

令和元年6月19日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17867

研究課題名(和文) sp³炭素を中心に有する湾曲 共役化合物の合成と機能開発研究課題名(英文) Synthesis and functional development of curved pi-conjugated compounds with sp³ carbon center

研究代表者

鶴巻 英治 (Tsurumaki, Eiji)

東京工業大学・理学院・助教

研究者番号：00772758

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：新しい湾曲した構造を持つ多環式芳香族炭化水素の構築を目的として、アントラセン誘導体に対して種々の反応を検討した。ジ-1-アントリルケトンに対し酸化的縮環反応(Scholl反応)を試みたところ、アントラセン9,9'-位で環化が進行し、7員環構造を内部に持つらせん型生成物が得られた。一方、メシチルオキシ基を導入したジ-1-アントリルケトンに対し同様の反応を行うと、カルボニル基の転移を伴った二重環化体が主生成物として得られることを明らかにした。またアントラセンに対する酸化的縮環反応を応用し、ルビセンの効率的合成法も確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

湾曲した 共役系を有する芳香族化合物は、新しい有機電子材料の基本骨格として近年注目を集めているが、そのひずんだ構造を作ることは困難である。本研究は、比較的合成の容易なアントラセン誘導体に対する酸化的縮環反応により、合成が難しいらせん型構造を簡便に構築することに成功し、湾曲した構造に特徴的な性質も明らかにできた。

また、アントラセン誘導体に対する酸化的縮環反応を、新しい色素として期待できるルビセン誘導体の簡便な合成法へと応用することもできた。

研究成果の概要(英文)：Various reactions on anthracene derivatives were investigated for the purpose of constructing novel polycyclic aromatic hydrocarbons with a curved structure. Oxidative condensation reaction (Scholl reaction) of di-1-anthryl ketone proceeds at the 9, 9'-position of anthracene ring to give the corresponding product having a seven-membered ring. On the other hand, Scholl reaction of di-1-anthryl ketone with mesityloxy groups under the same reaction conditions gave doubly cyclized product accompanied by rearrangement of carbonyl group as a major product. In addition, we applied the oxidative condensation reaction of anthracene analogues to establish an efficient synthetic method of rubicenes.

研究分野：物理有機化学

キーワード：アントラセン ケトン Scholl反応 多環式芳香族炭化水素 湾曲 共役系 らせん型構造 ルビセン

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

1. 研究開始当初の背景

フラーレンやカーボンナノチューブをはじめとする湾曲した π 共役化合物は近年の物理有機化学、芳香族化合物の化学で高い注目を集めている。一般的に平面構造が最も安定な芳香族化合物を、構造的な制限により湾曲させることで、特異な電子状態が生まれ、それに伴った特徴的な物性は基礎化学に興味深い。これを生かして、電子輸送材料や量子ドットといった有機電子材料としての応用も期待されている。とりわけ、フラーレンの部分骨格であるコラヌレン、スマネンといったお椀型 π 共役化合物 (Siegel et al. Chem. Rev. 2006, 106, 4843. 総説) は、フラーレン、カーボンナノチューブといった高次構造の前駆体としての利用が期待されること、また溶液中で自発的にお椀が反転するという独特かつ魅力的な性質を示すことから、その基礎研究が精力的に進められている。しかしながら、湾曲した π 共役化合物の骨格構築は、構造的歪みに起因した不安定化のため一般的に困難とされ、その合成法の確立は現在でも挑戦的な課題である。また、構築したお椀型骨格に対して、どのように選択的に修飾を施していくかという点も課題になっている。研究代表者は本研究課題の開始までに、湾曲したおわん型構造を有するポルフィリノイドの一つである、サブポルフィリンと呼ばれる環縮小ポルフィリノイドの研究を進めており、おわん型構造とその性質の相関にかかわる研究を展開してきた。

2. 研究の目的

研究代表者は本研究に開始までに、湾曲したポルフィリノイドの研究を行ってきたが、本研究では、より一般性の高い芳香族炭化水素にフォーカスし、新しい湾曲した芳香族炭化水素の骨格構築を試みることにした。基本的な芳香族ユニットとして、高い発光特性と熱的安定性を有し、様々な修飾反応が既に開拓されているアントラセンを採用し、これを連結、修飾等の反応を施すことで、新規な骨格構築へと展開することとした。

研究開始段階では、おわん型化合物であるサブポルフィリンホウ素錯体の構造に着想し、中心に sp^3 混成の炭素を有するおわん型化合物の骨格構築を試みる計画であった。しかし、種々の合成検討を行った結果、立体的な要因で狙っていた湾曲骨格の構築が困難であることが分かった。その検討過程で、アントラセン骨格を基本とする新しいヘリカルな構造の化合物や、電子受容性の高い新規な芳香族炭化水素の構築が可能となったため、これらを標的とする新規多環式芳香族炭化水素の合成および性質解明を進めることにした。

3. 研究の方法

量子化学計算等の構造計算を併用しながら、アントラセンを基本骨格に有する新規な π 共役化合物の骨格を設計し、カップリング反応や酸化的縮環反応等を利用して合成する。合成した化合物は核磁気共鳴分光、質量分析およびX線結晶構造解析を利用して構造決定を行う。さらに紫外可視吸収および蛍光スペクトルやサイクリックボルタンメトリーにより基礎物性を評価し、量子化学計算を併用して構造と物性の相関を考察する。また、湾曲した構造を持つ化合物については、その動的挙動を温度可変NMRや円二色性の変化を追跡することで確認する。

4. 研究成果

(1) ジ-1-アントリルケトンに対する酸化的縮環反応と新規 π 共役生成物の構造決定

研究開始当初の計画では、1つの炭素上に1-アントリル基を3つ置換したトリ-1-アントリルメタンまたはメタノールを鍵中間体として調製し、これに対して酸化的縮環反応を施すことで新規なおわん型湾曲化合物の構築を狙った。ところが、鍵中間体の合成を目的として、ジ-1-アントリルケトンに対し、1-アントリルリチウムを始めとする一連のアリールリチウムを作用させたところ、カルボニル基での1,2-付加が進行せず、1,4-付加が進行したと考えられる生成物のみが得られた。そこで合成目標を変更し、ジ-1-アントリルケトンに対する酸化的縮環反応 (Scholl 反応) を試みることにした。テトラクロロ-p-ベンゾキノ (Chloranil) をトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) 存在下作用させたところ、アントラセンの反応性の高い 9,9'-位で選択的に環化が進行し、対応する 7 員環を含む新規芳香族ケトンが得られることが分かった。(図 1a) この化合物は 7 員環を含むヘリカルな構造を有しており、そのひずんだ構造はX線結晶構造解析によって明らかにした。(図 1b) また紫外可視吸収及び蛍光スペクトルを測定したところ、環化に伴い大きく長波長シフトすることが分かり、中程度の発光特性で黄色の発光を示すことが分かった。

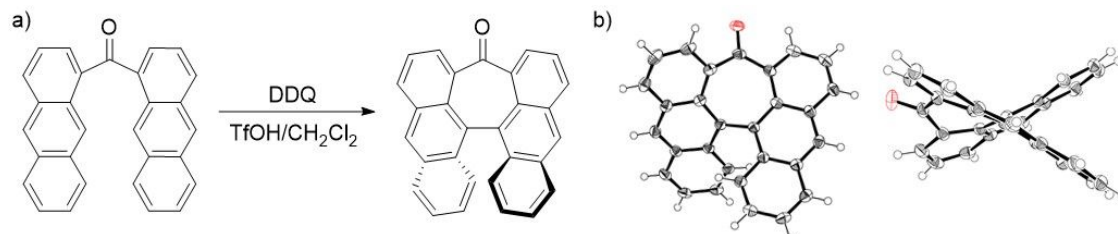


図 1. a) ジ-1-アントリルケトンに対する酸化的縮環反応. b) 環化生成物の結晶構造.

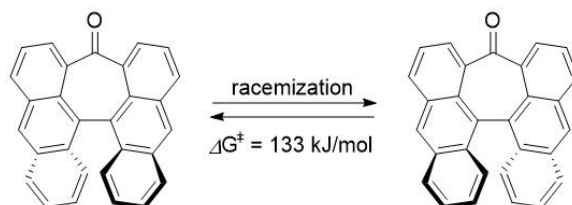


図 2. らせん型環化生成物のらせん反転.

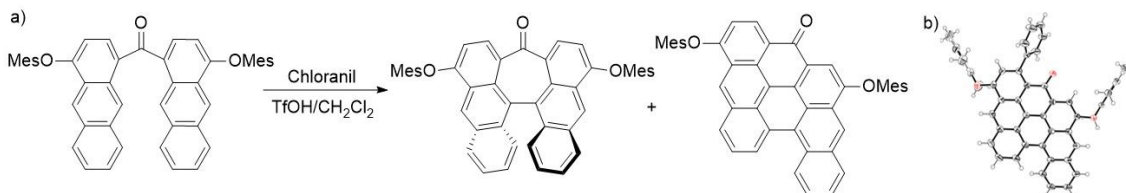


図 3. a) メシチルオキシ基を有するジ-1-アントリルケトンに対する酸化的縮環反応. b) 二重環化生成物のフェニル化体の結晶構造.

Chiralpack-IC を用いることでらせん型構造のキラル分割にも成功し、その円二色性(CD)スペクトルの測定も行った。また加熱条件下で CD の減衰を追跡することで、らせん型構造の反転障壁を 133 kJ/mol と決定した。(図 2) この値は[5]-ヘリセンと[6]-ヘリセンの中間であり、[5]-ヘリセンに 1 炭素導入し、7 員環構造に変えることで、らせんの反転障壁が増大することが分かった。

続いて、この反応の置換基効果を検討する目的で、アントラセンの 4-位にメシチル基を導入した誘導体で反応を試みた。同様に DDQ および TfOH を用いる反応を施すと、9,9'-位で環化が進行したらせん化合物の生成は少量にとどまり、予想外のカルボニル基の転位を伴う 2 重環化体が主生成物として得られた。(図 3a) この主生成物は種々の分光測定により構造決定し、さらにフェニル基を導入した誘導体の結晶構造解析にも成功した。(図 3b) この化合物は新規な π 共役系を有しており、2 重に縮環が進行することで、その最大吸収波長は xxxnm まで長波長シフトすることが分かった。この結果は量子科学計算によっても再現された。

(2) Scholl 反応を利用したルビセンの効率的新規合成法の開拓

アントラセン誘導体に対する酸化的縮環反応により新しい π 共役系化合物の合成が達成できた(1)の研究に着想を得て、この反応を利用する、より一般性の高い新規芳香族化合物の合成へと展開することとした。そこで、5 つの 6 員環および 2 つの 5 員環からなる芳香族化合物であるルビセンの合成に、Scholl 反応を適用することとした。アントラキノンから容易に調製可能な 9,10-ジフェニルアントラセンおよびその類縁体に対し、TfOH 存在下 DDQ を作用させたところ、効率的に酸化的縮環反応が進行し、対応するルビセンおよびその類縁体が高収率で得られることが分かった。(図 4) 本反応は既存のルビセン合成法に比べて、原料が容易に調達できる点、温和な条件かつ高収率でルビセンが得られる点で優れており、今後ルビセンを基盤とする新規有機電子材料の骨格構築法として生かされると期待される。

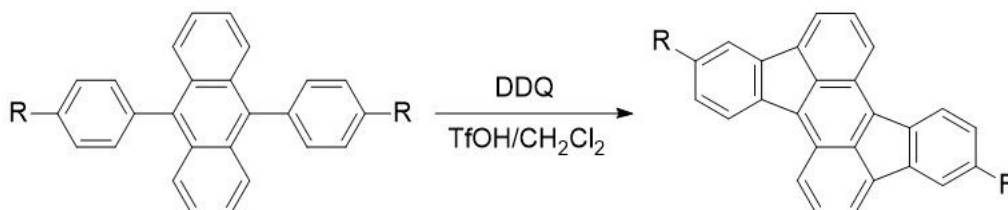


図 4. Scholl 反応を用いるルビセンの合成.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 4 件)

"Facile Synthesis of Rubicenes by Scholl Reaction"

M. Kawamura, E. Tsurumaki, S. Toyota, *Synthesis*, **2018**, 50(1), 134-138. 査読有

"Synthesis and Electronic Properties of Length-Defined 9,10-Anthrylene-Butadiynylene Oligomers"

M. Nagaoka, E. Tsurumaki, M. Nishiuchi, T. Iwanaga, S. Toyota, *J. Org. Chem.*, **2018**, 83(10), 5784-5790. 査読有

"Nano-Saturn: Experimental Evidence of Complex Formation of an Anthracene Cyclic Ring with C60"

Y. Yamamoto, E. Tsurumaki, K. Wakamatsu, S. Toyota, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(27), 8199-8202. 査読有

"Box-Shaped Cyclic Oligoarenes: Synthesis and Structure of Anthracene-1,8-diyl Cyclic Tetramers"

K. Fujise, T. Saibara, T. Iwanaga, E. Tsurumaki, S. Toyota, *Chem. Lett.*, **2019**, 48(2), 166-169. 査読有

〔学会発表〕(計 20 件)

- 「酸化的縮環反応を用いた高度 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
日本化学会第 99 春季年会 (2019.3.16-19, 甲南大学岡本キャンパス / 兵庫県神戸市)
「ジ-1-アントリルケトンの酸化的縮環反応による新規 π 共役系化合物の合成と特異な構造」
○関川周司, 鶴巻英治, 豊田真司
第 12 回有機 π 電子系シンポジウム (2018.11.30-12.1, アクティプラザ琵琶 / 滋賀県高島市)
「複数のアントラセンユニットをもつオリゴアレーンの合成と Scholl 反応による π 電子系の拡張」
○太田聖也, 鶴巻英治, 豊田真司
第 12 回有機 π 電子系シンポジウム (2018.11.30-12.1, アクティプラザ琵琶 / 滋賀県高島市)
「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 (2018.9.6-8, 東京工業大学 / 東京都目黒区)
「Scholl 反応による π 共役系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 (2018.9.6-8, 東京工業大学 / 東京都目黒区)
「1-アントリル基をもつ新規 π 共役系ケトンの合成と物性」
○鶴巻英治, 関川周司, 豊田真司
第 28 回基礎有機化学討論会 (2017.9.7-9, 九州大学伊都キャンパス / 福岡県福岡市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

研究室ホームページ：<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~toyota/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：豊田 真司

ローマ字氏名：TOYOTA, Shinji

研究協力者氏名：河村 昌彦

ローマ字氏名：KAWAMURA, Masahiko

研究協力者氏名：長岡 麻衣子

ローマ字氏名：NAGAOKA, Maiko

研究協力者氏名：藤瀬 圭

ローマ字氏名：FUJISE, Kei

※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。