

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13643

研究課題名(和文) as-インダセンおよび類縁体の合成と物性の解明

研究課題名(英文) Investigations on Synthesis and Properties of as-Indacene and its Congeners

研究代表者

戸部 義人 (Tobe, Yoshito)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：60127264

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：(1)速度論的に安定なas-インダセンの合成のモデル実験として、s-インダセン誘導体の新合成法の開拓を検討した結果、目的物を得ることに成功した。この新合成法はas-インダセン誘導体に適用可能であるので、その目処がついた。

(2)チオフェン縮合as-インダセンの類縁体の合成を目的として、o-キノジメタン型の異性体を生成したところ、4+4付加した二量体が得られることを見出しその構造を決定した。かさ高い置換基の導入による速度論的安定化を試みたが目的物の単離に至らなかったことから、本系の安定性の限界を明らかにした。また、二種類のジヒドロ-o-キノジメタン型化合物の合成と光学的物性の調査を行った。

研究成果の概要(英文)：(1) As a model study for the synthesis of as-indacene derivatives, an entirely new synthetic route to s-indacene derivatives was successfully developed. Because this method is applicable to the synthesis of as-indacene derivatives, it has become feasible to achieve the synthesis of the final target.

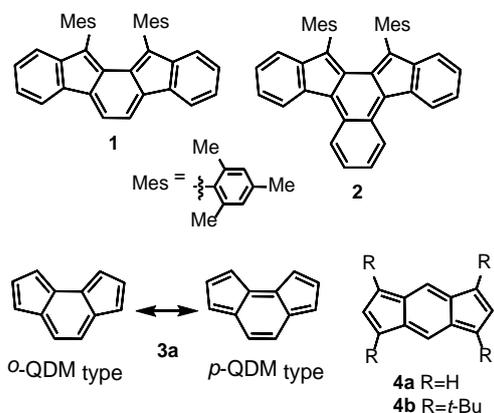
(2) In order to synthesize as-indacenes fused by thiophene rings, an o-quinodimethane type isomer was successfully generated, giving a dimer derived by 4+4 cycloaddition of the reactive intermediate. Attempts to kinetically stabilize the system by introducing bulky substituents failed to isolate the desired product, indicating the limit of kinetic stability of this system. In addition, two dihydro-o-quinodimethane type derivatives were synthesized and their photophysical properties were investigated.

研究分野：有機化学

キーワード：開殻性一重項分子 ジラジカル 反芳香族性 インダセン

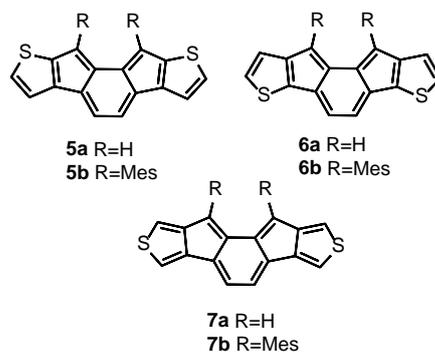
1. 研究開始当初の背景

非ベンゼン系芳香族化合物は 1970~80 年代に精力的に研究された「古い」化合物である。しかし、近年多くのベンゼン系芳香族化合物が有機電子材料に用いられるようになったことを契機とし、非ベンゼン系分子についても特有の電子配置を生かした物性研究が行われるようになってきた¹⁾。我々は開殻性一重項電子配置をもつ非ベンゼン系芳香族分子に関して研究を行ってきたが、その一環としてオルトキノジメタン構造をもつインデノフルオレン 1 やそのベンゾ縮合体 2 の合成と構造や開殻性に起因する物性、反応性について報告した²⁾。その過程において、これらの構造の基本単位である as-インダセン 3a については Prinzbach による合成の試み³⁾がなされた以外は量子化学計算に関する研究があるだけで⁴⁾、ほとんど手付かずになっていることがわかった。これは同様に 5-6-5 員環で形成される反芳香族 12 π 電子系である s-インダセン 4a に関して、安定な誘導体 4b の合成や構造解析の報告があることは対照的である。合成化学、理論化学および分光法が著しく発達した今日では、20 世紀の当時は困難であった分子を取り出して構造や物性を検証することが可能になった例も多く見られるので、as-インダセンについても新たな合成法が開発できればその化学を展開できるものと期待された。



2. 研究の目的

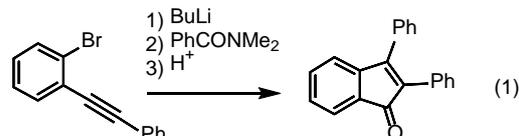
本研究では as-インダセンを速度論的に安定化した誘導体を合成しその構造と物性を解明することを第一の目的とした。そのために、従来検討された方法とは全く異なる合成法を開拓する必要があり、まずこれに注力することとした。次に、二種類のキノジメタン構造の寄与に関連して、異なる向きでチオフェン環が縮合した三種の類縁体 5~7 について、これらのなかで最も合成しやすい系について、無置換体の発生と検出を検討するとともに、速度論的に安定化された誘導体の合成と構造および物性の調査も行い、開殻性一重項分子の化学をさらに発展、深化させることを目的とした。



3. 研究の方法

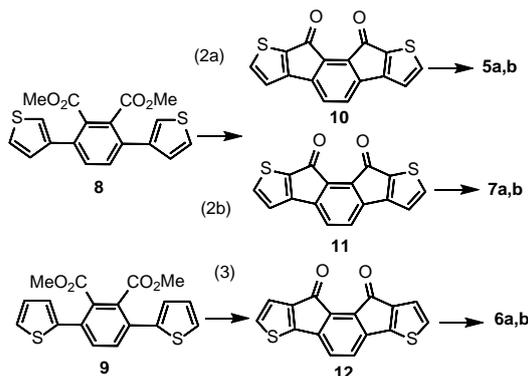
(1) as-インダセンの新合成法の開発

速度論的に安定化された as-インダセンを合成するには適切な位置にメシル基 (Mes) のようなかさ高い置換基を導入でき、しかも効率的な合成法の開発が必要である。そのため、最近、川瀬らにより見出された転位反応を含むインデノン合成法を用いることにした (式 1)⁵⁾。すなわち、この反応が分子内の二箇所で見ればインダセン骨格が合成できると考えた。さらに、合成上の制約が少なく比較的安定であると予想される s-インダセンをモデル系とし、上記の反応がインダセン系の合成に適用可能かどうかを調べることにした。



(2) チオフェン縮合 as-インダセン類縁体の合成

チオフェン環が縮合したインダセン高次類縁体 5~7 に対応するベンゾ縮環体 1 は比較的安定な化合物であった。しかし芳香族性がベンゼンよりも小さなチオフェン環が縮合した 5~7 では開殻性の減少に伴う安定化と芳香族性の減少による不安定化の拮抗する効果が考えられ、興味もたれる。これらの合成は 1 の合成法に倣い¹⁾、クロスカップリング反応を用いてジチエニルベンゼンジカルボン酸エステル 8, 9 を合成し、その Friedel-Crafts 環化によって鍵中間体ジケトン 10~12 に導き、そこから目的物に変換

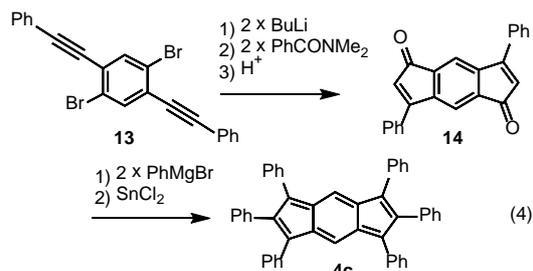


する計画を立てた。この際、環化が起こる位置によって **8** から **10** と **11** ができる可能性があり (式 2 a, b)、**9** からは単一の環化物 **12** ができる場合がある (式 3)。チオフェン縮合 *as*-インダセン類縁体への変換は、これらのうちで最も合成が容易であったジケトン **10** を用いて **5a, b** の系について検討した。

4. 研究成果

(1) *as*-インダセンの新合成法の開発

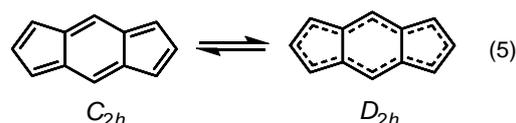
式 1 の反応を式 4 に示すように分子内の 2 箇所で行えばジケトンが得られ、これから 6 置換 *s*-インダセンが合成できると考えた。



ジプロモジヨードベンゼンとフェニルアセチレンとの菌頭反応により合成した **13** と過剰のブチルリチウムならびに *N,N*-ジメチルベンズアミドを反応させたのち酸処理を行ったが、片方の 5 員環が形成された生成物がえられ、目的のジケトン **14** は得られなかった。これは、最初の 5 員環が形成されると二つ目の 5 員環が形成される際にひずみが生じるためであると考え、環化反応の中間体の求核性を向上させることでこの問題を克服することにした。そこで、反応系中に過剰の *N,N*-ジメチルトリメチレンウレア (DMPU) を添加した。DMPU がアルコキシド中間体のリチウムイオンに配位し、酸素に結合した炭素の求核性が向上することを期待した。さらに反応物の当量や反応温度を最適化した結果、およそ 50% の収率で目的のジケトン **14** を得ることができた。続いてフェニルリチウムとの反応、低原子価スズによる還元脱ヒドロキシ化を行い、25% の収率で目的の 6 置換 *s*-インダセン誘導体 **4c** を極めて難溶性の紫色の固体として得た。

ヘテロ原子以外の置換基をもつ *s*-インダセンは従来テトラ-*t*-ブチル誘導体 **4b** のみが知られていた⁶⁾。**4c** は *s*-インダセンの炭化水素誘導体の二番目の合成例である。*s*-インダセンについては、高対称の D_{2h} 構造と低対称の C_{2h} 構造が考えられるが、どちらが基底状態であるかについて理論的な結論が出ておらず、現在でも議論的になっている (式 5)。1988 年と 2004 年に報告された X 線構造解析に関する論文では高対称構造をとるとされているが⁷⁾、その原因は *t*-ブチル基の効果であると考えられている。今回のヘキサフェニル誘導体 **4c** の合成はこの問題に答えを与える可能性がある。NMR からは、高対称構造をとっているか極めて速い平衡にあるの

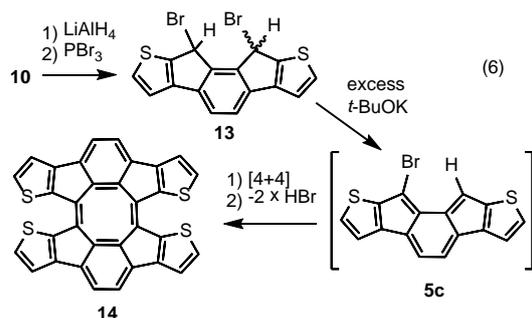
かを区別することは困難であった。そのため、結晶構造解析に取り組んでいる。



(2) チオフェン縮合 *as*-インダセン類縁体の合成

まず式 2, 3 に従ってジケトン **10**~**12** を合成した。ジエステル **8** に塩化アルミニウムと食塩を用いて Friedel-Craft 反応を行ったところ、ジケトン **10** が選択的かつ高収率で得られた。一方、ポリリン酸を用いたところ、110 °C で反応を行うと **10** が選択的に得られたのに対し、160 °C では **10** と **12** および硫黄原子の位置が非対称になった生成物の混合物が得られた。このなかから、少量の **11** を単離することができたが、これらの 3 種の生成物の物性がよく似ているため、さらに反応に用いるのに十分な量の **11** を得るのは困難であった。ジエステル **9** からは同様の反応でジケトン **12** を得ることができなかった。**12** は後述のジヒドロ体の酸化により得られたが、合成の効率は好ましいものではなかった。

そのため、最も容易に得られた **10** を用いてチオフェン縮合 *as*-インダセンへの変換を検討した。まず無置換体の安定性に関する知見を得る目的で **10** を還元、臭素置換して二臭化物 **13** に変換した。**13** と過剰のカリウム *t*-ブトキシドを反応させたところ、1 当量の脱臭化水素反応によりジチエノインダセンの一臭化物 **5c** が生成し、それが [4+4] 二量化した後、過剰の *t*-ブトキシドによりさらに 2 当量の臭化水素が脱離した生成物 **14** が黄色固体として得られた (式 6)。



生成物 **14** の構造は X 線解析により決定した (図 1)。**14** は二つのジチエノインダセンが中央の 8 員環を共有することで縮合した構造をもっており、対面する硫黄原子間の反発のため大きくねじれた分子構造をもっている。結晶中では *a* 軸と *b* 軸方向にパイ共役系が重なる配置をとっているため、電荷の移動度の観点から興味もたれ、新たな研究対象となりうる物質である。

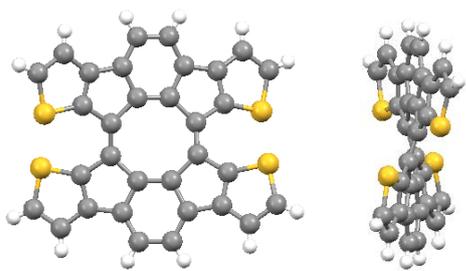
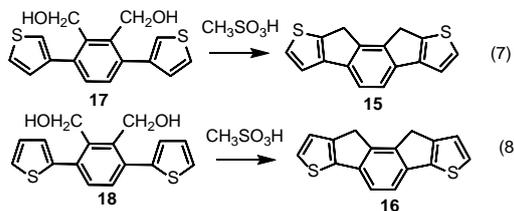


図1. 化合物 14 の結晶構造 (左: 正面図、右: 側面図)

次に、かさ高い置換基を有する安定誘導体 5b の合成に取り組んだ。ジケトン 10 に臭化メシチルマグネシウムを反応させジオール 15 とし、塩化(II)スズと処理することにより 5b の単離を試みた。しかし、反応後の租生成物の NMR 中にすでに目的物に帰属できるシグナルは観測されず、熱励起三重項の存在を考慮して低温での測定も行ったが同じ結果に終わった。この結果は、対応するベンゾ縮合体 1 が比較的安定であるのとは対照的であり、その原因が開殻性の増加によるものか芳香族性の減少によるものかは現時点では明らかでない。

本研究課題の目的とは異なるが、ジチエノインダセンのジヒドロ誘導体はいずれも新規骨格であり、青色蛍光を発すると期待される。そこで、派生的研究としてジヒドロ体 15, 16 の合成と光物性の検討を行った。ジケトン 10 からのジヒドロ体への還元は容易に進行しなかったため、ジエステル 8, 9 を還元して得られるジオール 17, 18 の Friedel-Crafts 反応により 15, 16 を良好な収率で得た (式 7, 8)。なお、ジヒドロ体 16 の二酸化マンガンを用いた酸化で 16 を合成した。15, 16 は THF 溶液中でそれぞれ 349 nm と 376 nm に極大をもつ蛍光を 0.11 および 0.73 の量子収率で示した。16 は高い蛍光量子収率を示すため、青色発光素子としての利用が期待される。



<引用文献>

- ① Y. Tobe, Chem. Rec., 15, 2015, 86-96.
- ② A. Shimizu, Y. Tobe., Angew. Chem. Int. Ed., 50, 2011, 6906-6910; H. Miyoshi, S. Nobusue, A. Shimizu, I. Hisaki, M. Miyata, Y. Tobe, Chem. Sci., 5, 2014, 163-168.
- ③ H. Prinzbach, L. Knothe, Pure Appl. Chem., 58, 1986, 25-37.
- ④ R. H. Hertwig, M. C. Holthausen, W. Koch, Z. B. Maksić, Internat. J. Quant. Chem.,

1995, 54, 147-159.

⑤ T. Kawase, H. Kurata, C. Kitamura, J. Nishida, H. Irie, Eur. J. Org. Chem., 2011, 4885-4891.

⑥ K. Hafner, B. Stowasser, H.-P. Krimmer, S. Fischer, M. C. Böhm, H. J. Lindner, Angew. Chem. Int. Ed., 25, 1986, 630-632.

⑦ J. D. Dunitz, C. Krüger, H. Irgartinger, E. F. Maverick, Y. Wang, M. Nixdorf, Angew. Chem. Int. Ed., 27, 1988, 387-389; C.-C. Wan, T.-H. Tang, L.-C. Wu, Y. Wang, Acta Cryst., A60, 2004, 488-493.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

① Hirokazu Miyoshi, Masahito Miki, Shintaro Hirano, Akihiro Shimizu, Ryohei Kishi, Kotaro Fukuda, Daisuke Shiomi, Kazunobu Sato, Takeji Takui, Ixhiro Hisaki, Masayoshi Nakano, Yoshito Tobe, Fluoreno[2,3-*b*]fluorene vs. Indeno[2,1-*b*]fluorene: Unusual Relationship between the Number of p Electrons and Excitation Energy in *meta*-Quinodimethane Type Singlet Diradicaloids, The Journal of Organic Chemistry, 査読有り, 82, 2017, 1380-1388. DOI: 10.1021/acs.joc.6b02500.

② Shunpei Nobusue, Kazuya Fujita, Yoshito Tobe, Skeletal Rearrangement of Twisted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons under Scholl Reaction Conditions, Organic Letters, 査読有り, 19, 2017, 印刷中. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b01341

[学会発表] (計 2 件)

① Yoshito Tobe, Indenofluorene Motifs in Singlet Diradicaloids and Tetraradicaloids, The 70th Fujiwara Seminar, 2016 年 4 月 20 日, THE LUGANS Spa & Resort (福岡市・福岡県)

② 戸部義人, 新奇な電子状態をもつ開殻性一重項分子の合成、構造と物性, 新学術領域研究「高次複合光応答分子システムの開拓と学理の構築」第 5 回公開シンポジウム, 2017 年 1 月 21 日, 大阪大学基礎工学国際棟 (豊中市・大阪府)

[その他]

ホームページ等

<http://www.supra.chem.es.osaka-u.ac.jp/publications/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

戸部義人 (TOBE, Yoshito)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号: 6 0 1 2 7 2 6 4