

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月24日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04111

研究課題名(和文)5員環を含むPAHの高効率合成を基軸とする機能性材料の創製

研究課題名(英文) Development of Functional Materials Based on Efficient Synthesis of PAHs Containing Pentagonal Rings

研究代表者

村田 理尚 (Murata, Michihisa)

大阪工業大学・工学部・准教授

研究者番号：30447932

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：多環芳香族炭化水素(PAH)の骨格内に5員環を含む化合物はCP-PAHとよばれ、高い電子受容性やユニークな反応性などが知られている。本研究では、フラレーンの部分構造であるピラシレンを鍵骨格に用いて、チオフェン環を含む拡張型ピラシレンの簡便な合成ルートを示し、得られた分子の電子構造に高い反芳香族性が寄与していること、また、これにより高い電子受容性と狭いHOMO-LUMOギャップをもつことを明らかにした。さらに、未だその反応機構に議論が続いている酸化的C-Hカップリング(Schoell)反応に関して、これまでに提唱されていないジカチオン中間体を経由する新しい反応機構を提唱した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、電子受容性の多環芳香族化合物に関して、実験および計算化学の両アプローチから検討を実施し、酸化的C-Hカップリング反応を用いる手法により5員環構造を含む一連のCP-PAH類を効率的に合成できることを実証した。また、長くPAH類の合成に多用されてきた酸化的C-Hカップリング反応が、テトラセン誘導体の二重環化反応においては、これまでに提唱されていないジカチオン中間体を経る反応機構で進行することを初めて示した。

研究成果の概要(英文)：Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) that contain fully unsaturated pentagonal ring(s), the so-called CP-PAHs, have attracted substantial interest due to their unusual properties such as high electron affinity and reactivity. In this project, we demonstrated the facile synthesis of a dithieno-fused CP-PAH that contains a pyracylene moiety from a twofold Scholl cyclization. The results of a combined experimental and theoretical approach revealed a strong contribution of antiaromatic character to the electronic structure of this dithieno-fused CP-PAH. Furthermore, we found the twofold Scholl cyclization of a 5,11-dinaphthyltetracene derivative, which affords a twisted PAH that contains fully unsaturated pentagonal and hexagonal rings. This reaction should proceed via dication intermediates, which stands in stark contrast to the previously reported mechanisms that involve radical cation or arenium ion intermediates.

研究分野：有機化学

キーワード：多環芳香族炭化水素 固体発光 芳香族性 カーボン物質 単結晶X線構造解析 酸化的クロスカップリング

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

多環芳香族炭化水素(PAH)の骨格内に5員環を含む化合物群はCP-PAH(cyclopenta-fused PAHの略)とよばれている。CP-PAH類は、6員環のみからなるPAHには見られない特徴として、高い電子受容性、求核剤とのユニークな反応性などが知られ、近年では有機電子材料としての幅広い潜在性にも期待が高まっている。代表的なCP-PAHとしては、ルビセン、ジベンゾペンタレン、デカシクレンなどが知られ、最近でも国内外から新たなCP-PAHが報告されているが、多様な構造を実現させる汎用性のあるCP-PAHの合成法が十分には確立されておらず、また、誘導体を合成するために必要となる反応性に関する基礎的な研究も不十分な段階にある。筆者らはこれまで、CP-PAHの効率的な合成法の確立に向けて、テトラセンが高いHOMO準位および豊富な反応性をもつことに着目し、分子内二重酸化的カップリングにより5員環の縮合構造を構築することにより、フラレーンの部分構造でもあるピラシレン骨格をテトラセンに組み込んだ π 拡張型分子の高効率合成に取り組んできた(図1)。実際、5,11-ジフェニルテトラセン**1**の分子内酸化的カップリングによりベンゾ縮環型ピラシレン**2**が効率的に合成できることを見出している。さらに、CP-PAH**1**の特異な付加反応を見出すことにより、湾曲型 π 共役系をもつ分子**3**に誘導し、この結晶がエキシマー発光性の高い蛍光特性を示すことなども明らかにしてきた(図2)。

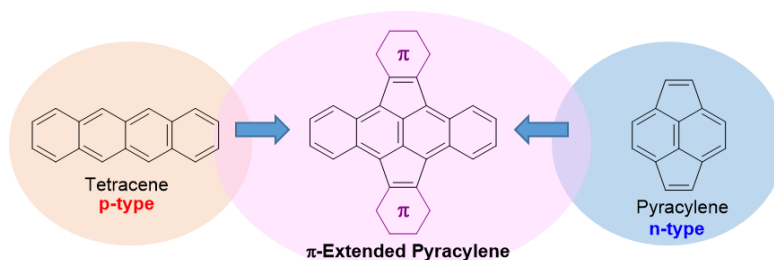


図1. 電子豊富なテトラセンを用いて反芳香族性の寄与をもつピラシレン骨格を構築するCP-PAHの分子設計指針

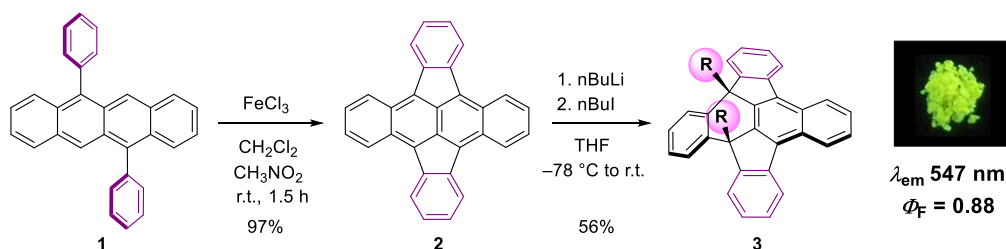


図2. 分子内二重 Scholl 環化反応を用いるテトラベンゾ縮環型ピラシレン**2**の合成と固体発光性の分子**3**への変換

2. 研究の目的

本研究では、CP-PAHが固体発光性材料や電極活物質としての応用性をもつことを念頭に、狭いHOMO-LUMOギャップをもつCP-PAHの創出と、その合理的合成に不可欠な酸化的C-Hカップリング反応の機構の解明を目的とした。

3. 研究の方法

ピラシレン骨格を含む含硫黄CP-PAHは5,11-ジチエニルテトラセン誘導体を前駆体として用いる酸化的C-Hカップリング反応により合成した。さらに、より大きな π 共役系をもつCP-PAHの合成は、5,11-ジナフチルテトラセン誘導体を前駆体に用いる分子内環化反応により実施し、分子内環化のメカニズムをDFT計算などにより検討した。

4. 研究成果

(1) 高い電子受容性をもつジチエノ縮環型CP-PAHの合成と物性

ジチエノ縮環テトラセン誘導体**5**を5,11-ジチエニルテトラセン誘導体**4**を前駆体として用いる酸化的C-Hカップリング反応により合成し、構造特性を単結晶X線構造解析により明らかにした(図3)。この反応では、分子間での酸化的カップリングによるオリゴマー/高分子の生成を抑制するために、前駆体の両方のチオフェン環にはメチル基を導入した。ジチエノ縮環CP-PAH**5**は空気に対して安定な濃青色の固体として単離され、¹H NMR測定の結果、芳香族領域のシグナルが対応するジベンゾ縮環体**2**と比較して高磁場側にシフトしていることから、チオフェン縮環構造の導入が芳香族性を大幅に低下させることがわかった。さらに、磁場中における環電流を可視化することのできるACID(anisotropy of current induced density)計算の結果、ジチエノ縮環CP-PAH**5**のピラシレン部位に含まれる二つの5員環に顕著な常磁性環電流が存在することが示され、テトラベンゾ縮環体**2**と比較して、電子構造に強い反芳香族性の寄与があることがわかった(図4)。電気化学的測定の結果、この強い反芳香族性の寄与を反映して、

ジチエノ縮環 CP-PAH **5** は電子豊富な縮環チオフェン部位を含むにもかかわらず、その還元電位 ($E_{1/2} = -1.21$ V vs Fc/Fc⁺) は対応するジベンゾ縮環体 **2** ($E_{1/2} = -1.30$ V) と比較してポジティブ側にシフトし、フラーレン誘導体に匹敵する高い電子受容性を示すことがわかった。また、ジチエノ縮環 CP-PAH **5** は、ジベンゾ縮環体 **2** と比較して狭い HOMO-LUMO ギャップをもつことも明らかとなり、608 nm に強い最長波長吸収帯を示した。TD-DFT 計算の結果、HOMO-LUMO 遷移が主に寄与する吸収帯は、ジベンゾ縮環体 **2** では許容遷移であるのに対して、ジチエノ縮環体 **5** においてはその高い反芳香族性の寄与を反映して禁制遷移となり、観測された最長波長吸収帯は主に HOMO-1 から LUMO への遷移に帰属できることがわかった。

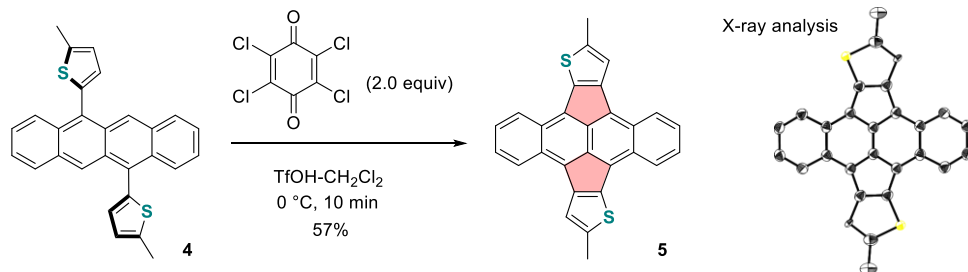


図 3. 分子内二重 Scholl 環化反応を用いるジチエノ縮環型 CP-PAH **5** の簡便な合成ルート

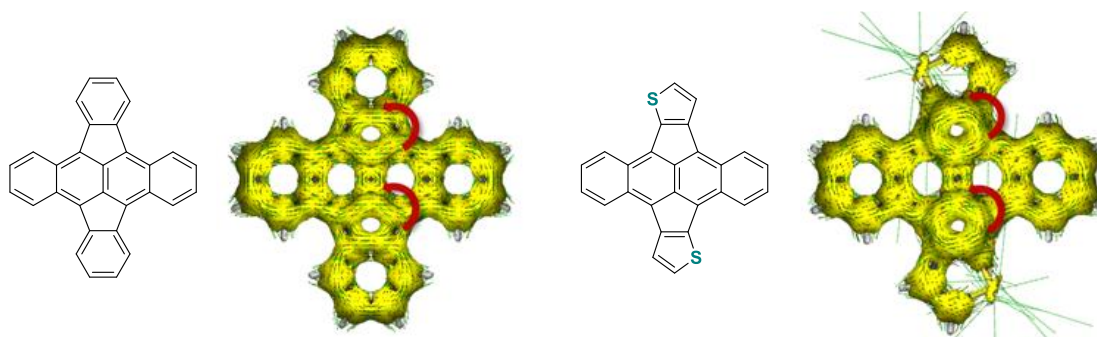


図 4. CP-PAH **2** と **5** の ACID プロット (HF/6-311+G**/B3LYP/6-31G*)

(2) 機構解明による酸化的カップリング反応の合理化

上述の分子内二重 Scholl 環化による簡便な CP-PAH の合成に関する知見をもとに、より大きな π 共役系をもつ CP-PAH の合成を目的として、5,11-ジナフチルテトラセン誘導体 **6** を前駆体に用いる分子内環化反応を検討した (図 5)。この前駆体は理論的には三種類の生成物 **7-9** を与える可能性が考えられたものの、5 員環と 6 員環の形成を伴う非対称な二重環化反応が高い選択性で進行し、CP-PAH **7** を与えることを見出した。また、X 線結晶構造解析の結果、得られた CP-PAH **7** は捻れた π 共役骨格をもち、最長吸収波長は 742 nm であり、近赤外領域に及ぶ吸収特性を示すことがわかった。これまで、酸化的 C-H カップリング反応に関しては、前駆体からラジカルカチオンあるいはアレニウムイオンが発生した後、炭素-炭素結合が形成される反応機構が広く受け入れられてきた。ジナフチルテトラセン誘導体の非対称環化反応に関する実験および DFT 計算による考察の結果、この非対称な二重環化反応はこれまでに提唱されていないジカチオン中間体を経由する機構により合理的に説明できることがわかった。さらに、このジカチオン中間体を経る反応経路は、テトラセン誘導体に特有の反応機構ではなく、ペリレン誘導体など電子豊富な前駆体の酸化的カップリングにも適用できる可能性を明らかにした。

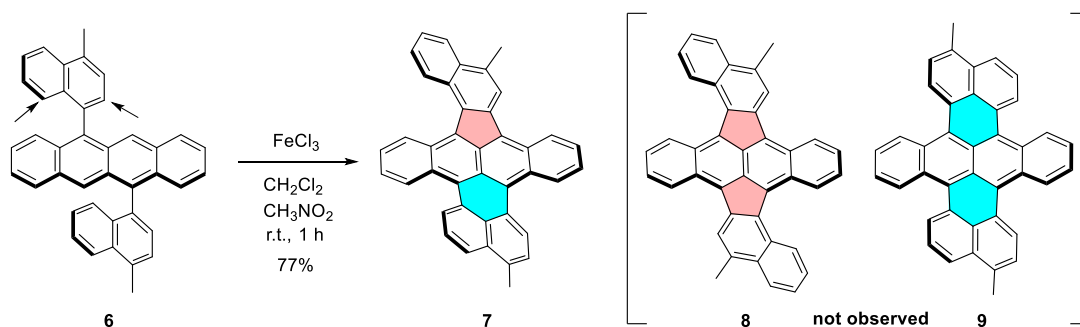


図 5. 5,11-ジナフチルテトラセン誘導体 **6** の非対称な分子内二重 Scholl 環化反応

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 15 件)

- 1) Chaolumen, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, “Unsymmetric Twofold Scholl Cyclization of a 5,11-Dinaphthyltetracene: Selective Formation of Pentagonal and Hexagonal Rings via a Dication Pathway.” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5082-5086, DOI: 10.1002/anie.201701054. (査読有)
- 2) Chaolumen, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, “Cycloaddition of Benzyne to Naphthalene-Fused Tetracene with a Twisted π -Surface.” *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 591-593, DOI: 10.1246/cl.161170. (査読有)
- 3) Chaolumen, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, “Dithieno-Fused Polycyclic Aromatic Hydrocarbon with a Pyracylene Moiety: Strong Antiaromatic Contribution to the Electronic Structure.” *Org. Lett.* **2017**, *19*, 826-829, DOI: 10.1021/acs.orglett.6b03819. (査読有)

〔学会発表〕 (計 25 件)

- 1) 都合真弘, 村岡雅弘, 村田理尚, 「酸化的脱水素型クロスカップリングによるチエノ縮環テトラセンの合成」, 日本化学会第 99 回春季年会 2019, 2019 年 3 月 16 日~19 日, 兵庫.
- 2) M. Togo, H. Tanaka, M. Muraoka, M. Murata, “A Straightforward Oxidative Cross-Coupling Route to Thieno-Fused Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”, ISOR-13, 22-24 November, 2018, Taiwan.
- 3) 村田理尚, 「拡張 π 電子系の制御合成と熱電変換材料の創出」, 第 37 回有機合成若手セミナー 明日の有機合成を担う人のために, 2018 年 8 月 9 日, 京都.
- 4) M. Murata, “Efficient Syntheses and Properties of Two- and Three-Dimensional π -Conjugated Molecules and Metal Complexes”, IUMRS ICAM 2017, 27 August - 1 September, 2017, Kyoto.
- 5) 村田理尚, 「次元性の制御された機能性 π 共役物質の合成研究」, 第 52 回有機反応若手の会, 2017 年 7 月 12 日~14 日, 三重.
- 6) 村田理尚, 「有機熱電材料に向けた取り組みと 2D, 3D π 電子系の合理的合成」, 産研ナノテクセンター若手セミナー「産研・化研ナノテク若手合同セミナー」, 2017 年 3 月 6 日~7 日, 大阪.
- 7) Chaolumen, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, “Synthesis and Properties of a Thiophene-Fused Tetracene Derivative Containing a Pyracylene Segment”, 第 27 回基礎有機化学討論会, 2016 年 9 月 1 日~3 日, 広島大学.
- 8) 村田理尚, 「2D, 3D π 共役分子・金属錯体の合成と性質」, 第 5 回元素化学懇談会, 2016 年 8 月 3 日, 三重.
- 9) 村田理尚, 「次元性の制御された π 共役分子・金属錯体の合成と性質」, 統合物質創製化学研究推進機構 キックオフシンポジウム, 2016 年 6 月 23 日, 名古屋.

〔その他〕

ホームページ等

- 1) 研究室ホームページ (有機機能化学領域)

http://www.oit.ac.jp/chem/cherry/3_lab/murata/index.html

- 2) 大阪工業大学工学部応用化学科

<http://www.oit.ac.jp/chem/>

※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。