

| | | | |
|------|-----------|-------|-------|
| 整理番号 | H29-J-081 | 報告者氏名 | 豊田 真司 |
|------|-----------|-------|-------|

研究課題名

芳香環の集積と拡張による新規パイ共役系化合物の設計と機能高度化

<代表研究者> 機関名：東京工業大学 職名：教授 氏名：豊田 真司

<共同研究者> 機関名：東京工業大学 職名：助教 氏名：鶴巻 英治

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

芳香環からなるパイ共役系化合物は豊富で動きやすいパイ電子をもち、電子の励起、授受、移動により機能に関連した様々な興味のある性質を示す。本課題では、アントラセンなどの芳香環を集積・拡張することにより新しいパイ共役系化合物を設計し、実際に合成して化合物のもつ機能を探索しさらに高度化することを目的として研究を行った。アントラセンの1,8位を連結したオリゴマー、2,7位を連結した環状オリゴマーおよび拡張型ルビセン誘導体を標的化合物とした。

1,8置換アントラセンオリゴマーは、対応するジプロモアントラセンをNi試薬を用いてカップリングすることにより合成した。10位に高い置換基をもつ前駆体からは鎖状オリゴマーのみが得られたが、置換基がアルキル基の場合、鎖状オリゴマーに加えて少量の環状4量体を得られた。これらのオリゴマーの構造を詳細に解析し、環状4量体はボックス形の分子構造をもつことが明らかになった。

2,7置換アントラセンオリゴマーとして、環の内部に空孔をもつ環状6量体を同様な方法で合成した。溶解性を高くするための周辺部の置換基を適切に選ぶことにより、目的の環状化合物が14%の収率で得られた。この環状化合物は約1 nmの大きさの空孔をもち、ほぼ同じ大きさのフラーレンC₆₀を包接することがスペクトル測定とX線結晶構造解析から明らかになった。この錯体は土星形の構造をもち、環状分子の内側の水素原子がフラーレンのパイ電子と効果的に相互作用していることが錯体形成の主な要因である。

5員環を含む多環芳香族化合物であるルビセンは、9,10-ジフェニルアントラセンの酸化的縮環反応により簡便に合成できる。この合成法を応用して、アントラセンを二つ組み込んだ化合物から拡張型ルビセン誘導体を合成した。目的化合物は安定な濃青色固体として得られ、共役の拡張にともない紫外可視スペクトルの吸収および蛍光スペクトルの発光は顕著に長波長に移動した。電気化学的な測定から、この拡張誘導体の酸化種および還元種は比較的安定であることが示された。

以上のように、アントラセンなどの芳香環を集積および拡張することにより、3系列のパイ共役系化合物を設計しそれらの合成に成功した。化合物の構造と性質に応じて機能開発に関連した基本物性を測定し、機能を高度化および複合化するための指針を提示することができた。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

学会発表

口頭

1. ジ-1-アントリルケトンの特異な酸化的縮環反応と π 共役系生成物の構造と性質
関川周司・鶴巻英治・豊田真司, 第 29 回基礎有機化学討論会, 2018 年 9 月, 東京.

ポスター

1. 複数の 9-フェニルアントラセンユニットをもつ V 字形オリゴアレーンの合成と酸化的縮環反応
太田聖也・豊田真司・鶴巻英治, 日本化学会第 98 春季年会 2018, 2018 年 3 月, 船橋.
2. 1,8-アントリレン鎖状・環状オリゴマーの合成と構造
藤瀬圭・西原豊顕・鶴巻英治・岩永哲夫・豊田真司, 日本化学会第 98 春季年会 2018, 2018 年 3 月, 船橋.
3. Scholl 反応による π 共役拡張ルビセン誘導体の合成と物性
河村昌彦・鶴巻英治・豊田真司, 第 29 回基礎有機化学討論会, 2018 年 9 月, 東京.
4. 大環状アントラセンオリゴマーとフラレーンの土星形錯体の形成: C_{60} と C_{70} 錯体の比較
山本悠太・鶴巻英治・若松寛・豊田真司, 第 29 回基礎有機化学討論会, 2018 年 9 月, 東京.
5. アルキンの分子内環化を用いたアントラセンの π 共役系拡張
藤瀬圭・鶴巻英治・豊田真司, 第 29 回基礎有機化学討論会, 2018 年 9 月, 東京.

学術雑誌発表

1. Synthesis and conformational analysis of 10-mesitylanthracene-1,8-diyl oligomers,
S. Toyota, T. Saibara, K. Fujise, T. Oki, T. Iwanaga, *Synlett* **2018**, 29 (16), 2137–2140.
2. Nano-Saturn: Experimental Evidence of Complex Formation of Anthracene Cyclic Ring with C_{60} ,
Y. Yamamoto, E. Tsurumaki, K. Wakamatsu, S. Toyota, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57 (27), 8199–8202.
(*Angew. Chem. Int. Ed.* 誌 Hot paper(注目論文), Wiley-VCH プレスリリース, アメリカ化学会 C&E News 研究紹介記事, ChemistryViews 紹介記事, ドイツ bild der wissenschaft 誌紹介記事, 化学工業新聞記事 など多数)

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

【研究の目的】

芳香環からなるパイ共役系化合物は豊富で動きやすいパイ電子をもち、電子の励起、授受、移動により機能に関連した様々な興味のある性質を示す。本課題では、アントラセンなどの芳香環を複数連結（集積）するまたは他の芳香環と縮合（拡張）することにより新しいパイ共役系化合物を設計し、実際に合成して化合物のもつ機能を探索しさらに高度化することを目的として研究を行った。機能の高度化の方針として、まず分子の構造修飾により電子状態をチューニングして、発光性などの機能を高めていく。さらに、一つの化合物で色素や包接のように複数の機能性を有する物質を創製していく。

【研究の経過】

研究期間1年の間に、アントラセンを基本ユニットとして、アントラセンの1,8位を連結した鎖状・環状オリゴマー、2,7位を連結した環状オリゴマー、および9,10-ジフェニルアントラセンから変換できるルビセン誘導体を対象として研究を行った。機能化のための基本情報として、紫外・可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル、サイクリックボルタメトリーを中心に物性に関するデータを測定した。

【研究の結果・考察】

・1,8置換アントラセンオリゴマー

研究代表者のグループでは、1,8置換アントラセンをUターン形のユニットとして、種々のパイ共役系オリゴマーの研究を行ってきた。これまでのオリゴマーはアセチレンリンカーを有していたが、本研究では直接連結したオリゴマーを標的化合物として合成を行った。

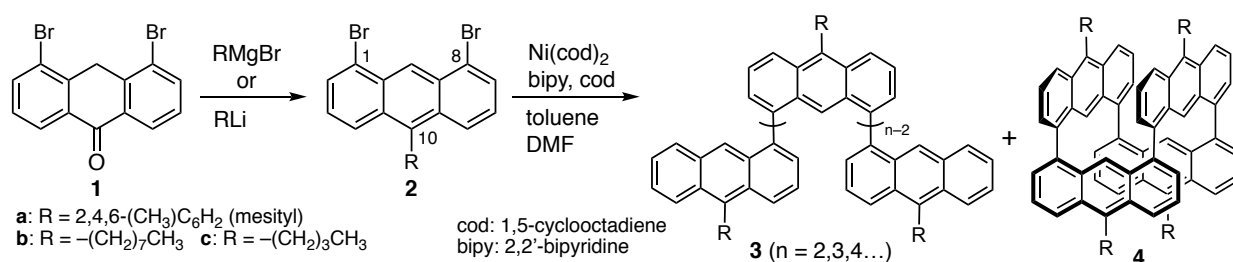


図1. 1,8置換アントラセンオリゴマー**3**と**4**の合成

合成経路を図1に示す。ジブロモアントラセン**2**はアントロン**1**から合成した。この前駆体に対してNi(0)試薬を反応させてカップリング反応を行い、オリゴマーの生成物を分離した。10位に導入した置換基が2,4,6-トリメチルフェニル（メシチル）基の場合、確認できたのは鎖状オリゴマー**3a**のみであり、2~4量体を単離することができた。これらのオリゴマーはアントラセンの連結部でねじれた立体配座をとり、環状3量体(n=3)と4量体(n=4)では複数の配座異性体が¹H NMRで観測された (Toyota ら, *Synlett* **2018**)。10位の置換基がアルキル基の場合、鎖状オリゴマー**3**の他に環状4量体**4**が低収率ながら得られた。X線結晶解析の結果、**4c**はボックス形の分子構造をもつことが明らかになった (Fujise ら, 発表準備中)。上記のオリゴマーはいずれも強い蛍光を示し、分子量が大きくなっても蛍光が維持される特性をもつ。

・2,7置換アントラセンオリゴマー

2,7-ジブロモアントラセン**5**を用いることにより、上記と同じ反応によりオリゴマーを合成することが可能である (図2)。本研究を開始する以前に、9,10位にメシチル基をもつ誘導体から環状6量体**6**の合成を報告していた (Yamamoto ら, *Chem. Asian J.* **2016**)。この環状6量体の環の内側に導入さ

れている置換基を除去して空孔をつくることにより、ホスト分子としての機能を示すかどうかを調べることとした。

まず、10位にメシチル基をもつ前駆体で反応を行ったが、生成物は非常に溶解しにくく、目的化合物 **7** を単離することができなかった。種々の置換基を検討した結果、2,4,6-トリイソプロピル基を導入すると溶解性が向上することが明らかになった (Yamamoto ら, *ACIE* **2018**)。この置換基をもつ誘導体を用いてカップリング反応を行うと、環状6量体 **8** が14%の収率で得られた。図3に示す X線構造から、化合物 **8** は環の内部に約1 nm の空孔をもつことが明らかになった。

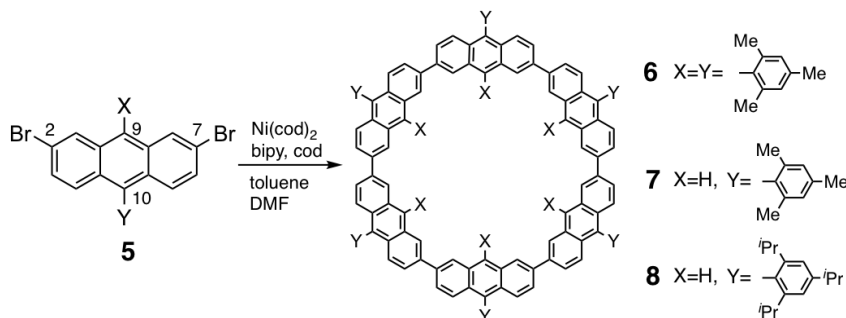


図2. 2,7置換アントラセンオリゴマー**6-8**の合成

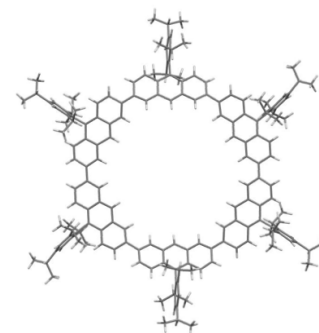


図3. 化合物**8**のX線構造

この空孔とほぼ同じ直径をもつフラーレン C_{60} を用いて、錯体形成を確認するための測定を行った。 1H NMR スペクトルでは、**8** の溶液に対して C_{60} を加えると環の内側に向けた水素のシグナルが低磁場にシフトした。また、蛍光スペクトルでは C_{60} を加えると **8** の消光が観測された。これらのデータを定量的に解析し、錯体の生成比 (1:1) と会合定数 ($2.3 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$) を決定した。放射光を用いた X線結晶構造解析により得られた錯体の構造を図4に示す。 C_{60} 分子は **8** の空孔のちょうど中心に取り込まれ、土星形の構造を形成している。錯体中ではホスト原子の多数の水素原子がゲスト分子と接触し、 $CH-\pi$ 相互作用が関与していると考えられた。この相互作用の重要性を、モデル化合物の密度汎関数法(DFT)計算により検証した。

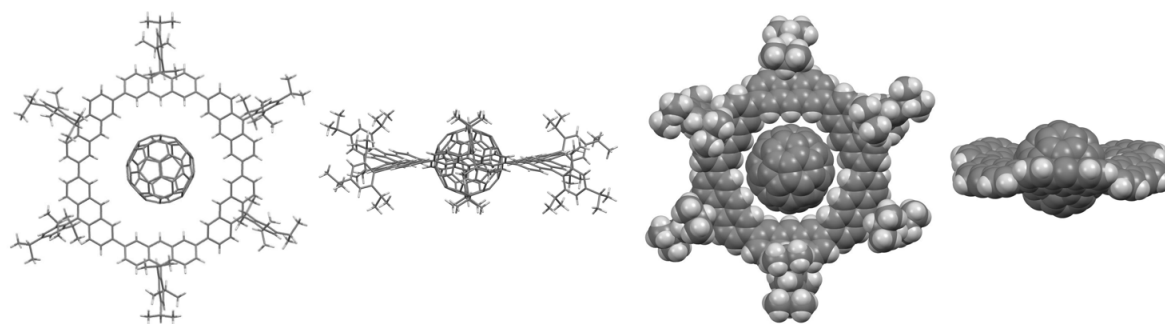


図4. 環状6量体**8**と C_{60} の土星形錯体の X線構造
(2方向から見た骨格模型と空間充填模型、右端の構造では周辺部の置換基省略)

C_{60} 以外のフラーレンを用いて会合実験を行い、一部のフラーレンが同様に錯体を形成することが示された。フラーレンの種類による会合の選択性が向上すれば、フラーレン類の分離や抽出すなわち分子ふるいの機能をもつホストとしての利用が可能である。

土星形の構造をもつ超分子錯体はこれまでも報告されてきたが、実際の土星のように平面性の高い円盤状の環をもつ例は限られていた。ホストとゲストの接触面積が狭いにもかかわらず錯体が単離できたことから、ホスト原子の空孔とゲスト分子の大きさが適合し、多数の $CH-\pi$ 相互作用が同時に働くことが安定化の鍵であると考えられる。炭化水素による新しい超分子錯体の構築法として、今後の発展が期待される。

・拡張型ルビセン誘導体

ルビセン **10a** は二つの5員環を含む濃赤色の多環芳香族化合物であり、電子デバイスの基本構造として注目されている。研究代表者のグループでは、9,10-ジフェニルアントセン **9a** から酸化的縮環反応 (Scholl 反応) を用いて温和な条件でルビセンを合成する方法を開発していた (Kawamura ら, *Synthesis* **2018**)。この簡便合成法を用いて、複数のルビセン構造を含む拡張型ルビセン誘導体の合成を行った。

溶解性と安定性を向上するために *tert*-ブチルを導入した誘導体 **9b** を用いて反応条件を検討した (図5)。酸化剤として 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-*p*-ベンゾキノン (DDQ) を用いると、ルビセン **10b** が主生成物として得られた。アントラセンを二つ組み込んだ化合物 **11** からの反応では、DDQ を用いると複雑な反応混合物が得られたが、酸化力の弱いクロラニルを用いると共役が拡張されたルビセン誘導体 **12** が安定な濃青色固体として収率 51% で得られた。

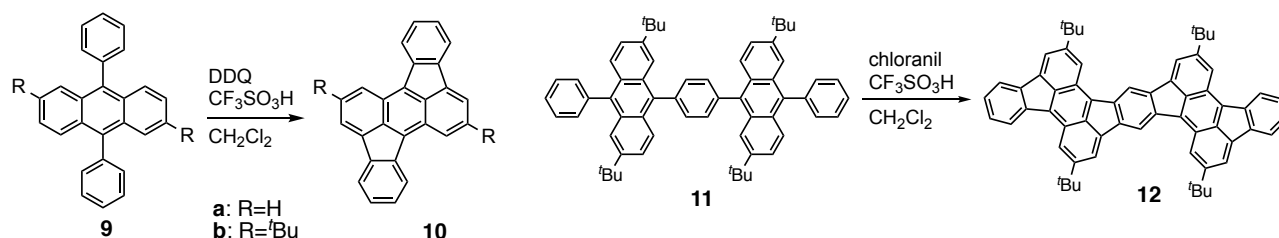


図5. ルビセン誘導体 **10** と **12** の合成

紫外可視吸収スペクトルでは、共役の拡張に伴い極大吸収波長が 516 nm(**10b**)から 616 nm(**12**)に大きく移動した。また、化合物 **12** の蛍光光スペクトルでは、幅広く強い発光 (極大波長 646 nm, 蛍光量子収率 0.36) が観測された。化合物 **12** のサイクリックボルタメトリーも測定したところ、酸化側と還元側にそれぞれほぼ可逆な 2 段階の波が観測され、酸化種と還元種が比較的安定であることがわかった。これらの結果は、DFT 法により計算した分子軌道のエネルギーとも一致した。上記の結果から、この拡張ルビセン化合物は電子の励起や移動を起こしやすく、色素および電子材料の機能をもつ化合物として期待される。

以上のように、アントラセンなどの芳香環を集積および拡張することにより、3 系列のパイ共役系化合物を設計しそれらの合成に成功した。化合物の構造と性質に応じて、蛍光性、分子認識 (包接)、電気化学応答などの機能につながる基本物性を測定し、機能を高度化および複合化するための指針を提示することができた。

本研究は、学術論文の共著者や学会発表の共同発表者をはじめ、多くの共同研究者の協力のもと行われた。共同研究者の協力と支援に心から感謝する。