

令和元年6月26日現在

機関番号：35302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05440

研究課題名(和文)ドナーアクセプター型シクロオクタテトラエン誘導体の合成と光機能性有機材料への応用

研究課題名(英文)Syntheses of Donor-Acceptor Cyclooctatetraenes and Their Application to Organic Materials

研究代表者

折田 明浩(Orita, Akihiro)

岡山理科大学・工学部・教授

研究者番号：30262033

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：入手が容易な市販品を出発原料に用いて、ホルミルスルホンを経中間体としてシクロオクタテトラエンの簡便合成法を確立した。ドナーアクセプター型色素としての大きな溶媒効果やメカノクロミズムが観測された。平面なピレン分子と嵩高いシリル置換基を組み合わせるという分子設計から、物理的刺激により蛍光色、発光波長が異なる相互変換可能な結晶多形が得られることを明らかにした。取り扱いが容易なプロピン誘導体を開発し、これを用いて新たな拡張化合物を合成した。金属表面上で脱シリル化、続く末端アセチレンのホモカップリングを行い、オリゴマー化を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義
有機ELに利用可能な発光体の合成や、スマートインクとして秘密情報を安全に送ることが可能な色素の合成指針を明らかにした。また、これまで合成が困難であった新機能分子を比較的簡便かつ安価な原料から合成する方法を開発した。

研究成果の概要(英文)：A synthetic protocol for cyclooctatetraenes was developed by using formylbenzyl sulfones as starting compounds. The products showed a large solvent effect in photoluminescence and mechanochromism in the solid states. We developed a synthetic design for stimuli-responsive organic dyes by combination of planar *pai*-systems with large substituents. We prepared propyne equivalent which was easy-to-handle, and applied it to syntheses of arylpropynes which could be transformed largely expanded *pai*-systems. We demonstrated that consecutive desilylation and oligomerization in-situ prepared terminal ethynes.

研究分野：有機化学

キーワード：アセチレン 吸収スペクトル 蛍光スペクトル シクロオクタテトラエン スルホン ピレン 結晶多形

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

拡張化合物はアントラセンやテトラセンの様な「平面型」とフラレンやコラニユレンの様な「曲面型」とに大別され、その構造的特徴を反映した機能を発揮する。最近、「平面」と「曲面」両方の性質を併せ持つシクロオクタテトラエン(COT)誘導体が齊藤・山口らによって合成され、その特異な発光挙動が報告された(JACS 2013, 8842)。すなわち、「曲面」であるシクロオクタテトラエン(COT)骨格は励起状態で「平面化」するため、溶液、フィルム、固体状態でそれぞれ大きく異なる蛍光発光を示す。一方、「平面」と「曲面」両方の性質を併せ持つ COT 誘導体の 1 つとして、テトラフェニレンが知られている。Wong らはテトラフェニレンのフェニレン上の置換基を変えることでサドル型や光学活性らせん型に、また、フェニレン間に橋掛けを持たせることで平面性を高めることができることを示した(例えば、JACS 2005, 9603)。

2. 研究の目的

本研究では、COT の周りにドナー(D)とアクセプター(A)を配置した誘導体を自在に合成する方法を確立し、COT 骨格の「曲がった」構造から期待される構造化学的挙動や特異な光化学を更に発展させることで新たな高機能性化合物の創成を目指す。すなわち、ドナー・アクセプターを置換したシクロオクタテトラエン(COT)誘導体の光化学や構造化学に関する基礎データを蓄積することで、新たな機能性有機材料の創成を目指す。申請者が確立した 8 員環誘導体合成法を活用して、当該化合物の簡便かつ実用的な合成を確立するとともに、本法を適用して様々な拡張型 COT 誘導体を合成する。紫外可視吸収、蛍光発光、酸化還元電位、包接能、溶液中での反転やねじれに関する挙動、結晶中での分子配列等、実験的アプローチと計算化学を駆使した理論的アプローチから、発見と理解の深化を通じて新機能材料の開発に挑む。

3. 研究の方法

1. COT 誘導体の自在合成

本研究課題を迅速かつ効果的に進めるために、多様な COT 誘導体を調製できる簡便かつ応用範囲の広い反応プロセスを開発する。まずはハロゲン置換 COT 誘導体を鍵中間体に設定し、入手が容易な市販品からホルミルスルホンを用いてハロゲン置換 COT を合成する。ハロゲン置換 COT を様々なボロン酸誘導体との鈴木宮浦カップリングにより 拡張を行う。こうして得られた COT 誘導体を物性評価に利用する。さらにナフテン誘導体など縮環体の合成にもチャレンジするが、できる限り市販品を出発原料に用い、プロセスの簡略化、誘導体化を意識しながら反応開発を進める。合成ルートの開発は既に着手しており、官能基変換などいくつかの問題点が見えてきたが、これらを解決しながら研究を推進する。拡張化合物は共役平面が広がるにつれて溶解度が低下し、取り扱いが困難になることがあるが、本系では分子の中心部に曲がった COT 骨格があることから、低溶解性の問題は回避できると期待した。なお、低溶解性を回避するために、積極的にアルキル基や高い置換基を芳香環上に導入する反応を合成プロセスに組み込むことを目指す。

2. COT 誘導体の光化学特性調査

合成した COT 誘導体の基礎的なデータ(核磁気共鳴、紫外可視吸収、蛍光、酸化還元電位、X 線構造回折)を蓄積し、分子構造と光学的特性との相関関係を調査する。特に、溶液、固体、フィルム状態での発光波長、蛍光量子収率、蛍光寿命など発光特性測定を徹底的に行う。また、有機 EL に適した青色発光体分子をデザインし、より青みが強く、発光強度が大きくなる置換基や置換パターンを探る。最終的には、有機 EL の専門家と共同でデバイスを試作し、できる限りロールオフが小さく、耐久性の高い青色発光体を目指す。これまでに、COT 誘導体は、周りの溶媒やマトリックスなど媒体の粘性が上がるにつれて蛍光発光が短波長することが報告されている。本研究で得られた COT 誘導体についても周りの環境が蛍光発光に与える影響を調査する。また、本研究で合成する COT 誘導体は近接したドナーとアクセプターを持つことから、励起状態で電荷分離していると予想される。こうした構造的特徴が蛍光発光に与える影響についても調査する。比較のために非環状 共役類縁体も併せて合成し、これらの分光学的データと比較することで、COT 誘導体の光学的特徴を明らかにする。また、これらの実験と並行して、量子化学計算を用いた TD-DFT 計算や HOMO および LUMO エネルギー準位の算出を行い、光化学特性や電気化学特性に関する理論的な解析を行うことで、光機能性材料としての分子設計指針を確立し COT 誘導体の更なる高機能化を目指す。なないように工夫する。「光化学」と「分子の動き」を組み合わせることで、新たな機能性材料の創成に取り組む。

3. 拡張反応の開発

本研究では折れ曲がった 共役骨格を構築し、これを 拡張した後に溶液や固体中で蛍光測定するとともに、構造と発光特性との相関を明らかにする。そこで、自在に 拡張が実現できるようアセチレン結合を中心に新たな 拡張反応を開発する。とりわけ、一般には取扱いが困難な低沸点化合物や容易に分解を受ける高活性化学種などを中心に、 拡張反応を開発する。具体的には、我々が独自に開発した末端アセチレンのホスホリル保護基(Ph₂P(O))を用いた簡便なプロピン導入法を開発する。プロピンは沸点 - 23 の化合物であることから、有機合成

に利用するには、オートクレーブやプレッシャーボトルなどの実験装置が必要である。こうした煩雑な実験操作を回避する反応剤の開発に努める。また、9, 10 位に末端アセチレンを置換したアントラセンは、拡張ユニットとして重要であるが、高い反応性を有するためにその取扱いは極めて困難である。こうした高活性な化学種を反応系中で発生させ、これをすぐさま炭素-炭素結合生成反応に利用するために金属表面反応を利用する。すなわち、反応前駆体としてシリルエチニル置換アントラセンを利用し、これを金属表面に吸着する。アニーリングによる脱シリル化から銅アセチリドを発生させ、続く、酸化的二量化反応によりジイン骨格を構築する。

4. 研究成果

(1) COT 誘導体の合成と蛍光特性

入手が容易な市販品を出発原料に用いて、ホルミルスルホンの合成法を確立した。電子供与基、電子求引基、ハロゲンなど様々な置換基で置換したホルミルスルホンを収率良く得ることができた。こうして合成したホルミルスルホンをを用いて環状ビニルスルホンを合成した。合成反応はホルミルスルホン、塩化リン酸ジエチルを THF に溶解し、ここに高高い塩基 (LiHMDS) を加えることで実施した。本反応では、プロトン引き抜きによって系中で調製したスルホニルアニオンがもう一分子のホルミル基に付加する。ここで発生したアルコキシドが塩化リン酸によってトラップされ、ホスフェートが生成する。再度、塩基によってスルホンアルファ位のプロトンが引き抜かれ、リン酸の脱離によって環状ビニルスルホン型 (COT) へ至る。どのホルミルスルホンをを用いても目的とする環状ビニルスルホンが良好な収率で得られた。

続いてハロゲンを手掛かりに菌頭カップリングや鈴木宮浦カップリングを用いて、ユニットを連結したところ、対応する拡張生成物が得られた。2つの電子供与基あるいは2つの電位求引基、1つの供与基と1つの求引基を置換した誘導体を自在に合成することができた。得られたこれら COT 誘導体の紫外可視吸収スペクトルをジクロロメタン溶液中で測定したところ、置換基による吸収波長の差異はほとんど観測されなかった。また、蛍光発光についても置換基による発光波長の違いはほとんど観測されなかった。電子供与基としてアミノ基を導入した誘導体では、スルホニル基が強い電子求引基として作用することから、ドナー-アクセプター型色素としての挙動が見られた。すなわち溶媒の極性を変えることで発光色が青色から橙色へ変化し大きな溶媒効果が見られた。COT 色素は固体状態でも比較的強い発光を示し、結晶、粉末、フィルム状態で異なる発光色が見られた。また、メカノクロミズムも観測され、grinding と溶媒添加によるフィルム作成とを繰り返すことで、発光のスイッチングを繰り返し行うことができた。

(2) ピレン誘導体の結晶多型

ピレンは溶液中で強いモノマー発光を示すが、高濃度溶液中ではエキシマー発光と呼ばれる二量体状態からの発光が見られる。ここでは、固体状態でモノマー発光とエキシマー発光とを意図的に切り替えできる分子の設計と合成を行った。入手容易なピレンを四臭素化、その後、トリメチルシリルアセチレンと菌頭カップリングを行った。ピレンの 1,3,6,8 位に高高いトリメチルシリルエチニル基を置換した後に再結晶を行ったところ、用いる溶媒を変えることで、黄色結晶あるいは橙色の粉末が得られた。それぞれ、紫外可視吸収スペクトル、蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ異なるプロファイルを示した。単結晶 X 線構造解析あるいは粉末 X 線分析を行ったところ、黄色い結晶内ではピレン分子が少しずつずれながらスタックするのが観測された。一方、橙色粉末では、ピレン分子が円筒状に積みあがったカラムナー構造をとっていることが分かった。これら黄色結晶と橙色粉末とは結晶体系の関係にあり、加熱と有機溶媒への暴露によって可逆的に切り替えることができた。例えば、黄色結晶を加熱したところ、速やかに橙色に変化した。一方、橙色粉末をアセトン上にさらしておくこと、一晩で黄色結晶へ変化した。興味深いことに、これらの結晶あるいは粉末を乳鉢ですりつぶしたところ、やはり橙色の粉末が得られたが、再結晶から得られた橙色粉末とは異なる蛍光発光を示した。このことは、乳鉢上での grinding から得られたアモルファス上の橙色粉末と再結晶から得られた橙色粉末とは、分子どうしの相対的配置や分子の重なり方が大きく異なることを示している。さらにアモルファス状の橙色粉末は溶媒を用いた再結晶から再び黄色結晶あるいはカラムナー橙色粉末を与えた。

平面分子を高高い置換基を組み合わせるといった分子設計から、物理的刺激により発光色、発光波長が異なる相互変換可能な結晶多形が得られることを明らかにした。

(3) プロピン誘導体の合成とエンインへの変換

プロピンは C3 ユニットとして有機合成上有用なビルディングであるが、その低い沸点のために有機合成への利用は一般に困難である。こうした取り扱い上の問題点を回避し、プロピン誘導体を合成後、ここからエンイン型拡張誘導体へ導くための方法論を確立した。

取り扱いが困難なプロピンの等価体として 1-ホスホリルプロピンを合成反応に利用した。1-ホスホリルプロピンにブトキシドを加えて脱ホスホリルによりカリウムプロピニドを調製した後に、ハロゲン化アリール、ヨウ化銅、ゼロ価パラジウム触媒を加えたところ、速やかに菌頭

カップリングが進行し1-プロピニルアレンが生成した。本反応では、脱ホスホリルによって発生したカリウムプロピニドを利用することから、低沸点プロピンの利用を完全に回避することができる。こうして系中で発生したカリウムプロピニドを銅プロピニドへ変換することで菌頭カップリングを達成した。様々な置換基をもつハロゲン化アリールについて本反応を提供することができた。続けて、得られたプロピン誘導体を塩基によってリチオ化した後に、アルデヒドへの付加反応を行った。得られたアルコールから脱水反応により共役エンインを合成した。収率・適用範囲には制限があるものの、新規エンインを比較的短時間で合成することに成功した。また、得られたエンイン誘導体の紫外可視吸収スペクトルや蛍光発光を測定し、構造と分光学的特性との相関関係を一部明らかにした。

(4) 金属表面上のオリゴマー化反応

9,10-ジエチルアントラセンをオリゴマー化し、拡張するために活性金属表面上で重合反応を行った。9,10-ジ(シリルエチニル)アントラセンは拡張ユニットとして有用であるが、脱シリル化後、高濃度条件下で速やかに分子間反応や酸化反応を受けて、不溶性の固体を生じる。我々は、9,10-ジエチルアントラセンを用いて共役拡張化合物を合成するために、9,10-ジ(シリルエチニル)アントラセンを活性な銅金属表面に担持し、ここから系中で発生する銅アセチリドを用いて重合反応を行った。アニーリング後、STM分析したところ、目的とするジエチルアントラセンオリゴマー体が観測された。計算科学の専門家との共同研究からこの反応では、まず初めにケイ素上のメチル基がケイ素上からアセチレン炭素に転位してビニル銅が生成、これが銅表面上を移動した後に分子間で参加的カップリングするものと考えた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 6件)

S. Kawai*, O. Krejčí, A. S. Foster, R. Pawlak, F. Xu, L. Peng, [Akihiro Orita](#), E. Meyer, Diacetylene Linked Anthracene Oligomers Synthesized by One-Shot Homocoupling of Trimethylsilyl on Cu(111). ACS Nano, 査読有, 2018, 12 (8), 8791–8797.
DOI: 10.1021/acsnano.8b05116

F. Xu, T. Nishida, K. Shinohara, L. Peng, M. Takezaki, T. Kamada, H. Akashi, H. Nakamura, K. Sugiyama, K. Ohta, [Akihiro Orita](#), J. Otera, Trimethylsilyl Group Assisted Stimuli Response: Self-Assembly of 1,3,6,8-Tetrakis(trimethylsilyl)ethynyl)pyrene. Organometallics, 査読有, 2017, 36, 556–563.
DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00781

T. Nishida, D. Matsuda, I. Kasuga, [Akihiro Orita](#), J. Otera, A Simple Method for the Removal of Organotin Residues from Acetates and a Homoallylic Alcohol Prepared from Organostannane Reagents: Column Chromatography Using 10%-Moist SiO₂. Chem. Lett., 査読有, 2016, 45, 1280-1282.
DOI: 10.1246/cl.160736

T. Nishida, S. Ohta, F. Xu, K. Shinohara, T. Kamada, H. Akashi, M. Takezaki, K. Wakamatsu, [Akihiro Orita](#), Dual Emission and Mechanofluorochromism of a V-Shaped pi-System Composed of Disulfonyl-Substituted Dibenzocyclooctatetraenes. Organic Letters, 査読有, 2016, 18, 3988-3991.
DOI: 10.1021/acs.orglett.6b01786

K. Shinohara, T. Nishida, R. Wada, L. Peng, Y. Minoda, [Akihiro Orita](#), J. Otera, Synthesis of diarylenynes by olefination of 1-arylpropyne with arylaldehyde and their optical properties. Tetrahedron, 査読有, 2016, 72, 4427-4434.
DOI: 10.1016/j.tet.2016.06.018

(その他 1編)

[学会発表](計 64件)

[Akihiro Orita](#) 他, One-shot Oligomerization of Unstable Terminal Ethyne on Cu(111): Consecutive Desilylation and Homo-coupling of 9,10-Bis(trimethylsilylethynyl)anthracene., the 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-14), 2018年11月12日-16日, リーガロイヤルホテル(京都)

[Akihiro Orita](#) 他, One-pot Synthesis of Sondheimer-Wong Diynes and Their Transformations to Pentalene Derivatives through Transannulation., The 8th Spanish-Portuguese-Japanese Organic Chemistry Symposium (8th SPJ-OCS), 2018年11月8日-10日, 京都大学(京都)

Akihiro Orita 他, Synthesis of Diarenopentalenes: Consecutive in situ Preparation of Hydrogen Iodide and Transannulation of Sondheimer-Wong Dienes., The First International Conference on Automated Flow and Microreactor Synthesis (ICAMS-1), 2018年1月18日-20日, ホテル阪急エキスポパーク (大阪)

Akihiro Orita 他 Synthesis of Diarenopentalene: Addition of in situ Prepared Hydrogen Iodide to Sondheimer-Wong Diene., 11th International Symposium on Integrated Synthesis (ISONIS-11) and 3rd International Symposium on Middle Molecular Strategy (ISMMS-3), 2017年11月15日-17日, 淡路夢舞台国際会議場 (兵庫)

Akihiro Orita 他, Syntheses of Unsymmetrically Substituted Sondheimer-Wong Dienes., the 13th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium, 2016年5月23日-27日, 長良川国際会議場 (岐阜)

Akihiro Orita, Kenta Shinohara 他, Two-Step Synthesis of Aromatic Enynes from 1-Phosphorylpropyne., The Thirteenth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-13), 2015年11月9日-13日, リーガロイヤルホテル (京都)
(他 58件)

〔図書〕(計 1件)

ISBN 978-4-7813-1337-5 折田明浩 他 (監修 今野 勉) シーエムシー出版 有機フッ素化合物の最新動向 第3章 低分子機能性材料「3 有機電界効果トランジスターを指向した含フッ素有機半導体材料の設計と評価」 2018, 317

6. 研究組織

(1) 連携研究者

研究分担者氏名: 若松 寛

ローマ字氏名: Wakamatsu Kan

所属研究機関名: 岡山理科大学

部局名: 理科学部化学科

職名: 准教授

研究者番号(8桁): 60271425

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。