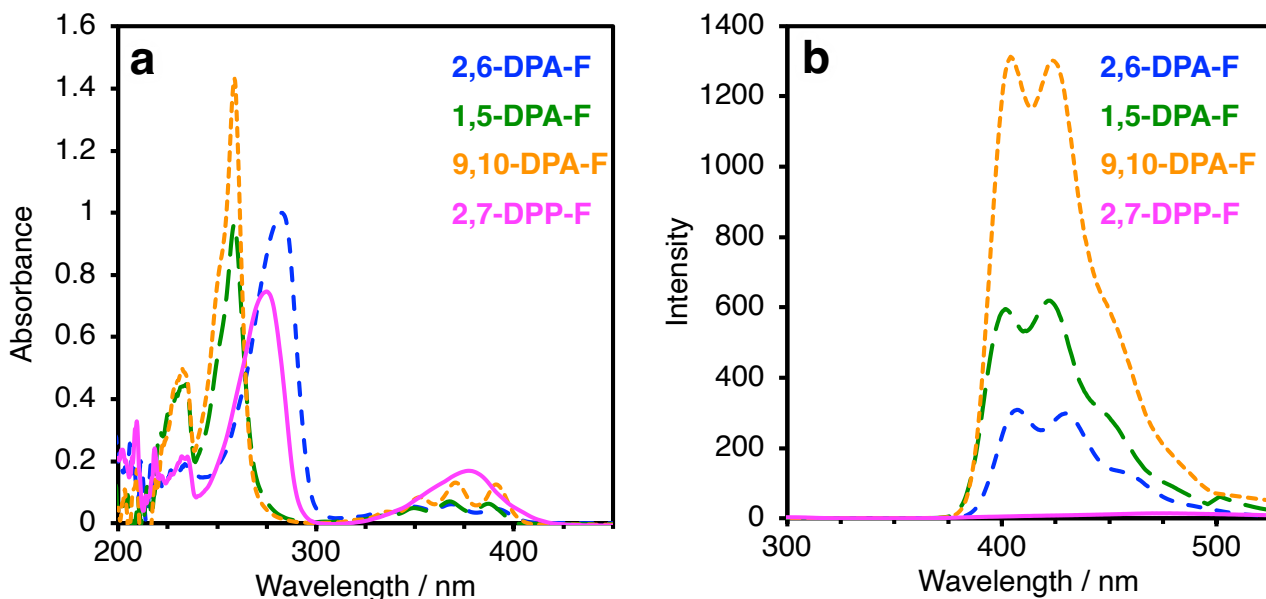


Figure 2-3. DPA-Fs の UV-vis 吸収 (a) 及び発光スペクトル (b) (chloroform 溶液、 1.0×10^{-5} M)

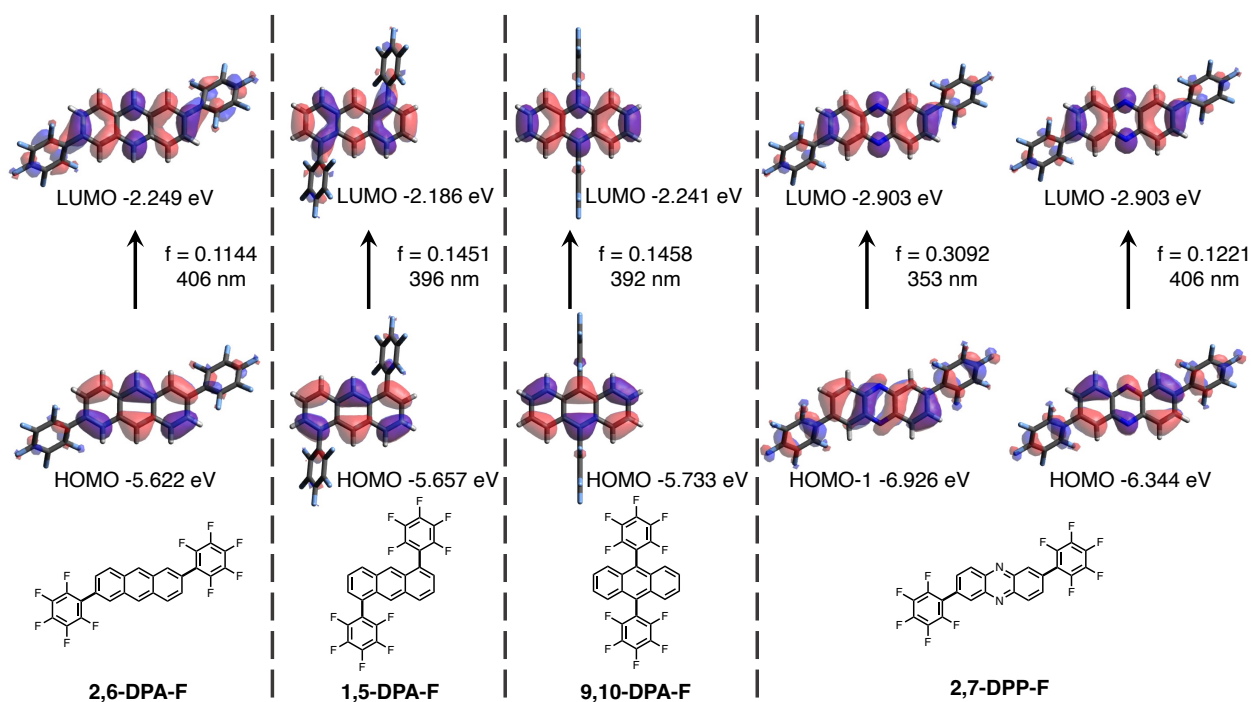


Figure 2-4. DPA-Fs の分子軌道と 370 nm 付近のピークに帰属される吸収遷移の推定

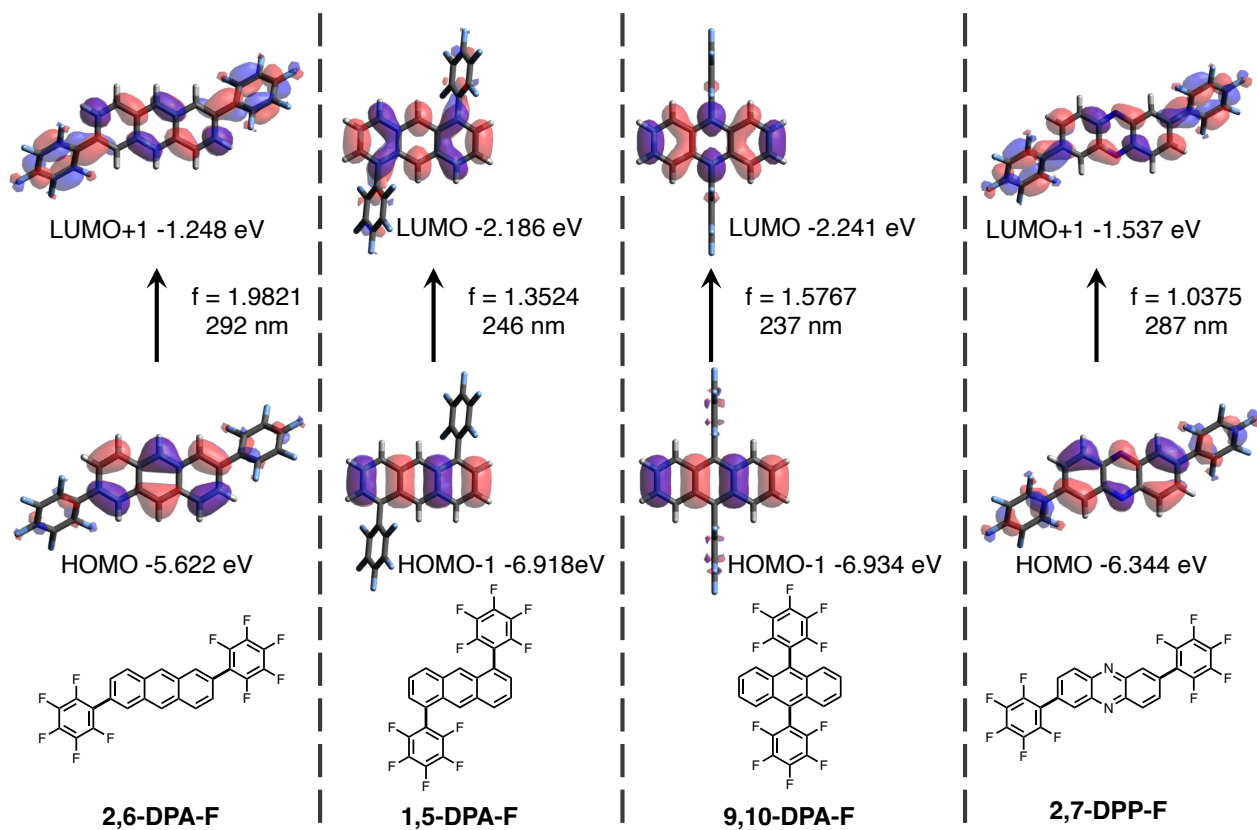


Figure 2-5. DPA-Fs の分子軌道と 260–280 nm 付近のピークに帰属される吸収遷移の推定

2-4. 固体状態における分子集積構造の解明

DPA-Fs の分子構造を確認するため、単結晶 X 線構造解析を行なった (Figures 2-6 and 2-7)。Anthracene 骨格と pentafluorophenyl 基との間の二面角は置換基の位置に強く依存し、2,6-DPA-F (44°) < 2,7-DPP-F (49°) < 1,5-DPA-F (59°) < 9,10-DPA-F (86°) の順に大きくなった (Figure 2-6)。さらに、二面角が小さい 2,6-DPA-F と 2,7-DPP-F の分子間距離は前例の 2,6-diphenyl anthracene の距離 (3.471 \AA) と同等であり、分子が密に集積していることが明らかとなった (Figure 2-7)。^[1,21] さらに、anthracene 骨格に注目すると 2,6-DPA-F は 2 次元状の herringbone 構造を形成していた。一方、2,7-DPA-F は 1 次元状の parallel 構造を形成していた。これらの結果は、pentafluorophenyl 基の位置が化合物の充填構造の密度に影響を与えることを示すものである。特に、2 次元伝導に有利な herringbone 構造をとる 2,6-DPA-F は、高い n 型半導体特性を見込めることができた。

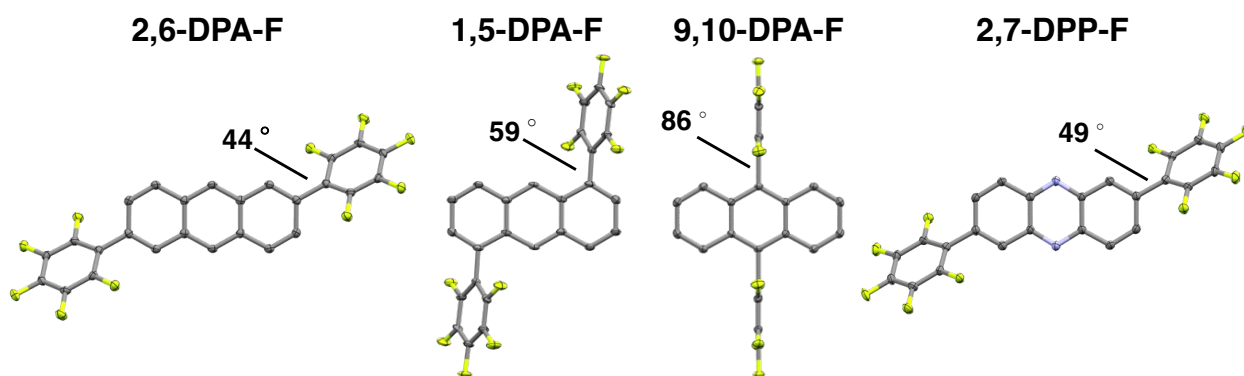


Figure 2-6. DPA-Fs の結晶構造とねじれ角

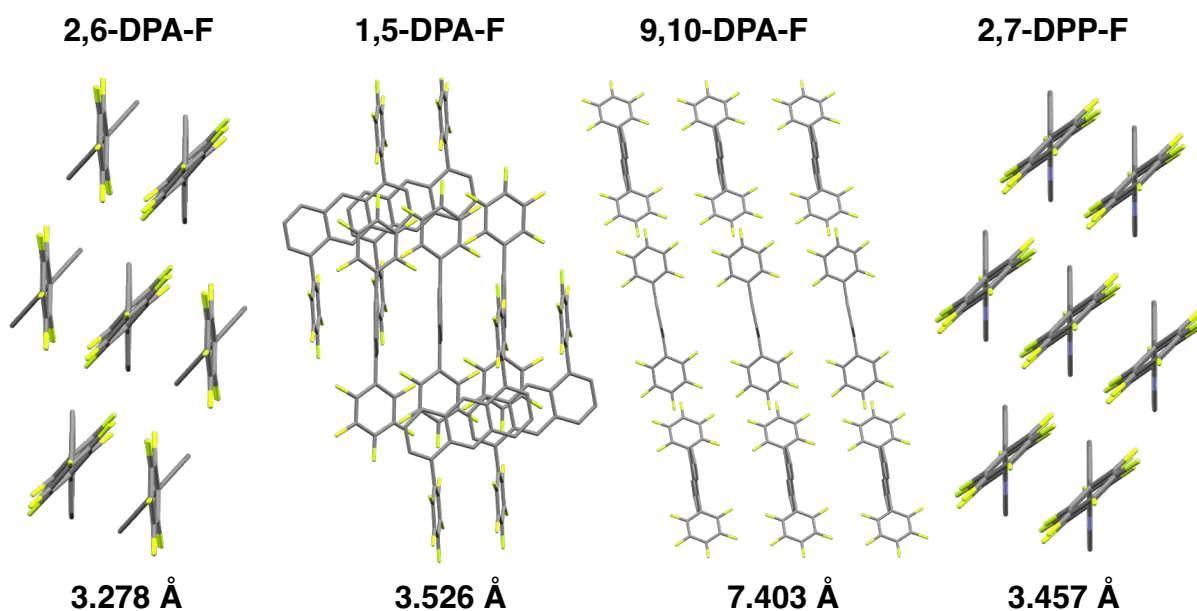


Figure 2-7. 単結晶 X 線構造解析における DPA-F 誘導体の分子充填構造
下段の数字は、母骨格同士の最短炭素-炭素間距離

続いて、hexamethyldisilazane (HMDS) 処理した SiO₂/Si 基板上に DPA-Fs を真空蒸着した膜を作製し、粉末状態における固体物性を評価した。まず、面外 X 線回折 (XRD) 測定では 2,6-DPA-F と 2,7-DPP-F で同様のピークが得られ、これらの膜における分子が同様の結晶性を有することが確認できた (Figure 2-8 and Table 2-3)。2,7-DPP-F においては、単結晶 X 線構造解析の結果を基に予測された粉末 XRD のピークと非常に近い結果であった。この予測から、2,7-DPP-F の強いピークは (001) に帰属されることがわかった。一方、2,6-DPA-F は、単結晶と薄膜状態で異なる結晶系であった。しかし、2,7-DPP-F の薄膜 XRD パターンと酷似しているため、おそらく (001) に由来するピークが観測されていると判断した。またそれらの XRD パターンのうち、分子長に近い 19 Å の格子間隔に対応する強い回折ピークが 4.7 °付近に確認された。したがって、2,6-DPA-F と 2,7-DPP-F 分子は薄膜状態において基板に対して垂直に配向していると考えられる。広角側のピークが示した 3.2 ~ 3.8 Å は分子間の π - π 相互作用に由来するものと思われる。一方、1,5-DPA-F と 9,10-DPA-F のピークは非常に弱いことから、それらの結晶性が低いことがわかった。^[22] これらの結果から、ねじれ角の小さい DPA-Fs が薄膜状態において高い結晶性の膜を形成することが明らかとなった。^[1,21]

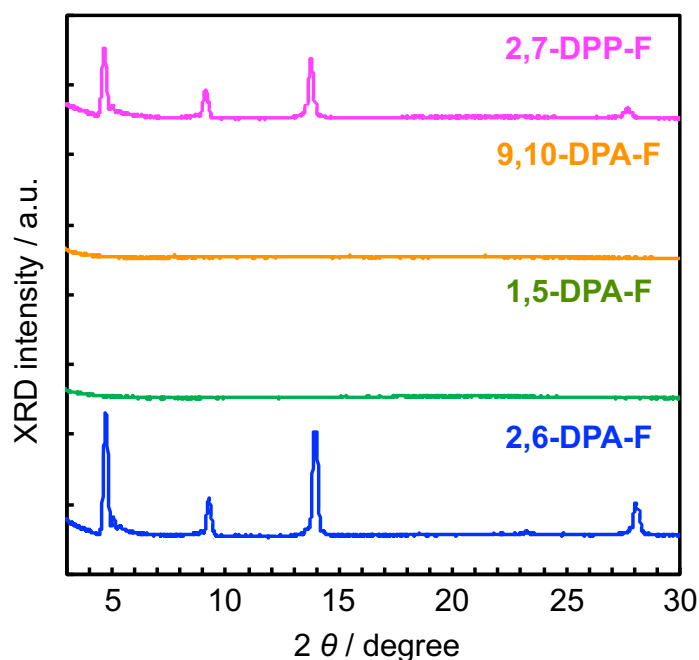


Figure 2-8. HMDS 処理した SiO₂/Si 基板上の DPA-Fs の真空蒸着膜の面外 XRD パターン

Table 2-3. 2,6-DPA-F と 2,7-DPP-F の面外 XRD における数値データ

Molecule	2θ [°]	d [Å]	FWHM [°]
2,6-DPA-F	4.72	18.71	0.2073
	9.26	9.54	0.2105
	13.94	6.35	0.2275
	23.25	3.82	0.2167
	28.04	3.18	0.2772
2,7-DPP-F	4.65	19.00	0.2238
	9.12	9.70	0.2509
	13.76	6.44	0.2610
	23.00	3.87	0.3175
	27.69	3.22	0.3074

次に、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて薄膜の粒子の状態を観察した (**Figure 2-9**)。面外 XRD で高い結晶性が観察された 2,6-DPA-F や 2,7-DPP-F の薄膜表面は、粒子が凝集し密な膜を形成していた。特に、2,6-DPA-F の AFM 像からはより細かな凝集体が観察でき、その表面の二乗平均平方根粗さ (RMS) は 2.512 nm と低かった。一方で、pentafluorophenyl 基の二面角が大きな 1,5-DPA-F や 9,10-DPA-F の表面は非常に粗く、特に 9,10-DPA-F の RMS は 37.39 nm と大きな値を示していた。従って、AFM の結果は面外 XRD の結果と相関性があり、立体的に空いた箇所に pentafluorophenyl 基を導入することが、高い結晶性を実現することに重要であることが明らかとなった。

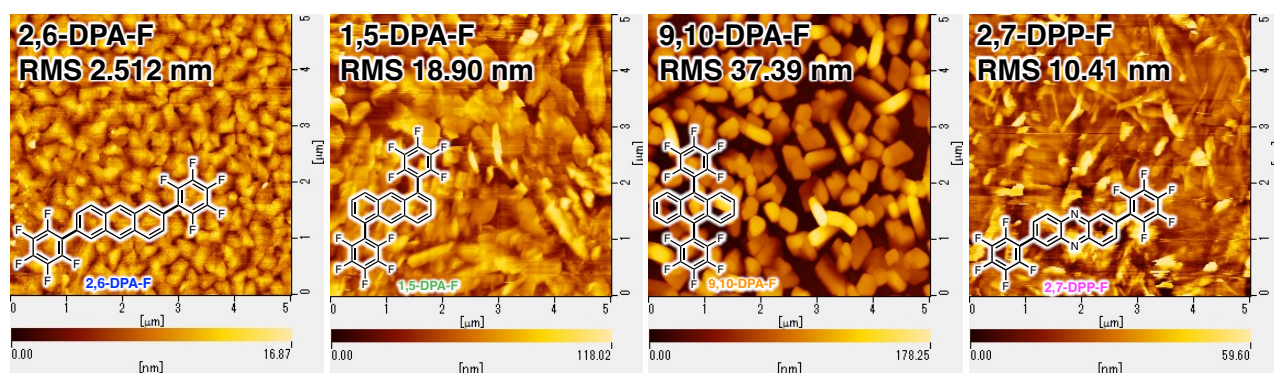


Figure 2-9. DPA-Fs の AFM 像

最後に、薄膜状態での光電子収量分光により HOMO エネルギー準位を、UV-vis 吸収スペクトルの吸収端から LUMO エネルギー準位とバンドギャップを求めた (Table 2-4)。LUMO エネルギー準位に大きな差異は見られなかった。すべての DPA-Fs の LUMO エネルギー準位は、山下らによって報告された 2,6-bis[4-(trifluoromethyl)phenyl]anthracene (-2.62 eV) よりも深い値を示した。^[5]

Table 2-4. DPA-Fs の薄膜状態での固体物性

Molecule	λ_{Em} [nm]	λ_{edge} [nm]	$E_{g,opt}$ [eV]	HOMO [eV]	LUMO [eV]
2,6-DPA-F	413	415	2.99	-6.65	-3.66
1,5-DPA-F	433	411	3.02	-6.76	-3.74
9,10-DPA-F	412, 424	417	2.97	-6.60	-3.63
2,7-DPP-F	535	425	2.92	-6.51	-3.59

2-5. n 型半導体としてのデバイス特性評価

国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS) の安田先生との共同研究により、2-4 節の面外 XRD において高い結晶性を示した 2,6-DPA-F および 2,7-DPP-F の OFET における n 型半導体特性を評価した (Table 2-5)。Entry 1 のデバイス構造で測定を行なったところ、電極からの電子の注入障壁が大きいため駆動する為のゲート電圧 (V_g) が非常に高く、これに伴い電子移動度 (μ_e) が低くなってしまった。この問題を解決するために、Ag 電極を Mg:Ag 電極に変えて実験を行った (entry 2)。その結果、 μ_e は向上したが V_g は高いままであった。Mg:Ag 電極に変更したが V_g 依存が大きいことから、パリレン C 絶縁膜に問題があると判断した。そのため、パリレン C 絶縁膜を HMDS 表面処理した SiO_2 に変えて実験を行った (entry 3)。 V_g は大幅に低下し、 μ_e は $0.12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、on/off 比が $>10^6$ 、しきい値電圧 (V_{th}) が 36 V と良好な値が得られ (Figure 2-10)、山下らが開発した 2,6-bis[4-(trifluoromethyl)phenyl]anthracene (μ_e : $3.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$, on/off 比: $>10^4$, V_{th} : 75 V) よりも高い μ_e と低い駆動電圧で作動することが可能であった。^[5] ここで、絶縁膜を変更することで特性が向上したため、Mg:Ag 電極の効果を再確認するため Ag 電極に変更し実験を行なった (entry 4)。Mg:Ag 電極を用いた場合よりも一桁程度移動度が低下し、 V_{th} も大きくなることから電子注入障壁が大きく Mg:Ag 電極の必要性が明確になった。Entry 5 では、entry 4 と同じ構成のデバイスを 10 分間大気に晒した後、不活性ガス雰囲気下でデバイス特性評価を行いその大気安定性を確認した。しかし、 μ_e は大幅に低下してしまったことから大気安定性は悪いことがわかった。Entry 3 と同じデバイス構成において 2,7-DPP-F のデバイス特性を評価したところ、 μ_e : $1.4 \pm 0.2 \times 10^{-3}$ を示し on/off 比も $>10^4$ となった (entry 6, Figure 2-11)。2,7-DPP-F は窒素原子の導入によって V_{th} が低下するという予想に反して 2,6-DPA-F より低い性能を示した。^[3,16]

Table 2-5. 薄膜トランジスタにおける DPA-Fs のデバイス評価^[a]

Entry	Molecule	Source-drain electrode	Gate electrode	V_g [V]	Insulator film	μ_e [cm^2/Vs]	V_{th} [V]
1	2,6-DPA-F	Ag	Au	100	Parylene C	$0.92 \pm 0.4 \times 10^{-4}$	69 ± 2
2	2,6-DPA-F	Mg:Ag	Au	100	Parylene C	$4.5 \pm 4 \times 10^{-4}$	69 ± 8
3	2,6-DPA-F	Mg:Ag	Si	75	SiO_2 treated by HDMS	0.12 ± 0.02	36 ± 1
4	2,6-DPA-F	Ag	Si	75	SiO_2 treated by HDMS	$1.9 \pm 0.9 \times 10^{-2}$	54 ± 1
5 ^[b]	2,6-DPA-F	Ag	Si	75	SiO_2 treated by HDMS	$1.0 \pm 0.7 \times 10^{-4}$	58 ± 1
6	2,7-DPP-F	Mg:Ag	Si	75	SiO_2 treated by HDMS	$1.4 \pm 0.2 \times 10^{-3}$	42 ± 2

[a] Gate Si or Au/insulator/evaporated film of molecule/source-drain electrode, [b] Evaluated in air.

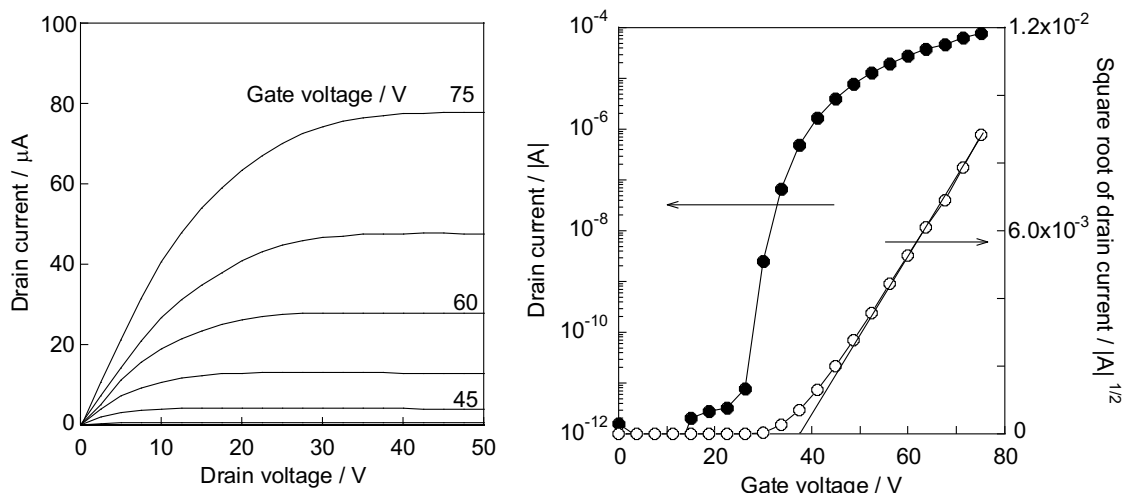


Figure 2-10. 2,6-DPA-F を用いた OFET の出力特性 (左) とトランジスタ特性 (右) (entry 3)

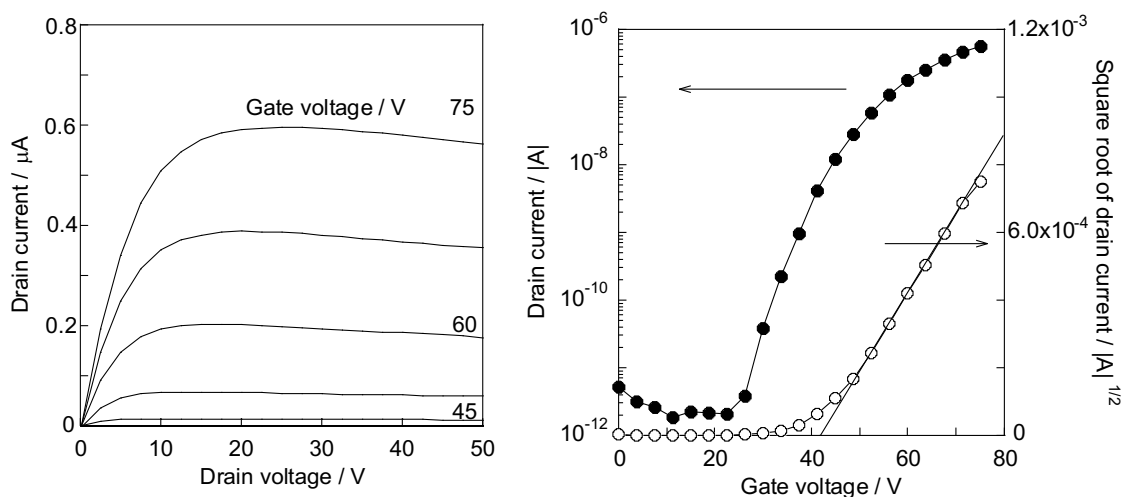


Figure 2-11. 2,7-DPP-F を用いた OFET の出力特性 (左) とトランジスタ特性 (右) (entry 6)

2,6-DPA-F と 2,7-DPP-F の OFET 性能の違いを薄膜の面内結晶性から考察するために面内 XRD 測定を行った (Figure 2-12 and Table 2-6)。面内 XRD において、面外 XRD では観測できなかった異なる反射ピークが観測された。この結果は、薄膜状態での結晶構造が面内方向でのみ異なっていることを示している。2,6-DPA-F は、キャリア輸送に適した面内結晶構造を持っていると考えられる。さらに、2,6-DPA-F の面内 XRD パターンは 2,7-DPP-F に比べてピーク強度が高くピークの半値全幅 (FWHM) が小さいため、2,6-DPA-F の面内方向の結晶性が高いことが示唆された。さらに、2,6-DPA-F の AFM 像は大きな凝集体を示す 2,7-DPP-F 膜に比べ滑らかな表面を示していたことから (Figure 2-9)、2,6-DPA-F 膜の粒界が小さいことも高い移動度に寄与していると考えた。[23]

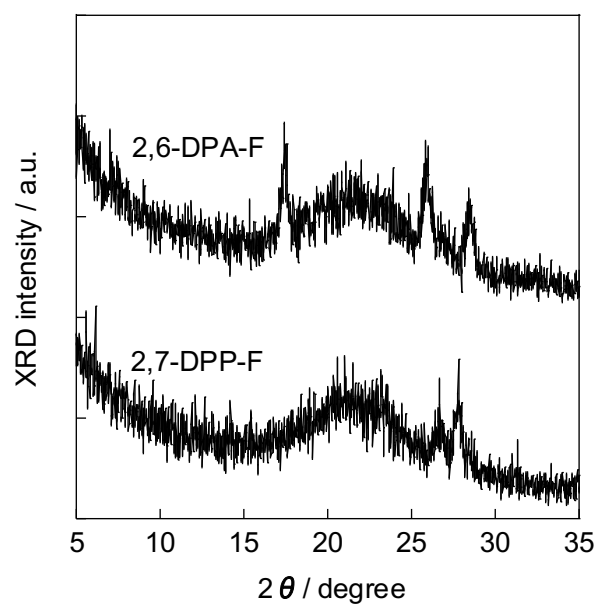


Figure 2-12. HMDS 処理した SiO₂/Si 基板上の 2,6-DPA-F および 2,7-DPP-F の真空蒸着膜の面内 XRD スペクトル

Table 2-6. 2,6-DPA-F と 2,7-DPP-F の面内 XRD における数値データ

Molecule	2θ [°]	d [Å]	FWHM [°]
2,6-DPA-F	17.42	5.085	0.3946
	25.92	3.433	0.4675
	28.46	3.133	0.4508
2,7-DPP-F	26.74	3.330	0.6712
	27.77	3.208	0.5370

2-6. 結言

以上、本章では C-H 結合活性化を経る直接的アリール化反応を用い、DPA-Fs の短工程合成手法を確立した。さらに、合成した DPA-Fs の基礎物性を明らかにし、それらがデバイス性能へ与える影響を解明した。

本合成手法では、電子不足な polyfluoroarene を利用することから還元的脱離が困難であることが予想されたため、かさ高い phosphine 配位子を適切に選択することで効率的な反応を実現した。さらに、立体的に混み合った 9,10-DPA-F は求核付加反応を利用し、非常に電子不足な 2,7-DPP-F を合成する際には副反応を避けるため温和な条件を利用することが効果的であることも明らかとなった。

得られた DPA-Fs の光学特性や薄膜状態の基礎物性から、どの異性体から高いデバイス特性が期待できるかを明らかにした。立体的に空いた箇所に pentafluorophenyl 基を導入することが、より高い結晶性を有する密な薄膜を形成することが明らかとなった。これらの良質な膜を形成した化合物のうち 2,6-DPA-F は OFET の n 型半導体において、 μ_e は $0.12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、on/off 比が $>10^6$ 、 V_{th} が 36 V と良好な値を示すことがわかった。

以上、本章で開発したこの手法により高性能 n 型半導体材料を短工程で開発できることから、産業的にも高いポテンシャルを有する。さらに、優れた n 型半導体材料の設計・合成指針を確立し、より簡便に優れた n 型半導体材料を合成できることを立証した。

2-7. 実験項

General, Measurement, and Materials.

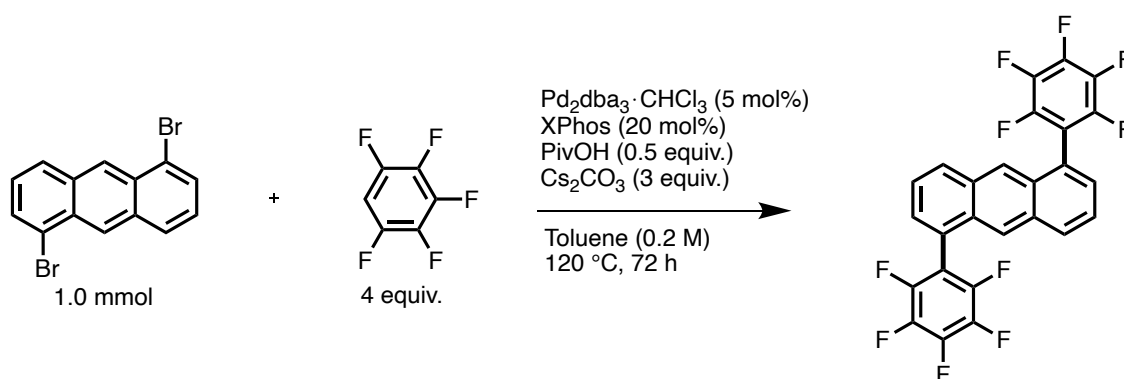
^1H , ^{19}F , and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were recorded using Bruker AVANCE-400 NMR spectrometer and AVANCE-600 NMR spectrometer. Elemental analyses were carried out using a Perkin-Elmer 2400 CHN elemental analyser and Yanaco CHN coder MT-6 or MT-5. Anhydrous toluene and THF were purchased from Kanto Chemical and used as dry solvents. Crystal Structure Determination Intensity data were collected on a Bruker SMART APEX II ULTRA with Mo K α radiation. UV–vis absorption spectra were recorded on a Hitachi U-3900H spectrophotometer. Excitation and emission spectra were recorded on a Hitachi F-2700 fluorescence spectrophotometer. The PL quantum yields of the emission were measured using a Hamamatsu Photonics C9920-02 absolute PL quantum yield spectrometer. UV–vis absorption spectra for the vacuum-deposited films were recorded on a Hitachi U-3010. The HOMO energy level was estimated by photoelectron yield spectroscopy (PYS) using a Riken Keiki AC-3 spectrometer. Out-of-plane and in-plane XRD measurements were performed using MiniFlex600 and SmartLab diffractometer (Rigaku Corporation, Cu K α radiation), respectively. The incident angle ω was set to 0.3° for in-plane measurement.

Fabrication and characterization of OFETs.

To estimate the electron mobilities of the compounds, OFETs with a top-contact geometry were fabricated and characterized as follows. A SiO $_2$ insulator (300 nm) on Si substrate (gate electrode) was exposed to hexamethyldisilazane (HMDS) vapor. Vacuum-deposited films (40 nm) of the compounds were formed on the HMDS-treated SiO $_2$ layer. Mg:Ag (9:1 weight ratio) (80 nm)/Ag(40 nm) source-drain electrodes were thermally evaporated onto the substrates through shadow masks. The channel length and width were fixed at 75 μm and 5 mm, respectively. After fabricating the HMDS-treated SiO $_2$ /Si substrate, OFETs were fabricated without exposure to air, and measured in a nitrogen atmosphere using a Keithley 2636A System Source Meter.

Synthetic method.

Synthesis of 1,5-bis(pentafluorophenyl)anthracene (1,5-DPA-F)

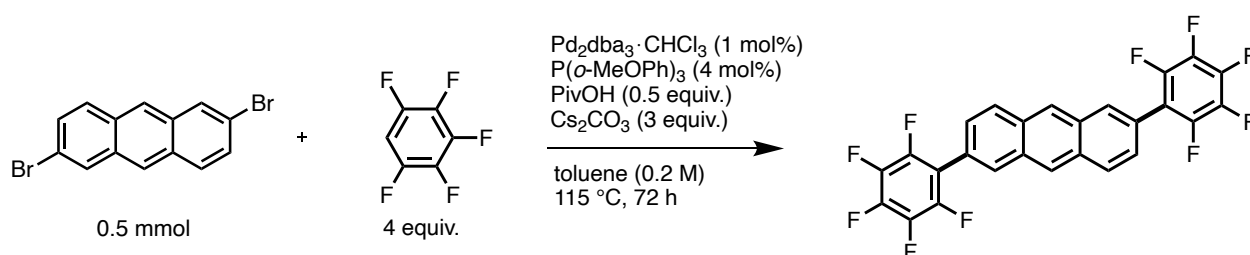


A mixture of Pd $_2$ dba $_3$ ·CHCl $_3$ (53.2 mg, 0.050 mmol), XPhos (95.0 mg, 0.20 mmol), pivalic acid (60 μL , 0.5 mmol), cesium carbonate (980 mg, 3.0 mmol), 1,5-dibromoanthracene (336 mg, 1.0 mmol), and

pentafluorobenzene (440 μ L, 4.0 mmol) was stirred in toluene (5.0 mL) for 72 h at 120 $^{\circ}$ C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and diluted with CHCl_3 . The organic phase was washed with water, and the solvent was removed in vacuo. The resulting solid was washed by hexane (50 mL) and CHCl_3 (20 mL). The remained solid was dissolved in toluene (100 mL, 100 $^{\circ}$ C). Following filtration of the hot solution, the solvent was removed in vacuo and washed with hexane. After drying the solid to give 1,5-bis(pentafluorophenyl)anthracene (380 mg, 75%). An analytically pure sample was obtained by sublimation and used for a device fabrication.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ 8.12 (s, 2 H), 8.07 (d, 2 H, $J = 8.5$ Hz), 7.58 (dd, 2 H, $J = 8.5, 7.0$ Hz), 7.48 (dd, 2 H, $J = 6.5, 1.0$ Hz). ^{19}F NMR (565 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ -142.4 (dd, 4 F, $J_F = 23.6, 9.1$ Hz), -157.2 (t, 2 F, $J_F = 20.0$ Hz), -164.6 (td, 4 F, $J_F = 21.8, 7.3$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 , 373 K): δ 144.7 (dm, $J_F = 242.0$ Hz), 140.9 (dm, $J_F = 204.8$ Hz), 137.9 (dm, $J_F = 259.0$ Hz), 132.1, 130.5, 129.8, 129.3, 124.9, 124.2, 123.8, 114.2 (m). Elemental analysis: Calcd.: C 61.19%, H 1.58%; Found: C 61.45%, H 1.68%.

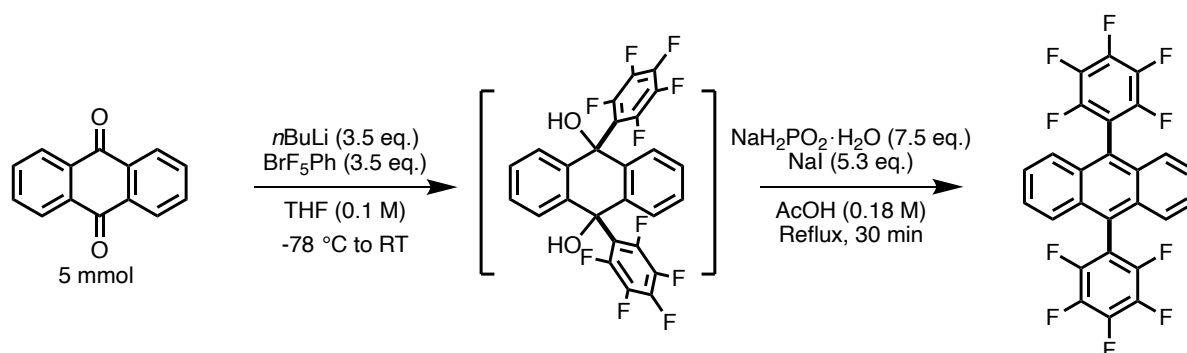
Synthesis of 2,6-bis(pentafluorophenyl)anthracene (2,6-DPA-F)^[11]



A mixture of $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (5.2 mg, 0.0050 mmol), tris(*o*-methoxyphenyl)phosphine (7.0 mg, 0.020 mmol), pivalic acid (28 μ L, 0.25 mmol), cesium carbonate (490 mg, 1.5 mmol), 2,6-dibromoanthracene (168 mg, 0.50 mmol), and pentafluorobenzene (220 μ L, 2.0 mmol) was stirred in toluene (2.5 mL) for 72 h at 115 $^{\circ}$ C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and extracted by Soxhlet extraction with MeOH, hexane, CHCl_3 and toluene. Solvents of the extracts by CHCl_3 and toluene were removed in vacuo to give 2,6-bis(pentafluorophenyl)anthracene (203 mg, 80%). An analytically pure sample was obtained by sublimation and used for a device fabrication.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ 8.55 (s, 2 H), 8.15-8.14 (m, 4 H), 7.52 (d, 2 H, $J = 8.8$ Hz). ^{19}F NMR (565 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ -145.9 (dd, 4 F, $J_F = 22.5, 8.2$ Hz), -158.1 (t, 2 F, $J_F = 20.4$ Hz), -165.2 (dt, 4 F, $J_F = 22.5, 7.5$ Hz). Elemental analysis: Calcd.: C 61.19%, H 1.58%; Found: C 61.37%, H 1.35%.

Synthesis of 9,10-bis(pentafluorophenyl)anthracene (9,10-DPA-F)^[15]



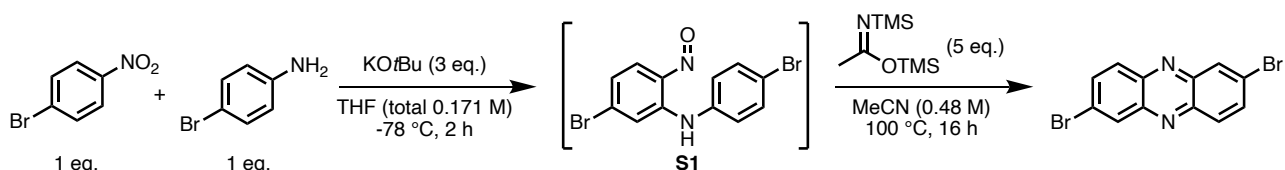
[Step 1/2] *n*BuLi in hexane (1.59 M, 11 mL, 17.5 mmol) was added dropwise to a solution of bromopentafluorobenzene (2.22 mL, 17.5 mmol) in dry THF (50 mL) at -78 °C under nitrogen. The solution was stirred for 30 min. After addition of 9,10-anthraquinone (1.04 g, 5.0 mmol), the reaction mixture was stirred at -78 °C for 1 h and at room temperature for 2 h. The mixture was poured into water (75 mL) and ethyl acetate (50 mL) was added. The organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted with ethyl acetate (50 mL x 2). The combined organic solution was washed with water and dried over Na₂SO₄. After filtration and removal of the solvent, the product was isolated by column chromatography on silica gel (hexane/CHCl₃ = 4:6 to 2:8) to give 9,10-dihydroxy-9,10-bis(pentafluorophenyl)anthracene (1.00 g, 36%). The product was used in the next reaction after confirming the structure by NMR spectroscopy.

9,10-dihydroxy-9,10-bis(pentafluorophenyl)anthracene: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, room temperature): δ 7.38 (dd, 4 H, *J* = 5.8, 3.3 Hz), 7.27-7.26 (m, 4 H), 3.17 (s, 2 H).

[Step 2/2] A solution of 9,10-dihydroxy-9,10-bis(pentafluorophenyl)anthracene (968 mg, 1.75 mmol), NaH₂PO₂ · H₂O (1.50 g, 14.1 mmol), and NaI (1.50 g, 10.0 mmol) in acetic acid (13 mL) was refluxed for 30 min. After cooling, the precipitate was filtered and washed with water to give a pale-yellow solid. The product was purified by column chromatography on silica gel (hexane/CHCl₃ = 5:5) to give 9,10-bis(pentafluorophenyl)anthracene (608 mg, 68%). An analytically pure sample was obtained by sublimation and used for a device fabrication.

9,10-bis(pentafluorophenyl)anthracene³: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, room temperature): δ 7.62 (dd, 4 H, *J* = 6.5, 3.0 Hz), 7.53 (td, 4 H, *J* = 6.6, 3.5 Hz). ¹⁹F NMR (565 MHz, CDCl₃, room temperature): δ -140.8 (dd, 4 F, *J_F* = 21.8, 7.3 Hz), -155.9 (t, 2 F, *J_F* = 21.8 Hz), -164.0 (td, 4 F, *J_F* = 21.8, 7.3 Hz). Elemental analysis: Calcd.: C 61.19%, H 1.58%; Found: C 60.89%, H 1.62%.

Synthesis of 2,7-dibromophenazine^[24]

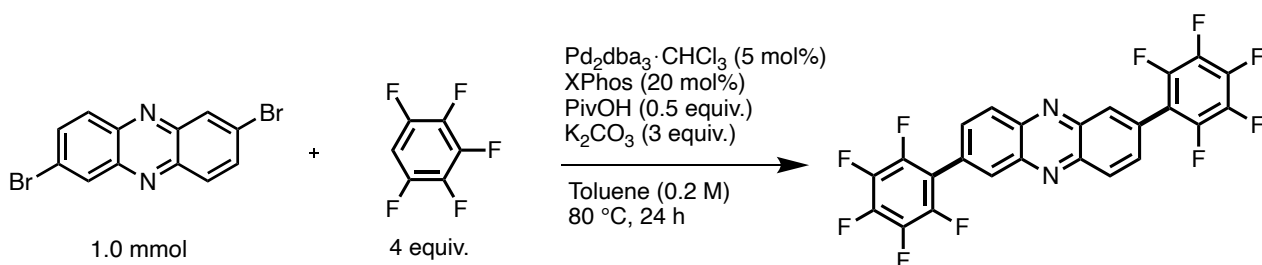


[Step 1/2] Potassium *t*-butoxide (3.37 g, 30.0 mmol) and THF (35 mL) were added to a 300 mL Schlenk tube, the solution was cooled to -78 °C, and stirred for 10 min. A solution of 4-bromoaniline (1.72 g, 10.0 mmol) in THF (10 mL) was added in a dropwise manner. Subsequently, a solution of 1-bromo-4-nitrobenzene (2.02 g, 10.0 mmol) in THF (10 mL) was also added in a dropwise manner. The solution was stirred at -78 °C for 2 h, and the reaction mixture was poured into a stirring solution of saturated ammonium chloride (150 mL). The product was extracted with ethyl acetate (50 mL x 3), and the organic layer was washed with water (100 mL) and brine (100 mL). The organic layer was dried over MgSO₄. After filtration and removal of the solvent, the product was purified by column chromatography on silica gel using a 0 to 20% ethyl acetate in hexane gradient. All fractions containing **S1** were collected to give the product (2.56 g) as a brown solid.

[Step 2/2] A mixture of **S1** (2.56 g, 7.15 mmol - assume pure for equiv calculations), *N,O*-bis(trimethylsilyl)acetamide (8.8 mL, 35.7 mmol), and MeCN (14 mL) was stirred at 100 °C for 16 h. The solution was then gradually cooled to room temperature and the precipitate was collected via filtration and washed with EtOH (~50 mL) to give a crude product as brown solid. The crude product was then heated to dissolve in a mixture of EtOH/CHCl₃ = 1:1 (200 mL) and slowly cooled to room temperature to give the product as yellowish-brown crystals (1.24 g, 37% yield over two steps).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, room temperature): δ 8.44 (d, 2 H, *J* = 2.0 Hz), 8.10 (d, 2 H, *J* = 9.3 Hz), 7.91 (dd, 2 H, *J* = 9.3, 2.1 Hz).

Synthesis of 2,7-bis(pentafluorophenyl)phenazine (2,7-DPP-F)



A mixture of Pd₂dba₃·CHCl₃ (53 mg, 0.050 mmol), XPhos (95 mg, 0.20 mmol), pivalic acid (60 μL, 0.50 mmol), potassium carbonate (415 mg, 3.0 mmol), 2,7-dibromophenazine (338 mg, 1.0 mmol), and pentafluorobenzene (440 μL, 4.0 mmol) was stirred in toluene (5.0 mL) for 24 h at 80 °C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and poured in MeOH (200 mL). After the filtration, the residual solid was washed with hexane (50 mL) and CHCl₃ (50 mL). The residue was dissolved in hot toluene and passed through a short silica gel pad. The silica gel pad was rinsed with hot toluene (total amount of toluene was ca. 500 mL). Solvent of the extract was removed in vacuo to give

2,7-bis(pentafluorophenyl)phenazine (362 mg, 71%). An analytically pure sample was obtained by sublimation and used for a device fabrication.

^1H NMR (600 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 , 373 K): δ 8.47 (s, 2 H), 8.44 (d, 2 H, $J = 8.6$ Hz), 7.92 (d, 2 H, $J = 8.9$ Hz). ^{19}F NMR (565 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 , 373 K): δ -145.2 (dd, 4 F, $J_F = 20.4$, 8.2 Hz), -156.7 (t, 2 F, $J_F = 20.4$ Hz), -164.5 (td, 4 F, $J_F = 20.4$, 8.2 Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 , 373 K): δ 143.4, 132.0, 131.6, 130.3, 129.0, 99.5. As the solubility of this compound was low, no signal of quaternary carbons could be observed even by high temperature NMR with 24 h integration. Elemental analysis: Calcd.: C 56.27%, H 1.18%, N 5.47%; Found: C 56.36%, H 1.31%, N 5.46%.

Crystal structure determination.

Intensity data were collected on a Bruker SMART APEX II ULTRA with Mo K α radiation. A full matrix least-squares refinement was used for non-hydrogen atoms with anisotropic thermal parameters using the SHELXL-97 program. CCDC 2114882 (2,6-DPA-F), 2214435 (1,5-DPA-F), 2214434 (9,10-DPA-F) and 2214433 (2,7-DPP-F) contain the supplementary crystallo-graphic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

Table S2-1. Crystallographic data of the 2,6-bis(pentafluorophenyl)naphthalene and anthracene

	2,6-DPA-F	1,5-DPA-F	9,10-DPA-F	2,7-DPP-F
Empirical Formula	C ₁₃ H ₄ F ₅	C ₂₆ H ₈ F ₁₀	C ₂₆ H ₈ F ₁₀	C ₁₂ H ₃ F ₅ N
Formula Weight	255.17	510.33	255.17	256.15
Crystal Color	colorless	colorless	colorless	yellow
Crystal Dimensions / mm	0.037 x 0.037 x 0.009	0.382 x 0.025 x 0.015	0.088 x 0.087 x 0.028	0.156 x 0.022 x 0.021
Crystal System	monoclinic	monoclinic	monoclinic	triclinic
Lattice Parameters				
<i>a</i> / Å	22.572(5)	11.525(8)	11.339(4)	3.7340(14)
<i>b</i> / Å	6.5859(15)	6.195(4)	11.714(4)	6.229(2)
<i>c</i> / Å	13.304(3)	13.244(9)	7.403(2)	19.395(7)
<i>a</i> / deg.	-	-	-	81.446(5)
<i>β</i> / deg.	106.248(3)	98.138(10)	95.475(4)	86.790(5)
<i>γ</i> / deg.	-	-	-	87.640(4)
<i>V</i> / Å ³	1898.7(8)	936.1(11)	978.9(5)	445.1(3)
Space Group	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (#15)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)	<i>P</i> -1 (#2)
<i>Z</i>	8	2	2	2
<i>D</i> / gcm ⁻³	1.785	1.810	1.731	1.911
<i>F</i> 000	1016.00	508.00	508.00	254.00
μ (MoK α) / cm ⁻¹	1.723	1.747	1.671	1.871
Reflection/Parameter Ratio	9.34	12.04	13.13	11.55
<i>R</i> 1 (<i>I</i> > 2.00 σ (<i>I</i>))	0.0371	0.0877	0.0905	0.0975
<i>R</i> (All reflections)	0.0496	0.1716	0.0996	0.1091
<i>wR</i> 2 (All reflections)	0.0934	0.1924	0.2496	0.2707
Goodness of Fit Indicator	1.035	1.004	1.155	1.143

2-8. 参考文献

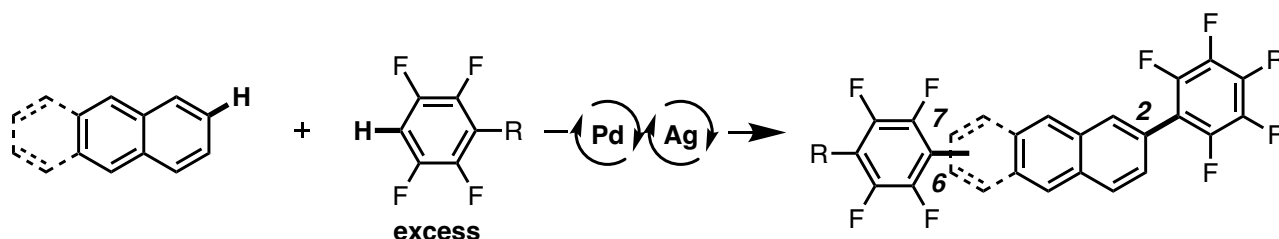
- [1] C. Wang, H. Dong, L. Jiang, W. Hu, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 422–500.
- [2] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208–2267.
- [3] A. Lakshminarayana, A. Ong, C. Chi, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 3551–3563.
- [4] M. Chen, L. Yan, Y. Zhao, I. Murtaza, H. Meng, W. Huang, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 7416–7444.
- [5] S. Ando, J. Nishida, E. Fujiwara, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, Y. Yamashita, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1261–1264.
- [6] D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174–238.
- [7] D. J. Schipper, K. Fagnou, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1594–1600.
- [8] M. H. Yoon, A. Facchetti, C. E. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5792–5801.
- [9] K. Osakada, H. Onodera, Y. Nishihara, *Organometallics* **2005**, *24*, 190–192.
- [10] V. Salamanca, A. C. Albéniz, *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 1941–1951.
- [11] M. Wakioka, Y. Kitano, F. Ozawa, *Macromolecules* **2013**, *46*, 370–374.
- [12] R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1461–1473.
- [13] T. E. Barder, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12003–12010.
- [14] Y. Matsubara, A. Kimura, Y. Yamaguchi, Z. Yoshida, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5541–5544.
- [15] K. Ono, H. Totani, T. Hiei, A. Yoshino, K. Saito, K. Eguchi, M. Tomura, J. Nishida, Y. Yamashita, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9699–9704.
- [16] S. Kumagai, H. Ishii, G. Watanabe, C. P. Yu, S. Watanabe, J. Takeya, T. Okamoto, *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 660–672.
- [17] W. G. GDillow, P. Kebarle, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1628–1631.
- [18] Y. Takeda, P. Data, S. Minakata, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 8884–8894.
- [19] N. A. Jasim, R. N. Perutz, A. C. Whitwood, T. Braun, J. Izundu, B. Neumann, S. Rothfeld, H. G. Stammer, *Organometallics* **2004**, *23*, 6140–6149.
- [20] S. Sasaki, K. Igawa, G. I. Konishi, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 5940–5950.
- [21] J. Li, K. Zhou, J. Liu, Y. Zhen, L. Liu, J. Zhang, H. Dong, X. Zhang, L. Jiang, W. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17261–17264.
- [22] M. Y. Vorona, N. J. Yutronkie, O. A. Melville, A. J. Daszczyński, K. T. Agyei, S. Ovens, J. L. Brusso, B. H. Lessard, *Materials*. **2019**, *12*, 2726.
- [23] S. W. Park, J. M. Hwang, J. M. Choi, D. K. Hwang, M. S. Oh, J. H. Kim, S. Im, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 88–91.
- [24] E. Vitaku, C. N. Gannett, K. L. Carpenter, L. Shen, H. D. Abruña, W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16–20.

第 3 章

Pd 触媒による acene 類と polyfluoroarene の位置特異的
脱水素型 C-H/C-H クロスカップリング反応の開発

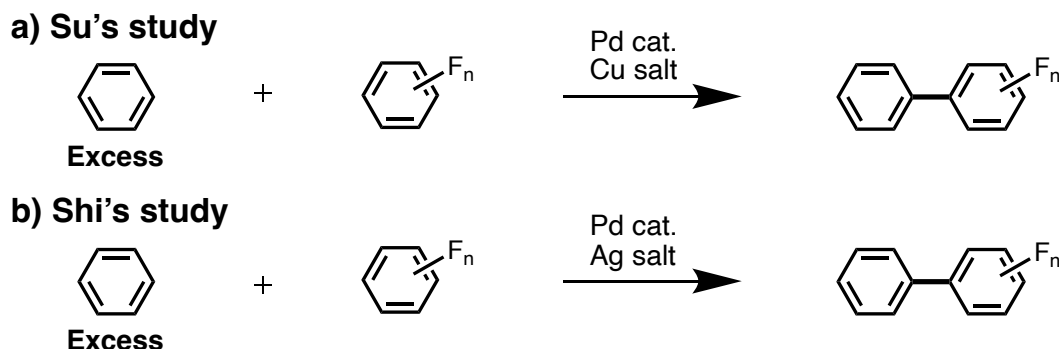
3-1. 緒言

第3章では、反応性官能基を持たない naphthalene や anthracene と polyfluoroarene の脱水素型クロスカップリング (CDC) 反応により、1 段階で bis(pentafluorophenyl)acene を合成する手法の確立を行った (**Scheme 3-1**)。通常、官能基を持たない acene の C-H 結合は低反応性であることから、CDC 反応により polyfluoroarene を導入することは困難である。CDC 反応の素反応に注目し適切な条件を設定することで、効率的な CDC 反応が行えるようになった。また、本反応は異常な位置選択性を有している。様々な実験を通して、この位置選択性の原因の解明も行った。



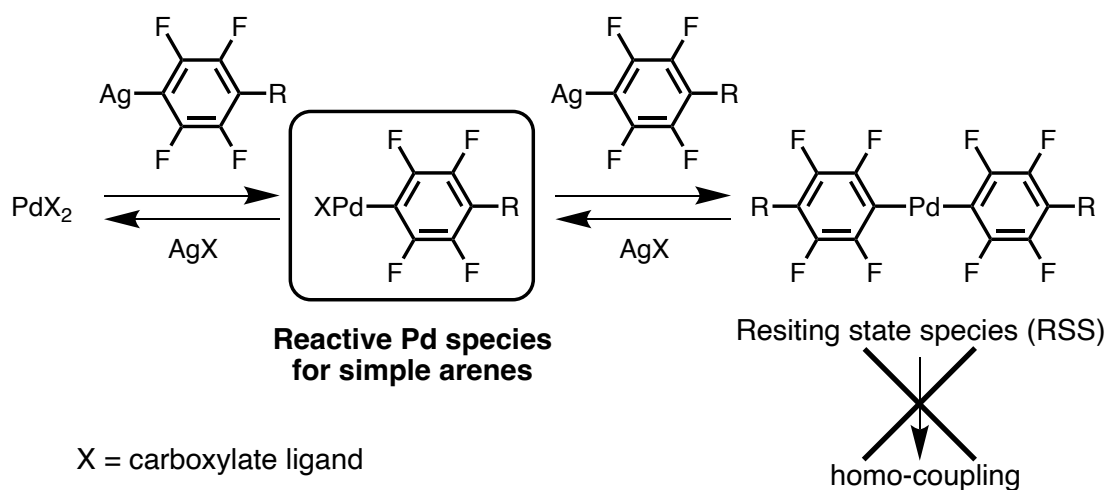
Scheme 3-1. 本章で開発した acene 類と polyfluoroarenes の CDC 反応

クロスカップリング反応は、有機電子材料や医薬品の部分骨格である biaryl 合成の有力な手段である。^[1,2] 脱水素型クロスカップリング (CDC) 反応は、両方の芳香族化合物の事前官能基化を回避できるため、最も理想的なクロスカップリング反応である。Fagnou らによって indole と benzene の CDC 反応が報告されて以来、^[3] 様々な基質の効率的な CDC 反応が開発されている。^[4,5] Polyfluoroarene は、反応性の高い C-H 結合を持つことから CDC 反応の有望な基質である。さらにこの分子は、oligo thiophene や anthracene のような芳香族分子に n 型半導体特性を付与する強い電子求引性置換基として機能する。第2章でも述べたように、polyfluoroaryl 基を2つ有する anthracene 誘導体 (DPA-F) は有機発光ダイオード (OLED) や有機電界効果トランジスタ (OFETs) に適した材料である。^[6,7] このような分子を CDC 反応によって一度に2つの aryl 基を anthracene に導入できれば、従来法と比べより簡便な合成手法となる。これまでに、polyfluoroarene と benzene 等の単純な芳香族炭化水素との CDC 反応が幾つか達成されている。Su らは、Cu 塩を酸化剤とした Pd 触媒による polyfluoroarene と benzene の CDC 反応を開発した (**Scheme 3-2a**)。^[8] Shi らは、Pd 触媒を用いた同様の反応を開発し、酸化剤として Ag 塩を用い添加剤としてかさ高い diisopropyl sulfide を用いた (**Scheme 3-2b**)。^[9] 最近の研究では、Ag 塩が酸化剤としての役割に加えて polyfluoroarene の C-H 結合切断に関与することが示唆されている。^[10-14] しかし、これらの方法では大過剰量の benzene 類の添加が避けられないため、benzene に複数の polyfluoroarene を導入するのは困難である。



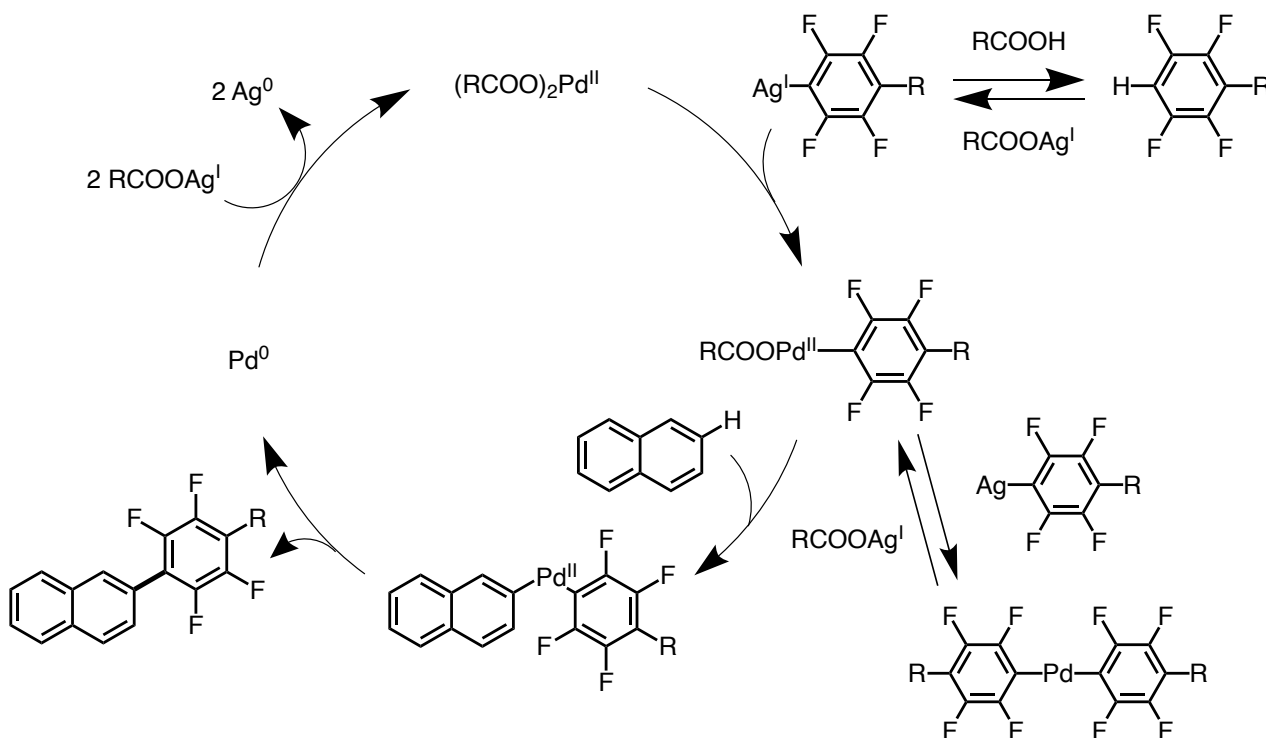
Scheme 3-2. 以前報告された単純な benzene 類と polyfluoroarene の CDC 反応

私の研究室ではこれまでに、thiophene と polyfluoroarene の CDC 反応において Pd mono-polyfluoroaryl 錯体が触媒活性種として働くことを明らかにした (**Scheme 3-3**)。[12] さらに、Pd bis-polyfluoroaryl 触媒休止種 (RSS) が還元的脱離を起こさず、Ag 錯体と反応して触媒活性種へ戻ることを見出している。このユニークな反応性により、副反応であるホモカップリングを伴わない効率的なクロスカップリング反応が実現する。私は、このホモカップリングを起こさない高活性 Pd mono-polyfluoroaryl 中間体を經由して、複数の polyfluoroarene を acene 類へ効率的に導入できると考えた。しかし、単純な acene は thiophene よりも反応性が低いため、この反応は非常に困難であることが予想された。この制約を克服するため、RSS の生成を抑制するような反応条件の最適化を行い、低反応性の acene 類に複数の polyfluoroarene を効率よく導入することを目指した。



Scheme 3-3. RSS の発生とその逆反応

はじめに、acene を CDC 反応へ用いることが困難であることに関して、**Scheme 3-4** に示した反応機構をもとに解説する。この反応は 2 価の Pd 種から反応が開始する。Ag 塩により C-H 結合活性化された Ag^I polyfluoroaryl 錯体が生成する。この銀錯体と Pd^{II} 種のトランスメタル化を経て、Pd^{II} mono-aryl 中間体が生成する。続いて、acene (scheme 内では例として naphthalene を記載) の C-H 結合を Pd^{II} mono-aryl 中間体が切断し Pd^{II} bi-aryl 中間体が生成する。その後、還元的脱離が起こることで目的のクロスカップリング体と Pd⁰ 種が生成する。最後に、酸化作用を有する Ag 塩が Pd⁰ 種を酸化し、触媒活性種である Pd^{II} 種が再生する。以上が CDC 反応の触媒サイクルである。しかし、反応性の低い acene 類を用いる場合、他の副反応が起こる恐れがある。それは、Pd^{II} mono-aryl 中間体が acene 類と反応せずに、より高い反応性のもう一つの Ag^I polyfluoroaryl 錯体と反応してしまうことである。その結果、非常に安定な RSS が生成する。この RSS は、上述の通り Ag 塩と反応することで逆反応を起こし反応性活性種の Pd^{II} mono-aryl 中間体へ戻る事が可能である (**Scheme 3-3**)。また、基本的に還元的脱離を起こさないため polyfluoroarene のホモカップリング反応を抑制できる利点がある。しかし、低反応性の acene 類を用いる場合は、高い反応性の Ag^I polyfluoroaryl 錯体と Pd^{II} mono-aryl 中間体の反応が優先して起きてしまい、クロスカップリング反応が進行しない。実際、benzene 類のような単純な芳香族化合物を polyfluoroarene との CDC 反応に利用する場合、大過剰の benzene 類の添加が避けられなかった (**Scheme 3-2**)。そこで、Ag^I-polyfluoroaryl 錯体の発生を制御することができればクロスカップリング反応が優先して起こると考えて、添加剤や溶媒の極性に注目して反応設計を行なった。



Scheme 3-4. CDC 反応の推定反応機構

また、一般的な Pd 触媒による C-H 結合活性化は HOMO の寄与が大きい箇所で行われるのに対し、上述の通り本反応は立体的に空いた箇所を優先して反応が起きていた。^[15-18] この特異な位置選択性が発現した原因を解明するために、いくつかの acene 類や polyfluoroarene を用いて、どの基質においても位置特異性が発現するかを調査した。さらに、重水素化された acene や添加時を用いることで、なぜ電子豊富な箇所で行われないのかを明らかにし、本反応の有力な反応機構を提案する。

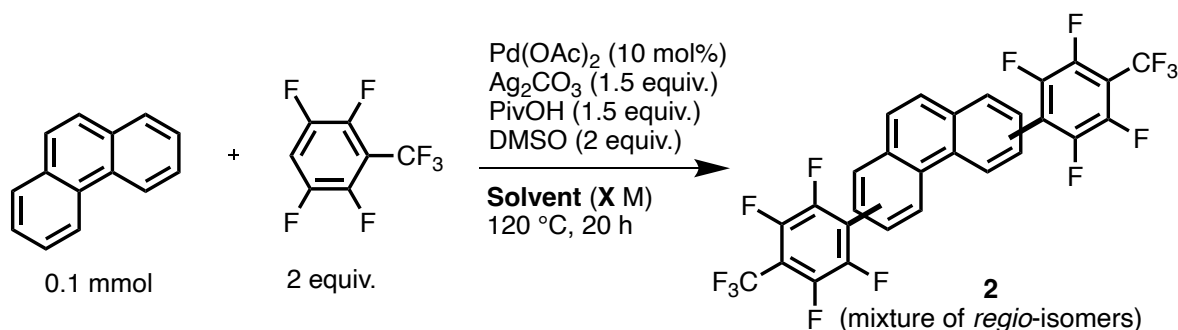
以下、合成反応の開発や位置選択性の原因解明までの研究の詳細について記述する。

3-2. Phenanthrene を用いた反応条件最適化の検討

本研究は当初 acene ではない phenanthrene を目標にして実験を進めていた。Phenanthrene の 9 位の C-H 結合の反応性と選択性が高いため、反応追跡が簡便であると考えたためである。しかし、通常の位置選択性とは異なる挙動が確認されたため、2 置換体の解析がより簡便な acene 類に移行した経緯がある。しかし、phenanthrene を用いた実験から得られた知見は、acene に変更しても重要な意味を持つ。そこでまずは、phenanthrene と 2,3,5,6-heptafluorotoluene (HFT) の CDC 反応による条件検討に関して述べていき、acene 合成の反応条件最適化の基盤となる結果を示していく。

最初は、thiophene と polyfluoroarene の CDC 反応において最適化された条件をもとに、^[12] 溶媒の種類を検討した (Table 3-1)。反応の進行の様子は ¹⁹F NMR 測定により tetrafluoro-*p*-xylene を内部標準物質に用いて計算した。Entry 1 は thiophene 系で最適化された条件であるが、微かな目的物しか得られなかったためこの条件は phenanthrene の反応には適していないことがわかった。そこで、溶媒として用いた *N,N*-dimethylformamide (DMF) を極性の低い cyclopentylmethyl ether (CPME) に変更したところ、収率が大幅に向上した (entry 2)。DMF の代わりに同様の極性を有する *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) を用いても反応が進行しなかった (entry 3)。ハロゲン系溶媒である 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE) も効果がなかった (entry 4)。これらの結果から、CPME のように弱い配位性を有する低極性溶媒が適していると考えた。この理由は、phenanthrene の Pd 活性種への配位を阻害しないことや Ag 塩を溶解しにくいため RSS の生成を低濃度に制御できているためであると考えた。反応系が不均一であったため、CPME の量を増やしたが収率が低下してしまったことから反応系の濃度は高い方が好ましい (entry 5)。

Table 3-1. Phenanthrene と HFT の CDC 反応における条件最適化



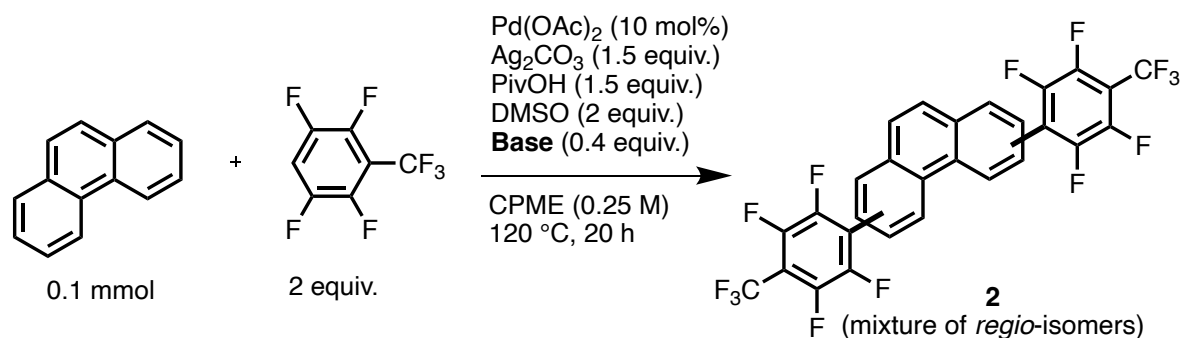
Entry	Solvent	X	Yield of 2 ^[a] [%]
1	DMF	0.25	trace
2	CPME	0.25	16 isolated
3	DMAc	0.25	0
4	TCE	0.25	0
5	CPME	0.125	10

[a] The yield was determined by ¹⁹F NMR analyses of a crude product with tetrafluoro-*p*-xylene as an internal standard.

次に、塩基の添加効果を調査した (Table 3-2)。塩基は C-H 結合活性化の際に生成する carboxylic acid を捕捉でき平衡を偏らせることができるため、添加した塩基が phenanthrene の C-H 結合活性化を促進

することを期待した。^[19] しかしながら、どの塩基を用いても反応は進行しなかった (entries 1-3)。HFT の C-H 結合活性化も促進され、RSS がより多く生成してしまったためであると考えた。したがって、反応性の低い基質を用いる場合は塩基の添加は効果的ではないと結論づけた。

Table 3-2. Phenanthrene と HFT の CDC 反応における条件最適化

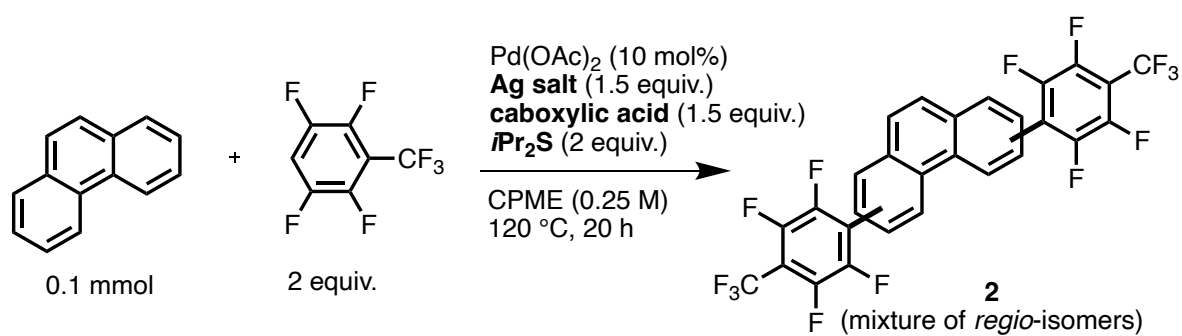


Entry	Base	Yield of 2 ^[a] [%]
1	K ₂ CO ₃	0
2	Na ₂ CO ₃	0
3	Cs ₂ CO ₃	0

[a] The yield was determined by ¹⁹F NMR analyses of a crude product with tetrafluoro-*p*-xylene as an internal standard.

続いて、硫黄添加剤や Ag 塩、carboxylic acid の検討を行った (**Table 3-3**)。Shi らの報告で効果的であった di(isopropyl)sulfide (*i*Pr₂S) を利用したところ収率が大きく向上した (entry 1)。^[9] 次に、Ag₂O を用いたが収率に大きな変化は見られなかった (entry 2)。Pivalic acid よりもかさ高い 1-adamantanecarboxylic acid を用いたが、収率に変化はなかった (entry 3)。Mesitylcarboxylic acid (entry 4) や、立体障害の小さな acetic acid (entry 5) の利用は効果的ではなかった。これらの結果から、硫黄添加剤を最適化することで反応効率が上がる期待ができることがわかった。さらに、使用する carboxylic acid はかさ高く共役塩基の塩基性が高いものが効果的であることもわかった。^[19,20]

Table 3-3. Phenanthrene と HFT の CDC 反応における条件最適化



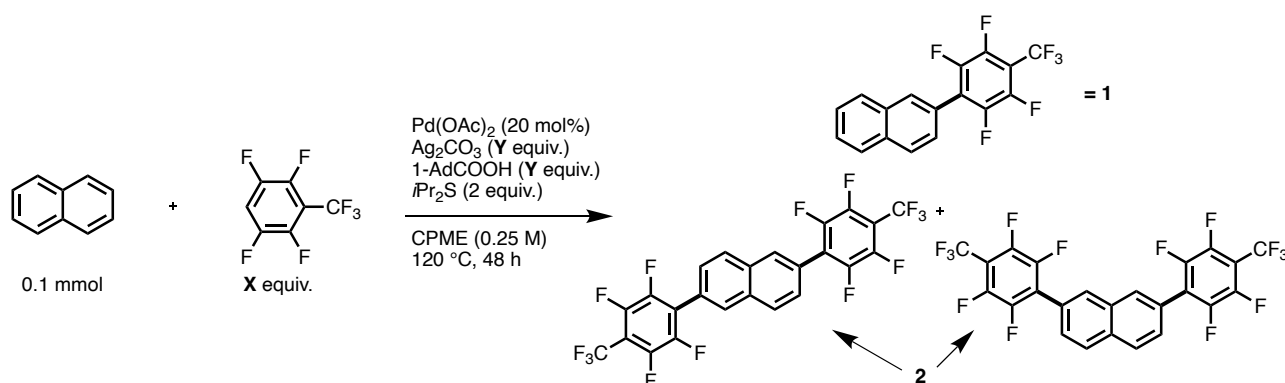
Entry	Ag salt	carboxylic acid	Yield of 2 ^[a] [%]
1	Ag ₂ CO ₃	PivOH	36
2	Ag ₂ O	PivOH	13
3	Ag ₂ CO ₃	1-AdCOOH	36
4	Ag ₂ CO ₃	MesCOOH	4
5	Ag ₂ CO ₃	AcOH	20

[a] The yield was determined by ¹⁹F NMR analyses of a crude product with tetrafluoro-*p*-xylene as an internal standard.

3-3. Naphthalene を用いた反応条件最適化の検討

ここからは、naphthalene を用いた条件検討へ移行する。まずは、基質や添加剤、溶液濃度などのパラメータを naphthalene の系で最適なものを探索した (Table 3-4)。触媒量や HFT の添加量がやや多い条件で反応を行なったところ、30%の NMR 収率で目的物である二置換体が回収できた (entry 1)。HFT の添加量をさらに上げると若干収率が向上した (entry 2)。Ag 塩と carboxylic acid の量を増やすと収率が大きく向上した (entry 3)。さらに量を増やしても収率が向上することから (entry 4)、Ag 塩や carboxylic acid の添加量は多い方が良いことがわかった。

Table 3-4. Naphthalene と HFT の CDC 反応における条件最適化

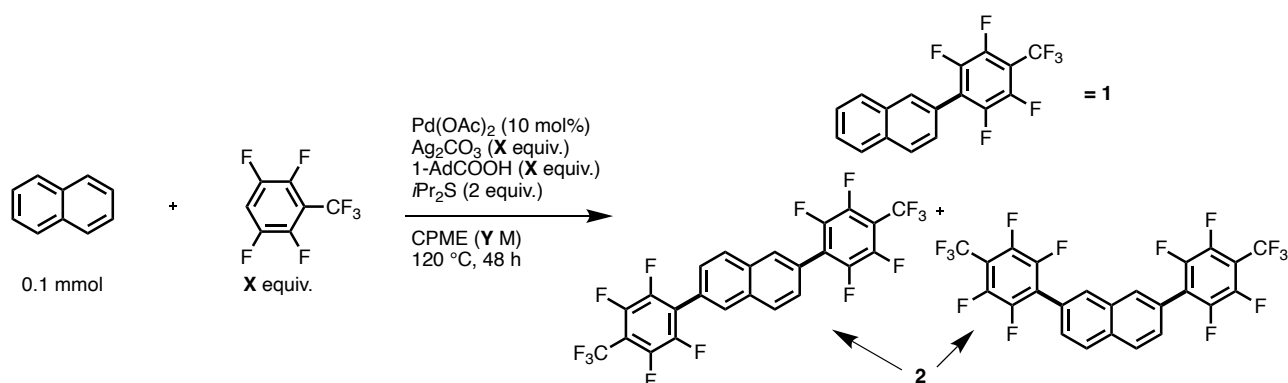


Entry	X	Y	Yield of 1 ^[a] [%]	Yield of 2 ^[a] [%]
1	3	1.5	48	30
2	5	1.5	42	31
3	5	3	27	54
4	5	5	trace	65

[a] Isolated yield.

より触媒量の少ない条件を目指して、更なる検討を行った (Table 3-5)。Entry 1 と 2 の結果から、HFT や添加剤は多い方が好ましいことが再認識できた。また、反応濃度を下げると反応効率が下がることも phenanthrene での検討と同じ傾向であった (entry 3)。そこで反応濃度を上げて実験を行うと、目的の二置換体の収率は若干向上し、中間体である一置換体の収率が増えたため全体的な反応効率が向上していると考えた (entry 4)。

Table 3-5. Naphthalene と HFT の CDC 反応における条件最適化

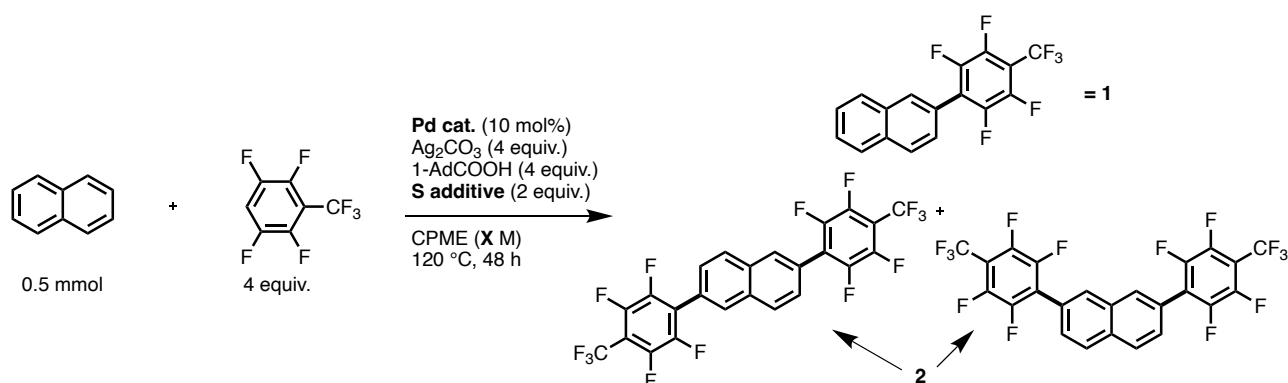


Entry	X	Y	Yield of 1 ^[a] [%]	Yield of 2 ^[a] [%]
1	4	0.25	7	43
2	3	0.25	-	35
3	4	0.1	42	14
4 ^[b]	4	1.0	34	44

[a] Isolated yield. [b] 0.5 mmol scale.

次は、硫黄添加剤や Pd 触媒前駆体に注目した (Table 3-6)。反応溶媒の極性の低さからヒントを得て、長鎖の alkyl 基を有する *n*-butyl sulfoxide (*n*Bu₂SO) を利用したところ収率が向上した (entry 1) さらに、phenanthrene での検討で carboxylic acid の影響が強いことから、Pd(OAc)₂ の acetate が反応効率に影響していることが予想された。そこで、PdCl₂ を利用したところ収率が向上した (entry 2)。これら entry 1 と 2 の条件を複合し実験を行ったところ、反応溶液が固まってしまったため溶媒を追加したものの、効率良く反応が進行していた (entry 3)。最後に、より低極性な *n*-octyl sulfoxide (*n*Oct₂SO) を用いたところ、64%と良い収率で目的の二置換体を回収できた (entry 4)。この entry 4 を最適条件とした。

Table 3-6. Naphthalene と HFT の CDC 反応における条件最適化

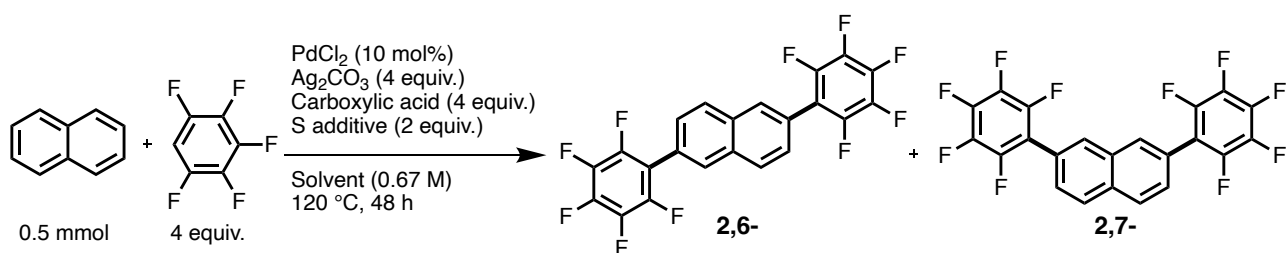


Entry	Pd cat.	S additive	X	Yield of 1 ^[a] [%]	Yield of 2 ^[a] [%]
1	Pd(OAc) ₂	<i>n</i> Bu ₂ SO	1.0	27	51
2	PdCl ₂	<i>i</i> Pr ₂ S	1.0	21	50
3	PdCl ₂	<i>n</i> Bu ₂ SO	0.67	29	50
4	PdCl ₂	<i>n</i> Oct ₂ SO	0.67	not isolated	64

[a] Isolated yield.

HFT の代わりに pentafluorobenzene を利用した場合も、反応条件において同様の傾向が観察されるかを確認するためいくつかの実験を行った (Table 3-7)。反応の進行の様子は ¹⁹F NMR 測定により hexafluorobenzene を内部標準物質に用いて計算し確認した。過去に報告された thiophene と polyfluoroarene の CDC 反応における最適な条件を本反応に用いても、目的物の ¹⁹F NMR 収率は非常に低かった (entry 1)。Pivalic acid よりかさ高い 1-adamantanecarboxylic acid を用いたところ、収率がわずかに増加した (entry 2)。長鎖の alkyl 基を有する *n*Oct₂SO を用いたところ収率が向上した (entry 3)。低極性溶媒の CPME を用いたところ、より高い収率で目的物である bis(pentafluorophenyl)naphthalene が得られた (entry 4)。以上より、HFT の場合と比べると収率は低いが、反応条件における傾向は同様であることがわかった。また、得られた化合物を溶媒洗浄することで、溶解性の低い 2,6-異性体と溶解性の高い 2,7-異性体を分離することが可能であった (Figure 3-1)。溶解性の低い 2,6-異性体は chloroform に溶解しにくいいため、chloroform に分散させる過することで 2,6-異性体の固体が得られた。ろ液は一度乾燥して少量の hexane で洗浄することで微かに生成していた他の異性体を除くことができ、単一の 2,7-異性体を得られた。これらの結果から、反応性の低い acene に複数の polyfluoroarene を導入するには、低極性条件が有効であることがわかった。

Table 3-7. Naphthalene と pentafluorobenzene の CDC 反応における条件最適化



Entry	Carboxylic acid	S additive	Solvent	^{19}F NMR Yield ^[a] [%]	Isolated yield [%]
1	PivOH	DMSO	DMF	2	-
2	1-AdCOOH	DMSO	DMF	7	-
3	1-AdCOOH	<i>n</i> Oct ₂ SO	DMF	22	-
4	1-AdCOOH	<i>n</i> Oct ₂ SO	CPME	37	2,6- = 6.4, 2,7- = 15.5

[a] The yield of 2,6- and 2,7-substituted compounds was determined by ^{19}F NMR analyses of a crude product with hexafluorobenzene as an Internal standard.

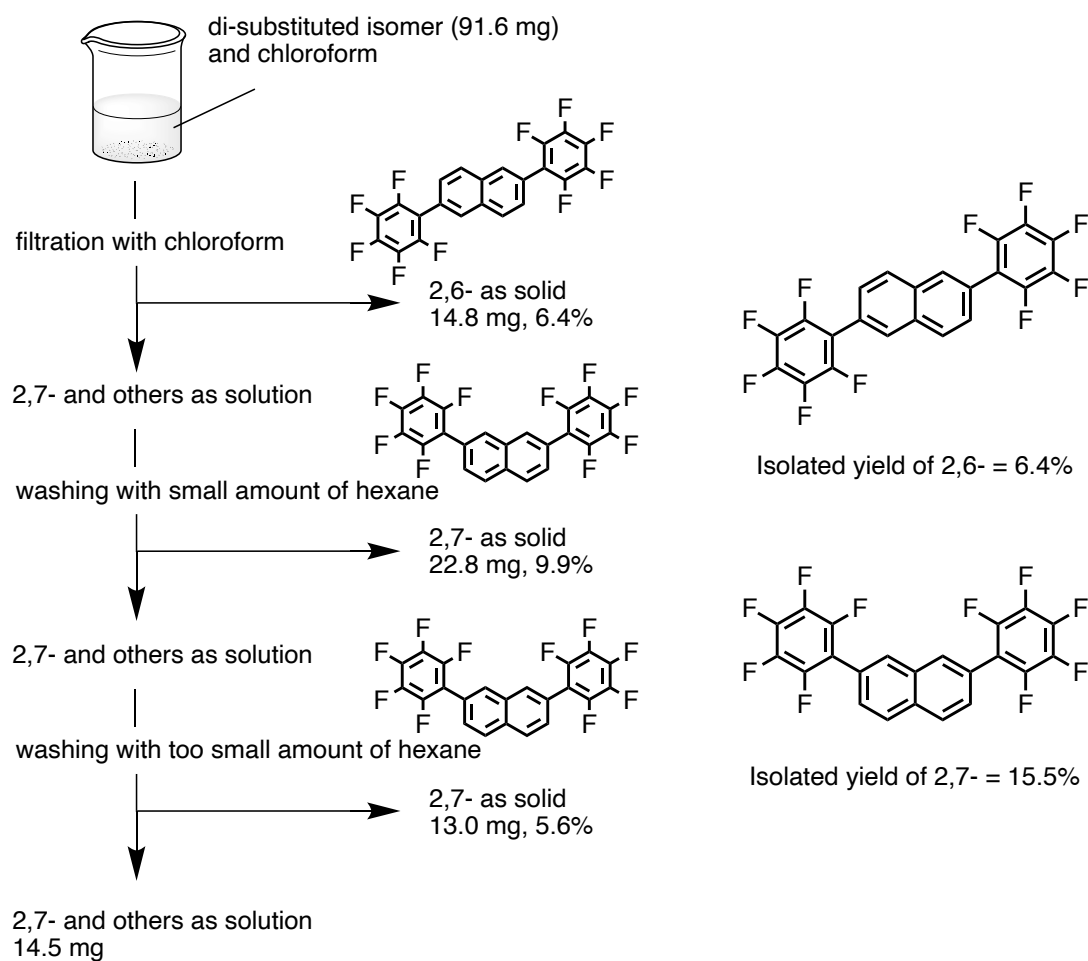
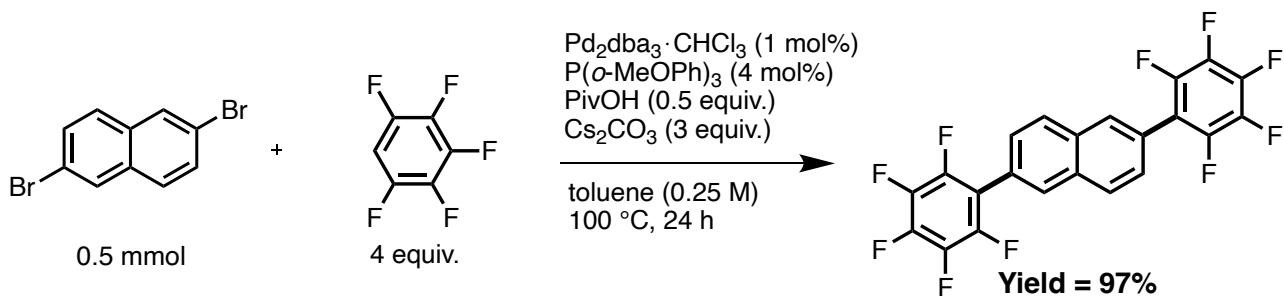
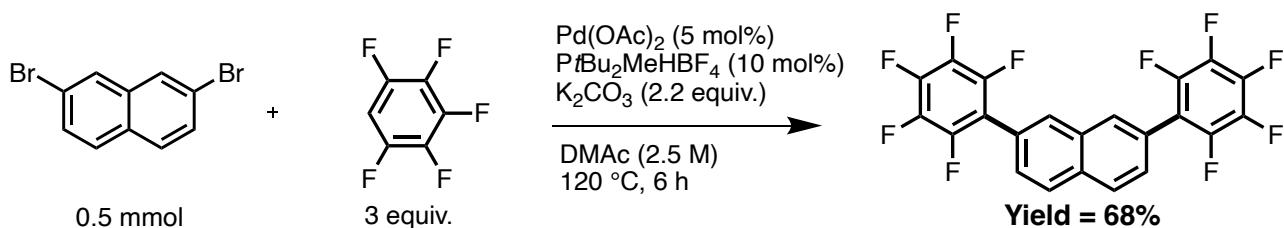


Figure 3-1. 溶媒洗浄による異性体分離

これらの位置異性体の ^1H NMR および ^{19}F NMR スペクトルは酷似しているため、この位置選択性を確実に決定するために、2,6 および 2,7-異性体の標準サンプルを直接的アリール化反応によって合成した (Schemes 3-5 and 3-6)。さらに、2,6-異性体の分子構造は単結晶 X 線構造解析を使用して確認した (Figure 3-2)。標準サンプルの ^1H NMR スペクトルとの比較により、本 CDC 反応の生成物が 2,6-および 2,7-異性体で間違いないことを確認した (Figures 3-3 and 3-4)。



Scheme 3-5. 直接的アリール化反応による 2,6-異性体の合成



Scheme 3-6. 直接的アリール化反応による 2,7-異性体の合成

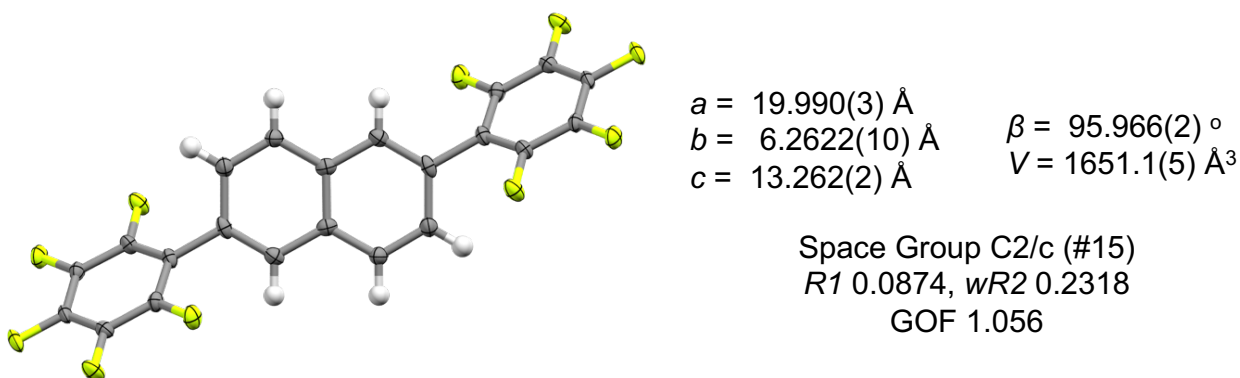


Figure 3-2. 2,6-bis(pentafluorophenyl)naphthalene の単結晶 X 線構造

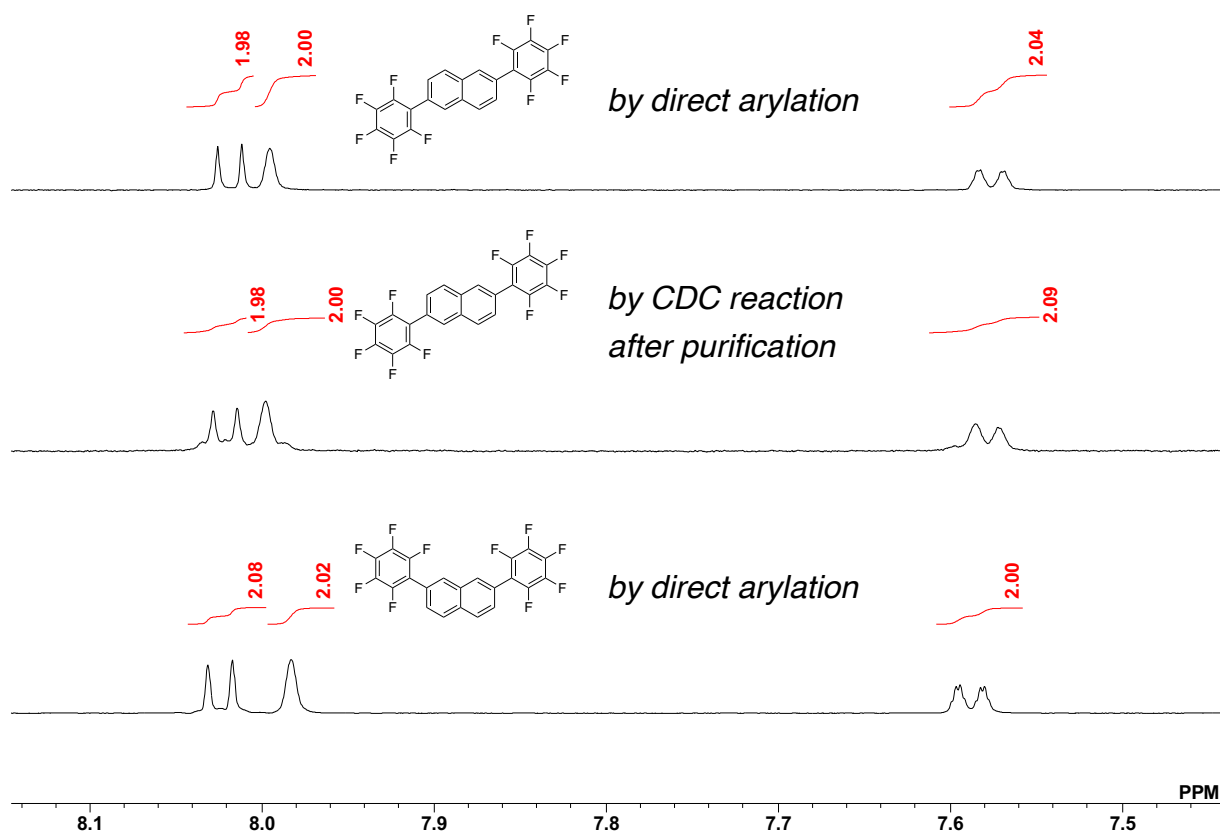


Figure 3-3. CDC 反応で得られた 2,6-bis(pentafluorophenyl)naphthalene と標準サンプルを比較した ^1H NMR スペクトル (600 MHz, CDCl_3 , r.t.)

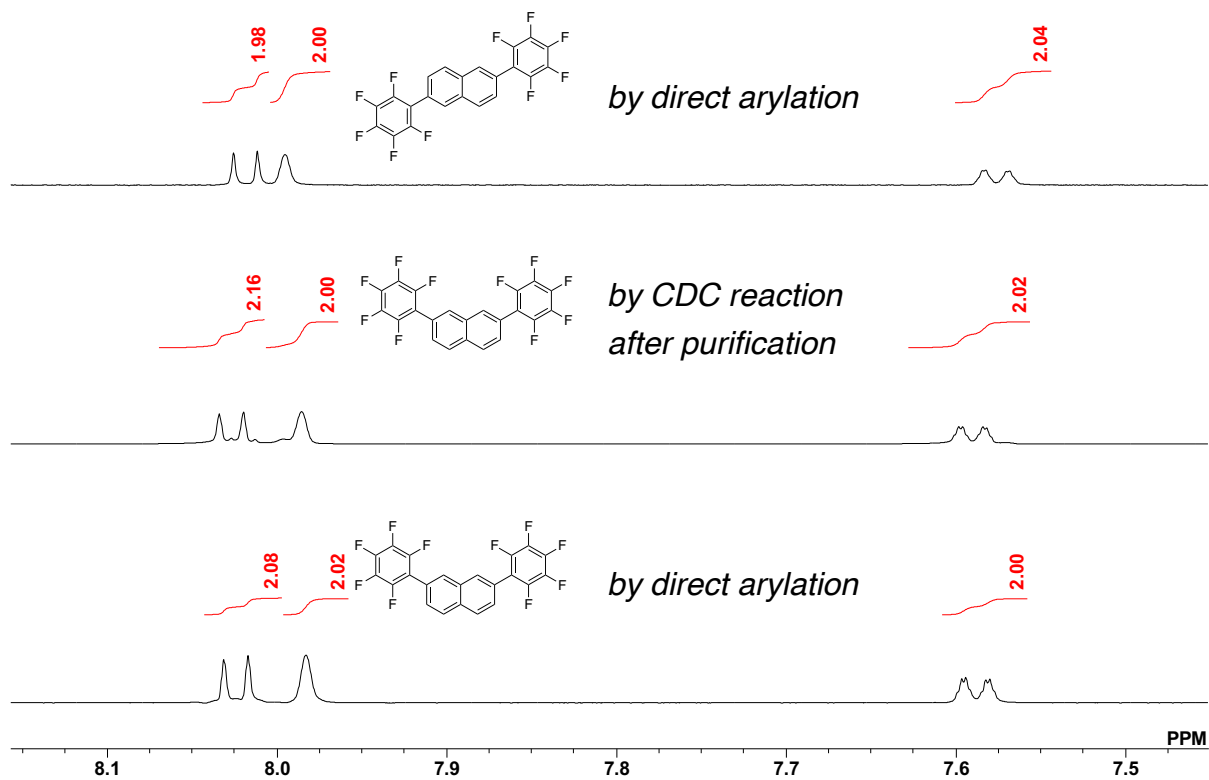
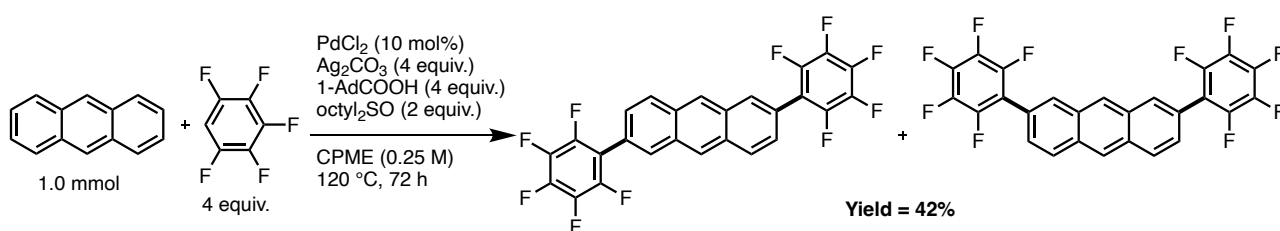


Figure 3-4. CDC 反応で得られた 2,7-bis(pentafluorophenyl)naphthalene と標準サンプルを比較した ^1H NMR スペクトル (600 MHz, CDCl_3 , r.t.)

3-4. 基質適応性の確認

Anthracene と pentafluorobenzene の反応も同様の条件下で行い、その基質適応性と位置選択性を確認した。この反応も位置特異的に進行し、2,6 および 2,7-bis(pentafluorophenyl)anthracene の混合物を 42%の収率で得た (Scheme 3-7)。これらの異性体も、化合物の溶解性の差を利用して、溶媒洗浄によって異性体を単離可能であった。2,6-異性体は 9.2%、2,7-異性体は 10.6%の収率で単離した (Figure 3-5)。さらに、2,6-異性体は第2章で合成した2,6-DPA-Fの¹H NMR スペクトルと比較し (Figure 3-6)、2,7-異性体は鈴木-宮浦クロスカップリング反応により合成した標準サンプルの¹H NMR スペクトルと比較することでその位置選択性を間違いなく確認した (Figure 3-7)。また、2,6 および 2,7-異性体の 9,10 位のプロトンは、2,6-異性体の場合は等価であり 2,7-異性体の場合は非等価であることから、これらの異性体を区別することができる (Figure 3-8)。



Scheme 3-7. Anthracene と pentafluorobenzene の CDC 反応

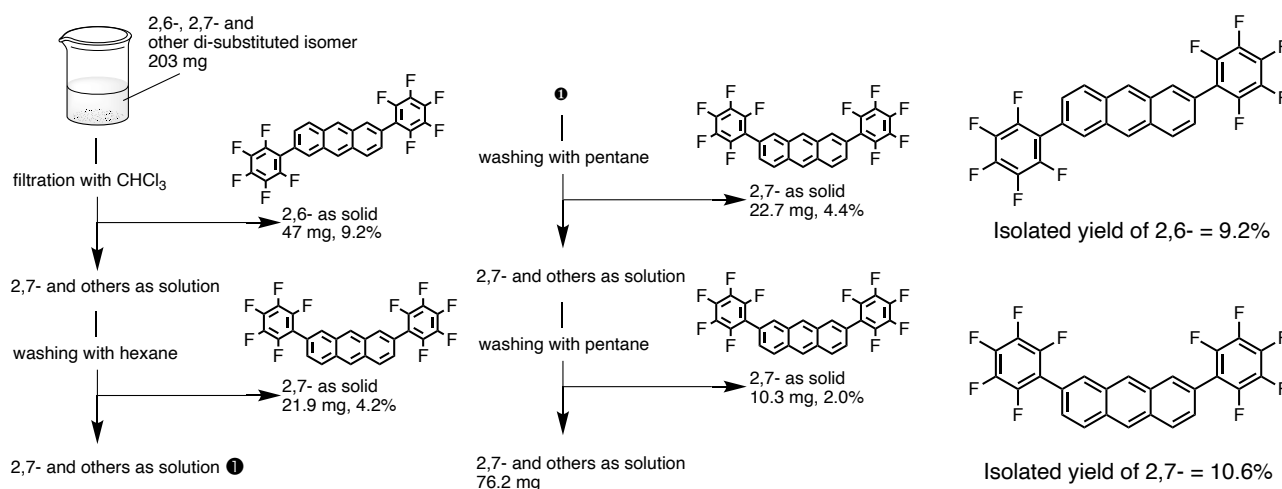


Figure 3-5. 溶媒洗浄による異性体分離

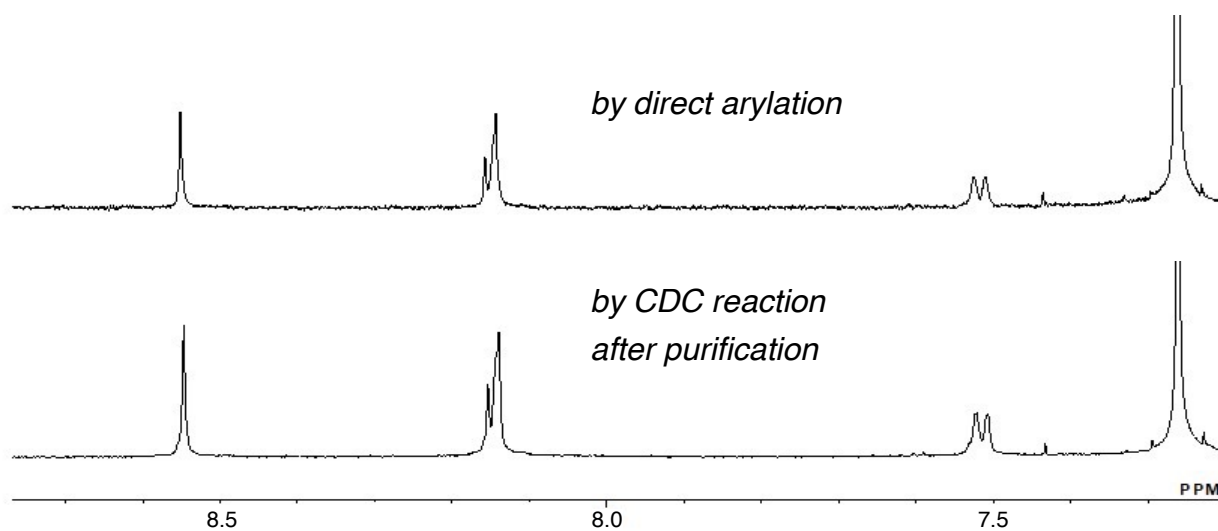


Figure 3-6. CDC 反応で得られた 2,6-bis(pentafluorophenyl)anthracene と標準サンプルを比較した ^1H NMR スペクトル (600 MHz, CDCl_3 , r.t.)

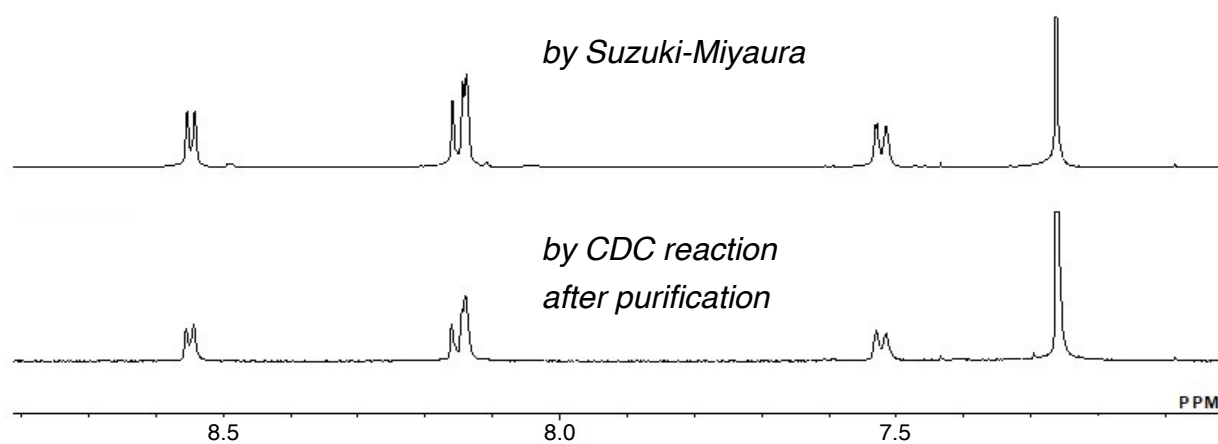


Figure 3-7. CDC 反応で得られた 2,7-bis(pentafluorophenyl)anthracene と標準サンプルを比較した ^1H NMR スペクトル (600 MHz, CDCl_3 , r.t.)

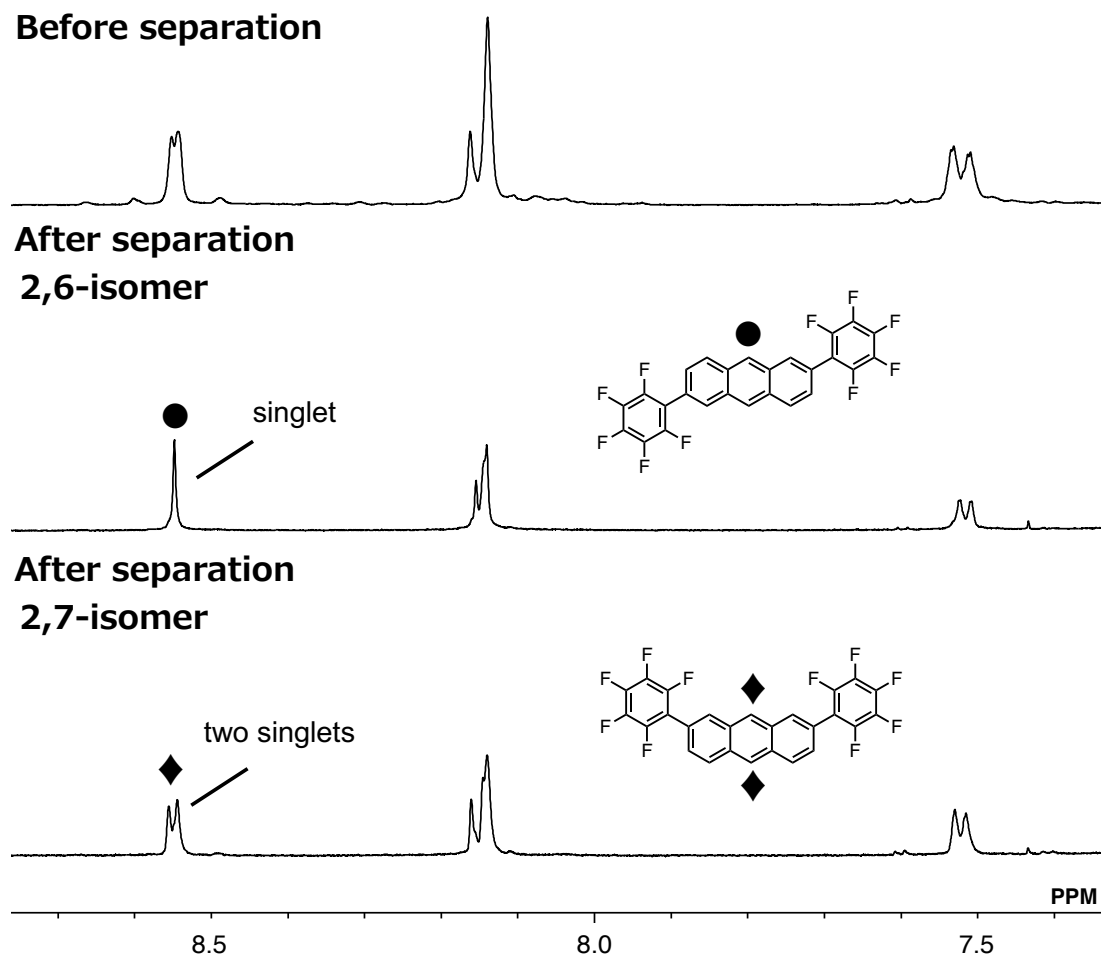
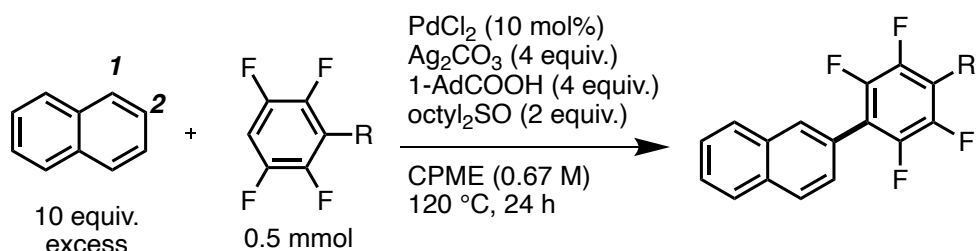


Figure 3-8. CDC 反応で得られた 2,7-bis(pentafluorophenyl)anthracene の混合物と単離した異性体を比較した ^1H NMR スペクトル (400 MHz, CDCl_3 , r.t.)

本 CDC 反応は立体的に有利な箇所を選択的に起きていた。通常、Pd 触媒による芳香族化合物の C–H 結合活性化は協奏的メタル化-脱プロトン化 (CMD) 機構を経て起きることから、芳香族化合物の HOMO の寄与が大きい C–H 結合を選択的に切断する。^[16,21–23] 実際、naphthalene の 1 位の C–H 結合活性化が 2 位で起きるよりも有利であることは、その CMD 機構を密度汎関数理論 (DFT) 計算することで理論的に立証されている。^[16–18,21–24] また、理論のみならず、実験的にも高い選択率で naphthalene の 1 位で反応することを実証した。さらに、Sanford らは naphthalene の 2 位選択的な C–H 結合活性化を行うために、Pt^{IV} 触媒を用い反応を行っていた。^[17]

本 CDC 反応の特異な位置選択性に非常に興味を湧いたため、いくつかの基質を用いて位置特異性が発現するのかを調査した。まずは、4 位の官能基が異なる polyfluoroarene を用いて実験を行った (**Table 3-8**)。また、反応の解析を簡便化するため acene を過剰に添加した条件で反応を行い、polyfluoroarene が 1 分子のみ acene へ導入されるようにした。2-pentafluorophenyl naphthalene は高い収率で生成し、高い 2 位選択性を示した (entry 1)。次に、電子供与性官能基である methoxy 基を導入しても、同様の収率かつ高い 2 位選択性を示した (entry 2)。最後に、電子求引性官能基である trifluoromethyl 基を導入しても同様の結果が得られた (entry 3)。これらの結果から、polyfluoroarene の 4 位の官能基は位置選択性に影響を与えないということがわかった。

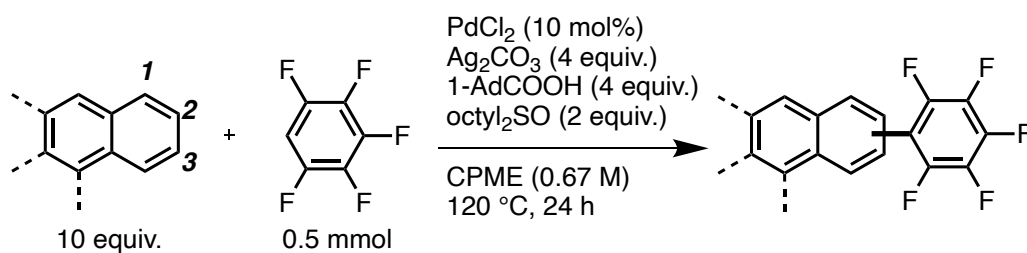
Table 3-8. 様々な polyfluoroarene と naphthalene の CDC 反応

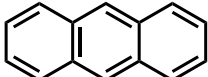
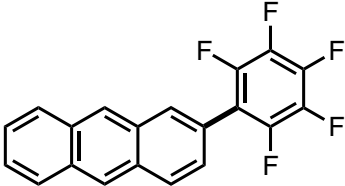
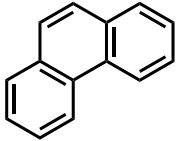
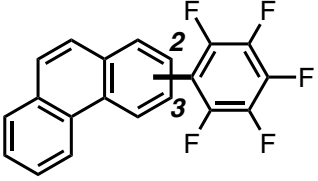


Entry	R	Isolated yield [%]	2-selectivity
1	F	68	96
2	OMe	70	97
3	CF ₃	69	96

次に、naphthalene の代わりに anthracene と phenanthrene を用いて反応を行った (**Table 3-9**)。Anthracene を用いた場合は、bis(pentafluorophenyl)anthracene を合成した際と同様に、2 位選択的に反応が進行した (entry 1)。Anthracene に関しても、2 位に比べ 1 位の C-H 結合の反応性の方が高いため一般的には 1 位で反応が進行する。^[25] また、phenanthrene を用いた際には、こちらも立体的に空いた 2 位と 3 位で反応が進行していた (entry 2)。Phenanthrene においては、通常 9 位で C-H 結合活性化が起きることが知られている。^[26] また、2 位と 3 位の反応率を見ると 3 位の割合が多かった。Phenanthrene の 3 位は 2 位と比べて HOMO の寄与が大きいいため、本 CDC 反応が同程度の立体障害を持つ C-H 結合を反応点とする際、HOMO の寄与が大きい方で優先して起きることが明らかとなった。反応系は異なるが、畠山らが行った求電子的 C-H ホウ素化反応においても、立体的に有利かつ電子豊富な位置で反応が進行している。^[27] 以上の結果より、本 CDC 反応は様々な acene に対して位置特異的に進行することが明らかとなった。

Table 3-9. 様々な acene と pentafluorobenzene の CDC 反応



Entry	PAH	Yield [%]	Products
1[a]	 Anthracene	53 ^[b]	
2	 Phenanthrene	52 ^[c]	 2 : 3 = 1.0 : 1.7

[a] CPME 0.33 M, [b] The yield was determined by ¹⁹F NMR analyses of a crude product with hexafluorobenzene as an Internal standard.

[c] Isolated yield of a mixture of 2- and 3-substituted phenanthrene.

3-5. 重水素化実験を利用した位置選択性の解明

3-2, 3-3 及び 3-4 節で様々な基質に対し CDC 反応を行ってきたが、どれも立体的に空いた箇所を優先して反応が進行していた。そこで、本 CDC 反応の位置特異性の起源を明らかにするため、重水素化合物を使用することにした。重水素は ^1H NMR 測定では観測されることのない原子であるため、積分値の増減やシグナルの発現・消失を頼りに本 CDC 反応におけるより詳細な結果が得られることを期待した。特に、通常は HOMO の寄与が大きい 1 位で C-H 結合活性化が起きるため、本反応においても 1 位で C-H 結合活性化が起きているかを確認する。

まずは、すべての水素が重水素化された naphthalene- d_8 を用い実験を行った (Figure 3-9)。この実験では、あくまで Pd-mono aryl 中間体と naphthalene が反応する際に何が起きているかを調査したいため、naphthalene がホモカップリングしないよう pentafluorobenzene を過剰に添加した。さらに、反応の解析を簡便化するために pentafluorobenzene が 1 分子のみ naphthalene へ導入されるよう pentafluorobenzene の添加量を naphthalene に対し 2 当量に設定した。得られた 2-pentafluorophenyl naphthalene は軽水素を持たないため、 ^1H NMR スペクトルにおいてシグナルが観測されないはずである。しかし、7.9–8.0 ppm にかけて幾つかのシグナルが観測されたことがわかった。加えて、これらのシグナルは通常の 2-pentafluorophenyl naphthalene のうち 1,4,5,8 位といった HOMO の寄与が大きな C-H 結合に帰属されるシグナルであることが明らかとなった。一方、立体的に有利な 3,6,7 位に帰属されるシグナルは一切観測されなかった。即ち、naphthalene の HOMO の寄与が大きな C-H 結合でのみ可逆的な C-H 結合活性化が起きていることが示唆された。

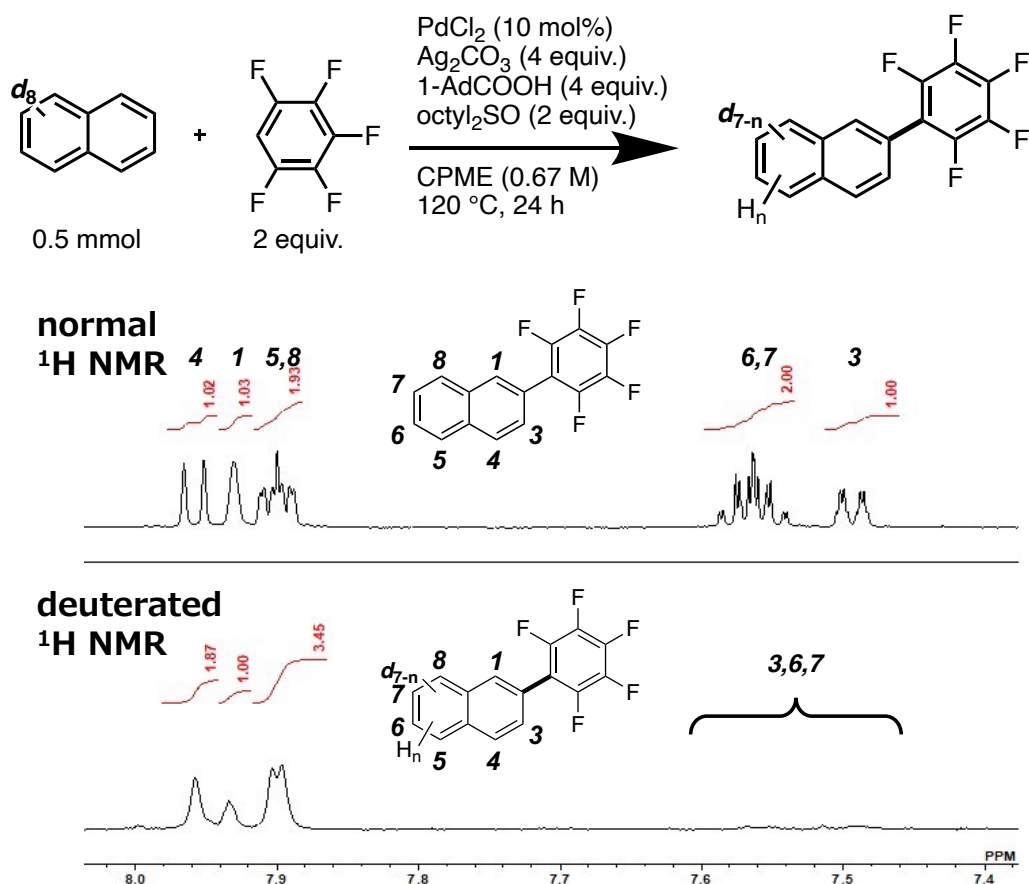


Figure 3-9. 行った反応 (上) と 2-pentafluorophenyl naphthalene (中) と一部重水素化された 2-pentafluorophenyl naphthalene (下) の ^1H NMR スペクトルの比較 (600 MHz, CDCl_3 , RT)

次は、通常の naphthalene を使用する代わりに重水素化した 1-adamantanecarboxylic acid を用いて同様の実験を行った (Figure 3-10)。この反応で生成する 2-pentafluorophenyl naphthalene は軽水素のみ有しているため ^2H NMR 測定ではシグナルが観測されないはずである。しかし、こちらの反応で得られた 2-pentafluorophenyl naphthalene の ^2H NMR スペクトルにおいてシグナルが観測された。こちらも Figure 3-7 の実験と同様、naphthalene の HOMO の寄与が大きい 1,4,5,8 位で可逆的な C-H 結合活性化が起きていることを示唆している。

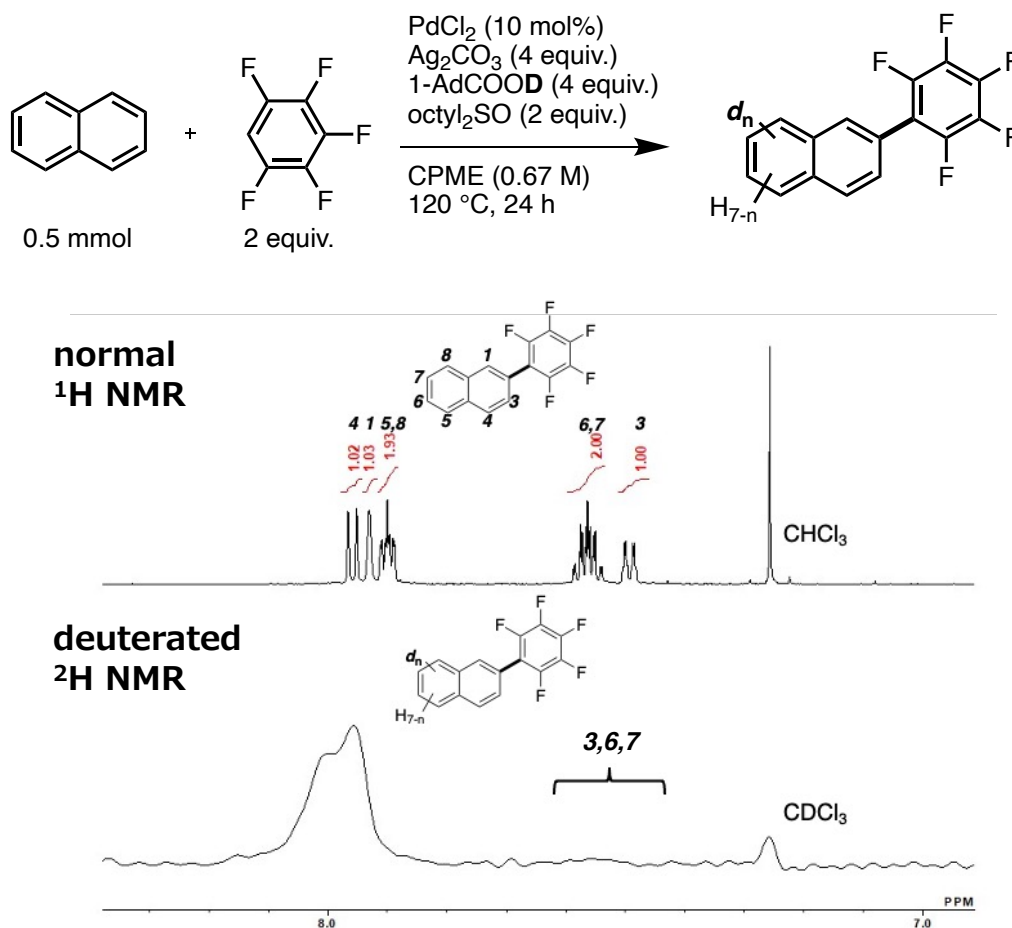
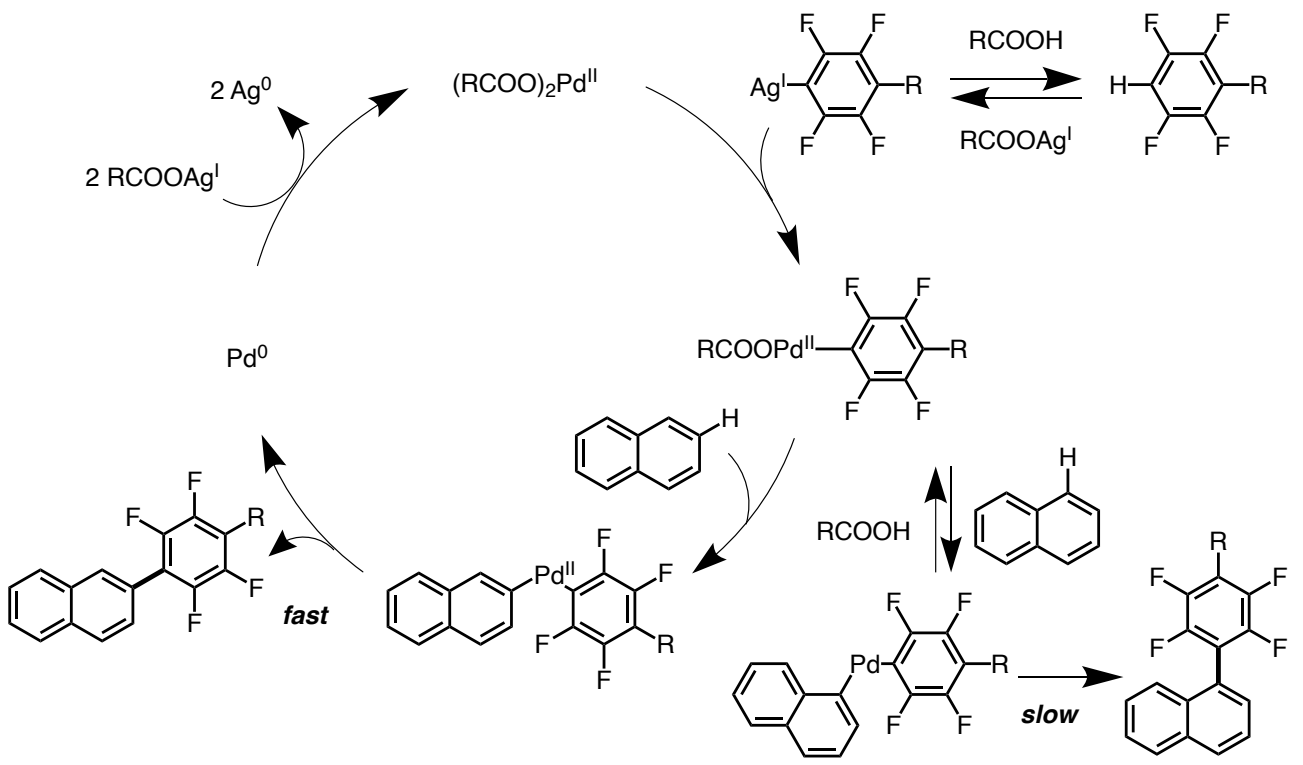


Figure 3-10. 行った反応 (上) と 2-pentafluorophenyl naphthalene (中) と一部重水素化された 2-pentafluorophenyl naphthalene (下) の ^1H NMR スペクトルの比較 (600 MHz, CDCl_3 , RT)

これらの重水素化実験の結果から、本 CDC 反応の詳細な反応機構を考案し Scheme 3-8 に示した。本反応において、HOMO の寄与が大きい C-H 結合の活性化が起きていることが明らかとなったため、この素反応に関しては一般的な Pd 触媒の C-H 結合活性化と同様の選択性である。しかし、その次の還元的脱離が困難であるために HOMO の寄与が大きい箇所でもクロスカップリングが起こらず、反応系中の carboxylic acid による逆反応を経て触媒活性種である Pd-monoaryl 中間体にもどる。一方で、立体的に空いた箇所で C-H 結合活性化が起きた際に生成する Pd-biaryl 中間体は速やかに還元的脱離を起こす。即ち、HOMO の寄与が大きな箇所における還元的脱離の遅さが本 CDC 反応の位置特異性を決定していると結論づけた。[28-30]



Scheme 3-8. 重水素化実験の結果にもとづいて考案した本 CDC 反応の反応機構

3-6. 結言

以上、本章では 2 種類の C-H 結合活性化を経る CDC 反応により、acene へ polyfluoroarene を 2 分子導入することを達成した。さらに、特異な位置選択性を発現し、その起源を重水素化実験に基づき解明した。

本合成手法では、反応性が低い acene を用いるため、RSS の発生が優先して起きてしまいクロスカップリング反応が進行しなくなってしまう懸念があった。この RSS の生成は、系中の Ag 錯体の発生を制御することで抑制できると予想した。そこで、低極性条件を用いることで RSS の生成を抑制し acene に効率よく polyfluoroarene を 2 分子導入することができた。

さらに、本反応は通常の Pd 触媒の C-H 結合活性化とは異なる位置選択性を示した。この位置特異性は幾つかの基質においても観察された。また、重水素化実験を行うことで、acene の HOMO の寄与が大きい箇所でも可逆的な C-H 結合活性化が起きていることが明らかとなった。その結果から、本反応の位置選択性は、acene の HOMO の寄与が大きい箇所での還元的脱離が非常に遅いことにより決定されていることを明らかにした。

以上、本章で開発したこの手法により反応性官能基を一切用いずに、acene へ polyfluoroarene を 2 分子導入可能になった。さらに、通常とは異なる位置選択性の起源を基礎的な実験を通して明らかにした。

3-7. 実験項

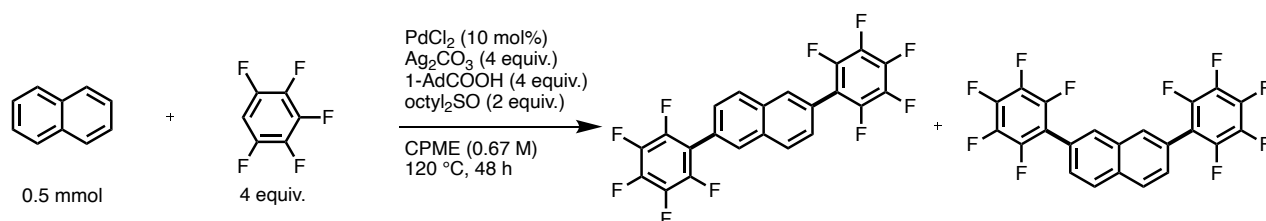
General, Measurement, and Materials.

^1H , ^{19}F , and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were recorded using Bruker AVANCE-400 NMR spectrometer and AVANCE-600 NMR spectrometer. Elemental analyses were carried out using a Perkin-Elmer 2400 CHN elemental analyzer and Yanaco CHN coder MT-6 or MT-5. Anhydrous CPME (cyclopentylmethylether) was purchased from Kanto Chemical and used as dry solvents. Crystal Structure Determination Intensity data were collected on a Bruker SMART APEX II ULTRA with Mo K α radiation. UV-vis absorption spectra were recorded on a Hitachi U-3900H spectrophotometer. Excitation and emission spectra were recorded on a Hitachi F-2700 fluorescence spectrophotometer.

Synthetic methods

General procedure of CDC reaction bis-polyfluoroaryl substituted naphthalenes and anthracenes.

Synthesis of bis-(pentafluorophenyl)naphthalene



A mixture of PdCl₂ (8.9 mg, 0.050 mmol), di-*n*-octylsulfoxide (275 mg, 1.0 mmol), 1-adamantanecarboxylic acid (360 mg, 2.0 mmol), silver(I) carbonate (550 mg, 2.0 mmol), naphthalene (64 mg, 0.5 mmol), and pentafluorobenzene (220 μL , 2.0 mmol) was stirred in CPME (0.75 mL) for 48 h at 120 °C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and diluted with CHCl₃. Following Celite® filtration, the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was isolated by column chromatography on silica gel using a hexane as an eluent. The solvents were removed in vacuo to give a mixture of bis-(pentafluorophenyl)naphthalene (91.6 mg, 40%). The ratio of regio-isomers was calculated from ^1H NMR spectroscopy. The authentic samples were prepared by direct arylation (see description below).

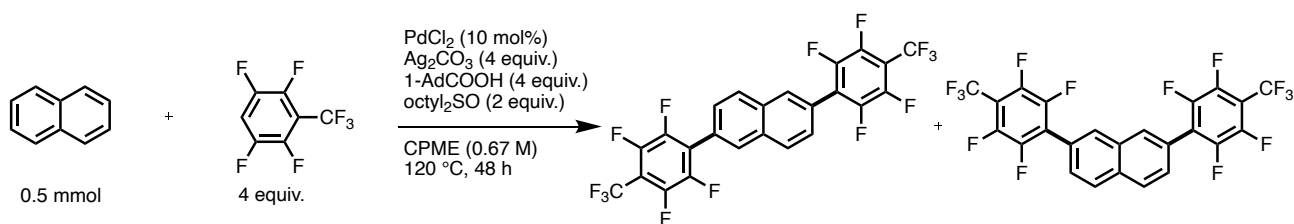
The mixture (91.6 mg) was washed with toluene. Remaining white powder was 2,6-bis(pentafluorophenyl)naphthalene (14.8 mg, 6.4% yield from naphthalene).

The solvents of the toluene-soluble fraction were removed in vacuo. The residual product was washed with a small amount of hexane. Remaining off-white powder was 2,7-bis(pentafluorophenyl)naphthalene (35.8 mg, 15.4% yield from naphthalene).

2,6-bis(pentafluorophenyl)naphthalene: ^1H NMR (600 MHz, CDCl₃, room temperature): δ 8.02 (d, 2 H, J = 8.4 Hz), 8.00 (s, 2 H), 7.58 (d, 2 H, J = 8.4 Hz). ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl₃, room temperature): δ -146.1 (dd, 4 F, J_{F} = 21.8, 8.2 Hz), -158.0 (t, 2 F, J_{F} = 21.1 Hz), -165.0 (dt, 4 F, J_{F} = 21.8, 7.7 Hz).

2,7-bis(pentafluorophenyl)naphthalene: ^1H NMR (600 MHz, CDCl₃, room temperature): δ 8.03 (d, 2 H, J = 8.6 Hz), 7.99 (s, 2 H), 7.59 (d, 2 H, J = 8.4 Hz). ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl₃, room temperature): δ -146.1 (dd, 4 F, J_{F} = 22.5, 7.5 Hz), -158.0 (t, 2 F, J_{F} = 20.4 Hz), -165.0 (dt, 4 F, J_{F} = 21.8, 7.7 Hz).

Synthesis of bis-((2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)phenyl)naphthalene

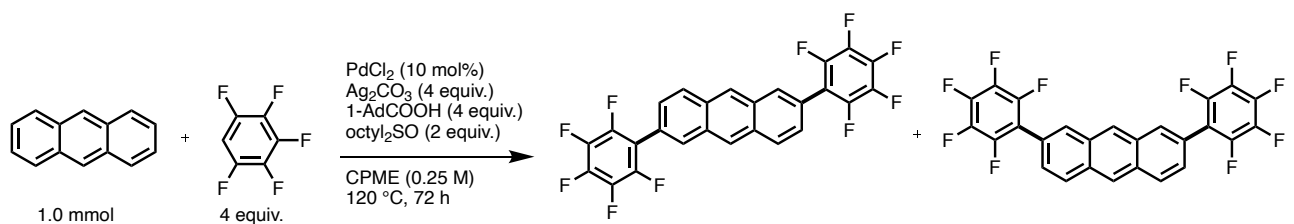


The product was isolated by column chromatography on silica gel using a hexane as an eluent. The solvents were removed in vacuo to give a mixture of bis-((2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)phenyl)naphthalene (178 mg, 64%). The mixture was washed with toluene, remaining solid was 2,6-bis-((2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)phenyl)naphthalene. The toluene-soluble fraction was evaporated and washed with hexane, remaining solid was 2,7-bis-((2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)phenyl)naphthalene. The ratio of regio-isomers was calculated from ¹H NMR spectroscopy of the mixture. The authentic sample of 2,7-isomer was prepared by direct arylation (see description below).

2,6-bis((2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)phenyl)naphthalene: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, room temperature): δ 8.11-8.09 (m, 4 H), 7.67 (dd, 2 H, *J* = 8.6, 1.3 Hz). ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃, room temperature): δ -59.3 (t, 6 F, *J_F* = 21.8 Hz), -143.2- -143.5 (m, 4 F), -144.3 (td, 4 F, *J_F* = 17.4, 7.3 Hz). Elemental analysis: Calcd.: C 51.45%, H 1.08%; Found: C 51.65%, H 1.16%.

2,7-bis((2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)phenyl)naphthalene: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, room temperature): δ 8.08-8.06 (m, 4 H), 7.65 (dd, 2 H, *J* = 8.4, 1.5 Hz). ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃, room temperature): δ -59.3 (t, 6 F, *J_F* = 21.1 Hz), -143.2- -143.5 (m, 4 F), -144.3 (dt, 4 F, *J_F* = 26.8, 7.8 Hz).

Synthesis of bis-(pentafluorophenyl)anthracene



A mixture of PdCl₂ (17.8 mg, 0.10 mmol), di-*n*-octylsulfoxide (550 mg, 2.0 mmol), 1-adamantanecarboxylic acid (720 mg, 4.0 mmol), silver(I) carbonate (1.10 g, 4.0 mmol), anthracene (178 mg, 1.0 mmol), and pentafluorobenzene (440 μL, 4.0 mmol) was stirred in CPME (4.0 mL) for 72 h at 120 °C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and diluted with CHCl₃. Following Celite® filtration, the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was isolated by column chromatography on silica gel using a hexane as an eluent. The solvents were removed in vacuo to give a mixture of bis-(pentafluorophenyl)anthracene (214 mg, 42%). The authentic samples were prepared by direct arylation (see description below).

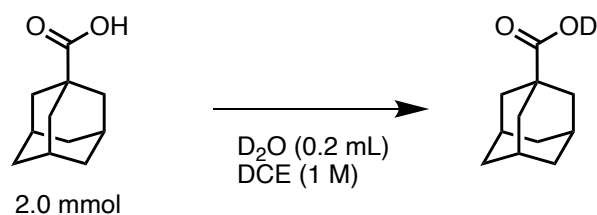
The mixture (203 mg) was washed with CHCl_3 . Remaining pale yellow powder was 2,6-bis(pentafluorophenyl)anthracene (47 mg, 9.2% yield from anthracene).

The solvents of the CHCl_3 -soluble fraction were removed in vacuo. The residual product was washed with a small amount of hexane and pentane. Remaining pale yellow powder was 2,7-bis(pentafluorophenyl)anthracene (54.9 mg, 10.6% yield from anthracene).

2,6-bis(pentafluorophenyl)anthracene: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ 8.55 (s, 2 H), 8.15-8.14 (m, 4 H), 7.51 (d, 2 H, $J = 9.0$). ^{19}F NMR (565 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ -146.0 (dd, 4 F, $J_F = 22.5, 8.2$ Hz), -158.1 (t, 2 F, $J_F = 21.5$ Hz), -165.0 (dt, 4 F, $J_F = 22.5, 8.2$ Hz).

2,7-bis(pentafluorophenyl)anthracene: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ 8.55 (d, 2 H, $J = 6.6$ Hz), 8.16-8.14 (m, 4 H), 7.52 (d, 2 H, $J = 9.0$ Hz). ^{19}F NMR (565 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ -146.0 (dd, 4 F, $J_F = 22.5, 8.2$ Hz), -158.1 (t, 2 F, $J_F = 21.5$ Hz), -165.0 (dt, 4 F, $J_F = 21.5, 7.5$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3 , RT): δ 144.4 (dm, $J_F = 248.8$ Hz), 140.6 (dm, $J_F = 254.3$ Hz), 138.0 (dm, $J_F = 249.9$ Hz), 131.7, 131.3, 130.7, 128.8, 128.0, 127.0, 126.4, 123.8, 115.8 (td, $J = 16.9, 4.1$ Hz). Elemental analysis: Calcd.: C 61.19%, H 1.58%; Found: C 61.22%, H 1.61%.

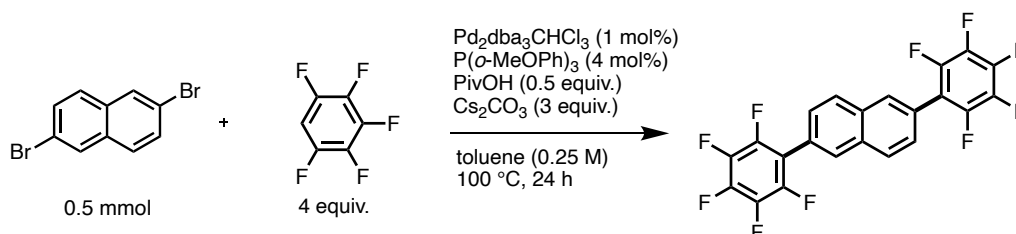
Synthesis of 1-AdCOOD^[31]



1-Adamantanecarboxylic acid (360 mg, 2.0 mmol) was stirred in DCE (2 mL), and then D_2O (0.2 mL) was added and stirred at rt for 2 h. The deuterated 1-adamantanecarboxylic acid was removed the solvent by vacuum and directly used for the reaction.

General procedure of direct C-H arylation reaction for preparation of authentic samples of bis-polyfluoroaryl substituted naphthalenes and anthracene.

Synthesis of 2,6-bis(pentafluorophenyl)naphthalene^[32]

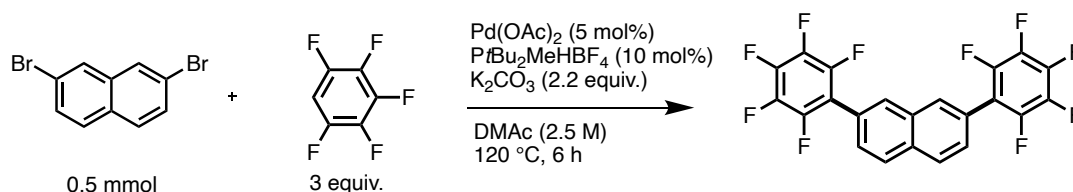


A mixture of $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{CHCl}_3$ (5.2 mg, 0.0050 mmol), tris(*o*-methoxyphenyl)phosphine (7.0 mg, 0.020 mmol), pivalic acid (28 μL , 0.25 mmol), cesium carbonate (490 mg, 1.5 mmol), 2,6-dibromonaphthalene (143 mg, 0.50 mmol), and pentafluorobenzene (220 μL , 2.0 mmol) was stirred in toluene (2.0 mL) for 24 h at 100 °C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and

diluted with toluene (100 °C). Following filtration, the filtrate was cooled to -20 °C. Following filtration, the filtrate was washed with water, and through the short silica pad with CHCl₃ (room temperature) and toluene (100 °C). The solvents were removed in vacuo to give 2,6-bis(pentafluorophenyl)naphthalene (223 mg, 97%).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, room temperature): δ 8.02 (d, 2 H, *J* = 8.4 Hz), 8.00 (br, 2 H), 7.58 (d, 2 H, *J* = 8.4 Hz). ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃, room temperature): δ -146.1 (dd, 4 F, *J_F* = 23.2, 8.2 Hz), -158.0 (t, 2 F, *J_F* = 21.1 Hz), -165.0 (dt, 4 F, *J_F* = 21.8, 7.7 Hz). ¹³C{¹H} NMR (150 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane-*d*₂, 373 K): δ 147.7 (dm, *J_F* = 247.7 Hz), 143.8 (dm, *J_F* = 193.5 Hz), 141.3 (dm, *J_F* = 249.9 Hz), 136.2, 133.1, 132.0, 131.1, 128.5, 119.0 (dt, *J* = 23.6, 8.6 Hz). Elemental analysis: Calcd.: C 57.41%, H 1.31%; Found: C 57.65%, H 1.67%.

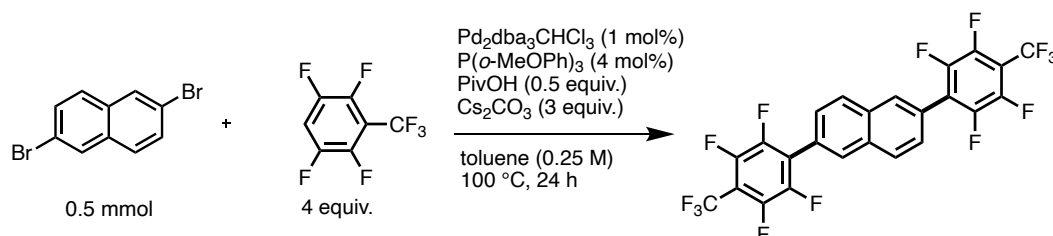
Synthesis of 2,7-bis(pentafluorophenyl)naphthalene^[33]



A mixture of Pd(OAc)₂ (5.6 mg, 0.025 mmol), PtBu₂MeHBF₄ (12.4 mg, 0.050 mmol), potassium carbonate (152 mg, 1.1 mmol), 2,7-dibromonaphthalene (143 mg, 0.50 mmol), and pentafluorobenzene (164 μL, 1.5 mmol) was stirred in DMAc (0.20 mL) for 6 h at 120 °C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and diluted with CHCl₃. Following filtration, the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was isolated by column chromatography on silica gel using a hexane as an eluent. The solvents were removed in vacuo to give 2,7-bis(pentafluorophenyl)naphthalene (187 mg, 68%).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, room temperature): δ 8.02 (d, 2 H, *J* = 8.6 Hz), 7.98 (br, 2 H), 7.59 (d, 2 H, *J* = 8.5 Hz). ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃, room temperature): δ -146.1 (dd, 4 F, *J_F* = 23.2, 8.2 Hz), -158.0 (t, 2 F, *J_F* = 21.1 Hz), -165.0 (dt, 4 F, *J_F* = 22.1, 8.2 Hz). ^[34]

Synthesis of 2,6-bis((2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)phenyl)naphthalene^[32]

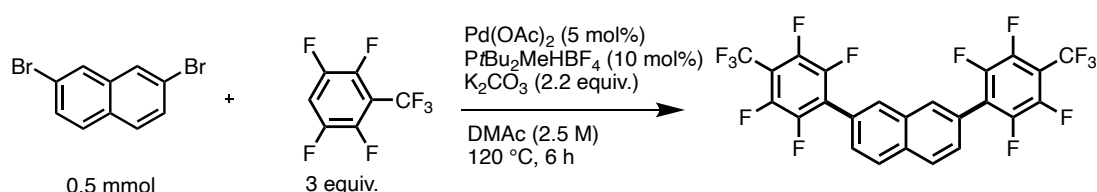


A mixture of Pd₂(dba)₃CHCl₃ (5.2 mg, 0.0050 mmol), tris(*o*-methoxyphenyl)phosphine (7.0 mg, 0.020 mmol), pivalic acid (28 μL, 0.25 mmol), cesium carbonate (490 mg, 1.5 mmol), 2,6-dibromonaphthalene (143 mg, 0.50 mmol), and (2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)benzene (273 μL, 2.0 mmol) was stirred in toluene (2.0 mL) for 24 h at 100 °C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to

room temperature and diluted with toluene (100 °C). Following filtration, the filtrate was cooled to -50 °C. Following filtration, the filtrate was washed with water, and through the short silica pad with toluene (100 °C). The solvents were removed in vacuo to give 2,6-bis((2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)phenyl)naphthalene (89.6 mg, 32%).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, room temperature): δ 8.07-8.06 (m, 4 H), 7.63 (d, 2 H, *J* = 8.3 Hz). ¹⁹F NMR (565 MHz, CDCl₃, room temperature): δ -59.4 (t, 6 F, *J_F* = 21.5 Hz), -143.3 - -143.5 (m, 4 F), -144.3 (m, 4 F). ¹³C{¹H} NMR (150 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane-*d*₂, 373 K): δ 144.5 (dm, *J_F* = 260.9 Hz), 144.3 (dm, *J_F* = 253.2 Hz), 133.0, 129.9, 129.0, 127.4, 125.1, 124.4 (t, *J* = 16.6 Hz), 120.7 (q, *J_F* = 274.2 Hz), 109.0 (m).

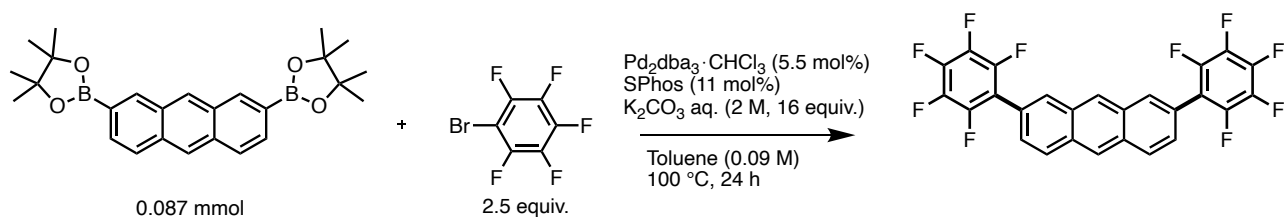
Synthesis of 2,7-bis((2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)phenyl)naphthalene^[33]



A mixture of Pd(OAc)₂ (5.6 mg, 0.025 mmol), PtBu₂MeHBF₄ (12.4 mg, 0.050 mmol), potassium carbonate (152 mg, 1.1 mmol), 2,7-dibromonaphthalene (143 mg, 0.50 mmol), and (2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)benzene (203 μL, 1.5 mmol) was stirred in DMAc (0.20 mL) for 6 h at 120 °C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and diluted with CHCl₃. Following filtration, the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was isolated by column chromatography on silica gel using a hexane as an eluent. The solvents were removed in vacuo to give 2,7-bis((2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)phenyl)naphthalene (173 mg, 62%).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, room temperature): δ 8.07-8.06 (m, 4 H), 7.65 (dd, 2 H, *J* = 8.4, 1.5 Hz). ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃, room temperature): δ -59.4 (t, 6 F, *J_F* = 21.8 Hz), -143.3 - -143.6 (m, 4 F), -144.4 (td, 4 F, *J_F* = 17.4, 7.3 Hz). ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃, RT): δ 144.6 (dm, *J_F* = 250.2 Hz), 144.4 (dm, *J_F* = 252.4 Hz), 133.7, 132.6, 130.7, 128.6, 128.2, 124.7, 124.4 (t *J* = 16.5 Hz), 120.9 (q, *J_F* = 274 Hz), 109.4-108.9 (m). Elemental analysis: Calcd.: C 51.45%, H 1.08%; Found: C 51.26%, H 1.05%.

Synthesis of 2,7-bis(pentafluorophenyl)anthracene



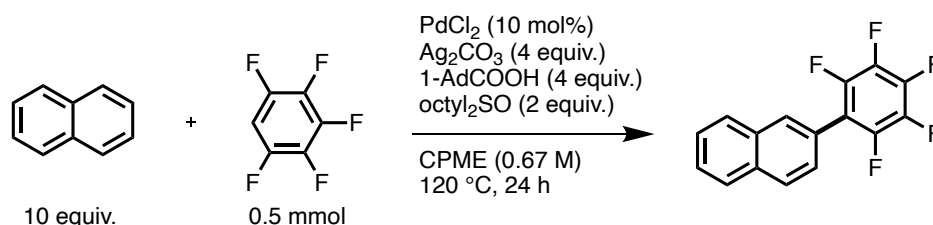
A mixture of Pd₂(dba)₃CHCl₃ (5.0 mg, 0.0048 mmol), SPhos (4.0 mg, 0.010 mmol), 2,7-bis(pinacolatoboryl)anthracene^[35] (37.4 mg, 0.087 mmol), potassium carbonate aq. (2 M, 1.4 mmol), and pentafluorobromobenzene (28 μL, 0.22 mmol) was stirred in toluene (0.97 mL) for 24 h at 100 °C under

a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and added CHCl_3 and water. The organic phase was washed with water, and the solvent was removed in vacuo. The organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted with CHCl_3 . The combined organic solution was dried over Na_2SO_4 . After filtration and removal of the solvent, the product was isolated by column chromatography on silica gel using a hexane as an eluent to give 2,7-bis(pentafluorophenyl)anthracene (39.5 mg, 89%).

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ 8.55 (s, 2 H), 8.15-8.14 (m, 4 H), 7.52 (d, 2 H, $J = 8.8$ Hz). ^{19}F NMR (565 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ -145.9 (dd, 4 F, $J_F = 22.5, 8.2$ Hz), -158.1 (t, 2 F, $J_F = 20.4$ Hz), -165.2 (dt, 4 F, $J_F = 22.5, 7.5$ Hz).

General procedure of CDC reaction mono-polyfluoroaryl substituted compounds.

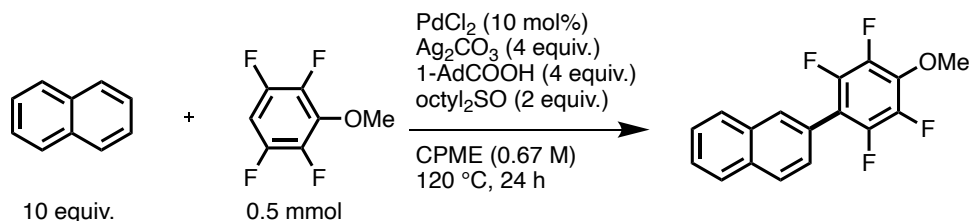
Synthesis of 2-pentafluorophenylnaphthalene



A mixture of PdCl_2 (8.9 mg, 0.050 mmol), di-*n*-octylsulfoxide (275 mg, 1.0 mmol), 1-adamantanecarboxylic acid (360 mg, 2.0 mmol), silver(I) carbonate (550 mg, 2.0 mmol), naphthalene (641 mg, 5.0 mmol), and pentafluorobenzene (55 μL , 0.50 mmol) was stirred in CPME (0.75 mL) for 24 h at 120 °C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and diluted with CHCl_3 , and the crude products were evaluated by NMR spectroscopy. Following Celite® filtration, the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was isolated by column chromatography on silica gel using a hexane as an eluent and HPLC. The solvents were removed in vacuo to give 2-pentafluorophenylnaphthalene (100 mg, 68%).

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ 7.96 (d, 1 H, $J = 8.4$ Hz), 7.93 (s, 1 H), 7.91-7.89 (m, 2 H), 7.59-7.54 (m, 2 H), 7.50-7.49 (m, 1 H). ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ -146.2 (dd, 2 F, $J_F = 23.2, 8.2$ Hz), -158.6 (t, 1 F, $J_F = 21.1$ Hz), -165.3 (dt, 2 F, $J_F = 22.5, 7.7$ Hz).^[36]

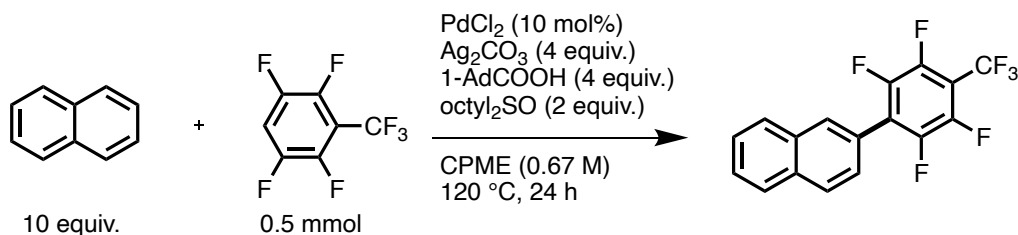
Synthesis of 2-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-methoxy)phenylnaphthalene



The product was isolated by column chromatography on silica gel using a mixture of hexane as an eluent. The solvents were removed in vacuo to give 2-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-methoxy)phenylnaphthalene (107 mg, 70%).

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ 7.94-7.93 (m, 2 H), 7.90-7.88 (m, 2 H), 7.56-7.51 (m, 3 H), 4.15-4.14 (m, 3 H). ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ -148.0 (dd, 2 F, $J_F = 22.5, 8.9$ Hz), -161.3 (dd, 2 F, $J_F = 21.8, 8.2$ Hz).^[36]

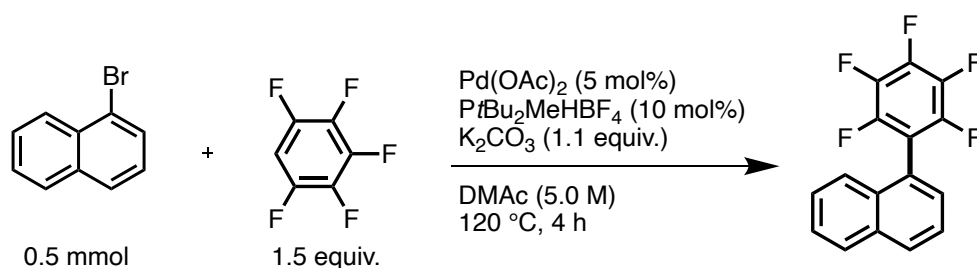
Synthesis of 2-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)phenylnaphthalene



After Celite® filtration, naphthalene was removed by distillation and the remaining residue was purified by column chromatography on silica gel using a hexane as an eluent and HPLC. The solvents were removed in vacuo to give 2-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)phenylnaphthalene (118 mg, 69%).

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ 7.99-7.98 (m, 2 H), 7.92 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.61-7.56 (m, 2 H), 7.54-7.52 (m, 1 H). ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ -59.3 (t, 3 F, $J_F = 21.8$ Hz), -143.7- -143.9 (m, 2 F), -144.4 (dt, 2 F, $J_F = 17.4, 7.3$ Hz).^[36]

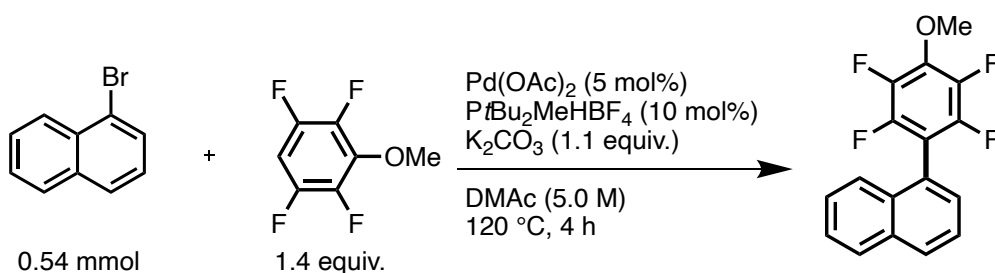
Synthesis of 1-pentafluorophenylnaphthalene^[33]



A mixture of Pd(OAc)₂ (5.6 mg, 0.025 mmol), PtBu₂MeHBF₄ (12.4 mg, 0.050 mmol), potassium carbonate (76 mg, 0.55 mmol), 1-bromonaphthalene (70 μL , 0.50 mmol), and pentafluorobenzene (82 μL , 0.75 mmol) was stirred in DMAc (0.10 mL) for 4 h at 120 °C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and diluted with CHCl_3 . Following filtration, the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was isolated by column chromatography on silica gel using a hexane as an eluent. The solvents were removed in vacuo to give 1-pentafluorophenylphenanthrene (46 mg, 31%).

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ 8.00 (d, 1 H, $J = 8.4$ Hz), 7.95 (d, 1 H, $J = 7.8$ Hz), 7.59-7.54 (m, 2 H), 7.52-7.47 (m, 2 H), 7.45 (d, 1 H, $J = 6.6$ Hz). ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ -142.6 (dd, 2 F, $J_F = 23.2, 8.2$ Hz), -158.5 (m, 1 F), -165.3 (m, 2 F).^[37]

Synthesis of 1-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-methoxy)phenylnaphthalene^[33]

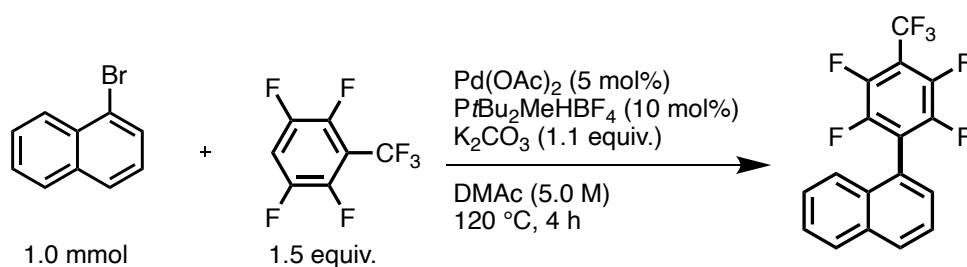


A mixture of Pd(OAc)₂ (5.6 mg, 0.025 mmol), P(tBu)₂MeHBF₄ (12.4 mg, 0.050 mmol), potassium carbonate (76 mg, 0.55 mmol), 1-bromonaphthalene (76 μ L, 0.54 mmol), and 2,3,5,6-tetrafluoro-4-anisole (104 μ L, 0.75 mmol) was stirred in DMAc (0.10 mL) for 4 h at 120 °C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and diluted with CHCl₃. Following filtration, the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was isolated by column chromatography on silica gel using a hexane as an eluent. The solvents were removed in vacuo to give 1-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-methoxy)phenylnaphthalene (43 mg, 28%).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, room temperature): δ 7.97 (d, 1 H, J = 8.3 Hz), 7.94-7.93 (m, 1 H), 7.58-7.49 (m, 4 H), 7.45 (d, 1 H, J = 6.8 Hz), 4.18 (s, 3 H). ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃, room temperature): δ -144.5 (dd, 2 F, J_F = 21.8, 8.2 Hz), -161.1 (dd, 2 F, J_F = 22.5, 8.9 Hz). ¹³C{¹H} NMR (150 MHz, CDCl₃, RT): δ 144.7 (dm, J_F = 245.5 Hz) 141.1 (dtd, J_F = 247.5, 10.0, 5.3 Hz), 138.0 (tt, J_F = 11.6, 3.3 Hz), 133.7, 131.8, 129.8, 129.0, 128.5, 126.8, 126.2, 125.2, 124.9, 124.7, 112.6 (t, J = 72.6 Hz), 62.2 (t, J = 3.9 Hz).

Elemental analysis: Calcd.: C 66.67%, H 3.29%; Found: C 65.51%, H 3.33%.

Synthesis of 1-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)phenylnaphthalene^[33]

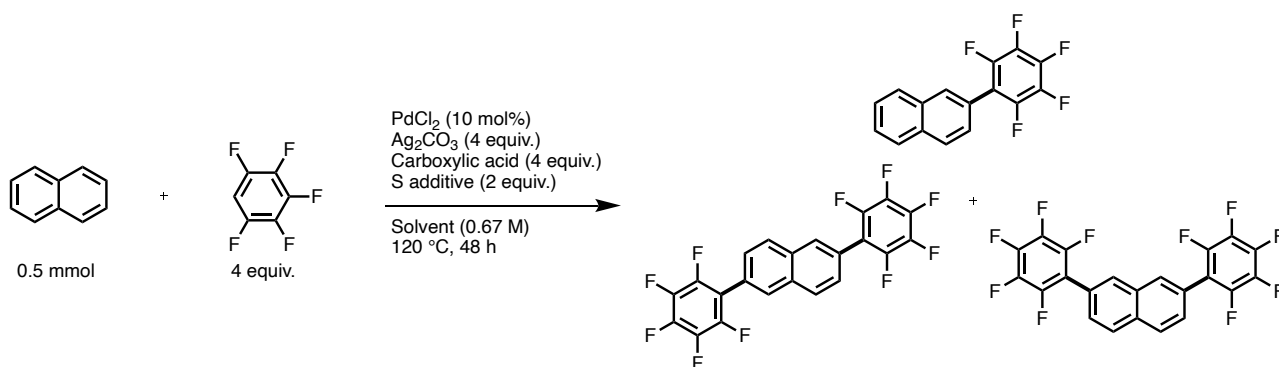


A mixture of Pd(OAc)₂ (11.2 mg, 0.050 mmol), P(tBu)₂MeHBF₄ (24.8 mg, 0.10 mmol), potassium carbonate (152 mg, 1.1 mmol), 1-bromonaphthalene (140 μ L, 1.0 mmol), and (2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)benzene (204 μ L, 1.5 mmol) was stirred in DMAc (0.20 mL) for 4 h at 120 °C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and diluted with CHCl₃. Following filtration, the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was isolated by column chromatography on silica gel using a hexane as an eluent. The solvents were removed in vacuo to give 1-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)phenylnaphthalene (108 mg, 31%).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, room temperature): δ 8.03 (d, 1 H, J = 8.3 Hz), 7.96 (d, 1 H, J = 8.1 Hz), 7.62-7.52 (m, 3 H), 7.48-7.46 (m, 2 H). ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃, room temperature): δ -59.3 (m, 3 F), -140.6

(dt, 2 F, $J_F = 26.8, 7.8$ Hz), $-143.5- -143.6$ (m, 2 F). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3 , RT): δ 144.7 (dtd, $J_F = 249.5, 9.0, 4.4$ Hz), 144.3 (dd, $J_F = 260.9, 16.6$ Hz), 133.7, 131.0, 130.6, 128.7, 128.6, 127.3, 126.6, 125.2, 124.4, 123.8 (t, $J = 19.3$ Hz), 123.4, 120.9 (q, $J_F = 274$ Hz), 109.3 (m). Elemental analysis: Calcd.: C 59.32%, H 2.05%; Found: C 59.26%, H 2.01%.

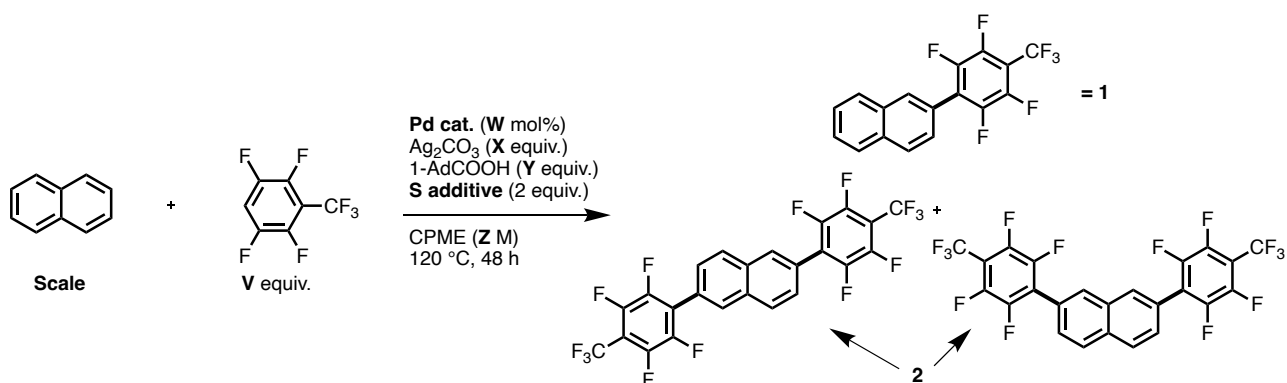
Table S3-1. Additional data for **Table 3-7**.



Entry	RCOOH	S additive	Solvent	Yield of mono-arylated compounds ^[a] [%]	Yield of di-arylated compounds ^[a] [%]	Ratio of 2,6-:2,7- ^[d]
S1	PivOH	DMSO	DMF	26	2	-[e]
S2	1-AdCOOH	DMSO	DMF	17	7	-[e]
S3	1-AdCOOH	octyl ₂ SO	DMF	39	22	-[e]
S4	1-AdCOOH	octyl ₂ SO	CPME	37 ^[b]	40 ^[c]	1.0 : 3.0

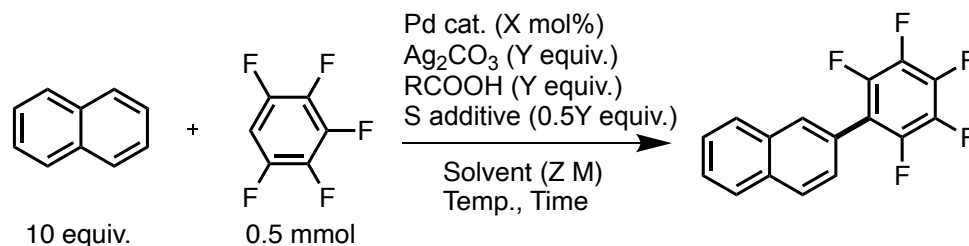
[a] The yield of 2-, 2,6- and 2,7-substituted compounds was determined by ^{19}F NMR analyses of a crude product with hexafluorobenzene as an internal standard. [b] Isolated yield. [c] Yields of a mixture of 2,6-, 2,7- and other bis(pentafluorophenyl)naphthalenes after purification by column chromatography. [d] The ratio calculated from ^1H NMR spectra of the mixture. [e] Not calculated.

Table S3-2. Additional data for **Tables 3-4,5,6.**



Entry	Scale [mmol]	V	Pd cat.	W	X	Y	S additive	Z	1 [%] ^[a]	2 [%] ^[a]
S1	0.1	5	Pd(OAc) ₂	20	3	3	<i>t</i> Pr ₂ S	0.25	27	54
S2	0.1	5	Pd(OAc) ₂	20	5	5	<i>t</i> Pr ₂ S	0.25	trace	65
S3	0.1	4	Pd(OAc) ₂	10	4	4	<i>t</i> Pr ₂ S	0.25	7	43
S4	0.1	3	Pd(OAc) ₂	10	3	3	<i>t</i> Pr ₂ S	0.25	-	35
S5	0.1	4	Pd(OAc) ₂	10	4	4	<i>t</i> Pr ₂ S	0.1	42	14
S6	0.5	4	Pd(OAc) ₂	10	4	4	<i>t</i> Pr ₂ S	1.0	34	44
S7	0.5	4	Pd(OAc) ₂	10	4	4	<i>n</i> Bu ₂ SO	1.0	27	51
S8	0.5	4	PdCl ₂	10	4	4	<i>t</i> Pr ₂ S	1.0	21	50
S9	0.5	4	PdCl ₂	10	4	4	<i>n</i> Bu ₂ SO	0.67	29	50
S10	0.5	4	PdCl ₂	10	4	2	<i>n</i> Bu ₂ SO	1.0	31	10
S11	0.5	2	Pd(OAc) ₂	10	4	4	<i>n</i> Bu ₂ SO	1.0	25	41
S12	0.5	2	Pd(OAc) ₂	10	3	3	<i>n</i> Bu ₂ SO	1.5	33	40
S13 ^[b]	0.5	2	Pd(OAc) ₂	10	3	3	<i>n</i> Bu ₂ SO	2.0	25	36
S14	0.5	4	PdCl₂	10	4	4	<i>n</i>Oct₂SO	0.67	26	58
S15	0.5	2	PdCl ₂	10	3	3	<i>n</i> Oct ₂ SO	2.0	24	35
S16 ^[c]	0.5	2	PdCl ₂	10	3	3	<i>n</i> Oct ₂ SO	2.0	26	37
S17 ^[c]	0.5	2	PdCl ₂	10	3	3	<i>n</i> Dod ₂ SO	2.0	25	35

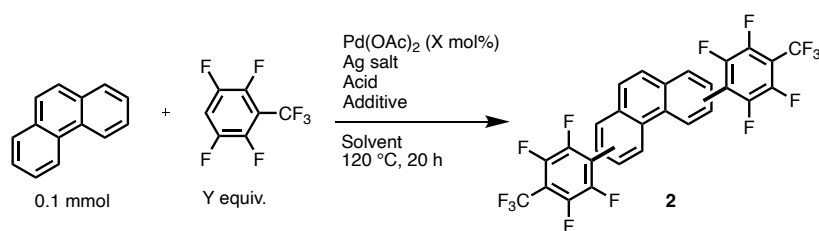
[a] Isolated yield, [b] reaction time = 72 h, [c] reaction time = 24 h

Table S3-3. Optimization of reaction conditions for synthesis of 2-pentafluorophenyl naphthalene.

Entry	Pd	X	R	S additive	Y	Solv.	Z	Temp. [°C]	Time [h]	Yield ^[a] [%]
S1	PdCl₂	10	1-Ad	octyl₂SO	4	CPME	0.67	120	24	74 (68)^{[b],[c]}
S2	Pd(OAc) ₂	10	Me	<i>i</i> Pr ₂ S	4	CPME	0.67	120	24	60
S3	Pd(OAc) ₂	10	1-Ad	<i>i</i> Pr ₂ S	4	CPME	0.67	120	24	71
S4	PdCl ₂	10	1-Ad	DMSO	4	CPME	0.67	120	24	66
S5	PdCl ₂	10	1-Ad	octyl ₂ SO	4	DMF	0.67	120	24	72
S6	PdCl ₂	5	1-Ad	octyl ₂ SO	2	CPME	0.67	120	24	52
S7	PdCl ₂	10	1-Ad	octyl ₂ SO	4	CPME	0.25	120	24	66
S8	Pd(OAc) ₂	10	1-Ad	octyl ₂ SO	4	CPME	0.67	120	24	62
S9	PdCl ₂	10	1-Ad	DMSO	4	DMF	0.67	120	24	68
S10	PdCl ₂	10	1-Ad	<i>i</i> Pr ₂ S	4	CPME	0.67	120	24	63
S11	PdCl ₂	10	1-Ad	octyl ₂ SO	4	CPME	0.67	100	24	69

[a] The yield was determined by ¹⁹F NMR analyses of a crude product with hexafluorobenzene as an internal standard. [b]

Isolated yield. [c] 2-position selectivity = 97%

Table S3-4. Additional data for **Tables 3-1,2,3.**

Entry	Y	X	Ag (eq.)	Acid (eq.)	Additive (eq.)	Solvent (M)	Yield (2) ^[a]
S1	10	3	Ag ₂ CO ₃ (3)	PivOH (3)	Thioanisole (2)	DMF (0.25)	-
S2	10	3	TFA-Ag (6)	none	Thioanisole (2)	DMF (0.25)	0
S3	10	3	Ag ₂ CO ₃ (3)	AcOH (3)	Thioanisole (2)	DMF (0.25)	0
S4	10	2	AgOPiv (3)	none	DMSO (2)	DMF (0.25)	0
S5	10	2	Ag ₂ CO ₃ (1.5)	PivOH (1.5)	DMSO (2)	DMF (0.25)	-
S6	10	2	AgOPiv (3)	PivOH (1)	DMSO (2)	DMF (0.25)	0
S7	10	2	Ag ₂ CO ₃ (1.5)	PivOH (1.5)	DMSO (2)	CPME (0.25)	16 isolated
S8	10	2	Ag ₂ CO ₃ (1.5)	PivOH (1.5)	DMSO (2)	DMAc (0.25)	0
S9	10	2	Ag ₂ CO ₃ (1.5)	PivOH (1.5)	DMSO (2)	TCE (0.25)	0
S10	10	2	Ag ₂ CO ₃ (1.5)	PivOH (1.5)	DMSO (2), K ₂ CO ₃ (0.4)	CPME (0.25)	0
S11	10	2	Ag ₂ CO ₃ (1.5)	PivOH (1.5)	DMSO (2), Na ₂ CO ₃ (0.4)	CPME (0.25)	0
S12	10	2	Ag ₂ CO ₃ (1.5)	PivOH (1.5)	DMSO (2), Cs ₂ CO ₃ (0.4)	CPME (0.25)	0
S13	10	2	Ag ₂ CO ₃ (3)	PivOH (1.5)	DMSO (2)	CPME (0.25)	7
S14	10	2	Ag ₂ CO ₃ (1.5)	PivOH (1.5)	PFTA (2)	CPME (0.25)	0
S15	10	2	Ag ₂ CO ₃ (1.5)	PivOH (0.5)	DMSO (2)	CPME (0.25)	17
S16	10	2	Ag ₂ CO ₃ (1.5)	PivOH (0.5)	DMSO (2)	CPME (0.5)	18
S17	10	2	Ag ₂ CO ₃ (1)	PivOH (0.5)	DMSO (2)	CPME (0.25)	9
S18	10	2	Ag ₂ CO ₃ (1.5)	PivOH (0.5)	DMSO (2)	CPME (0.5)	16
S19	10	2	Ag ₂ CO ₃ (1.5)	PivOH (0.5)	DMSO (5)	CPME (0.5)	2
S20	10	2	Ag ₂ CO ₃ (1.5)	PivOH (0.5)	DMSO (1)	CPME (0.5)	12
S21	10	2	Ag ₂ CO ₃ (1.5)	PivOH (1.5)	DMSO (2)	CPME (0.125)	10
S22	10	2	Ag ₂ CO ₃ (1.5)	PivOH (1.5)	<i>t</i> Pr ₂ S (2)	CPME (0.25)	36
S23	20	2	Ag ₂ CO ₃ (1.5)	PivOH (1.5)	<i>t</i> Pr ₂ S (2)	CPME (0.25)	57
S24	10	2	Ag₂CO₃ (1.5)	PivOH (1.5)	<i>t</i>Pr₂S (2)	CPME (0.25)	58
S25	10	2	Ag ₂ O (1.5)	PivOH (1.5)	<i>t</i> Pr ₂ S (2)	CPME (0.25)	13
S26	10	2	Ag ₂ CO ₃ (1.5)	1-AdCOOH (1.5)	<i>t</i> Pr ₂ S (2)	CPME (0.25)	36
S27	10	2	Ag ₂ CO ₃ (1.5)	MesCOOH (1.5)	<i>t</i> Pr ₂ S (2)	CPME (0.25)	4
S28	10	2	Ag ₂ CO ₃ (1.5)	AcOH (1.5)	<i>t</i> Pr ₂ S (2)	CPME (0.25)	20

[a] The yield was determined by ¹⁹F NMR analyses of a crude product with tetrafluoro-*p*-xylene as an internal standard.

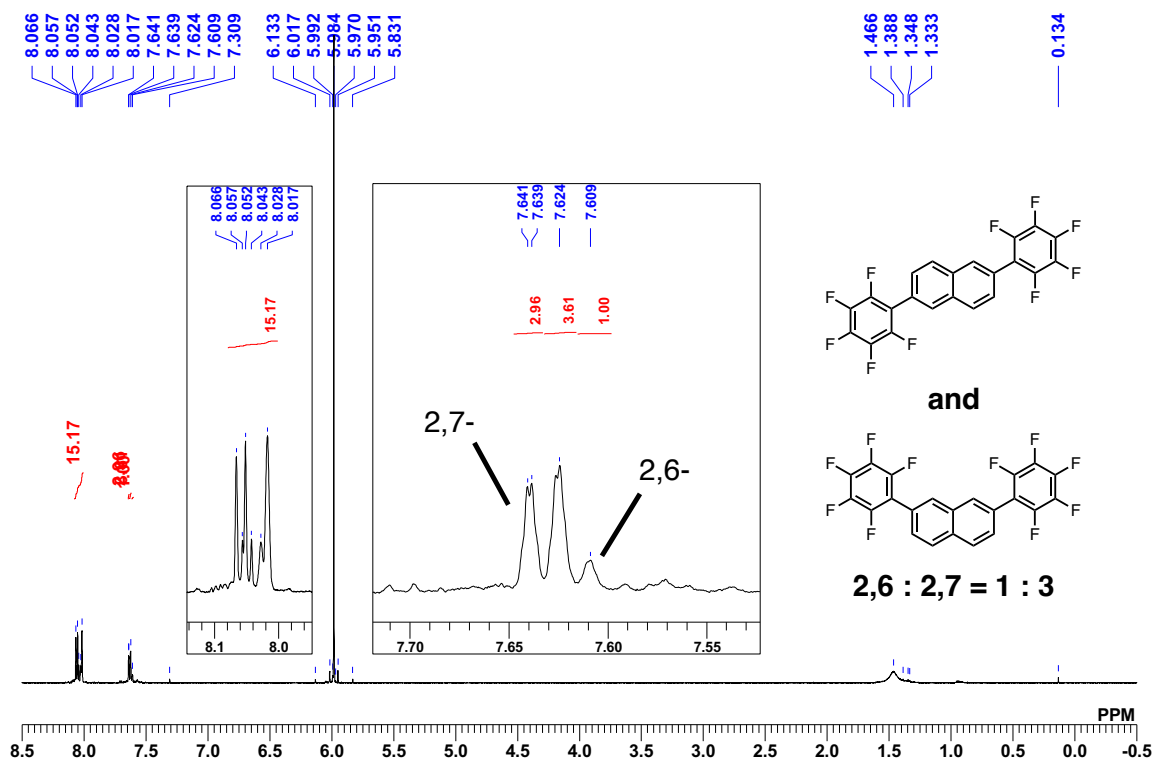


Figure S3-1. ^1H NMR spectrum of a mixture of bis(pentafluorophenyl)naphthalene synthesised by CDC reaction (600 MHz, 1,1,2,2,-tetrachloroethane- d_2 , 373 K).

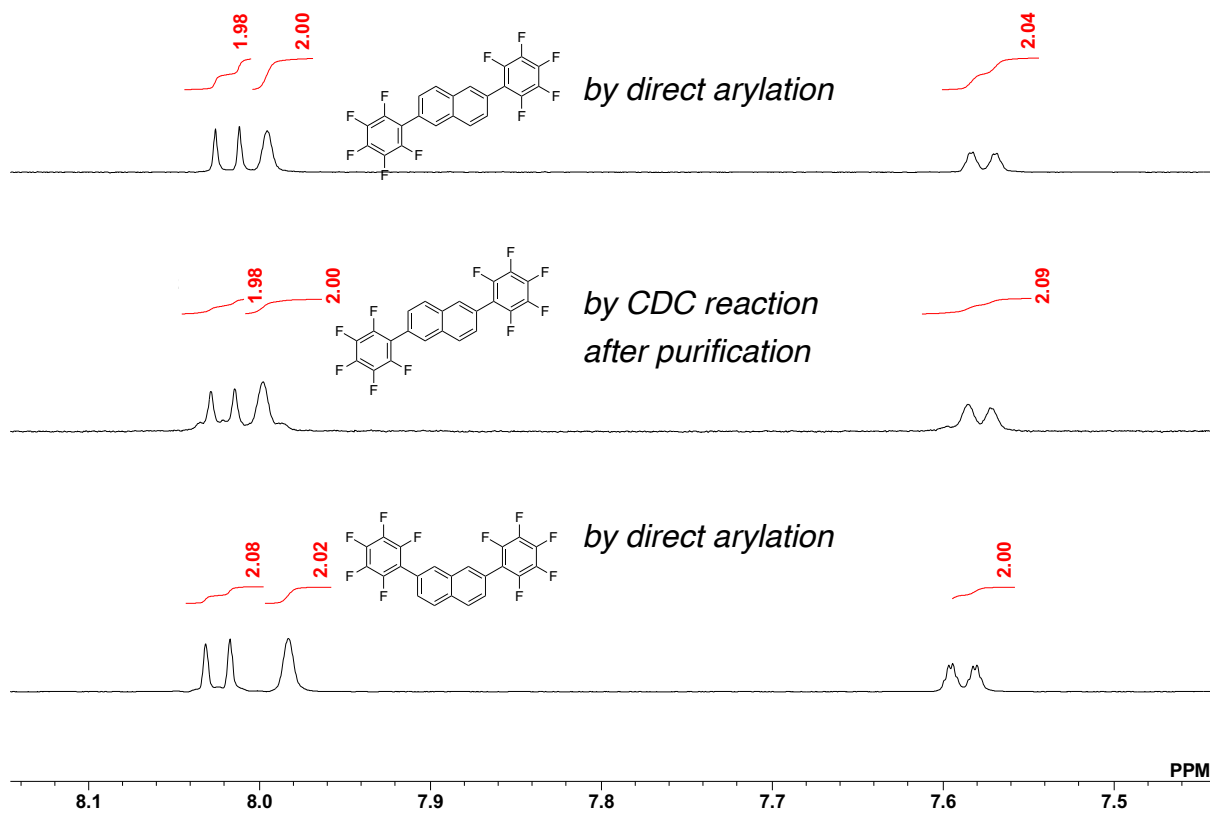


Figure S3-2. ^1H NMR spectra of 2,6-bis(pentafluorophenyl)naphthalene synthesised by direct arylation (top), 2,6-bis(pentafluorophenyl)naphthalene synthesised by CDC reaction (middle), 2,7-bis(pentafluorophenyl)naphthalene synthesised by direct arylation (bottom) (600 MHz, CDCl_3 , r.t.).

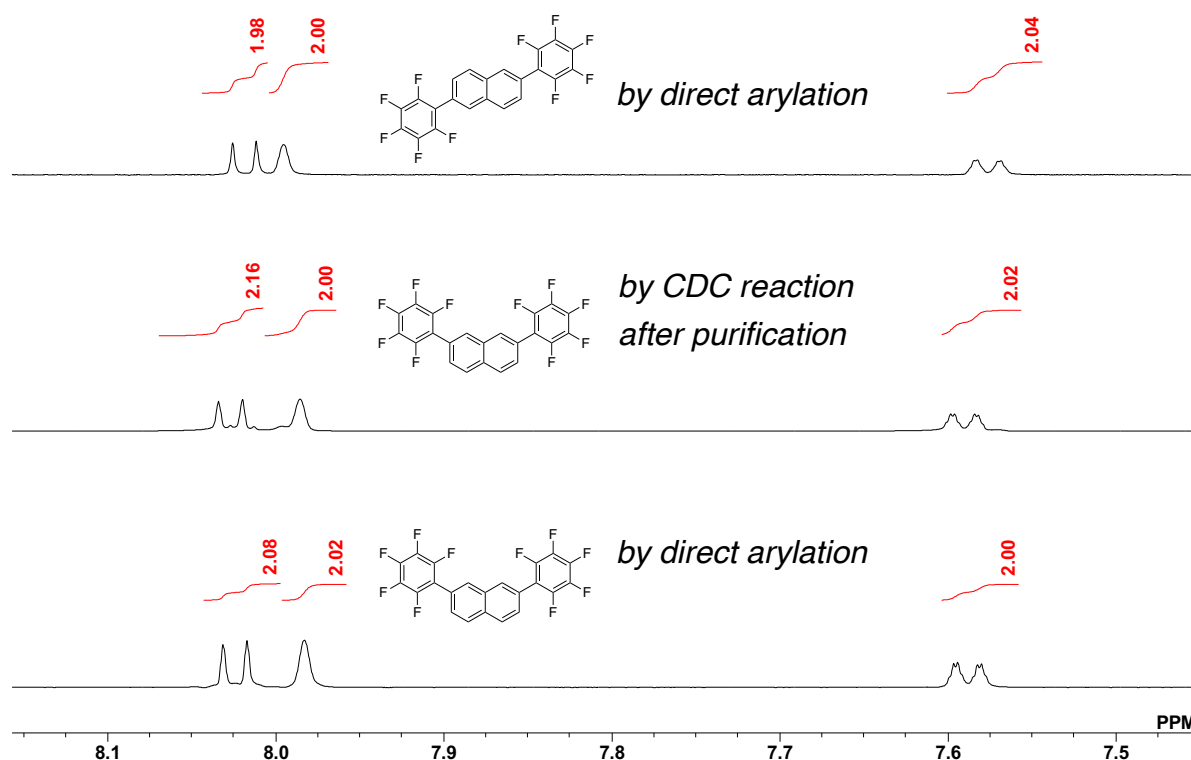


Figure S3-3. ^1H NMR spectra of 2,6-bis(pentafluorophenyl)naphthalene synthesised by direct arylation (top), 2,7-bis(pentafluorophenyl)naphthalene synthesised by CDC reaction (middle), 2,7-bis(pentafluorophenyl)naphthalene synthesised by direct arylation (bottom) (600 MHz, CDCl_3 , r.t.).

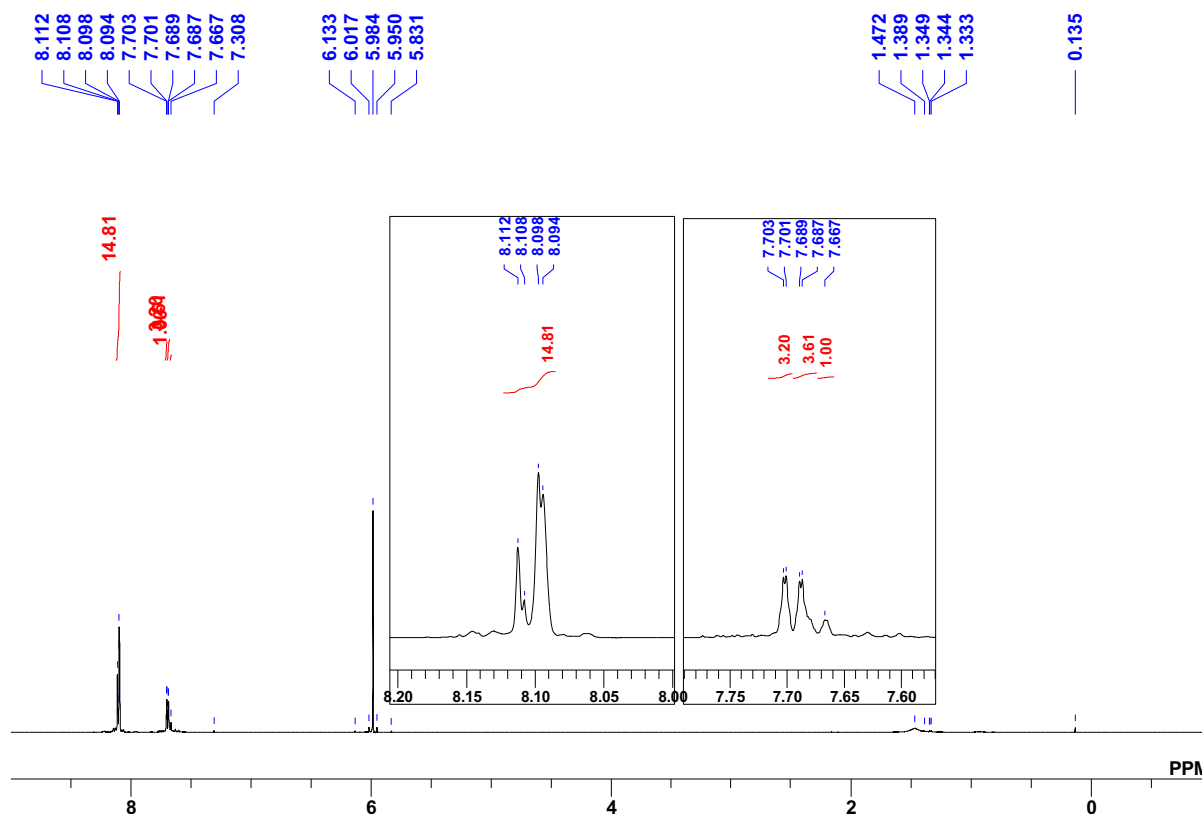


Figure S3-4. ^1H NMR spectrum of a mixture of bis(2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)naphthalene synthesised by CDC reaction (600 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 , 373 K).

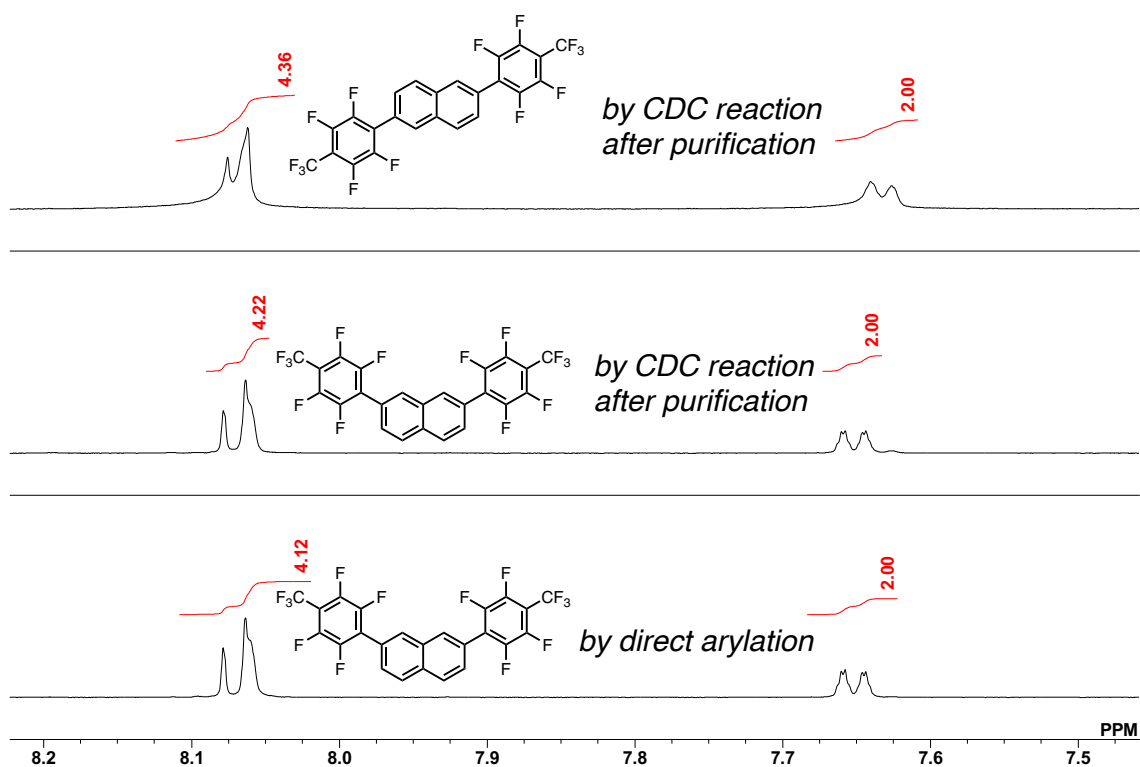


Figure S3-5. ^1H NMR spectra of 2,6-bis((2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)phenyl)naphthalene synthesised by CDC reaction (top), 2,7-bis((2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)phenyl)naphthalene synthesised by CDC reaction (middle), 2,7-bis((2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)phenyl)naphthalene synthesised by direct arylation (bottom) (600 MHz, CDCl_3 , r.t.).

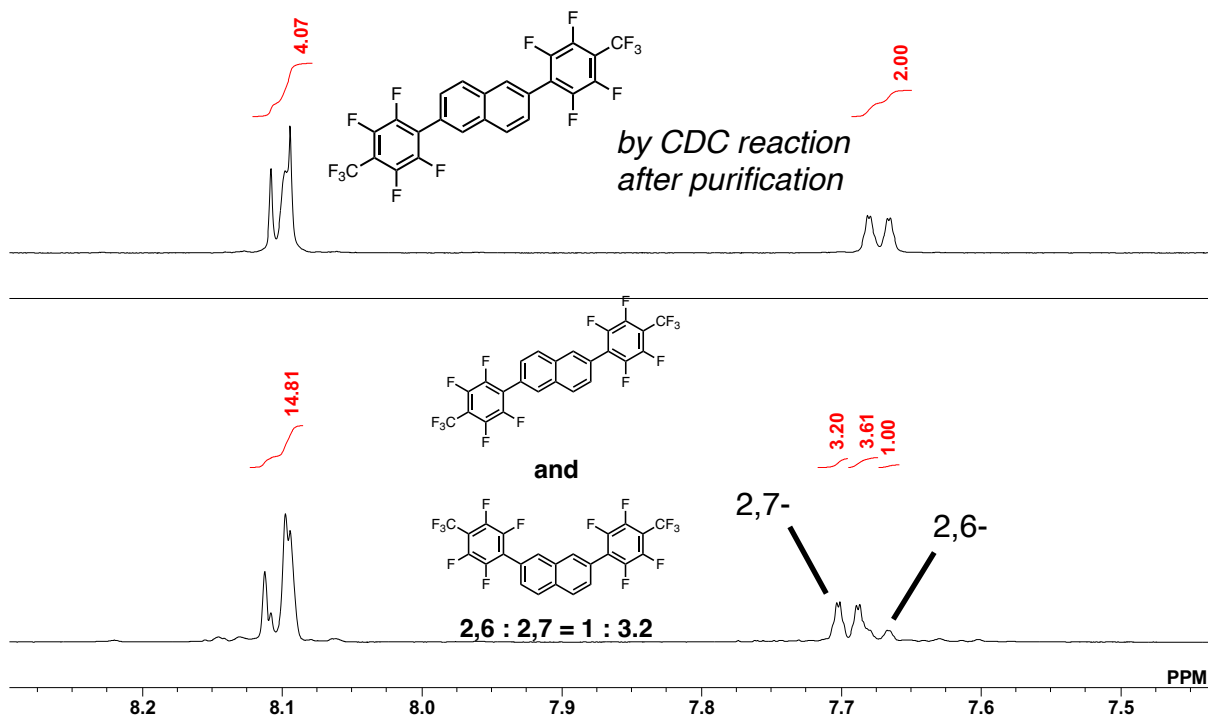


Figure S3-6. ^1H NMR spectra of isolated 2,6-bis((2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)phenyl)naphthalene synthesised by CDC reaction (top) and a mixture of bis(2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl)naphthalene synthesised by CDC reaction (600 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 , 373 K).

Optical properties

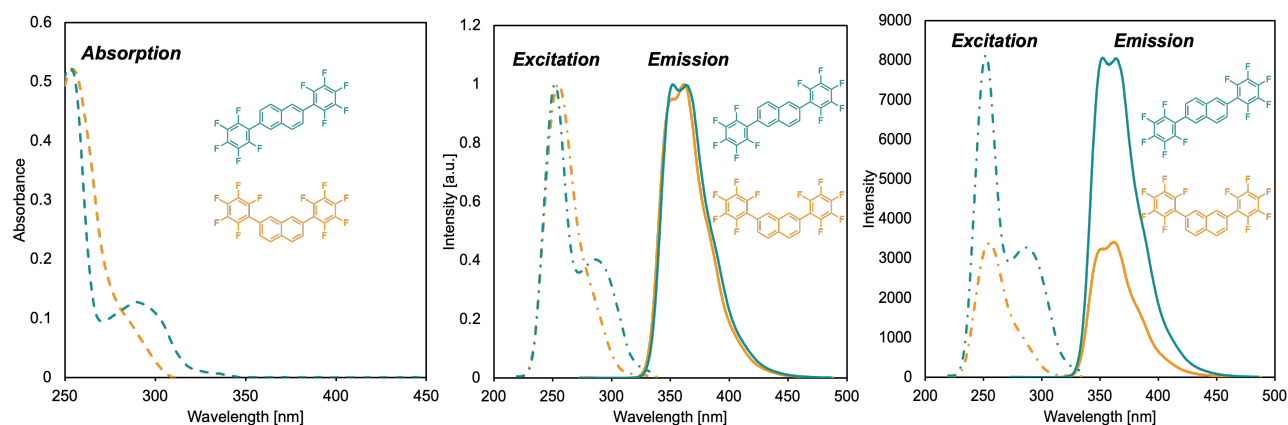


Figure S3-7. UV-vis absorption (left, dashed line), excitation (center and right, dash-dotted line) and emission spectra (center and right, solid line) of 2,6-bis(pentafluorophenyl)naphthalene (green line) and 2,7-bis(pentafluorophenyl)naphthalene (orange line) in CHCl_3 ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$).

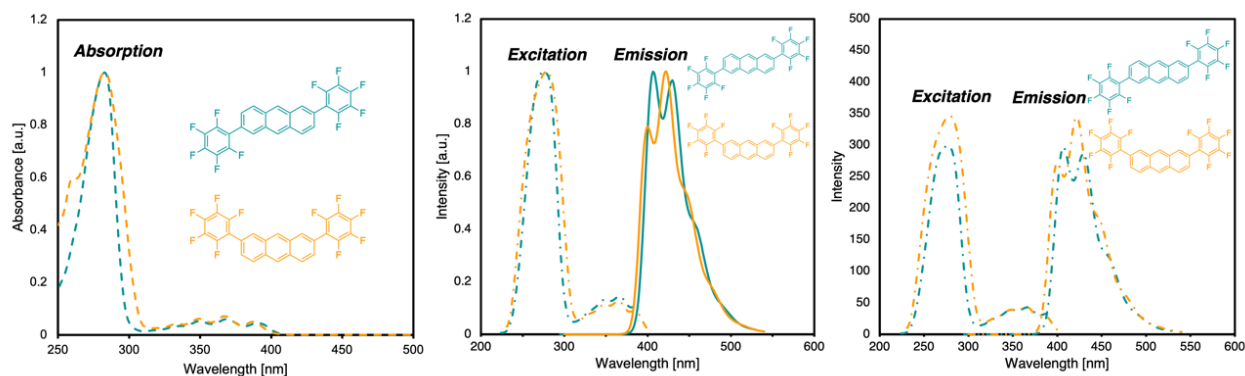


Figure S3-8. UV-vis absorption (left, dashed line), excitation (center and right, dash-dotted line) and emission spectra (center and right, solid line) of 2,6-bis(pentafluorophenyl)anthracene (green line) and 2,7-bis(pentafluorophenyl)anthracene (orange line) in CHCl_3 ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$).

Crystal structure determination.

Intensity data were collected on a Bruker SMART APEX II ULTRA with Mo K α radiation. A full matrix least-squares refinement was used for non-hydrogen atoms with anisotropic thermal parameters using the SHELXL-97 program. CCDC 2099539 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

Table S3. Crystallographic data of the 2,6-bis(pentafluorophenyl)naphthalene and anthracene

	2,6-bis(pentafluorophenyl) naphthalene
Empirical Formula	C ₂₂ H ₆ F ₁₀
Formula Weight	460.27
Crystal Color	colorless
Crystal Dimensions / mm	0.134 x 0.069 x 0.010
Crystal System	monoclinic
Lattice Parameters	
<i>a</i> / Å	19.990(3)
<i>b</i> / Å	6.2622(10)
<i>c</i> / Å	13.262(2)
β / deg.	95.966(2)
<i>V</i> / Å ³	1651.1(5)
Space Group	C2/c (#15)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> / gcm ⁻³	1.851
<i>F</i> 000	912.00
μ (MoK α) / cm ⁻¹	1.867
Reflection/Parameter Ratio	12.53
<i>R</i> 1 (<i>I</i> > 2.00 σ (<i>I</i>))	0.0510
<i>R</i> (All reflections)	0.0609
<i>wR</i> 2 (All reflections)	0.1361
Goodness of Fit Indicator	1.056

3-8. 参考文献

- [1] H. Li, C. C. C. J. Seechurn, T. J. Colacot, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1147–1164.
- [2] L. C. Campeau, D. R. Stuart, K. Fagnou, *Aldrichimica Acta* **2007**, *40*, 35–41.
- [3] D. R. Stuart, K. Fagnou, *Science* **2007**, *316*, 1172–1176.
- [4] K. L. Hull, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11904–11905.
- [5] C. Y. He, S. Fan, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12850–12852.
- [6] A. Facchetti, M. H. Yoon, C. L. Stern, H. E. Katz, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3900–3903.
- [7] S. Ando, J. Nishida, E. Fujiwara, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, Y. Yamashita, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1261–1264.
- [8] Y. Wei, W. Su, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16377–16379.
- [9] H. Li, J. Liu, C. L. Sun, B. J. Li, Z. J. Shi, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 276–279.
- [10] M. D. Lotz, N. M. Camasso, A. J. Canty, M. S. Sanford, *Organometallics* **2017**, *36*, 165–171.
- [11] C. Y. He, Q. Q. Min, X. Zhang, *Organometallics* **2012**, *31*, 1335–1340.
- [12] Y. Shimoyama, J. Kuwabara, T. Kanbara, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3390–3397.
- [13] T. Bhattacharya, S. Dutta, D. Maiti, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 9702–9714.
- [14] L. Xing, J. R. Liu, X. Hong, K. N. Houk, C. K. Luscombe, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2311–2322.
- [15] R. Li, L. Jiang, W. Lu, *Organometallics* **2006**, *25*, 5973–5975.
- [16] D. Lapointe, K. Fagnou, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1118–1126.
- [17] A. M. Wagner, A. J. Hickman, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15710–15713.
- [18] F. Jafarpour, M. A. Chianeh, M. Abbasnia, M. Azizzade, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 2930–2934.
- [19] M. Lafrance, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16496–16497.
- [20] K. Yamazaki, J. Kuwabara, T. Kanbara, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 69–73.
- [21] S. I. Gorelsky, D. Lapointe, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10848–10849.
- [22] S. I. Gorelsky, D. Lapointe, K. Fagnou, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 658–668.
- [23] D. Kim, G. Choi, W. Kim, D. Kim, Y. K. Kang, S. H. Hong, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 363–373.
- [24] A. Petit, J. Flygare, A. T. Miller, G. Winkel, D. H. Ess, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3680–3683.
- [25] K. D. Collins, R. Honeker, S. V. Céspedes, D. T. D. Tang, F. Glorius, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1816–1824.
- [26] K. Ozaki, K. Kawasumi, M. Shibata, H. Ito, K. Itami, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1–8.
- [27] S. Oda, K. Ueura, B. Kawakami, T. Hatakeyama, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 700–704.
- [28] K. Osakada, H. Onodera, Y. Nishihara, *Organometallics* **2005**, *24*, 190–192.
- [29] T. Ohmura, K. Oshima, H. Taniguchi, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12194–12196.
- [30] V. Salamanca, A. C. Albéniz, *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 1941–1951.
- [31] P. Ji, Y. Zhang, Y. Dong, H. Huang, Y. Wei, W. Wang, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1557–1562.

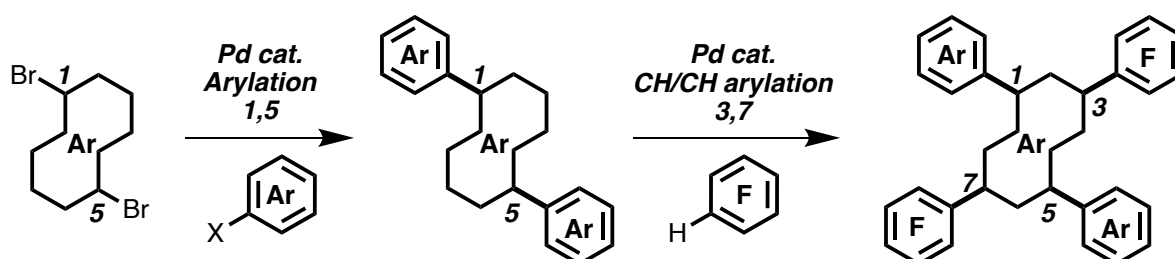
- [32] M. Wakioka, Y. Kitano, F. Ozawa, *Macromolecules* **2013**, *46*, 370–374.
- [33] M. Lafrance, C. N. Rowley, T. K. Woo, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8754–8756.
- [34] Y. Wang, S. B. Wu, W. J. Shi, Z. J. Shi, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2548–2551.
- [35] R. Ozawa, K. Yoza, K. Kobayashi, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 941–943.
- [36] J. Wang, G. Meng, K. Xie, L. Li, H. Sun, Z. Huang, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7421–7430.
- [37] M. Lafrance, D. Shore, K. Fagnou, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5097–5100.

第 4 章

異なる aryl 基が精密に導入された
1,3,5,7-tetra-arylated acene 誘導体の合成

4-1. 緒言

第4章では、3章で開発した位置特異的な CDC 反応と従来のクロスカップリング反応を組み合わせることにより、これまで合成が困難であった複数の異なる aryl 基が精密に導入された acene 類の合成を行った (Scheme 4-1)。本合成手法は入手容易な 1,5-dibromo acene 類を出発物質に、従来のクロスカップリング反応と私が開発した位置特異的 CDC 反応を段階的に施すことで任意の位置に様々な aryl 基を簡便かつ精密に導入可能になった。合成した 1,3,5,7-tetra-arylated acene (TAAs) の単結晶 X 線構造解析や光学特性評価を通して TAAs の基礎的な性質を明らかにした。また、特異な光学特性を示す TAAs も存在したため、固体状態での発光特性や OLED デバイスとしての評価も行った。



Scheme 4-1. 本章で確立した異なる aryl 基が精密に導入された TAAs の合成手法

Naphthalene や anthracene 等を母骨格に有する multiple-arylated acene (MAAs) 誘導体は有機電子材料への応用が期待される分子群の一つである。^[1-6] 複数の aryl 基を acene に導入する試みは、主に電子的なチューニングを目的としている。これに加えて、松尾らは pentafluorophenyl 基と phenyl 基の分子間相互作用を利用し、分子集積構造が密な 5-pentafluorophenyl-11-phenyltetracene (FPPT) を開発した。^[7] この分子集積構造が制御された FPPT は 5 位と 11 位に phenyl 基を導入した分子に比べ、有機薄膜トランジスタ (OTFTs) における伝導性が 10 倍程度高かった (Figure 4-1)。これらの結果から、異なる aryl 基を適切な位置に導入することで分子集積構造を制御することができ、より高い性能や新たな性質が得られることがわかる。このような機能発現の可能性を秘めた MAAs の合成は通常多段階であるため、より簡便な合成法が確立できれば新たな MAAs の開発が加速する。MAAs を簡便に合成する合理的な方法は、acene を直接官能基化することである。興味深い研究の一つに、小林らの 1,3,5,7-tetra-arylated anthracene (TAAnts) の合成が挙げられる。^[8] 彼らは無置換の anthracene に Ir 触媒を作用させ 1,3,5,7 位を C-H boryl 化し、続くクロスカップリング反応により 1,3,5,7 位に 4 つの aryl 基を導入した TAAnts を合成した (Scheme 4-2)。この 1,3,5,7-TAAnts は合成が困難であるため非常に珍しい化合物である。^[9] さらに、他の anthracene 異性体と比較して固体状態において発光寿命が長い特徴を示した。^[8] しかし、Bpin 基は位置選択的に導入することできないため様々な異性体の中から 1,3,5,7 位が Bpin 化された anthracene を単離する必要があった。また、小林らの方法により異なる aryl 基を導入することは、C-Bpin 結合の反応性に大きな差がないため事実上困難である。

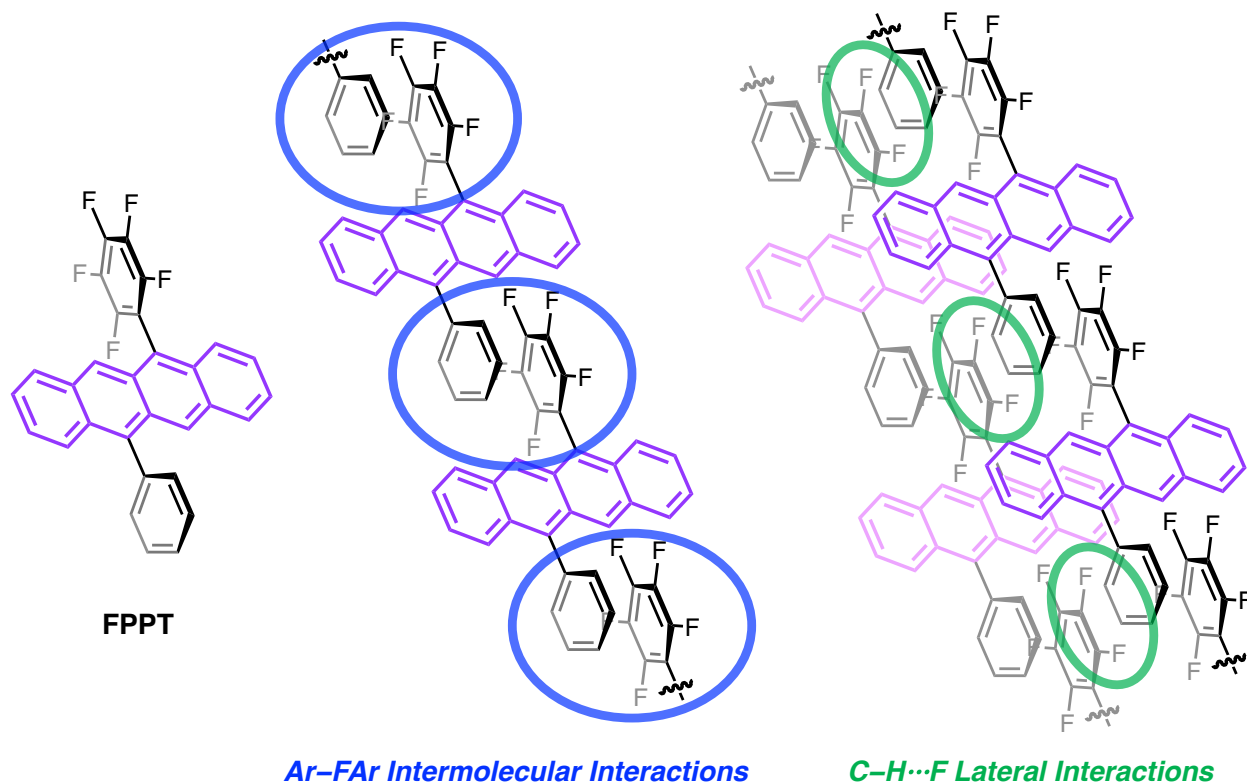
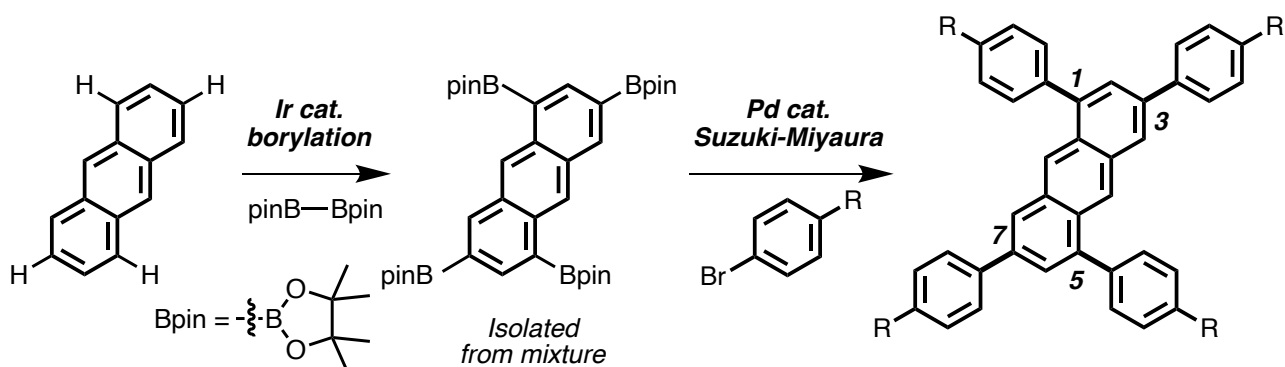


Figure 4-1. FPPT の有する異なる置換基同士の相互作用と分子集積への効果

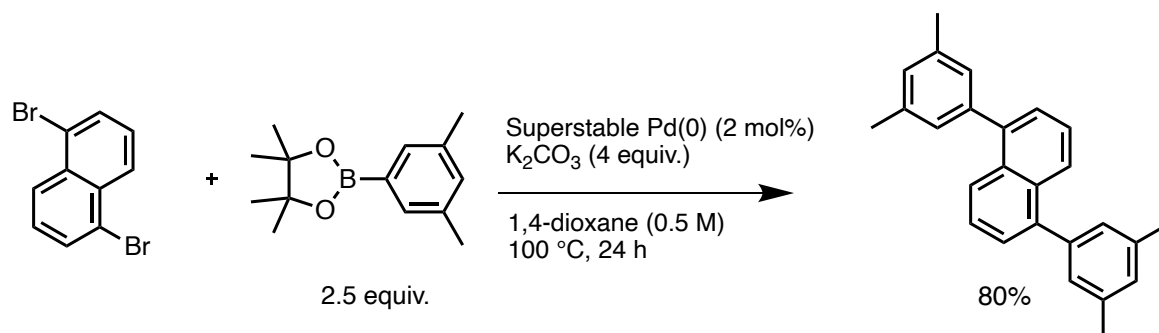


一般的な Pd 触媒による C-H 結合活性化が求電子的に進行するのに対し、私が 3 章で開発した CDC 反応は acene 類の立体的に空いた位置で反応が進行する。^[10] また、従来法の基質に広く用いられる aryl bromide は求電子的な bromo 化により合成される。^[11,12] この求電子的な bromo 化と私が開発した位置特異的 CDC 反応はそれぞれ位置選択性が異なるうえ、1,5 位に先に aryl 基を導入することで CDC 反応の位置選択性が限定されるため、acene の 3,7 位に異なる aryl 基を位置選択的に導入できる。そこで本章では、入手容易な 1,5-dibromo acene を出発物質に従来法と私の CDC 反応を相補的に組み合わせることで、1,5 位と 3,7 位にそれぞれ異なる aryl 基を精密かつ簡便に導入する手法を確立することを目的とした。さらに、合成した TAAnts の単結晶 X 線構造解析によって分子集積構造や、置換基の組み合わせが光学特性に与える効果も明らかにする。

以下、合成手法の確立や光学特性の評価までの研究の詳細について記述する。

4-2. 1,5 位に様々な aryl 基を導入した acene 類の合成

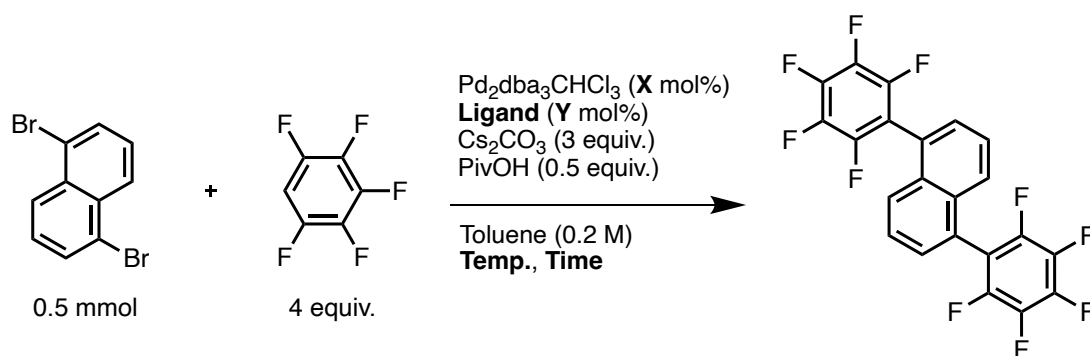
入手容易な 1,5-dibromonaphthalene や 1,5-dibromoanthracene へ、従来のクロスカップリング反応を用いて様々な置換基を導入した 1,5-diaryl acene を合成した。まずは、鈴木-宮浦クロスカップリング反応により 1,5-dibromonaphthalene に *m*-xylyl 基を導入した (Scheme 4-3)。空気に安定な Superstable Pd(0)を用い収率 80%で目的物を得た。



Scheme 4-3. 鈴木-宮浦クロスカップリング反応による 1,5-di(*m*-xylyl)naphthalene の合成

次は、直接的アリール化反応により、1,5-bis(pentafluorophenyl)naphthalene の合成を試みた (Table 4-1)。2章で 2,6-DPA-F を合成した時の反応条件を用いると、単離収率が 18%と低かった (entry 1)。この原因は 1,5-DPA-F の合成と同様に導入位置の立体障害が大きく、還元的脱離が遅いためであると考えた。^[10] そこで、かさ高い SPhos を用いたところ 24 時間の反応時間で 36%の収率で目的物が得られた (entry 2)。触媒量と配位子を増加し、反応時間を 46 時間まで伸ばすと単離収率が 86%とかなり高効率で反応が進行することがわかった (entry 3)。

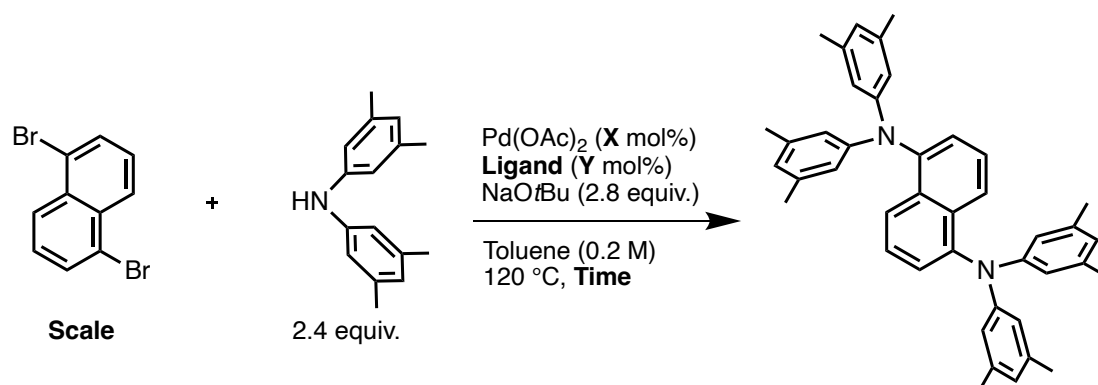
Table 4-1. 直接的アリール化反応の条件最適化



Entry	X	Ligand	Y	Temp. [°C]	Time [h]	Isolated yield [%]
1	1	P(<i>o</i> -MeOPh) ₃	4	100	96	18
2	1	SPhos	4	100	24	36
3	2.5	SPhos	10	120	46	86

続いて、Buchwald-Hartwig アミノ化反応による 1,5-bis[*N,N*-di(*m*-xylyl)amino]naphthalene の合成を試みた (Table 4-2)。Entry 1 では、一般的に利用されている $PtBu_3$ を配位子に用いて反応を行ったが、単離収率は 26%と低かった。触媒量と配位子の添加量を増加しても収率は改善されなかった (entry 2)。この反応に関しても立体障害により還元的脱離が遅くなっていると考察し、かさ高い SPhos (entry 3) や XPhos (entry 4) を用いて反応を行い基質である 1,5-dibromonaphthalene の転換率を計算した。^[13] どちらも高い基質の転換率を示したが、XPhos の方がより高かった。触媒量と配位子の添加量を削減すると転換率は若干減少したことから (entry 5)、entry 4 の条件を最適条件とした。基質の量を 0.4 mmol に増やし entry 4 の条件で反応を行い、目的物を 81%の収率で単離することができた (entry 6)。

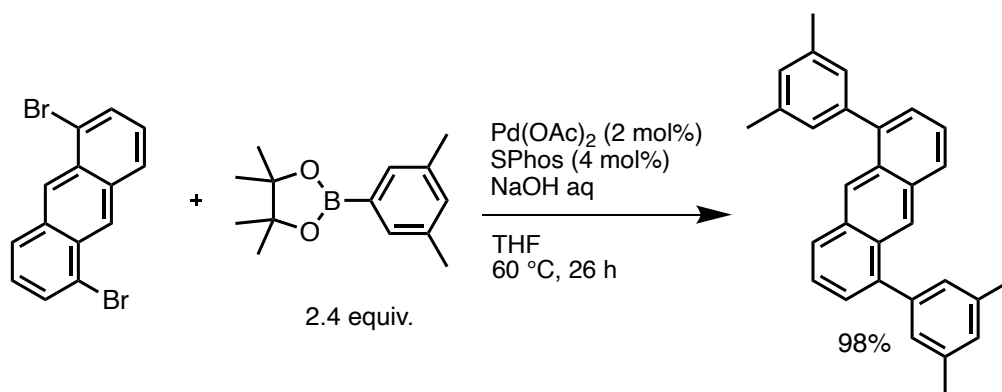
Table 4-2. Buchwald-Hartwig アミノ化反応の条件最適化



Entry	Scale [mmol]	X	Ligand	Y	Time	Conversion [%] ^[a]	Isolated yield [%]
1	0.5	4	$PtBu_3HBF_4$	8	24	- ^[b]	26
2	0.5	10	$PtBu_3HBF_4$	20	48	- ^[b]	25
3	0.1	10	SPhos	20	20	86	- ^[c]
4	0.1	10	XPhos	20	20	98	- ^[c]
5	0.2	5	XPhos	10	24	89	- ^[c]
6	0.4	10	XPhos	20	24	- ^[b]	81

[a] The conversion was determined by ¹H NMR analyses of a crude product with ferrocene as an internal standard. [b] Not measured. [c] Not isolated.

最後に、鈴木-宮浦クロスカップリング反応により 1,5-di(*m*-xylyl)anthracene の合成を行った (Scheme 4-4)。反応は速やかに進行し、98%と非常に高い収率で目的物を得ることに成功した。

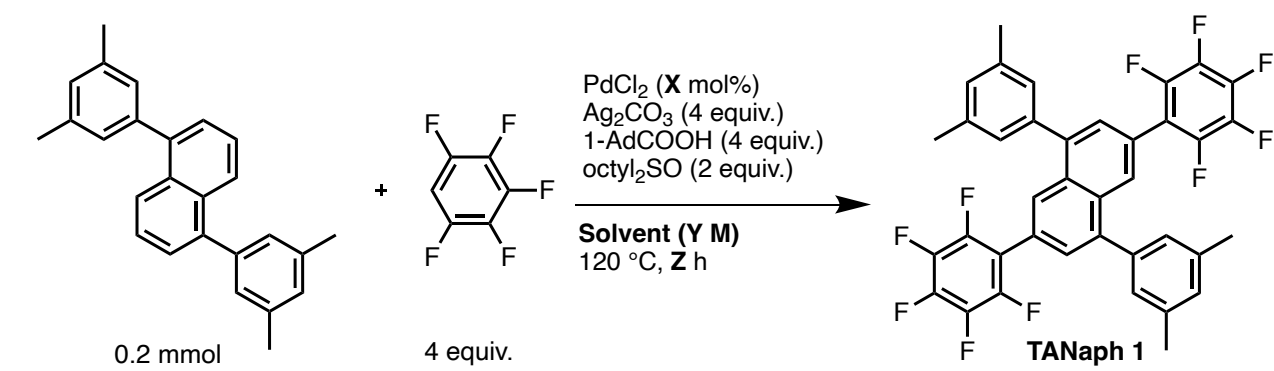


Scheme 4-4. 鈴木-宮浦クロスカップリング反応による 1,5-di(*m*-xilyl)anthracene の合成

4-3. 反応条件最適化の検討と 1,3,5,7-tetra-arylated acene の合成

1,5-Di(*m*-xylyl)naphthalene を用いて、pentafluorobenzene との CDC 反応における条件最適化を行った (Table 4-3)。3 章で確立した条件を用いて反応を行ったところ、単離収率が 21%と低かった (entry 1)。DFT 計算による構造最適化の結果から、HOMO 準位が無置換の naphthalene よりも 1,5-di(*m*-xylyl)naphthalene の方が高かった (Figure 4-2)。*m*-Xylyl 基の導入により naphthalene の C-H 結合の反応性が向上したと予想し、高極性溶媒である DMAc (entry 2) や DMF (entry 3) を用いたが収率は著しく減少した。そこで、触媒量と反応時間を増加させることで、48%の NMR 収率で反応が進行した (entry 4)。また、溶媒量を減らし濃度を上げたところさらに収率が向上した (entry 5)。最後に、entry 2 や 3 では溶媒の種類を変更したが、高極性溶媒を少量添加してみたところ NMR 収率は大幅に向上した (entry 6)。この原因は、1,5-di(*m*-xylyl)naphthalene の C-H 結合の反応性が無置換の naphthalene よりも僅かに向上しているため、反応に参与する Ag 塩の濃度をこれまでよりも高く保ち供給量を増加させる必要があるためであると考察した。目的物である 1,5-di(*m*-xylyl)-3,7-bis(pentafluorophenyl)naphthalene (TANaph 1) は溶解性が低く、カラムクロマトグラフィーと HPLC による精製を経て単離収率は 66%と低くなってしまった。しかしながら、効率的な目的物の生成が NMR から観測されていたためこの条件を最適条件とした。

Table 4-3. CDC 反応の条件最適化



Entry	X	Solvent	Y	Z	NMR yield [%][a]	Isolated yield [%]
1	10	CPME	0.25	48	-	21
2	10	DMAc	0.25	48	3.6	-
3	10	DMF	0.25	48	4.4	-
4	20	CPME	0.25	72	48	-
5	20	CPME	0.4	72	59	-
6	20	CPME:DMF (4:1)	0.4	72	81	66

[a] The yield was determined by ¹⁹F NMR analyses of a crude product with hexafluorobenzene as an Internal standard.

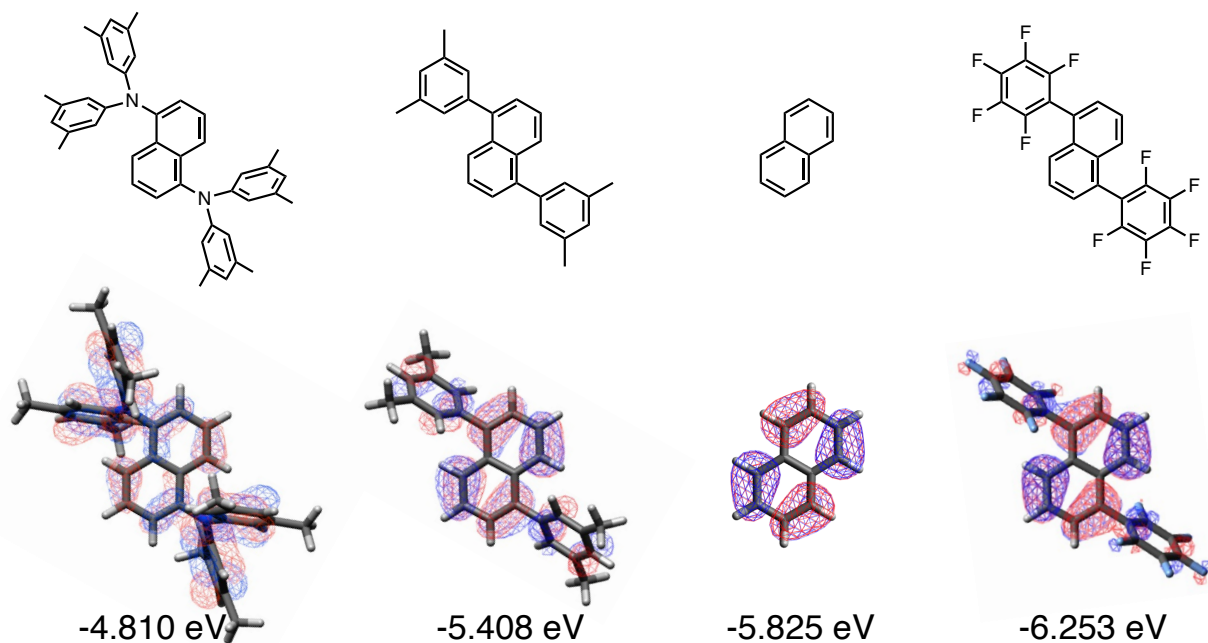
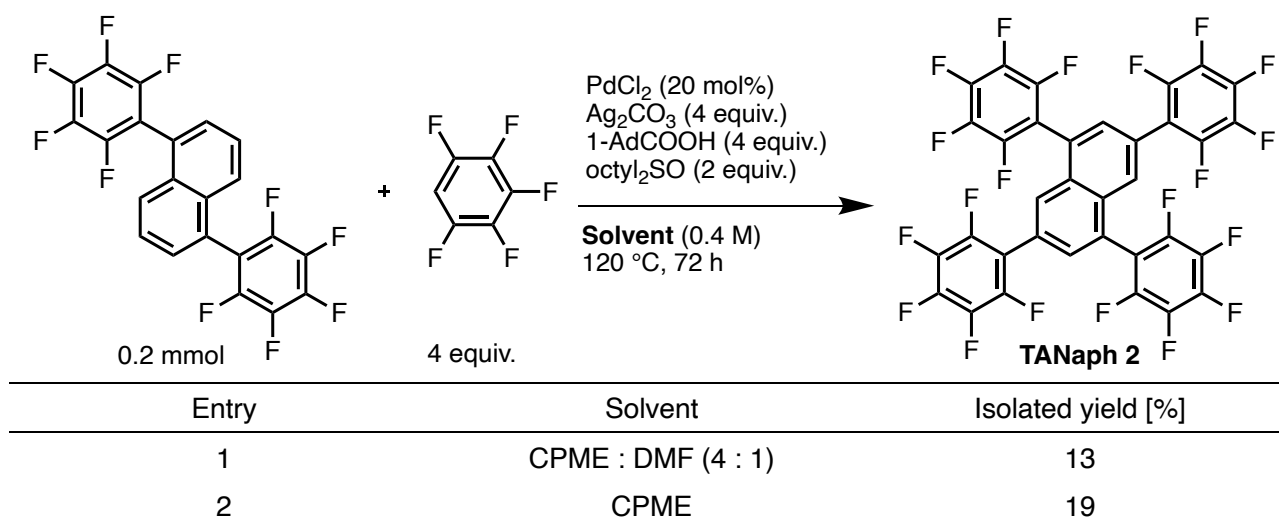


Figure 4-2. 構造最適化により算出した HOMO 分布とその HOMO 準位 (DFT: B3LYP/6-31(G))

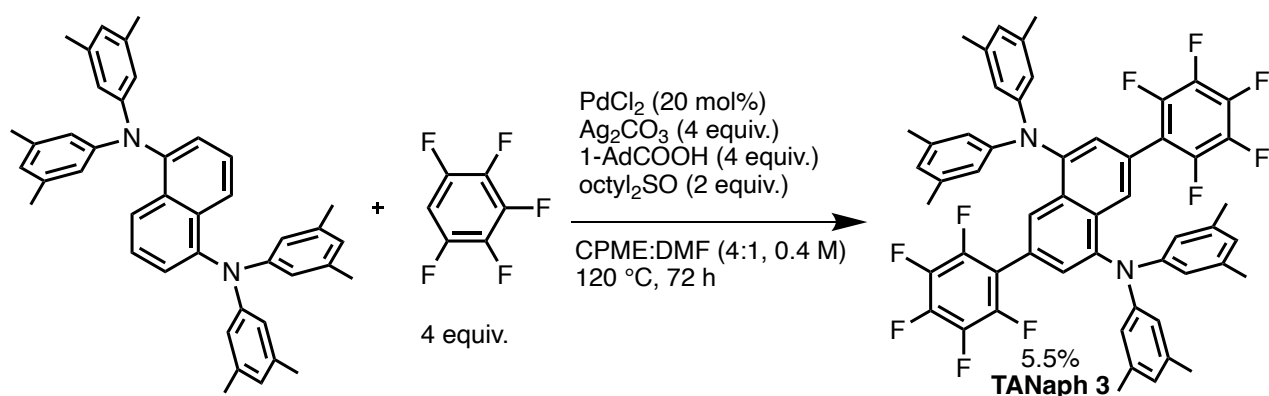
Table 4-3 の entry 6 の条件を用い 1,3,5,7-tetrakis(pentafluorophenyl)naphthalene (**TANaph 2**) の合成を試みた (**Table 4-4**, entry 1)。しかし、単離収率は 13%と低かった。Pentafluorophenyl 基の強い電子求引性によって naphthalene の C-H 結合の反応性が低下しており、DMF の添加が反応を抑制してしまっていることが懸念された (**Figure 4-2**)。そこで、溶媒を CPME のみ用いて反応を行ったところ、収率が若干ではあるが向上し 19%の単離収率で **TANaph 2** を得ることができた (entry 2)。

Table 4-4. 1,5-bis(pentafluorophenyl)naphthalene を用いた CDC 反応の条件最適化

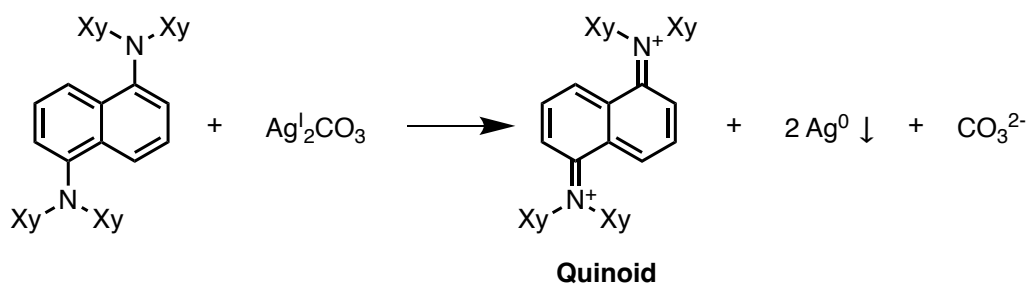


続いて、**Table 4-3** の entry 6 の条件を用い 1,5-bis[*N,N*-di(*m*-xylyl)amino]-3,7-bis(pentafluorophenyl)naphthalene (**TANaph 3**) の合成を行った (**Scheme 4-5**)。 **TANaph 1** と **TANaph 2** の反応性の傾向から、電子供与性置換基を有するこの化合物は C-H 結合の反応性が高いことが予想

されるため、最も高い収率で得られると考えた (Figure 4-2)。しかし、単離収率は 5.5%と最も低い結果となってしまった。CDC の反応には過剰量添加されている酸化剤である Ag 塩と、強い電子供与性置換基を有する 1,5-bis[*N,N*-di(*m*-xylyl)amino]naphthalene が酸化還元反応を起こしていると考えた (Scheme 4-6)。Naphthalene の 1,5 位に窒素原子を有するため酸化され安定な quinoid 構造を形成することが可能である。したがって、CDC 反応に用いられるはずの Ag 塩が酸化還元で使用され消費されてしまったことが、CDC 反応が進行しなかった理由であると考察した。

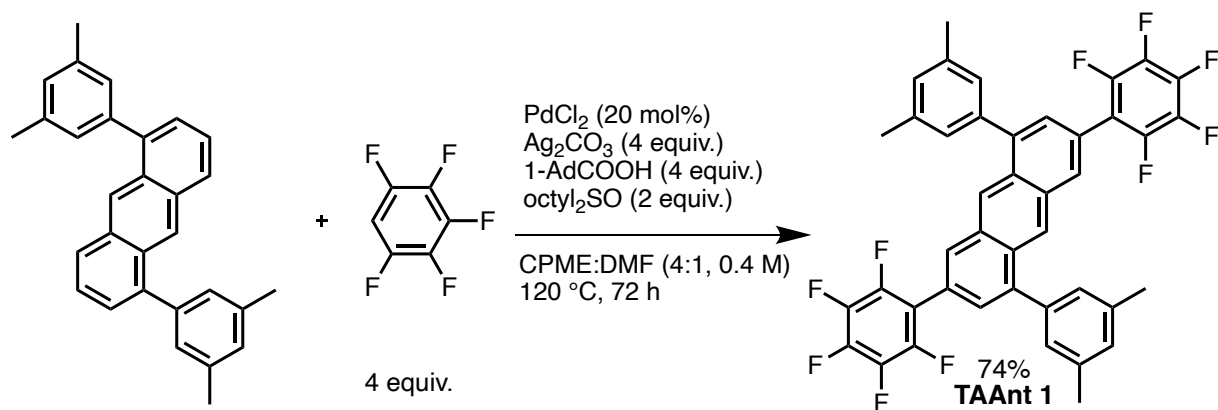


Scheme 4-5. 1,5-bis[*N,N*-di(*m*-xylyl)amino]-3,7-bis(pentafluorophenyl)naphthalene (TANaph 3) の合成



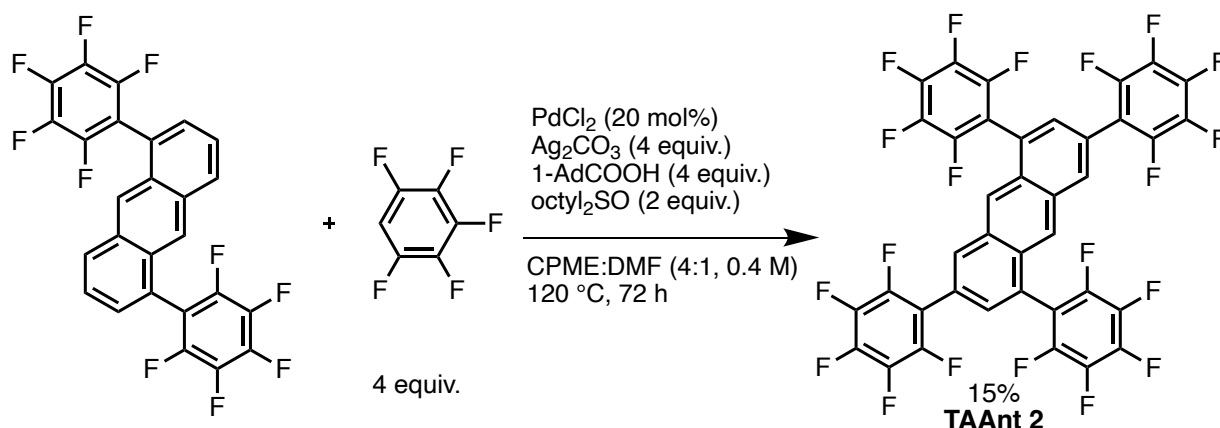
Scheme 4-6. 1,5-Bis[*N,N*-di(*m*-xylyl)amino]naphthalene と Ag 塩の酸化還元反応

次は、1,3,5,7-TAAnts の合成を行った。まずは、1,5-di(*m*-xylyl)-3,7-bis(pentafluorophenyl)anthracene (TAAnt 1) の合成を Table 4-3 の entry 6 の条件を用いて行ったところ、単離収率が 74%と高い効率で目的物を得ることができた (Scheme 4-7)。



Scheme 4-7. 1,5-di(*m*-xylyl)-3,7-bis(pentafluorophenyl)anthracene (TAAnt 1) の合成

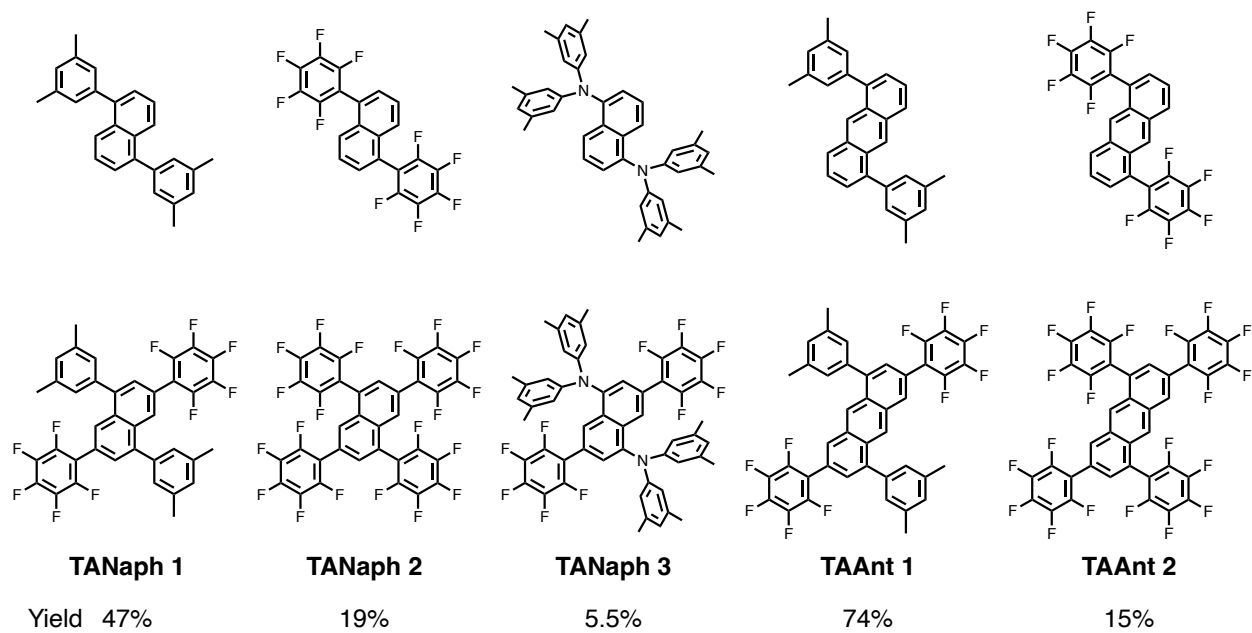
続いて、1,3,5,7-tetrakis(pentafluorophenyl)anthracene (**TAAnt 2**) の合成を同様の条件で行った (**Scheme 4-8**)。この反応で基質に用いた 1,5-DPA-F は既に 2 章で DFT 計算による構造最適化から HOMO 準位を算出しており (-5.657 eV)、naphthalene の-5.825 eV よりも高いことから収率良く **TAAnt 2** が得られると予想した。しかし、15%と低い結果になってしまった。この原因は、基質の 1,5-DPA-F や目的物の **TAAnt 2** の溶解性が低いため、反応効率が悪かったことに加えて精製操作による損失もあったためであると考察した。



Scheme 4-8. 1,3,5,7-tetrakis(pentafluorophenyl)anthracene (**TAAnt 2**) の合成

最後に、TAAs の合成結果と傾向をまとめた (**Table 4-5**)。置換基に関しては、*m*-xylyl 基を導入した基質を用いた場合に収率が最も高かった。この理由は、acene の HOMO 準位が上がるため C-H 結合の反応性が向上したためである。しかし、*N,N*-di(*m*-xylyl)amino 基のような強い電子供与性置換基の場合は、副反応の酸化還元反応が起き Ag 塩が消費されてしまうことから収率が低かった。電子求引性置換基である pentafluorophenyl 基を用いた場合は収率が低かった。1,5-Bis(pentafluorophenyl)naphthalene の場合は、原料の HOMO 準位が深く C-H 結合の反応性自体が低いためである。1,5-Bis(pentafluorophenyl)anthracene においては、HOMO 準位自体は浅かったが原料や目的物の溶解性が低いことが収率低下の原因である。

Table 4-5. TAAs の合成結果のまとめ



4-4. 1,3,5,7-Tetra-arylated acene 類の単結晶 X 線構造解析と分子集積構造

得られた5つのTAAの単結晶X線構造解析を行い、各々の母骨格と置換基の二面角や分子集積の仕方の違いを観察した。はじめに、TANaphsの単結晶X線構造解析の結果を示す (Figures 4-3 and 4-4)。TANaphsはどれもnaphthaleneと1,5位の置換基の間の二面角が大きく、naphthalene骨格間の距離は広く π - π 相互作用は観察されなかった。TANaph 1と3は置換基に *m*-xylyl 基を有しており、それらが pentafluorophenyl 基と π - π 相互作用していることが確認された。TANaph 2においては、多点でのC-F... π 相互作用やC-F...F-C相互作用が観測された。また、原料である1,5-bis(pentafluorophenyl)naphthaleneとTANaph 2の1,5位のpentafluorophenyl基の二面角を比較すると明らかにTANaph 2の二面角は大きかった。この理由は、1,5-bis(pentafluorophenyl)naphthaleneはC-F...H-C相互作用によって分子間距離が離れているが、TANaph 2は多数の相互作用により分子間距離が近くなっており、立体障害の影響を大きく受けたためであると考えた。また、TANaph 3は他の2つと比べてnaphthalene骨格が一方向に同じ向きで並んでいた。これは、amino基が回転することで *m*-xylyl基がある程度自由に動けるため、より多くの相互作用ができたためである。

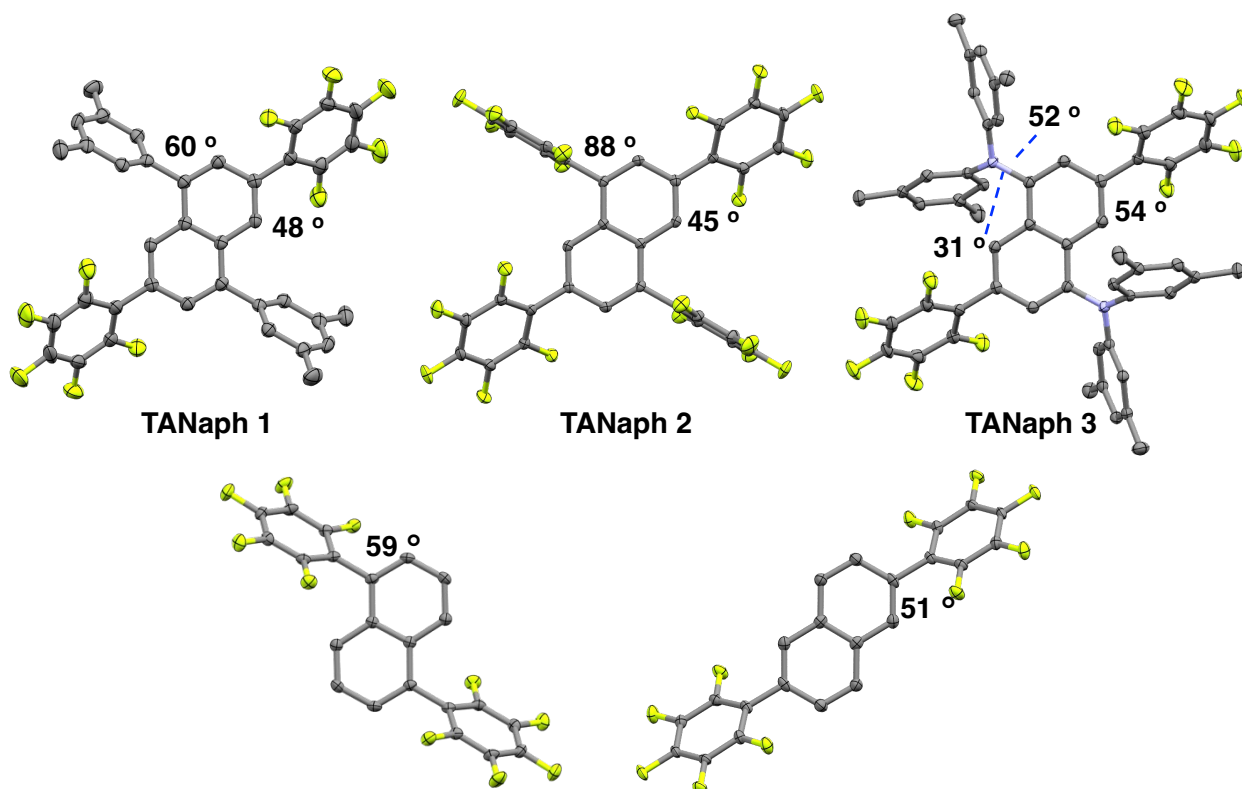


Figure 4-3. TANaphs やその構成分子の単結晶 X 線構造と二面角

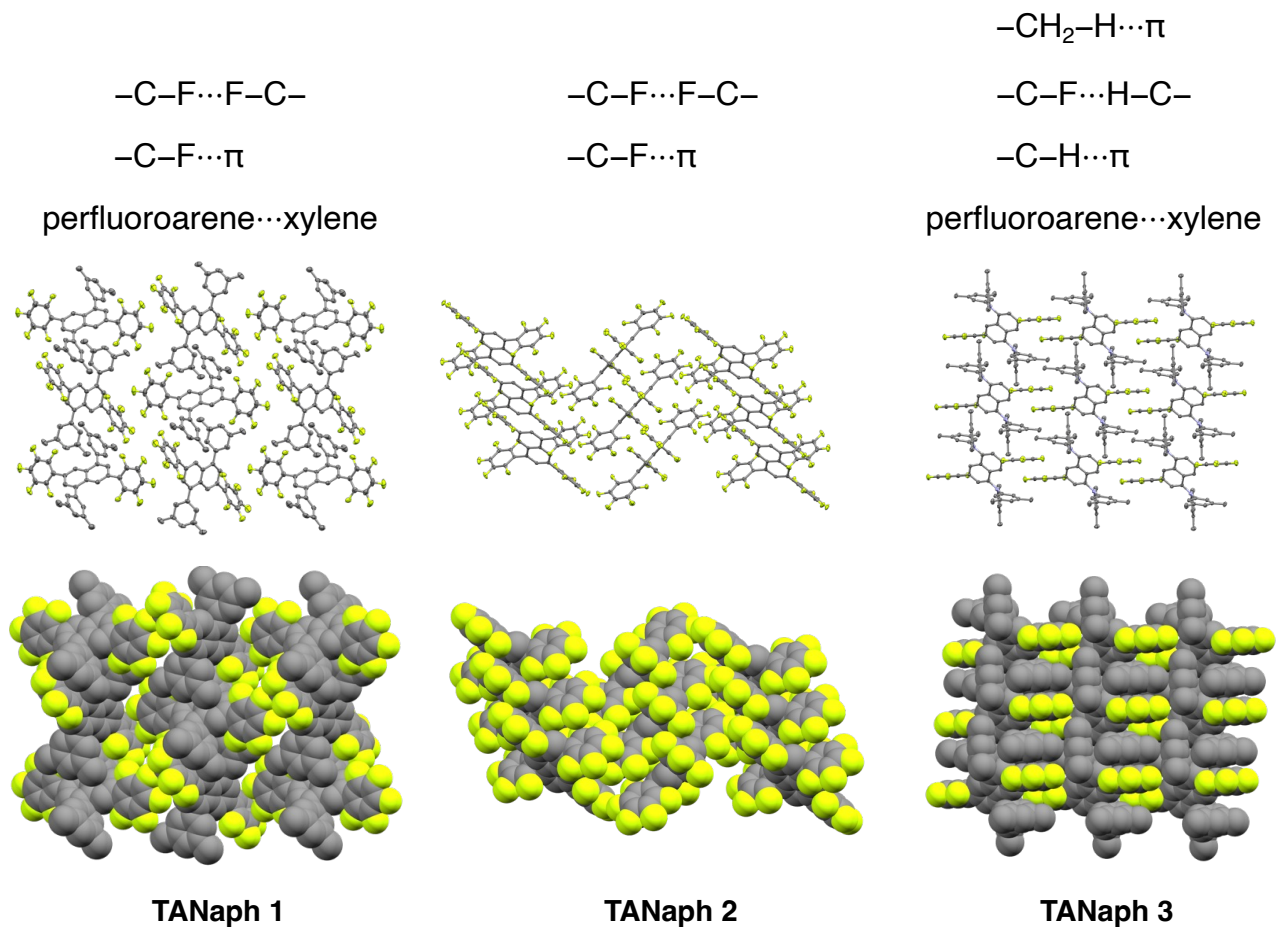


Figure 4-4. TANaphs における相互作用の種類とその集積構造

続いて、TAAnts の単結晶 X 線構造解析の結果を示す (**Figures 4-5 and 4-6**)。TAAnt 1 の置換基の二面角は、TAAnt 2 や上述の TANaphs と比較すると非常に小さいことがわかった。TAAnt 1 は非常に密に集積していることが確認された。観察された相互作用は非常に多数であり、合成した TAAs において唯一 anthracene 骨格同士の $\pi \cdots \pi$ 相互作用が観察できた。この理由は、4 点での pentafluorophenyl 基と *m*-xylyl 基の相互作用と、anthracene の π 電子が naphthalene よりも多いためである (**Figure 4-7**)。その結果、分子は密に集積し置換基の二面角も大きく減少した。TAAnt 2 の二面角が基質の 1,5-DPA-F や 2,6-DPA-F よりも大きい原因は、TANaph 2 と同様に立体障害によるものである。

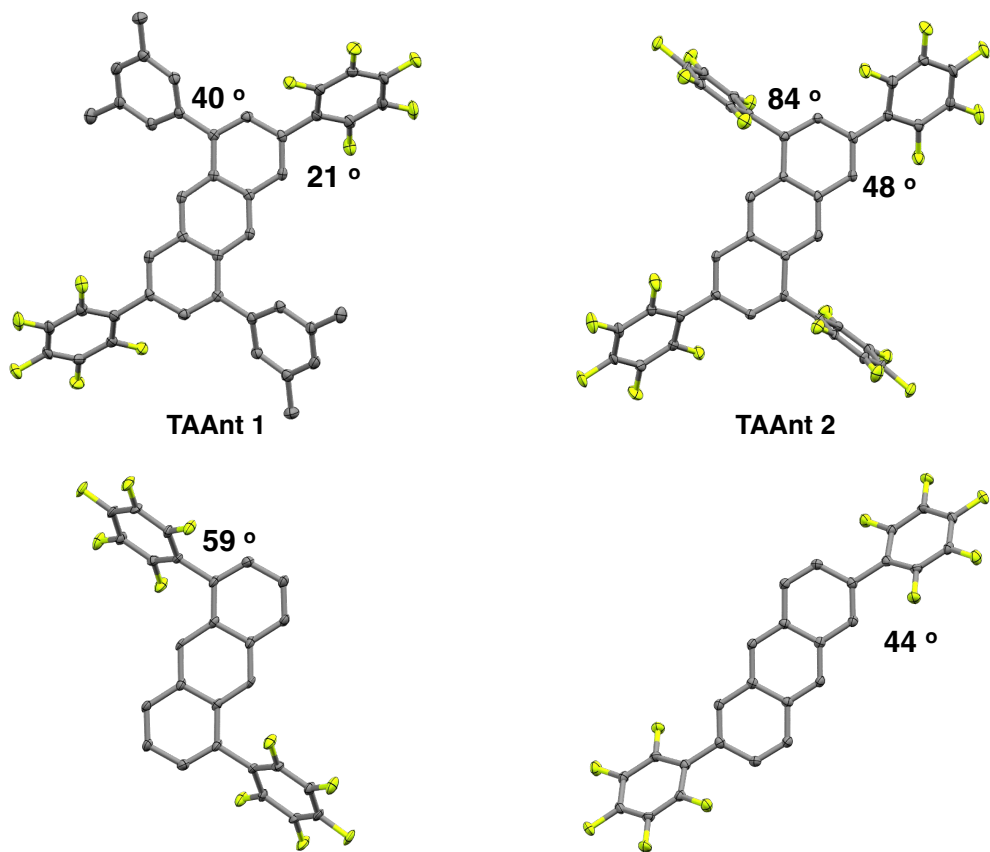
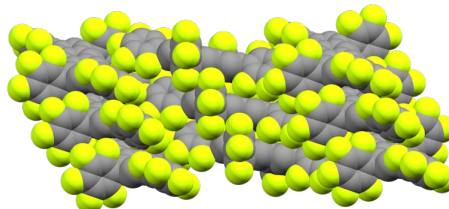
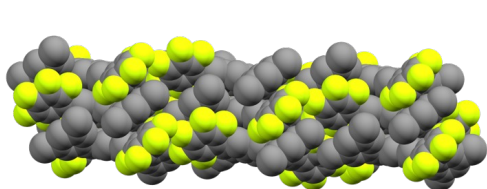
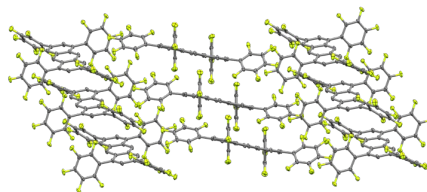
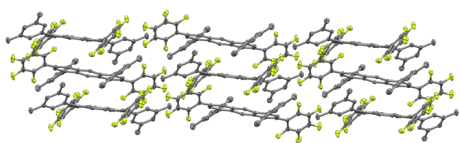


Figure 4-5. TAAnts やその構成分子の単結晶 X 線構造と二面角

-C-F...H-C-
-CH₂-H...H-C-
-C-F...F-C-
-C-F...π
anthracene...anthracene
perfluoroarene...xylene

-C-F...H-C-
-C-F...F-C-



TAAnt 1

TAAnt 2

Figure 4-6. TAAnts における相互作用の種類とその集積構造

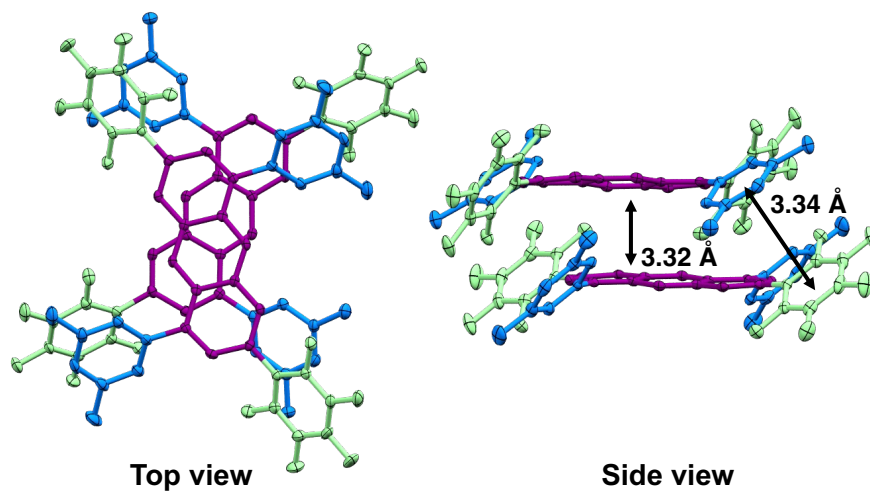


Figure 4-7. TAAnt 1の単結晶X線構造解析における密な分子集積の様子

4-5. 溶液状態の光学特性評価

これまで合成した TAA の 1.0×10^{-5} M の chloroform 溶液中における光学特性を評価した。はじめに、TANaphs の結果について説明する (Table 4-6, Figure 4-8)。TANaph 1 と 2 は 250–270 nm の領域に強い吸収ピークを示し、300 nm 付近にも弱い吸収ピークを持っていた。一方、TANaph 3 は 290 nm 付近の吸収の他に、より長波長な 410 nm 付近にも吸収ピークを示した。この傾向は発光スペクトルにおいても観察でき、TANaph 1 と 2 と比較して非常に長波長側に発光ピークを示した。TANaph 3 は分子内に donor 性置換基と acceptor 性置換基を有することから、push-pull 型であるためバンドギャップが小さいと考えられる。^[14] DFT 計算の結果からも、他の 2 つと比較してバンドギャップが小さいと算出されている (Figure 4-9)。TANaph 3 は PLQY が高く長い蛍光寿命を有していた。PLQY が高かった理由は、励起した際に分子内電荷移動錯体を形成することで、励起状態の分子構造が剛直になり振動による失活が減ったためであると考えた。また蛍光寿命が長い理由は、励起後に分子内電荷移動錯体を形成する段階を経る分長寿命化したと考えた。Figure 4-10 に TANaphs とその構成部分の 2 置換体の吸収および発光スペクトルを簡潔にまとめた。基本的には吸収と発光のどちらにおいても TANaphs の方が最も長波長にピークを有していた。TANaph 3 の吸収に関しては、1,5-bis[*N,N*-di(*m*-xylyl)amino]naphthalene よりも短波長化していた。

Table 4-6. TANaphs の chloroform 溶液中における光学特性 (chloroform 溶液、 1.0×10^{-5} M)

Molecule	λ_{abs} [nm]	λ_{Em} [nm]	PLQY [%]	Lifetime [ns]
TANaph 1	264, 311	397	34	2.0
TANaph 2	259, 305	363	not measured	not measured
TANaph 3	292, 408	501	53	13.7

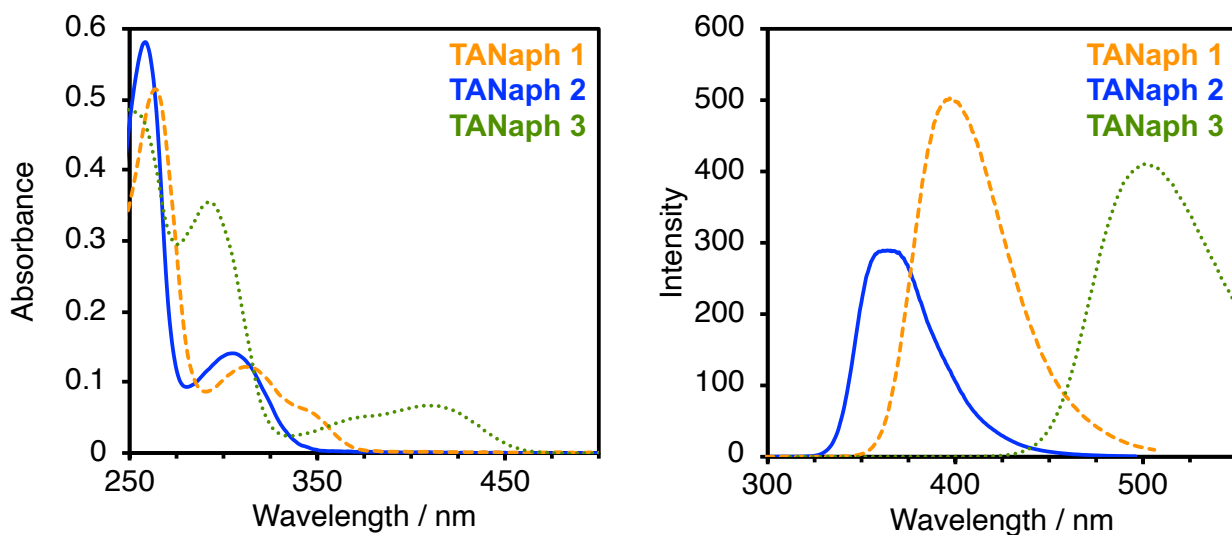


Figure 4-8. TANaphs の UV-vis 吸収 (左) 及び発光スペクトル (右) (chloroform 溶液、 1.0×10^{-5} M)

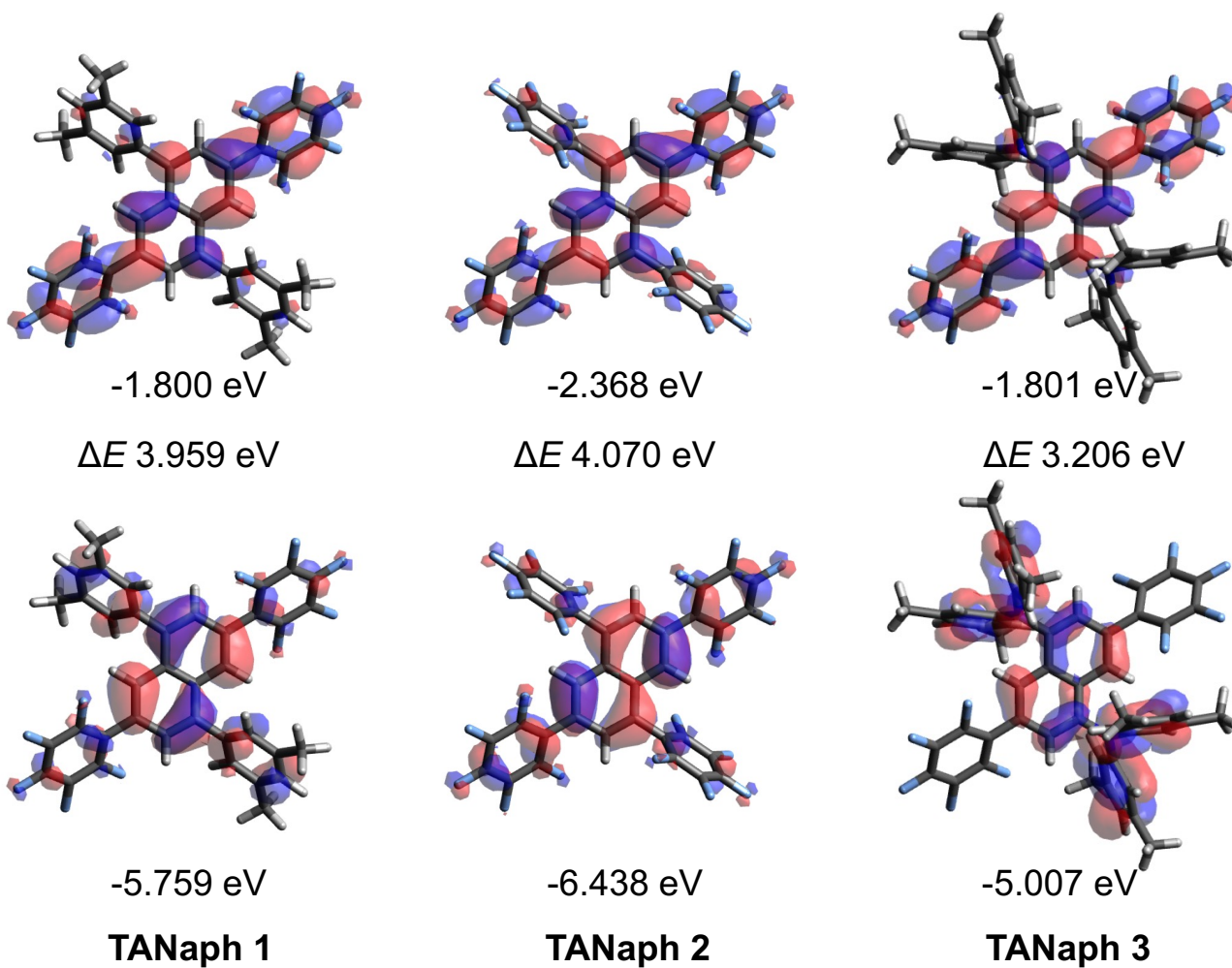


Figure 4-9. TANaphs の構造最適化から算出した HOMO 分布 (上) と LUMO 分布 (下) とバンドギャップ (DFT: B3LYP/6-31(G))

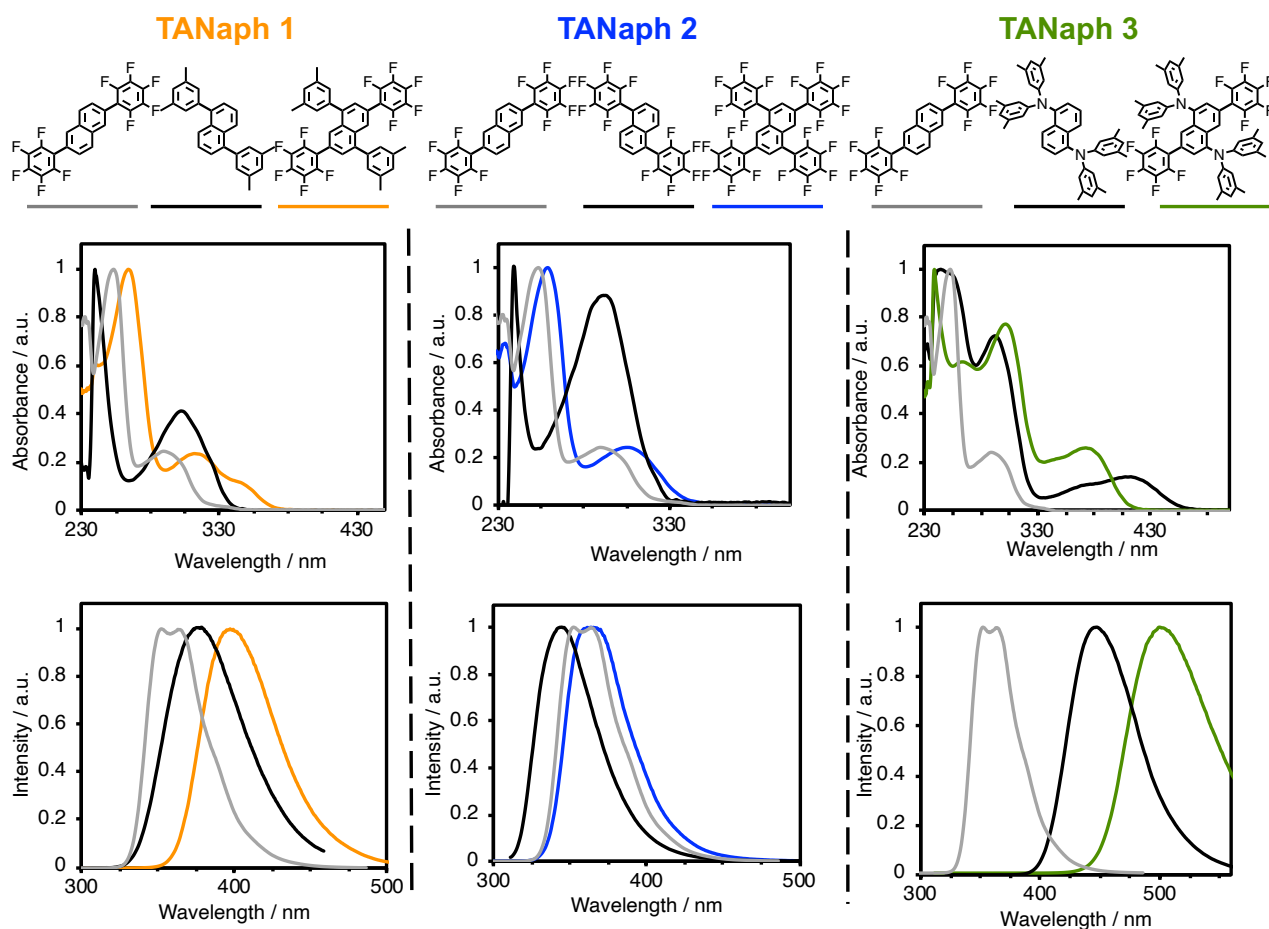
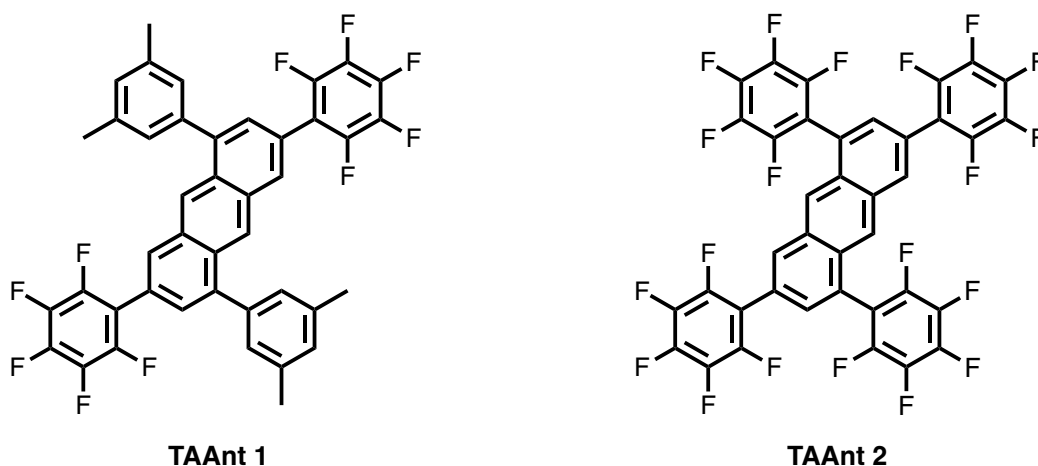


Figure 4-10. TANaphs とその構成部分の吸収・発光スペクトルの比較 (上が吸収、下が発光スペクトル)

続いて、TAAnts の結果について説明する (**Table 4-7, Figure 4-11**)。これらの分子の吸収スペクトルや発光スペクトルの形状は類似していた。**TAAnt 1** の方がどちらにおいてもやや長波長側にピークを示した。DFT 計算による構造最適化から算出したバンドギャップも同程度であった (**Figure 4-12**)。しかし、**TAAnt 1** の HOMO は *m*-xylyl 基と anthracene に局在しており、LUMO は pentafluorophenyl 基と anthracene に局在していたことから、分子内において push-pull 効果が働いたためバンドギャップが狭くなり長波長側にピークを示したのだと考えた。PLQY や蛍光寿命に関しても大きな差異は見られなかった。また、Figure 4-13 に TAAnts とその構成部分の 2 置換体の吸収および発光スペクトルを簡潔にまとめた。吸収と発光のどちらにおいても TAAnts の方が最も長波長にピークを有していた。また、TAAnts の吸収スペクトルはどちらも 2,6-DPA-F に近い形状をしていた。

Table 4-7. TAAnts の chloroform 溶液中における光学特性 (chloroform 溶液、 1.0×10^{-5} M)



Molecule	λ_{abs} [nm]	λ_{Em} [nm]	PLQY [%]	Life time [ns]
TAAnt 1	289, 388	435, 458	28	2.2
TAAnt 2	287, 378	416, 439	29	2.7

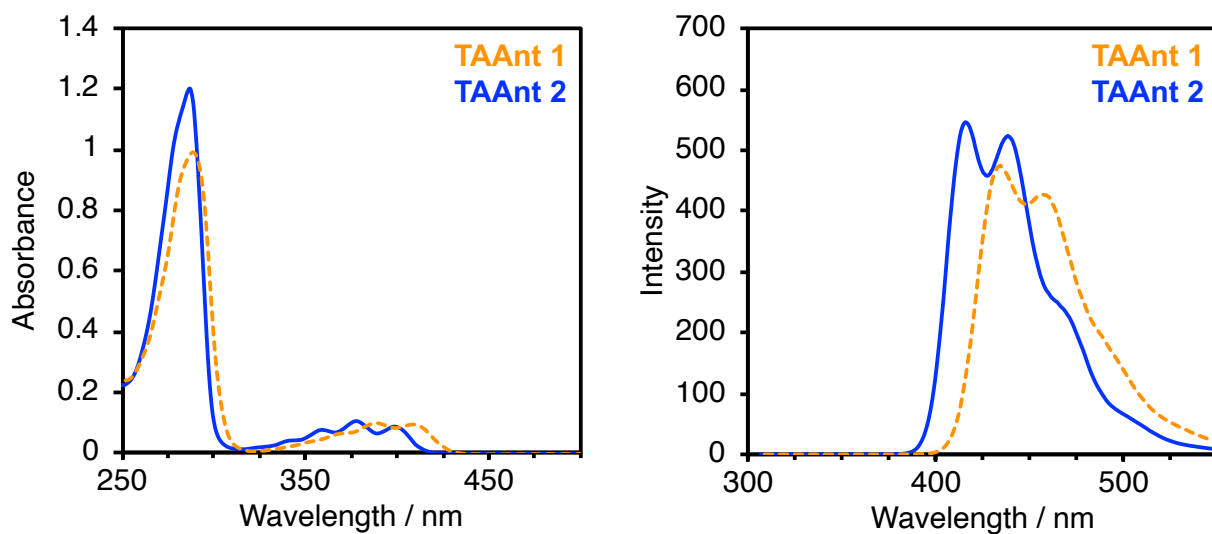


Figure 4-11. TAAnts の UV-vis 吸収 (左) 及び発光スペクトル (右) (chloroform 溶液、 1.0×10^{-5} M)

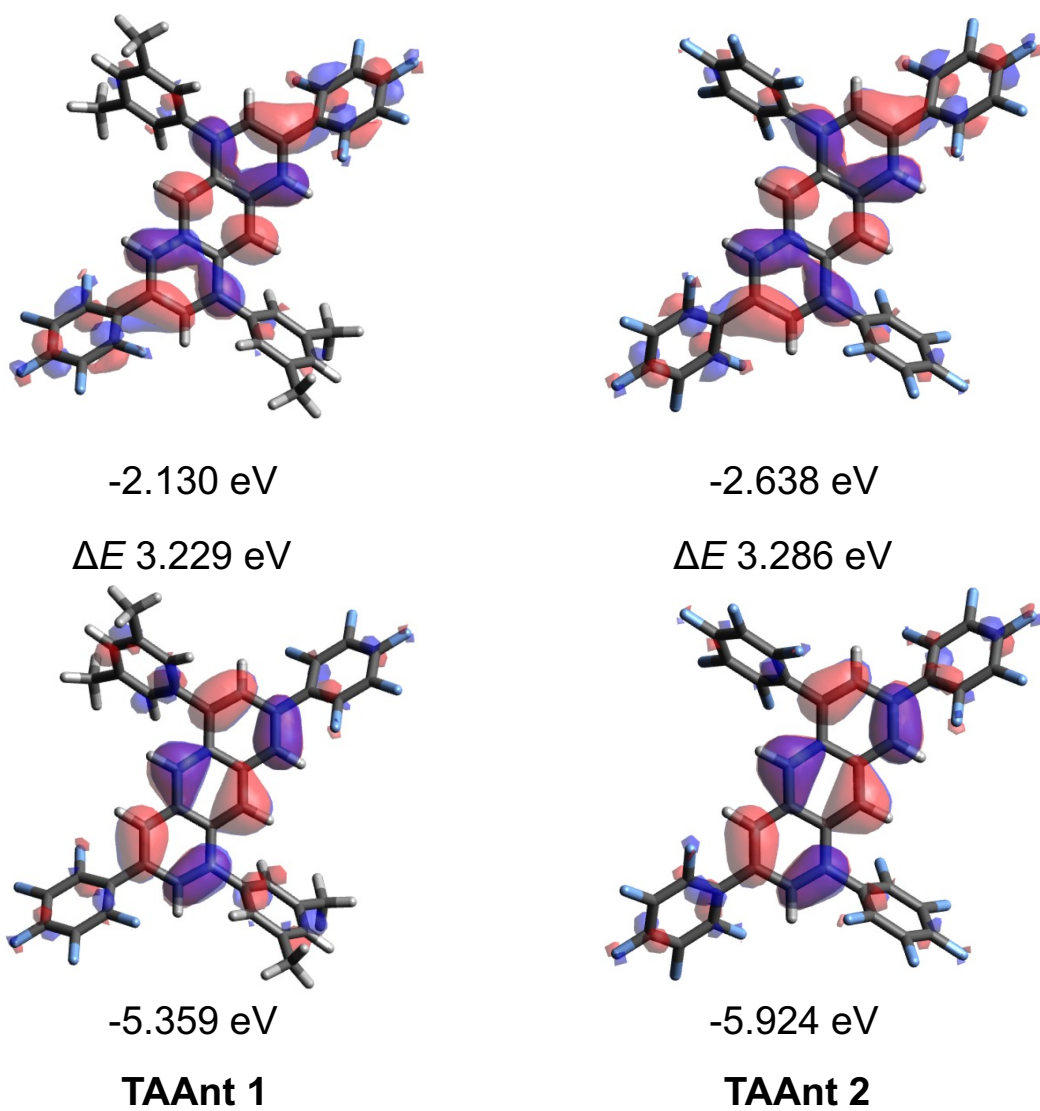


Figure 4-12. TAAnts の構造最適化から算出した HOMO 分布 (上) と LUMO 分布 (下) とバンドギャップ (DFT: B3LYP/6-31(G))

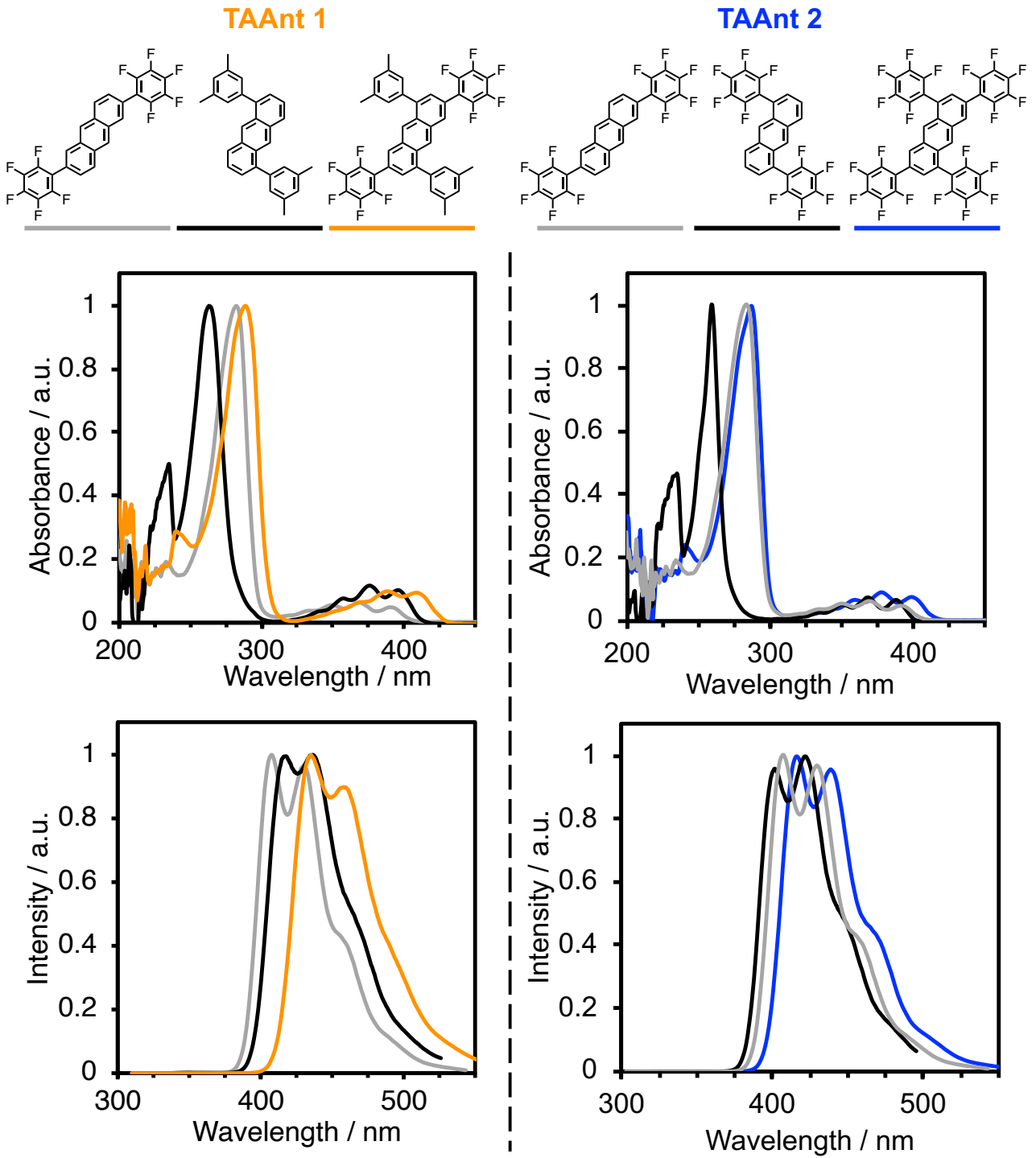


Figure 4-13. TAAnts とその構成部分の吸収・発光スペクトルの比較 (上が吸収、下が発光スペクトル)

4-6. 1,5-Di(*m*-xylyl)-3,7-bis(pentafluorophenyl)anthraceneの固体状態の光学特性評価

TAAnt 1は溶液状態では青色蛍光を示した。しかし、固体状態でUVライトを照射すると青緑色の発光を示すことがわかった。この固体状態では発光色が長波長化する挙動は他のTAAsでは観測されていない。固体状態において、anthracene骨格同士が大きく重なるような結晶構造をとる場合、長波長発光や高いPLQYを示す例がある。^[15-17] **TAAnt 1**は単結晶X線構造解析において、密に分子集積することを明らかにしている (**Figure 4-6**)。そこで、固体状態の発光特性を評価することで**TAAnt 1**の発光ピークやPLQYの変化がわかると考え、NIMSの安田先生との共同研究により真空蒸着膜における発光特性を評価した (**Table 4-8**)。TAAnt 1の真空蒸着膜は、薄膜XRD測定やAFM測定によってアモルファスで形成されていることがわかった (**Figure 4-14**)。真空蒸着膜での発光波長は501 nmと溶液状態よりも長波長シフトしていた。PLQYも若干ではあるが増加していた。この結果から、同じ固体であっても状態によって発光色が異なることが予想された。

Table 4-8. TAAnt 1の溶液状態と真空蒸着膜における光学特性

State	λ_{Em} [nm]	PLQY [%]
Solution ^[a]	435, 458	28
Film ^[b]	501 ^[c]	31

[a] Chloroform solution ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M), [b] vacuum deposited film, [c] by EL.

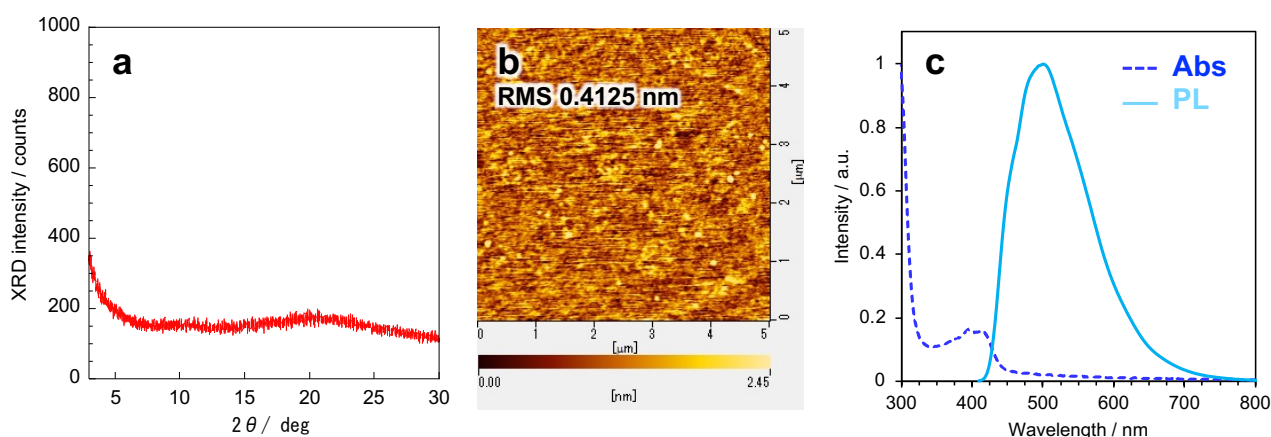

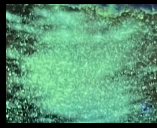



Figure 4-14. TAAnt 1の真空蒸着膜の薄膜XRDスペクトル (a) とAFM測定による表面の様子 (b) と吸収および発光スペクトル (c)

そこで、様々な固体状態の**TAAnt 1**の発光評価を行い、差異が発現するかを観察した (**Table 4-9**, **Figure 4-15**)。Chloroform溶液から乾燥させた粉末であるPowder、Powderを乳鉢ですりつぶしたGrinding、Powderをchloroform溶液に溶解させ再結晶により得られた多結晶であるCrystal、Powderを真空蒸着させたFilmの4種類のサンプルを用意した。まず、Powderでは523 nmに極大発光波長が観測でき、Filmよりも長波長側で発光していることがわかった。また、半値幅 (FWHM) をFilmと比較すると狭いことから長波長発光する成分が多いことが示唆された。次に、Grindingを測定したところ、ピークが短波長シフトすることがわかった。この原因は、密に集積していた分子がすり潰すことによって解消され、アモルファス状態へ近づいたためであると考えた。最後に、Crystalを測定したところ、Powderよりは短

波長側であったが半値幅は狭かった。これらの結果から、**TAAnt 1**はメカノクロミズム発光を示す分子であるということがわかった。また、これらを踏まえてFilmのFWHMに注目すると他と比べて非常に大きいことがわかる。Filmではアモルファスや結晶など様々な状態で膜が形成されていることが予想できる。

Table 4-9. 異なる固体状態における**TAAnt 1**の発光とその様子

State	λ_{Em} [nm] ^[a]	FWHM [nm]	Photo under UV irradiation
Powder	498, 523	103	
Grinding	477	83	
Crystal	495	55	
Film	501 ^[b]	243	-

[a] Excited by 380 nm, [b] excited by 400 nm.

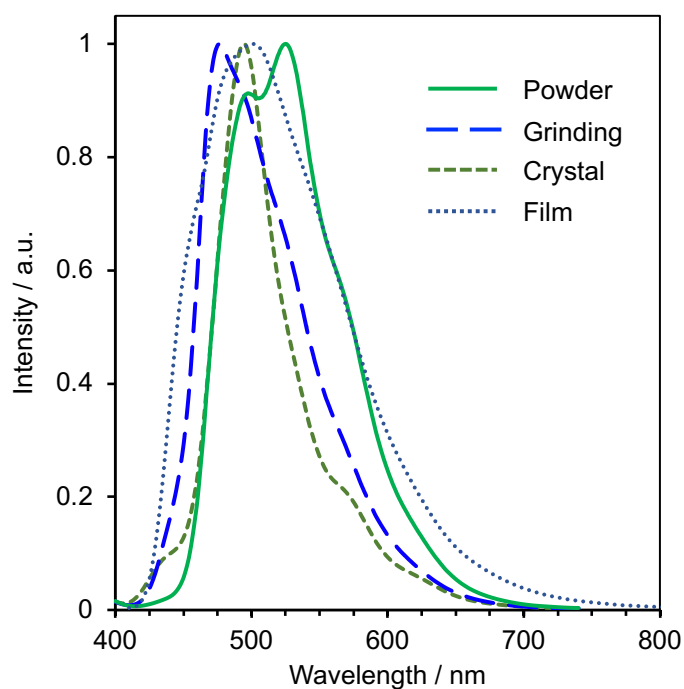


Figure 4-15. 異なる固体状態における**TAAnt 1**の発光スペクトル

最後に、**TAAnt 1**の膜質がアモルファスであることやPLQYが比較的高い値であったことから、OLEDの発光層に用いて評価を行なった (**Figures 4-16 and 4-17**)。TAAnt 1の最大輝度は2,543 cd m⁻²であり、外部量子効率 (EQE) は1.3%であった。また、上述の通りアモルファス膜であることから発光色は水色であった。**Figure 4-17 (a)** のEL発光とPL発光を比べると、スペクトルはほぼ重なっている。したがって、このOLED素子中で**TAAnt 1**は発光層として機能していることが確認された。尚、EL発光で400 nm付近に小さなピークが観測された。比較としてpoly(9-vinylcarbazole) (PVK) と**TAAnt 1**のみのEL発光を観察すると400 nm付近にピークは現れないことから、正孔が**TAAnt 1**を通過して2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole) (TPBi) との界面付近で再結合していると予測できる。従って、このマイナーピークはTPBi由来の発光だと思われる。

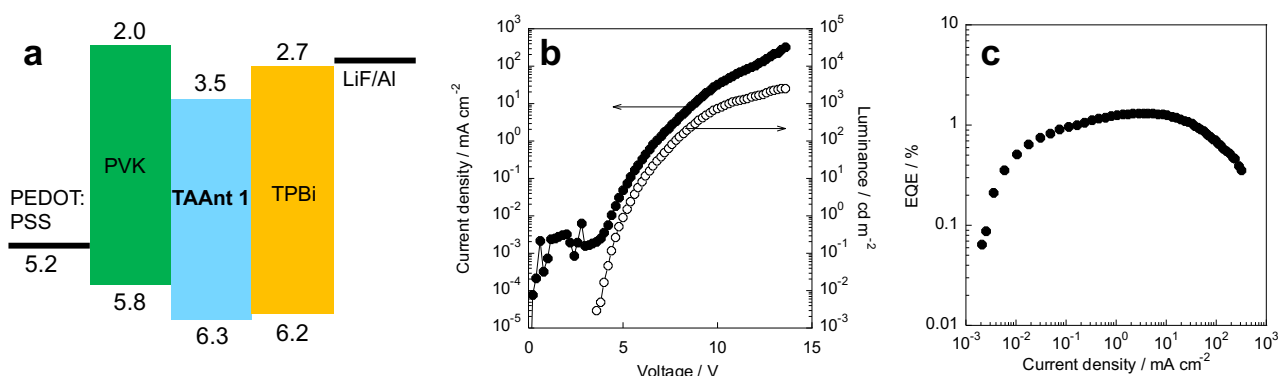


Figure 4-16. OLED構造 (a) と電流密度(J)-輝度(L)-電圧(V)特性 (b)、効率-J特性 (c)

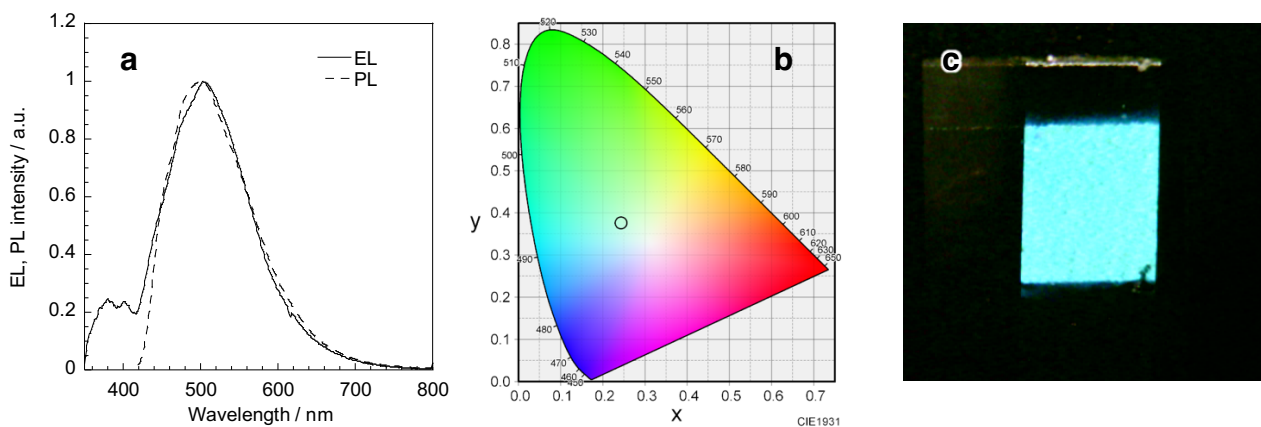


Figure 4-17. OLEDのEL、TAAnt 1のPL発光スペクトル (a)、真空蒸着膜の色度座標 (b) とEL発光の様子 (c)

4-7. 結言

以上、本章では従来法と位置特異的 CDC 反応を相補的に組み合わせることにより、1,3,5,7-TAAs を簡便に合成することを達成した。さらに、その分子集積や光学特性から、導入した置換基の組み合わせによる差異を明らかにした。

本合成手法では、入手容易な 1,5-dibromo acene を出発原料に従来法により aryl 基を導入した後、立体的に空いた 3,7 位選択的に独自の CDC 反応により、異なる aryl 基を精密に導入することができる。また、導入された置換基のうち *m*-xylyl 基のような適度な電子供与性置換基を導入すると CDC 反応の収率が高くなることも明らかとなった。特に、1,5-di(*m*-xylyl)anthracene との反応において、14 箇所の異なる環境の C-H 結合のうち選択的に 3,7 位の 2 箇所のみで反応でき、74%と高い収率で反応が進行することがわかった。したがって、複雑な TAAs を簡便かつ効率的に合成可能になった。

また *m*-xylyl 基を有する TAAs においては perfluoroarene–benzene 相互作用が起きていることを見出した。中でも、**TAAnt 1** は分子が有する 4 つの置換基全てにおいて相互作用を発現し、anthracene 骨格同士が強くスタッキングしていた。加えて、粉末状態では緑色の蛍光を示しアモルファス状態では青色発光を示すメカノクロミズムも観察できた。また、donor 性置換基と acceptor 性置換基を有する **TANaph 3** はバンドギャップが狭く、より長波長で発光することもわかった。

以上、本章で開発したこの手法により簡便かつ精密に異なる aryl 基を導入した 1,3,5,7-TAAs が合成可能になった。さらに、置換基の組み合わせによって集積構造や光学特性に変化をもたらす可能性も示した。

4-8. 実験項

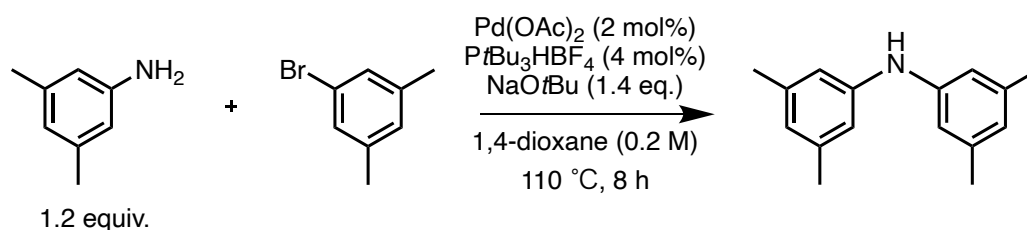
General, Measurement, and Materials.

^1H , ^{19}F , and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were recorded using Bruker AVANCE-400 NMR spectrometer and AVANCE-600 NMR spectrometer. APCI TOF/Mass spectra were recorded on Bruker micrOTOF2-kp. Elemental analyses were carried out using a Perkin-Elmer 2400 CHN elemental analyzer and Yanaco CHN coder MT-6 or MT-5. Crystal Structure Determination Intensity data were collected on a Bruker SMART APEX II ULTRA with Mo K α radiation. UV-vis absorption and PL spectra for solution, crystal, and ground powder samples were recorded on a Hitachi U-3900H and Hitachi F-2700 fluorescence spectrophotometer, respectively. Evaluation of emission lifetime was carried out with a HORIBA FluoroCube. The PL quantum yields of the emission were measured using a Hamamatsu Photonics C9920-02 absolute PL quantum yield spectrometer. UV-vis absorption and PL spectra for a vacuum-deposited film were recorded on a Hitachi U-3010 and JASCO FP-6500 spectrophotometers, respectively. The HOMO energy level was estimated by photoelectron yield spectroscopy (PYS) using a Riken Keiki AC-3 spectrometer. Out-of-plane XRD measurements were performed using MiniFlex600 (Rigaku). The atomic force microscopy (AFM) measurement of the surface morphology of the samples was conducted on AFM5100N and AFM5000II (Hitachi High-Tech Corporation). Anhydrous toluene, THF, 1,4-dioxane, CPME, DMF, and DMAc were purchased from Kanto Chemical and used as dry solvents. PVK (Poly(9-vinylcarbazole) and TPBi (2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)) were purchased from Tokyo Chemical Industry.

Fabrication and characterization of OLEDs

OLEDs were fabricated in the following configuration: ITO/PEDOT:PSS/PVK/**TAAnt 1**/TPBi/LiF/Al. The patterned indium tin oxide (ITO) glass (conductivity: 10 Ω /square) was pre-cleaned in an ultrasonic bath of acetone and ethanol and then treated in an ultraviolet-ozone chamber. A thin layer (40 nm) of PEDOT:PSS was spin-coated onto the ITO at 3000 rpm and air-dried at 110 $^{\circ}\text{C}$ for 10 min on a hot plate. The substrate was then transferred to a N_2 -filled glove box where it was re-dried at 110 $^{\circ}\text{C}$ for 10 min on a hot plate. Subsequently, a thin layer (34 nm) of PVK (CHCl_3 solution) was spin-coated onto the PEDOT:PSS surface at 800 rpm and dried at 150 $^{\circ}\text{C}$ for 10 min on a hot plate. **TAAnt 1** (30 nm) was deposited onto the PVK layer with conventional thermal evaporation at a chamber pressure lower than 2×10^{-4} Pa. TPBi (40 nm), LiF (1 nm) and Al (100 nm) were then deposited onto the active layer with conventional thermal evaporation, which provided the devices with an active area of 2×2 mm 2 . Current-voltage characteristics and luminance of the OLED were simultaneously measured using an ADCMT 6245 DC voltage current source/monitor (ADC CORPORATION) and an LS-100 luminance meter (KONICA MINOLTA, INC.), respectively. The EL spectra were measured using an array spectrometer (MCPD-9800-311C, Otsuka Electronics Co, Ltd.).

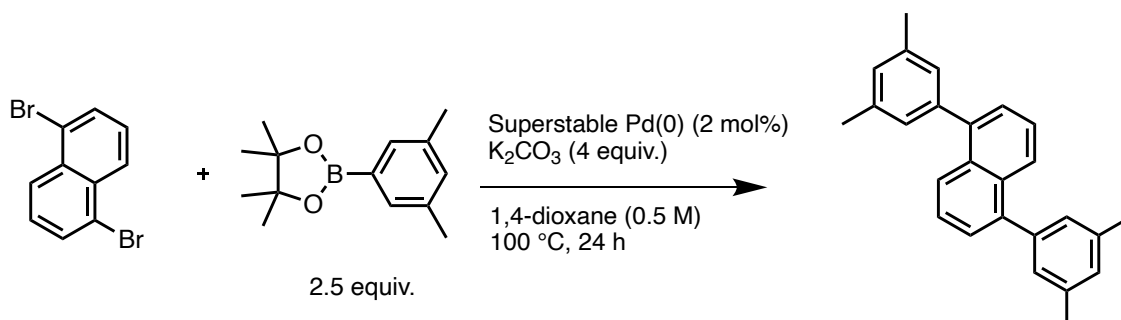
Synthesis of *N,N*-di(*m*-xylyl)amine



A mixture of Pd(OAc)₂ (22 mg, 0.10 mmol), PtBu₃HBF₄ (58 mg, 0.20 mmol), NaOtBu (673 mg, 7.0 mmol), 1-bromo-3,5-dimethylbenzene (685 μL, 5.0 mmol), and 3,5-dimethylaniline (750 μL, 6.0 mmol) was stirred in 1,4-dioxane (25 mL) for 8 h at 110 °C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and diluted with dichloromethane (30 mL). The organic phase was washed with water, and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (30 mL x 3). The combined organic solution was dried over Mg₂SO₄. After filtration and removal of the solvent, the product was isolated by column chromatography on silica gel (hexane/ethyl acetate = 97:3) to give *N,N*-bis(*m*-xylyl)amine (1.04 g, 92%).^[18]

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, room temperature): δ 6.69 (s, 4 H), 6.57 (s, 2 H), 5.52 (s, 1 H), 2.27 (s, 12 H).

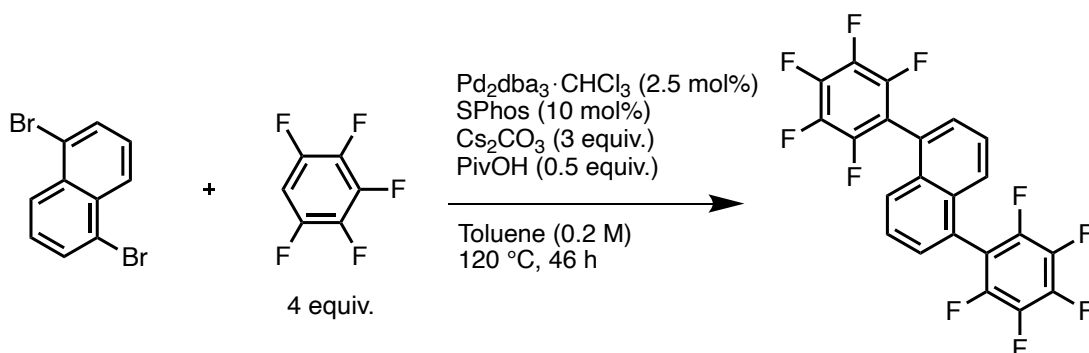
Synthesis of 1,5-di(*m*-xylyl)naphthalene



A mixture of SuperstablePd(0) (21 mg, 0.010 mmol), K₂CO₃ (276 mg, 2.0 mmol), 1,5-dibromonaphthalene (143 mg, 0.50 mmol), and 5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-*m*-xylene (290 mg, 1.25 mmol) was stirred in 1,4-dioxane (1 mL) for 24 h at 100 °C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and diluted with CHCl₃ (10 mL). The organic phase was washed with water, and the solvent was removed in vacuo. The organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted with CHCl₃ (10 mL x 3). The combined organic solution was dried over Na₂SO₄. After filtration and removal of the solvent, the product was isolated by column chromatography on silica gel using a hexane as an eluent to give 1,5-di(*m*-xylyl)naphthalene (134 mg, 80%).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, room temperature): δ 7.90 (d, 2 H, *J* = 8.0 Hz), 7.43 (t, 2 H, *J* = 7.8 Hz), 7.39 (d, 2 H, *J* = 6.5 Hz), 7.13 (s, 4 H), 7.08 (s, 2 H), 2.41 (s, 12 H). ¹³C{¹H} NMR (150 MHz, CDCl₃, room temperature): δ 141.0, 140.7, 137.7, 132.0, 128.8, 128.0, 126.6, 125.7, 125.2, 21.4. APCI-TOF MS: *m/z* Calcd. for C₂₆H₂₄ (M+H⁺) 337.1951, Found 337.1953.

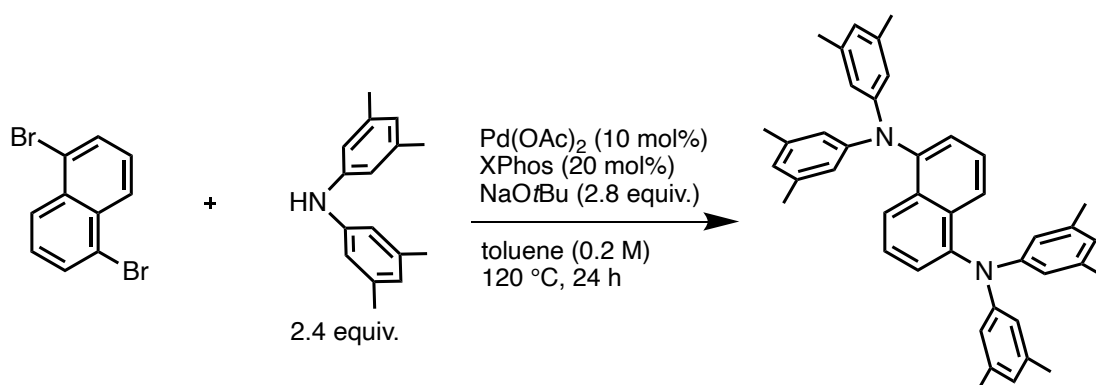
Synthesis of 1,5-bis(pentafluorophenyl)naphthalene



A mixture of $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (13.3 mg, 0.0125 mmol), SPhos (20.5 mg, 0.050 mmol), pivalic acid (30 μL , 0.25 mmol), cesium carbonate (490 mg, 1.5 mmol), 1,5-dibromonaphthalene (143 mg, 0.50 mmol), and pentafluorobenzene (220 μL , 2.0 mmol) was stirred in toluene (2.5 mL) for 46 h at 120 °C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and diluted with CHCl_3 (10 mL). The organic phase was washed with water, and the aqueous layer was extracted with CHCl_3 (10 mL x 3). The combined organic solution was dried over Na_2SO_4 . After filtration and removal of the solvent, the product was isolated by column chromatography on silica gel using a hexane as an eluent to give 1,5-bis(pentafluorophenyl)naphthalene (197 mg, 86%).

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ 7.65 (d, 2 H, $J = 8.5$ Hz), 7.61 (dd, 2 H, $J = 8.5, 6.5$ Hz), 7.52 (d, 2 H, $J = 7.0$ Hz). ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ -142.3 (dd, 4 F, $J_F = 22.8, 8.8$ Hz), -157.1 (t, 2 F, $J_F = 20.2$ Hz), -164.6 (td, 4 F, $J_F = 21.9, 8.2$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ 144.6 (dm, $J_F = 248.0$ Hz), 141.1 (dm, $J_F = 258.0$ Hz), 137.8 (dm, $J_F = 249.0$ Hz), 131.8, 129.6, 126.7, 126.4, 124.6, 114.0. APCI-TOF MS: m/z Calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_6\text{F}_{10}$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 461.0383, Found 461.0383.

Synthesis of 1,5-bis[*N,N*-di(*m*-xylyl)amino]naphthalene

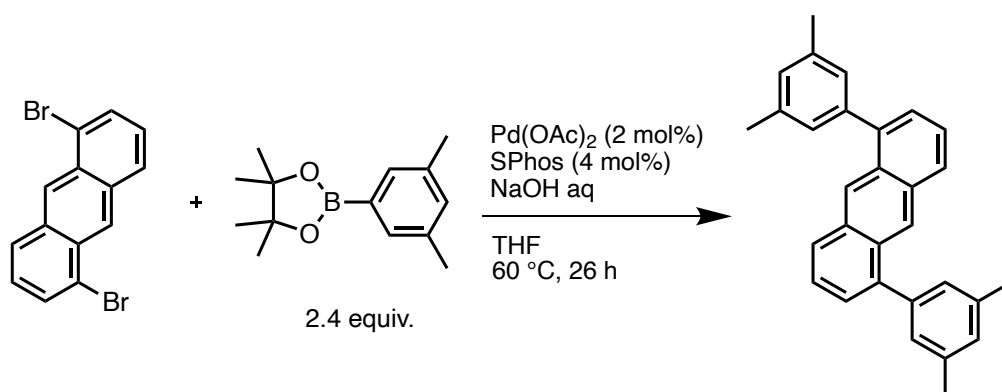


A mixture of $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (9.0 mg, 0.040 mmol), XPhos (38 mg, 0.080 mmol), NaOtBu (108 mg, 1.1 mmol), 1,5-dibromonaphthalene (114 mg, 0.40 mmol), and *N,N*-di(*m*-xylyl)amine (234 μL , 0.96 mmol) was stirred in toluene (25 mL) for 24 h at 120 °C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and the solvent was removed in vacuo. The mixture was extracted by Soxhlet

extraction with MeOH, hexane and CHCl₃. A solvent of the extract by CHCl₃ was removed in vacuo to give 1,5-bis[*N,N*-di(*m*-xylyl)amino]naphthalene (186 mg, 81%).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, room temperature): δ 7.90 (d, 2 H, *J* = 8.6 Hz), 7.32 (dd, 2 H, *J* = 8.3, 7.4 Hz), 7.24 (d, 2 H, *J* = 7.3 Hz), 6.64 (s, 8 H), 6.59 (s, 4 H), 2.18 (s, 24 H). ¹³C{¹H} NMR (150 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane-*d*₂, 373 K): δ 148.7, 144.3, 138.2, 133.4, 126.8, 126.1, 123.3, 122.5, 120.0, 21.1. APCI-TOF MS: *m/z* Calcd. for C₄₂H₄₂N₂ (M+H⁺) 575.3421, Found 575.3441.

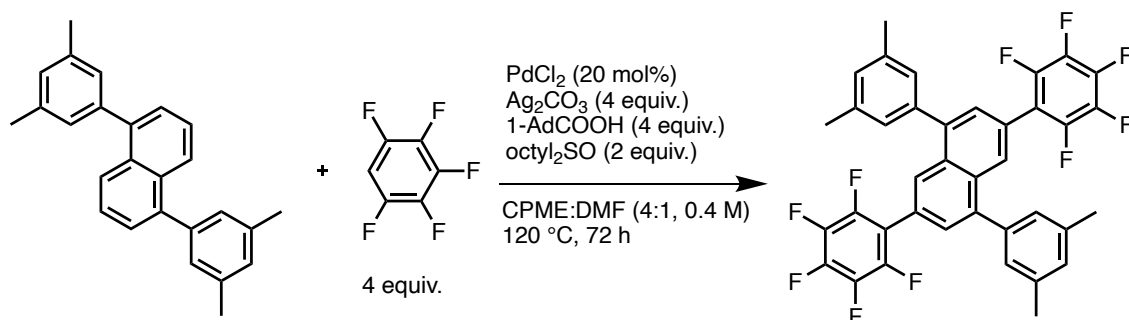
Synthesis of 1,5-di(*m*-xylyl)anthracene



A mixture of Pd(OAc)₂ (11.2 mg, 0.050 mmol) and SPhos (41 mg, 0.10 mmol) was stirred in THF (1.2 mL) for 30 minutes at room temperature. The catalyst solution was added to a mixture of 5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-*m*-xylene (556 mg, 2.4 mmol), 5 M NaOH aqueous solution (1.4 mL, 7.0 mmol) and THF (4.8 mL). Then, 1,5-dibromoanthracene (366 mg, 1.0 mmol) was added to the solution. The reaction mixture was stirred for 26 h at 60 °C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and diluted with CHCl₃ (10 mL). The organic phase was washed with water, and the aqueous layer was extracted with CHCl₃ (10 mL x 3). The combined organic solution was dried over Mg₂SO₄. After filtration and removal of the solvent, the product was isolated by column chromatography on silica gel using a hexane as an eluent to give 1,5-bis(*m*-xylyl)anthracene (380 mg, 98%).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, room temperature): δ 8.52 (s, 2 H), 7.90 (dd, 2 H, *J* = 8.5, 1.0 Hz), 7.45 (dd, 2 H, *J* = 8.5, 7.0 Hz), 7.37 (dd, 2 H, *J* = 6.8, 1.3 Hz), 7.22 (s, 4 H), 7.14 (s, 2 H), 2.45 (s, 12 H). ¹³C{¹H} NMR (150 MHz, CDCl₃, room temperature): δ 140.8, 140.2, 137.9, 132.0, 130.1, 129.0, 128.2, 127.9, 126.1, 125.3, 124.8, 21.5. APCI-TOF MS: *m/z* Calcd. for C₃₀H₂₆ (M+H⁺) 387.2108, Found 387.2104.

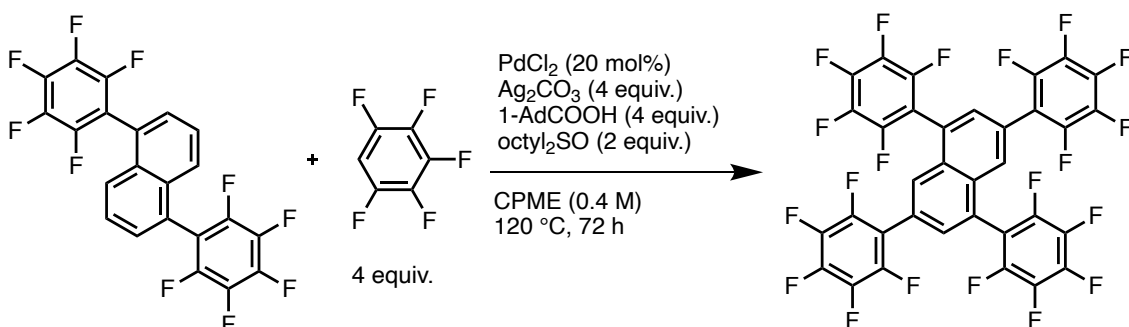
Synthesis of 1,5-di(*m*-xylyl)-3,7-bis(pentafluorophenyl)naphthalene



A mixture of PdCl_2 (7.2 mg, 0.040 mmol), di-*n*-octylsulfoxide (110 mg, 0.40 mmol), 1-adamantanecarboxylic acid (144 mg, 0.80 mmol), silver(I) carbonate (180 mg, 0.80 mmol), 1,5-di(*m*-xylyl)naphthalene (67.3 mg, 0.20 mmol), and pentafluorobenzene (88 μL , 0.80 mmol) was stirred in cyclopentylmethylether (0.40 mL) and dimethylformamide (0.10 mL) for 72 h at 120 °C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and diluted with CHCl_3 . Following Celite® filtration, the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was isolated by column chromatography on silica gel using a hexane as an eluent and HPLC. The solvent was removed in vacuo to give 1,5-di(*m*-xylyl)-3,7-bis(pentafluorophenyl)naphthalene (63.2 mg, 47%).

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ 8.04 (s, 2 H), 7.51 (s, 2 H), 7.18 (s, 2 H), 7.11 (s, 2 H), 2.42 (s, 12 H). ^{19}F NMR (376 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane-*d*₂, room temperature): δ -146.3 (dd, 4 F, $J_F = 23.7, 7.9$ Hz), -158.3 (t, 2 F, $J_F = 21.0$ Hz), -165.1 (dt, 4 F, $J_F = 22.4, 7.0$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane-*d*₂, 373 K): δ 144.3 (dm, $J_F = 244.4$ Hz), 141.9, 139.3, 137.9, 137.9 (dm, $J_F = 265.4$ Hz), 131.9, 129.3, 128.1, 127.8, 127.7, 124.2, 115.9, 21.0. Elemental analysis: Calcd.: C 68.27%, H 3.32%; Found: C 68.59%, H 3.27%. APCI-TOF MS: m/z Calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{F}_{10}$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 669.1635, Found 669.1639.

Synthesis of 1,3,5,7-tetrakis(pentafluorophenyl)naphthalene

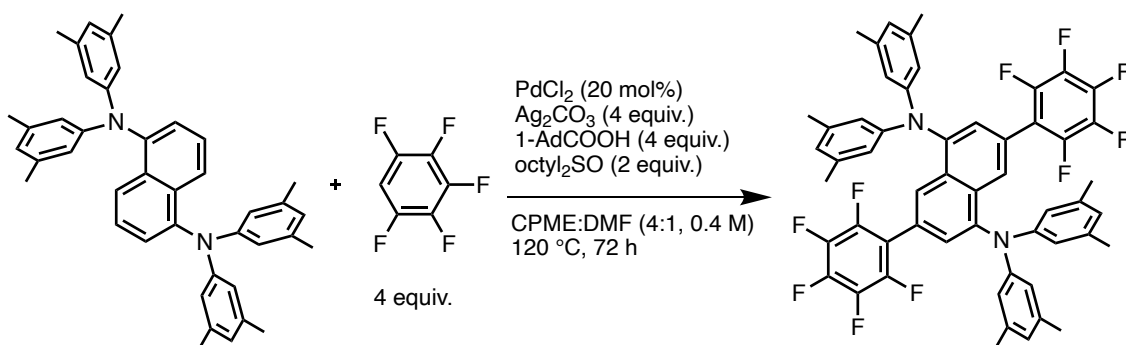


A mixture of PdCl_2 (7.2 mg, 0.040 mmol), di-*n*-octylsulfoxide (110 mg, 0.40 mmol), 1-adamantanecarboxylic acid (144 mg, 0.80 mmol), silver(I) carbonate (180 mg, 0.80 mmol), 1,5-bis(pentafluorophenyl)naphthalene (67.3 mg, 0.20 mmol), and pentafluorobenzene (88 μL , 0.80 mmol) was stirred in cyclopentylmethylether (0.40 mL) for 72 h at 120 °C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and diluted with CHCl_3 . Following Celite® filtration, the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was isolated by column chromatography

on silica gel using a hexane as an eluent. The solvent was removed in vacuo to give 1,3,5,7-tetrakis(pentafluorophenyl)naphthalene (30.0 mg, 19%).

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ 7.78 (s, 2 H), 7.66 (s, 2 H). ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ -141.9 (dd, 4 F, $J_F = 21.9$, 7.9 Hz), -145.9 (dd, 4 F, $J_F = 22.8$, 8.8 Hz), -155.2 (t, 2 F, $J_F = 21.0$ Hz), -156.2 (t, 2 F, $J_F = 21.0$ Hz), -163.5 (td, 4 F, $J_F = 21.0$, 7.0 Hz), -164.0 (td, 4 F, $J_F = 21.9$, 7.0 Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 , 373 K): δ 144.6 (dm, $J_F = 242.2$ Hz), 144.3 (dm, $J_F = 253.2$ Hz), 141.6 (dm, $J_F = 266.5$ Hz), 138.0 (dm, $J_F = 254.3$ Hz) 131.5, 131.4, 128.4, 125.9, 114.2, 112.6. As the solubility of this compound was low, a few signal of quaternary carbons could not be observed even by high temperature NMR with 24 h integration. An analytically pure sample was obtained by recrystallization from toluene solution. Elemental analysis: Calcd. for $\text{C}_{34}\text{H}_4\text{F}_{20}\cdot[\text{C}_7\text{H}_8]_{0.5}$: C 53.72%, H 0.96%; Found: C 54.10%, H 0.63%. APCI-TOF MS: m/z Calcd. for $\text{C}_{34}\text{H}_4\text{F}_{20}$ M 791.9994, Found 791.9972.

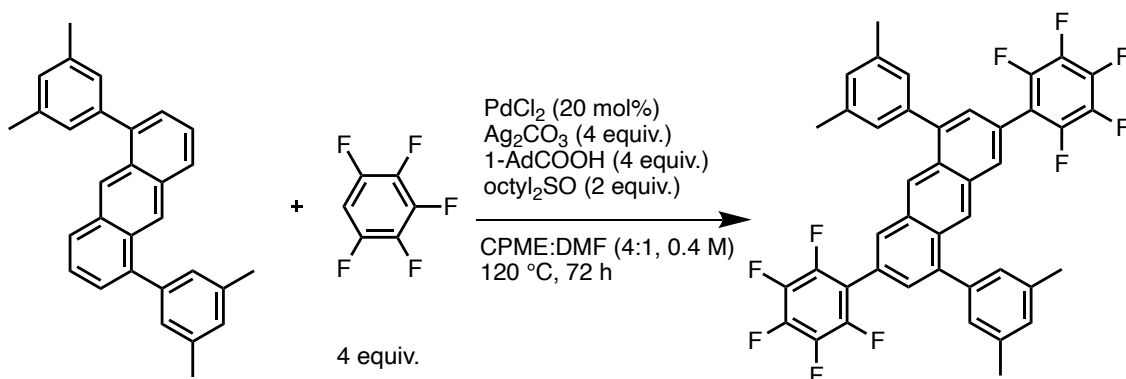
Synthesis of 1,5-bis[*N,N*-di(*m*-xylyl)amino]-3,7-bis(pentafluorophenyl)naphthalene



A mixture of PdCl_2 (7.2 mg, 0.040 mmol), di-*n*-octylsulfoxide (110 mg, 0.40 mmol), 1-adamantanecarboxylic acid (144 mg, 0.80 mmol), silver(I) carbonate (180 mg, 0.80 mmol), 1,5-bis[*N,N*-di(*m*-xylyl)amino]naphthalene (67.3 mg, 0.20 mmol), and pentafluorobenzene (88 μL , 0.80 mmol) was stirred in cyclopentylmethylether (0.40 mL) and dimethylformamide (0.10 mL) for 72 h at 120 °C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and diluted with CHCl_3 . Following Celite® filtration, the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was isolated by column chromatography on silica gel (hexane/ $\text{CHCl}_3 = 4:1$) and HPLC. The solvent was removed in vacuo to give 1,5-bis[*N,N*-di(*m*-xylyl)amino]-3,7-bis(pentafluorophenyl)naphthalene (10.0 mg, 5.5%).

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ 8.05 (s, 2 H), 7.34 (s, 2 H), 6.69 (s, 8 H), 6.67 (s, 4 H), 2.23 (s, 24 H). ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ -146.1 (dd, 4 F, $J_F = 22.8$, 7.0 Hz), -158.4 (t, 2 F, $J_F = 21.0$ Hz), -165.5 (td, 4 F, $J_F = 21.5$, 7.6 Hz). APCI-TOF MS: m/z Calcd. for $\text{C}_{54}\text{H}_{40}\text{F}_{10}\text{N}_2$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 907.3105, Found 907.3088.

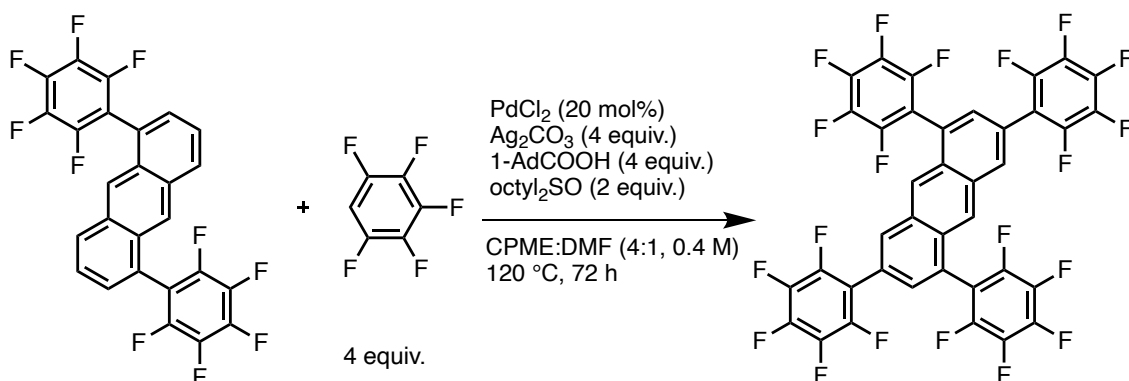
Synthesis of 1,5-di(*m*-xylyl)-3,7-bis(pentafluorophenyl)anthracene



A mixture of PdCl₂ (7.2 mg, 0.040 mmol), di-*n*-octylsulfoxide (110 mg, 0.40 mmol), 1-adamantanecarboxylic acid (144 mg, 0.80 mmol), silver(I) carbonate (180 mg, 0.80 mmol), 1,5-di(*m*-xylyl)anthracene (77.3 mg, 0.20 mmol), and pentafluorobenzene (88 μL, 0.80 mmol) was stirred in cyclopentylmethylether (0.40 mL) and dimethylformamide (0.10 mL) for 72 h at 120 °C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and diluted with CHCl₃. Following Celite® filtration, the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was isolated by column chromatography on silica gel using a hexane as an eluent. The solvent was removed in vacuo to give 1,5-di(*m*-xylyl)-3,7-bis(pentafluorophenyl)anthracene (106 mg, 74%).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, room temperature): δ 8.61 (s, 2 H), 8.03 (s, 2 H), 7.43 (s, 2 H), 7.24 (s, 4 H), 7.16 (s, 2 H), 2.45 (s, 12 H). ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃, room temperature): δ -145.7 (dd, 4 F, *J*_F = 23.7, 7.9 Hz), -158.2 (t, 2 F, *J*_F = 21.0 Hz), -165.1 (td, 4 F, *J*_F = 21.9, 8.2 Hz). ¹³C{¹H} NMR (150 MHz, CDCl₃, room temperature): δ 144.4 (dm, *J*_F = 244.9 Hz), 141.2, 139.6, 138.1, 137.9 (dm, *J*_F = 249.3 Hz), 132.2, 130.5, 130.1, 129.5, 127.8, 127.4, 126.5, 123.4, 115.9, 21.4. As the solubility of this compound was low, a few signal of quaternary carbons could not be observed even by NMR with 24 h integration. Elemental analysis: Calcd.: C 70.20%, H 3.37%; Found: C 70.38%, H 3.41%. APCI-TOF MS: *m/z* Calcd. for C₄₂H₂₄F₁₀ (M+H⁺) 719.1791, Found 719.1790.

Synthesis of 1,3,5,7-tetrakis(pentafluorophenyl)anthracene



A mixture of PdCl₂ (3.6 mg, 0.020 mmol), di-*n*-octylsulfoxide (55 mg, 0.20 mmol), 1-adamantanecarboxylic acid (72 mg, 0.40 mmol), silver(I) carbonate (90 mg, 0.40 mmol), 1,3,5,7-tetrakis(pentafluorophenyl)anthracene (72 mg, 0.20 mmol), and pentafluorobenzene (88 μL, 0.80 mmol) was stirred in cyclopentylmethylether (0.40 mL) and dimethylformamide (0.10 mL) for 72 h at 120 °C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and diluted with CHCl₃. Following Celite® filtration, the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was isolated by column chromatography on silica gel using a hexane as an eluent. The solvent was removed in vacuo to give 1,3,5,7-tetrakis(pentafluorophenyl)anthracene (106 mg, 74%).

bis(pentafluorophenyl)anthracene (51 mg, 0.10 mmol), and pentafluorobenzene (44 μ L, 0.40 mmol) was stirred in cyclopentylmethylether (0.20 mL) and dimethylformamide (50 μ L) for 72 h at 120 $^{\circ}$ C under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and diluted with CHCl_3 . Following Celite[®] filtration, the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was isolated by column chromatography on silica gel using a hexane as an eluent and HPLC. The solvent was removed in vacuo to give 1,3,5,7-tetrakis(pentafluorophenyl)anthracene (12.4 mg, 15%).

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ 8.26 (s, 4 H), 7.58 (s, 2 H). ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , room temperature): δ -142.0 (dd, 4 F, $J_F = 22.8, 7.0$ Hz), -145.7 (dd, 4 F, $J_F = 22.8, 8.8$ Hz), -156.0 (t, 2 F, $J_F = 21.0$ Hz), -156.6 (t, 2 F, $J_F = 21.0$ Hz), -163.8 (td, 4 F, $J_F = 21.0, 7.0$ Hz), -164.4 (td, 4 F, $J_F = 21.9, 7.0$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 , 373 K): δ 144.7 (dm, $J_F = 242.2$ Hz), 144.3 (dm, $J_F = 253.2$ Hz), 138.0 (dm, $J_F = 255.4$ Hz), 132.7, 132.3, 130.7, 129.7, 125.3, 124.9, 124.0, 114.5, 113.1. As the solubility of this compound was low, a few signal of quaternary carbons could not be observed even by high temperature NMR with 24 h integration. Elemental analysis: Calcd.: C 54.18%, H 0.72%; Found: C 54.15%, H 0.78%. APCI-TOF MS: m/z Calcd. for $\text{C}_{38}\text{H}_6\text{F}_{20}$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 843.0223, Found 843.0220.

Crystal structure determination.

Intensity data were collected on a Bruker SMART APEX II ULTRA with Mo K α radiation. A full matrix least-squares refinement was used for non-hydrogen atoms with anisotropic thermal parameters using the SHELXL-97 program. CCDC 2164789, 2234487-2234491 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

Table S1. Crystallographic data 1

	1,5- bis(pentafluorophenyl) naphthalene	TANaph 1	TANaph 2
CCDC number	2164789	2234487	2234488
Empirical Formula	C ₂₂ H ₆ F ₁₀	C ₃₈ H ₂₂ F ₁₀	C ₃₄ H ₄ F ₂₀
Formula Weight	460.27	668.58	792.37
Crystal Color	colorless	colorless	colorless
Crystal Dimensions / mm	0.216 x 0.069 x 0.025	0.550 x 0.115 x 0.024	0.402 x 0.054 x 0.042
Crystal System	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Lattice Parameters			
<i>a</i> / Å	13.4090(15)	12.909(8)	6.1719(8)
<i>b</i> / Å	6.5074(7)	8.301(5)	20.881(3)
<i>c</i> / Å	19.584(2)	15.210(9)	11.0462(15)
β / deg.	97.3500(10)	114.905(7)	103.068(2)
<i>V</i> / Å ³	1694.8(3)	1478.3(15)	1386.7(3)
Space Group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)
<i>Z</i>	4	2	2
<i>D</i> / gcm ⁻³	1.804	1.502	1.898
<i>F</i> 000	912.00	680.00	776.00
μ (MoK α) / cm ⁻¹	1.819	1.305	2.050
Reflection/Parameter Ratio	12.89	13.50	12.08
<i>R</i> 1 (<i>I</i> > 2.00 σ (<i>I</i>))	0.0337	0.0585	0.0317
<i>R</i> (All reflections)	0.0459	0.1144	0.0396
<i>wR</i> 2 (All reflections)	0.0926	0.1717	0.0883
Goodness of Fit Indicator	1.004	0.983	1.017

Table S2. Crystallographic data 2

	TANaph 3	TAAnt 1	TAAnt 2
CCDC number	2234491	2234489	2234490
Empirical Formula	C ₂₇ H ₂₀ F ₁₀ N	C ₄₂ H ₂₄ F ₁₀	C ₃₈ H ₂₆ F ₂₀
Formula Weight	453.45	718.64	842.43
Crystal Color	yellow	yellow	colorless
Crystal Dimensions / mm	0.647 x 0.040 x 0.030	0.295 x 0.040 x 0.021	0.177 x 0.029 x 0.028
Crystal System	triclinic	triclinic	monoclinic
Lattice Parameters			
<i>a</i> / Å	8.4077(13)	8.02020	11.645(4)
<i>b</i> / Å	11.5245(18)	14.06570	12.590(4)
<i>c</i> / Å	11.9243(19)	14.61500	20.483(7)
<i>α</i> / deg.	73.192(2)	82.42800	
<i>β</i> / deg.	81.887(2)	85.80900	95.087(5)
<i>γ</i> / deg.	85.161(2)	79.95200	
<i>V</i> / Å ³	1093.8(3)	1607.14942	2991.2(17)
Space Group	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)
<i>Z</i>	2	2	4
<i>D</i> / gcm ⁻³	1.377	1.485	1.871
<i>F</i> 000	468.00	732.00	1656.00
<i>μ</i> (MoK α) / cm ⁻¹	1.096	1.259	1.964
Reflection/Parameter Ratio	16.07	14.63	12.14
<i>R</i> 1 (<i>I</i> > 2.00 σ (<i>I</i>))	0.0546	0.0569	0.0569
<i>R</i> (All reflections)	0.0781	0.0965	0.1316
<i>wR</i> 2 (All reflections)	0.1545	0.1541	0.1439
Goodness of Fit Indicator	1.047	1.049	0.998

4-9. 参考文献

- [1] T. Asako, S. Suzuki, S. Tanaka, E. Ota, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 15437–15448.
- [2] J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048.
- [3] M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891–4969.
- [4] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208–2267.
- [5] Q. Ye, C. Chi, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4046–4056.
- [6] J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452–483.
- [7] T. Okamoto, K. Nakahara, A. Saeki, S. Seki, J. H. Oh, H. B. Akkerman, Z. Bao, Y. Matsuo, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1646–1649.
- [8] Y. Takaki, K. Yoza, K. Kobayashi, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 655–658.
- [9] C. C. Ence, E. E. Martinez, S. R. Himes, S. H. Nazari, M. R. Moreno, M. F. Matu, S. G. Larsen, K. J. Gassaway, G. A. V. Berroeta, S. J. Smith, D. H. Ess, D. J. Michaelis, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 10394–10404.
- [10] R. Sato, T. Iida, T. Kanbara, J. Kuwabara, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 11511–11514.
- [11] O. Cakmak, I. Demirtas, H. T. Balaydin, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5603–5609.
- [12] A. Daştan, M. N. Tahir, D. Ülkü, M. Balci, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 12853–12864.
- [13] R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1461–1473.
- [14] R. Nazir, B. Thorsted, E. Balčiunas, L. Mazur, I. Deperasińska, M. Samoć, J. Brewer, M. Farsari, D. T. Gryko, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *4*, 167–177.
- [15] H. Osaki, C. M. Chou, M. Taki, K. Welke, D. Yokogawa, S. Irle, Y. Sato, T. Higashiyama, S. Saito, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7131–7135.
- [16] H. Liu, L. Yao, B. Li, X. Chen, Y. Gao, S. Zhang, W. Li, P. Lu, B. Yang, Y. Ma, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7356–7359.
- [17] S. Sekiguchi, K. Kondo, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6906–6910.
- [18] D. S. Surry, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10354–10355.

第 5 章

総論

5. 総論

本論文では C-H 結合活性化を伴う直接的アリール化反応や脱水素型クロスカップリング (CDC) 反応により、acene へ複数の polyfluoroarene が導入された新規マルチアリール化アセン (MAAs) の簡便かつ効率的な合成手法の確立を行った。

第 2 章では、直接的アリール化反応により様々な bis(pentafluorophenyl)anthracene (DPA-F) 誘導体を合成した。反応位置や母骨格の構造の違いにより反応性が異なるため、適切な配位子や反応温度・時間等の条件を確立し効率的に合成することが可能になった。さらに、得られた DPA-F 誘導体の光学特性や分子集積の状態を解明した。特に、立体的に空いた位置に pentafluorophenyl 基を有する 2,6-DPA-F や 2,7-DPP-F はより長波長の吸収や、密な分子集積を形成することが明らかとなった。密な分子集積は有機電界効果トランジスタにおける電子移動度に強く影響するため、特に密に集積していた 2,6-DPA-F は最も高い電子移動度を示した。本手法では出発原料に dibromo acene と polyfluoroarene を利用するため、より大きな acene や官能基を有する polyfluoroarene にも適用でき、さらなる高いデバイス性能を示す分子の合成が期待できる。

第 3 章では、Pd/Ag 触媒系による複数の polyfluoroarene と acene との CDC 反応の開発を行った。この手法では、出発原料に反応性官能基を導入せずに polyfluoroarene が 2 つ導入された MAAs が合成できる。高活性な Pd-polyfluoroaryl 中間体を経ることに加えて、低極性条件で反応を行うことにより反応休止種の副生を抑制しながら反応性の低い acene と効率よく CDC 反応が進行した。本手法により、第 2 章で開発した 2,6-DPA-F も反応性官能基を一切導入せずに合成可能になった。さらに、本反応は通常の Pd 触媒による C-H 結合活性化とは異なり、立体的に空いた位置で選択的に反応が進行した。重水素化された試薬を用いて実験を行い、acene の HOMO の寄与が大きい位置では還元的脱離が進行せず活性種へ戻ることが可能であり、立体的に空いた位置でのみ還元的脱離が進行することが本反応のユニークな位置選択性の原因であることを突き止めた。本手法は特異な位置選択性を持ち、単純な acene に直接 polyfluoroarene を導入できることから、acene に留まらず多環式芳香族炭化水素のような有機電子材料に有用な化合物に対しても適用することが期待できる。

第 4 章では、第 3 章で開発した位置特異的な CDC 反応の特徴を活かすため、従来型のクロスカップリング反応と相補的に組み合わせ異なる aryl 基が精密に導入された MAAs を簡便に合成した。先に従来法により naphthalene や anthracene の 1,5 位に aryl 基を導入することで、続く CDC 反応を 3,7 位選択的に行うことができた。また、*m*-xylyl 基のような適度な電子供与性官能基を用いる場合、1,5-di(*m*-xylyl)acene の反応性が向上しているため、少量の DMF を添加すると反応効率が大幅に向上した。特に、1,5-di(*m*-xylyl)-3,7-bis(pentafluorophenyl)anthracene (**TAAnt 1**) は 74% と高い収率で単離することができた。さらに、**TAAnt 1** は有する 4 つの官能基が分子間で強く相互作用しており、非常に密な分子集積を示した。一方で、真空蒸着するとアモルファスな膜を形成し、有機発光ダイオードの発光層として機能した。本章で合成した MAAs はこれまでに報告例が少なく、ましてや異なる置換基を導入する例がないため新たな分子群として機能を発揮していく可能性がある。

以上、C-H 結合活性化を経る位置選択的な MAAs の合成手法の確立を行った。これまでクロスカップリング反応は様々な芳香族分子・触媒・官能基などに注視し精力的に研究され、これらが化学にとどまらず材料工学や生物・医学まで広く科学に与えた功績は計り知れない。効率的かつ精密に MAAs を合成できる本手法は、有機電子材料をはじめとする様々な高機能材料合成の発展に加えて、これまでの反応では到達できなかった未知の分子を生み出す可能性を秘めている。したがって、本研究は、学術的関

心や基礎研究の域を超えた産業的関心を生み出す可能性は非常に高く、意義深い試みであったといえる。今後、本研究を基に MAAs の新規合成手法がより発展していくことで、有機電子材料がより簡便に得られるようになれば MAAs のより広範な実用化が期待できる。

本研究に関する論文および学会発表

① 紙上発表

1. **Ryota Sato**, Tomoki Iida, Takaki Kanbara, and Junpei Kuwabara.

“Unique regioselectivity of the Pd-catalysed cross-dehydrogenative coupling reaction of simple polyaromatic hydrocarbons with polyfluoroarenes”

Chemical Communications **2022**, *58*, 11511–11514.

2. **Ryota Sato**, Takeshi Yasuda, Takanobu Hiroto, Takaki Kanbara, and Junpei Kuwabara

“Facile synthesis of bis-pentafluoroarylated anthracene derivatives for n-type organic field-effect transistor applications”

Chemistry – A European Journal **2023** (in press).

3. **Ryota Sato**, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara, and Junpei Kuwabara

“Straightforward and regiospecific synthesis of 1,3,5,7-tetra-arylated acene bearing different aryl groups”

Submitted.

② 国内学会

1. **佐藤亮太**、桑原純平、神原貴樹

Pd/Ag 二元触媒によるナフタレンとポリフルオロアレン類の脱水素型クロスカップリング反応
日本化学会第 101 回春季年会、A10-1am、オンライン、2021 年 3 月 [口頭]

2. **佐藤亮太**、桑原純平、神原貴樹

脱水素型クロスカップリング反応による多環芳香族炭化水素へのポリフルオロアレンの
位置特異的導入

第 31 回基礎有機化学討論会、2P039、オンライン、2021 年 9 月 [ポスター]

3. **佐藤亮太**、桑原純平、神原貴樹

単純な多環芳香族炭化水素とポリフルオロアレンの位置特異的脱水素型クロスカップリング反応
日本化学会第 102 回春季年会、K6-4am-05、オンライン、2022 年 3 月 [口頭英語]

4. **佐藤亮太**、桑原純平、神原貴樹

脱水素型 C-H/C-H クロスカップリング反応を利用した 1,3,5,7-tetra-aryl naphthalene の精密合成
手法の確立

第 12 回 CSJ 化学フェスタ、P3-017・B2-28、タワーホール船堀、2022 年 10 月 [ポスター・口頭]

5. **佐藤亮太**、桑原純平、安田剛、神原貴樹

位置選択的脱水素型 C-H/C-H クロスカップリング反応による polyfluoroarylated anthracene
誘導体の簡便合成と機能評価

③ 研究助成

1. 2021 年 10 月 JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JRMJSP2124

2. 2022 年 4 月 JSPS 特別研究員 DC2 JP22J11647

④ その他の論文

1. **Ryota Sato**, Takaki Kanbara, and Junpei Kuwabara

“Synthesis of an Air-Stable Pd(0) Catalyst Bearing Donor and Acceptor Phosphine Ligands”
Organometallics **2020**, *39*, 235–238.

2. **Ryota Sato**, Takaki Kanbara, and Junpei Kuwabara

“Air-stable Pd(0) catalyst bearing dual phosphine ligands: a detailed evaluation of air stability and catalytic property in cross-coupling reactions”
Dalton Transaction **2020**, *49*, 12814–12819.

3. Ryota Iwamori, **Ryota Sato**, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, and Takaki Kanbara

“Synthesis of Pyrrole-Based Poly(arylenevinylene)s via Co-Catalyzed Hydroarylation of Alkynes”
Macromolecular Rapid Communications, **2021**, *42*, 2100283.

4. Ryota Iwamori, **Ryota Sato**, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara

“Nonstoichiometric hydroarylation polyaddition for synthesis of pyrrole-based poly(arylenevinylene)s”
Polymer Chemistry, **2022**, *13*, 379–382.

5. Naoki Onda, **Ryota Sato**, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, and Takaki Kanbara

“One-pot two-step cross-dehydrogenative-coupling polycondensation for synthesis of tetrafluorobenzene-based conjugated polymer”
Synthetic Metals, **2023**, *293*, 117279.

⑤ その他の国際学会

1. Ryota Sato, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara

“Synthesis of an air-stable Pd(0) catalyst bearing donor and acceptor phosphine ligands”
Pacifichem 2021, 3418630, Honolulu Hawaii USA and online, December 2021 [poster]

謝辞

本研究は、筑波大学 理工情報生命学術院 数理物質科学研究群 応用理工学学位プログラム 物性・分子工学サブプログラム 神原・桑原研究室のメンバーを始めとした多くの方々に支えられて成し遂げることができました。恵まれた環境で研究に専念できたことを幸せに思うとともに、私を支えてくださった方々に深く感謝致します。

本研究を行うにあたり、研究に対する考え方や進め方、成果を的確にわかりやすく伝える手段と大切さ、また研究だけでなく普段の生活においても熱く厳しくご指導していただきました桑原純平准教授に心より感謝申し上げます。桑原先生には色々ご迷惑をおかけしました。最後まで見捨てずにご指導いただけたことも本当にありがたく思っております。私自身、素っ頓狂な性格ですので、桑原先生のように堅実で厳しい方の存在は非常に幸甚でした。十中八九、桑原先生のご指導がなければ、博士号はおろか論文執筆さえもままならなかったと思います。ぜひ、桑原先生には今の姿勢を続けていただきたく存じます。

充実した研究環境を与えて頂き、多くの御助言、御指導をしてくださいました神原貴樹教授に心から感謝致します。私はまだまだ知識がなく未熟ですが、神原先生がたびたびご助言してくださり、私の研究の幅や知識が広がったのは言うまでもありません。また、よく研究室全体に向けて注意喚起をしていた節はご迷惑をおかけしました。毎回温かいお言葉をかけていただいたのですが、先生にはご迷惑だったと思います。少し大人気なかったのかなとも反省しております。

本研究におきまして、有機薄膜トランジスタや有機発光ダイオードの作製、評価を行って頂きました、国立研究開発法人物質・材料研究機構主幹研究員安田剛博士に心より御礼申し上げます。デバイスの知識が全くないのにデバイスの研究をやりと言い出した私に、親切に評価の意図や原理、考察の指針をご教授してくださり、デバイスに関して知識を養うことができました。

研究生を送るにあたり、事務的な手続き等研究室運営に御尽力頂きました染矢香代氏、只野幸恵氏に深く感謝致します。私は物忘れが激しいので、たびたびご迷惑をおかけしました。おふた方とも暖かくご対応していただいたことは決して忘れません。

筑波大学 応用理工学学位プログラム 木島正志教授、大石基准教授、産業技術総合研究所触媒化学融合研究センター 崔準哲教授には本論文をまとめるにあたり、副査をお引き受け頂き御助言を頂くことができました。心より御礼申し上げます。

量子収率測定の際にお世話になりました、筑波大学・化学学位プログラム 中村貴志助教に深く感謝申し上げます。

NMRや単結晶X線構造解析を行うにあたり、お世話になりました筑波大学分析センターの方々に深く感謝申し上げます。

高専時代の仲間（戦友？）の左久間隼矢氏、松本享典氏、藤倉大介君、落合幸太郎君、眞下大夢君には、抄録会や研究・就活に関する相談、申請書、愚痴大会？など色々とお世話になりました。特に、小山高専・西井研時代の兄弟子である松本享典氏には仕事が忙しいのにも関わらず、親身に相談に乗っていただきました。心より感謝申し上げます。

山本・山岸研究室出身の榎田創氏、大木理氏には日常生活や学振申請書を書く際に様々なご助言をいただくことができ、3年目でようやくDC2に採択されることができました。おふた方とも研究室が違うこの私にも優しく声をかけてくださり、研究のお話をできたことはいい思い出でした。また、お二人の申請書を初めて読んで衝撃を今でも忘れません。身近にこんなに熱くクレバーな研究者がいるのかと思うと、僕も負けてられないとやる気を引き出しただけでした。心から感謝いたします。

研究室の先輩の齋藤仁志氏、大嶽和久氏、市毛明斗氏、小野瀬悠佑氏、大石修平氏、丸山啓輔氏、江鑫氏、出口理沙氏、下山雄人氏には研究を進めるうえで多くの御助言を頂き、感謝申し上げます。先輩方の研究に対する姿勢に多くのことを学ばせて頂きました。特に、齋藤仁志氏、小野瀬悠佑氏、下山雄人氏には申請書のご指導や実験・研究に関して深く親身に議論していただきました。破天荒な私に対して優しすぎる対応を幾度としていただき、本当に大好きな先輩方です。

研究室の同期の大井香穂さん、田中智恵さん、蛭田剛基さん、周宗揚さん、陳熹さん、郭舒揚君とはともに励まし合い、助け合いながらも、楽しい研究室生活を送ることができ、感謝申し上げます。

研究室の後輩の、大野茜さん、鈴木佳太君、藤平右京君、東和広君、遠藤諒介君、伊藤優里さん、高橋優介君、陳俊暉君、岩森涼太君、高本章寛君、村上寛樹君、山本祥恵さん、飛矢地鴻太君、黄錦嫻さん、陳宇開さん、苑津銘君、単元戎君、五十嵐大也君、石田成輝君、小笠原健悟君、小林響也君、恩田直樹君、周亮君、王展威君、高橋慧君、瀧本梨紗さん、行弘環君、野口奨太君、山田康平君、飯田智希君、二茅七海君、宮田健太君、後藤泰樹君、笹敦貴君、陳昆豊君、盛哲君、寺内大智君、陳愷欣君、熊天雅さん、胡紫薇さんには、今までに培った知識をもとに様々なアドバイスをもらい、研究に対する純粋な興味と姿勢から多大なやる気をもらうとともに、先輩としての在り方を学ばせてもらいありがとうございました。名前を書いていく中でこんなにも多くの後輩たちに囲まれていたことを再認識しました。先輩らしいことをあまりできてあげられなくてごめんね。

研究室の後輩の中でも山本祥恵さん、飛矢地鴻太君、五十嵐大也君、石田成輝君は3G403の実質的な管理をしていただきました。4人とも自分より他人を優先してくれる優しい後輩であり、みんなの頼れる先輩です。私は普段実験室にいないので、実験室にいて色々に対応してくれた4人に感謝申し上げます。

また、平日休日関係なく普段の生活を共にした山田康平君、飯田智希君、ぼこ丸君とは楽しく過ごせたと思う反面、わがままな先輩だったため色々苦勞おかけしました。どうしようもない私なのにも関わらず、笑って接してくれた3人は私にとってかけがえのない存在です。ありがとうございます。

最後に、実家に帰るといつも明るく迎えてくれる弟やモモ、自由奔放でそのうえ鋭く尖っていた私に対し、普段の生活や人付き合いへのアドバイスをしてくださり、温かく見守り支援してくださいました母、そして天国から見守ってくれている父とライトに対して感謝の意を表し、謝辞の結びとさせていただきます。

令和5年2月佐藤亮太