

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月4日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K17849

研究課題名(和文)アントラセン骨格を基盤とした放射状 クラスタ分子の合成と機能開拓

研究課題名(英文) Synthesis and Function Development of Radial Pi-Clusters Composed of Anthracene Units

研究代表者

西内 智彦 (Tomohiko, Nishiuchi)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：10706774

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、分子内にアントラセン骨格をできるだけ密に集積させた「クラスタ分子」と呼べる密集型電子系化合物の合成および得られた化合物の基礎物性の知見を得る事を目的として実施した。目的化合物の一つであるベンゼン環の隣接位に四つのアントラセンを導入した化合物(1,2,3,4-テトラアンスリルベンゼン)の合成を試みたが、研究期間中にそれを得ることは出来なかった。一方で、メチル基に三つのアントラセンを導入したトリアンスリルメチル(TAntM)ラジカルの合成に成功した。嵩高いアントラセンによる速度論的安定化、1000nmに及ぶ近赤外吸収など様々な興味深い特性を明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

TAntMラジカルの分子骨格は、以前にも合成が試みられたことがあるが達成されていなかった。本研究課題においてはその合成法を編み出すことに成功し、今後類似の電子密集型化合物の合成にも適用されることが期待される。

TAntMラジカルの物性において、近赤外吸収と安定な酸化還元特性はラジカル種のSOMOエネルギーの高さにアントラセン骨格の平面の広さが掛け合わされて得られた特徴であり、良い電子ドナーとしての利用が大いに期待できる。さらに驚異的な速度論的安定化は、アントラセン骨格を密に集積させたことで初めて得られるものであり、高反応性化学種の安定化手法の一つとして普及していくことが期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we planed to synthesize anthracene congested molecular structures, that is, pi-cluster molecule, to explore fundermental properties, such as long-wavelength absorption, emission, electron donating property, or intramolecular photoisomerization behavior, in pi-congested aromatic molecules. Although one of the target molecules 1,2,3,4-tetra(9-anthryl)benzene could not be obtained in this reaserch period, we could synthesize a highly congested tri(9-anthryl)methyl (TAntM) radical and its cationic species. Due to the bulky three anthryl units, TAntM radical showed ultimate stability under ambient condition, resulting in facile silica-gel column purification as well as recrystallization under air. In addition, TAntM radical shows wide range absorption reaching to 1000 nm and good redox properties.

研究分野：構造有機化学

キーワード：放射状 クラスタ アントラセン 光異性化 エキシマ-発光

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ベンゼン環を基本骨格に持つ多環芳香族炭化水素(PAH)は、固体状態のような分子が凝集した状態において $\pi$ - $\pi$ 相互作用を有すると、分子間に $\pi$ 軌道同士の相互作用が働くため希薄な溶液状態では観察されない性質、例えば吸収波長の変化や励起状態におけるエキシマー形成、さらには酸化状態では電荷の非局在化など、様々な興味深い性質を発現することができる。しかしながら、その性質は分子間の配列様式によって大きく変化し、また配列様式も自由にコントロールできないため、凝集化における性質を定量的に評価するにはまだ多くの課題が残っている。

### 2. 研究の目的

私はこれまで、アントラセン(Ant)骨格を基盤とした「 $\pi$ クラスター分子」と呼べる分子を設計・合成し研究を展開している。具体的にはベンゼン環を Ant 骨格の架橋ユニットに用いて、化合物 **2a** および化合物 **3a** を合成し、その物性を調べてきた(図 1)。

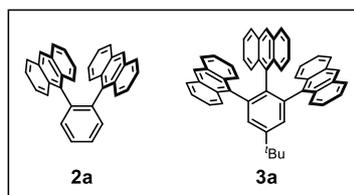


図 1. アントラセン骨格を基盤とした $\pi$ クラスター分子 **2a** と **3a**.

化合物 **2a**, **3a** は近接した Ant 骨格同士の空間を介した $\pi$ 共役系の構築により狭い HOMO-LUMO ギャップを有し、光励起によるエキシマー形成や酸化状態における電荷の非局在化、さらには Ant 骨格の分子内光異性化反応に伴う光-熱エネルギー変換といった、通常の平面 $\pi$ 共役系化合物にはみられない様々な性質を示すことを明らかにした(*J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2106-2112)。

本研究では Ant 骨格を分子内にさらに密に規則正しく集積化することができれば、単体時に観測されない密集時に特有の性質を引き出すことが可能と考え、それを定量的に評価する事を目的に研究を開始した。

### 3. 研究の方法

本研究を実施するにあたり、Ant 骨格からなる $\pi$ クラスター分子をはしご状、環状、放射状の三種類に大別することで芳香環の配列様式の違いによる特性を見出すことができると考えた(図 2(a))。そしてこの中から放射状 $\pi$ クラスターに注目し、Ant 骨格が 4-6 枚の化合物 **4-6** について(図 2(b))、Ant 骨格の増加に伴う基礎物性から、放射状に配置することによって発現する性質を利用した機能開拓を目指した。

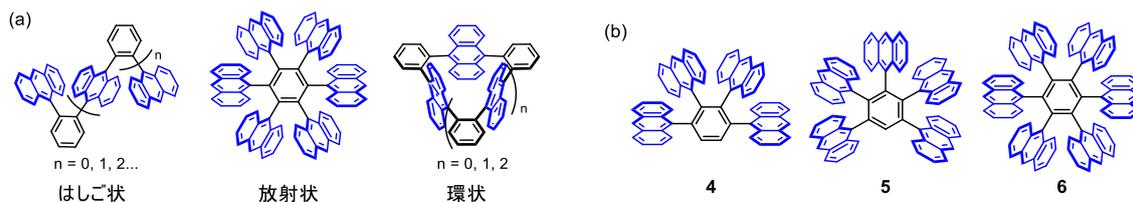
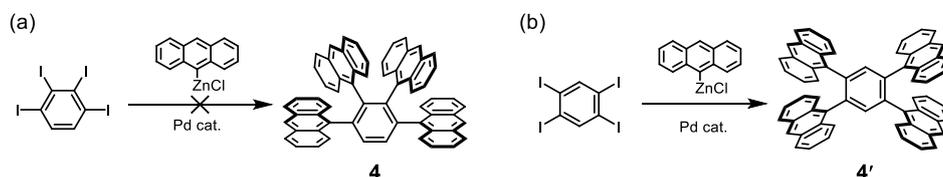


図 2. (a) アントラセン骨格を基盤とした三種類の $\pi$ クラスター分子. (b) 放射状 $\pi$ クラスター分子 **4-6**.

### 4. 研究成果

放射状 $\pi$ クラスター**4-6**の中で、まずは Ant 骨格が 4 枚の化合物 **4** の合成に取り掛かった。合成法は化合物 **3a** の反応条件を踏襲し、1,2,3,4-テトラヨードベンゼンに対し、対応するアントラセン亜鉛試薬とパラジウム触媒を加えた根岸カップリングを試みた。種々条件検討を行ったが、本研究期間中に化合物 **4** を得ることは出来なかった(式 1(a))。一方で、化合物 **4** の Ant 骨格の配置の異なるもう一つの放射状 $\pi$ クラスター1,2,4,5-テトラ(9-アントリル)ベンゼン**4'**は、根岸カップリング反応を行うことで得ることに成功した(式 1(b))。



式 1. (a) 化合物 **4** の合成検討. (b) 化合物 **4'** の合成.

化合物 **4'** は結晶構造中で、分子間の Ant 骨格同士が CH/ $\pi$ ,  $\pi$ / $\pi$  相互作用をして密に集積した二次元構造を形成していることが分かった(図 3)。これは放射状に密に Ant 骨格を分子内に導入することで、分子間においても CH/ $\pi$ ,  $\pi$ / $\pi$  といった多点相互作用によって集積できることを意味している。今後はこの二次元構造体における光物性や有機電界効果トランジスタの特性についても検討していく予定である。

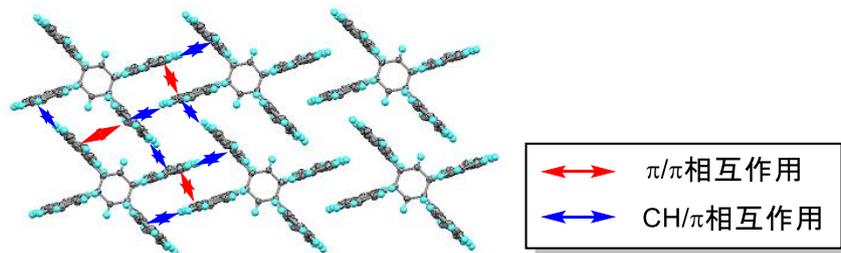
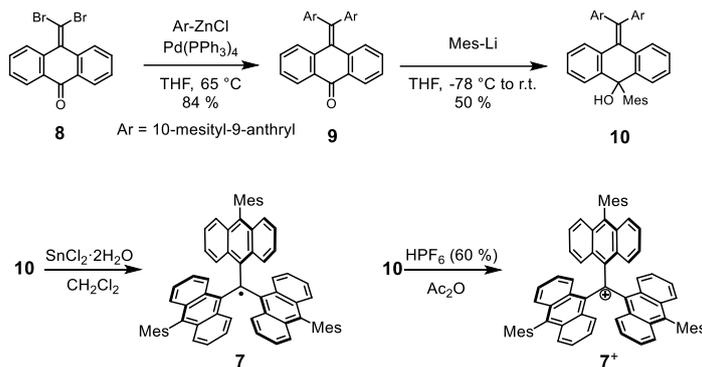


図 3. 化合物 **4'** の結晶構造.

以上のように当初予定していた放射状  $\pi$  クラスター分子の合成を達成するには至らず今後の課題となったが、本研究期間中に Ant 骨格がより接近したトリ(9-アントリル)メチル(TAntM)骨格の合成を達成することができた。TAntM 骨格はメチル基に三つの Ant 骨格を有する化合物であり、中心のメチル基は Ant 骨格に覆われた構造をしているため、そのカチオン種およびラジカル種は速度論的に究極に安定化された興味深い化合物である。しかしながらその密集構造ゆえ、これまでに合成が達成されなかったいわば夢の化合物の一つとして捉えられていた。その化合物を式 2 に示す合成ルートにて高収率でメチル基を有する TAntM ラジカル **7** およびカチオン **7<sup>+</sup>** を得ることに成功した。



式 2. TAntM ラジカル **7** およびカチオン **7<sup>+</sup>** の合成.

TAntM ラジカル **7** およびカチオン **7<sup>+</sup>** は非常に安定で、どちらも高反応性化学種でありながら室温大気下での取り扱いが容易であり、特に TAntM ラジカル **7** はシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製も可能であった。そこで酸素飽和な溶液中における半減期の測定を試みたが、TAntM ラジカル **7** は一か月経っても顕著な分解を示さないことが分かった。次に TAntM ラジカル **7** およびカチオン **7<sup>+</sup>** の吸収スペクトルを測定したところ、どちらも 1000 nm の近赤外領域に届く吸収を有しており、Ant 骨格を導入したことによる  $\pi$  共役系の拡張が効果的に起こっている事が示唆された。また電気化学測定では TAntM ラジカル **7** は可逆な酸化波と還元波を示し、アニオン状態も比較的安定であることも予想された。

最後に TAntM ラジカルが溶液中で二量体挙動を示すのか、示すのであればどのような二量体を形成するのかを評価するため、一つのメチル基を無くした TAntM ラジカル **7'** の合成を試みたところ、**7'** は発生と同時にメチル基の無い Ant 骨格が回転して 10 位同士で二量体形成することが分かった(図 4)。これは Ant 骨格が単なる  $\pi$  系の拡張や立体保護に寄与するだけに留まらず、スピン中心の移動が二量化を開始する起点となっており、Ant 骨格の新たな機能・反応性を見出すことができたと考えている。

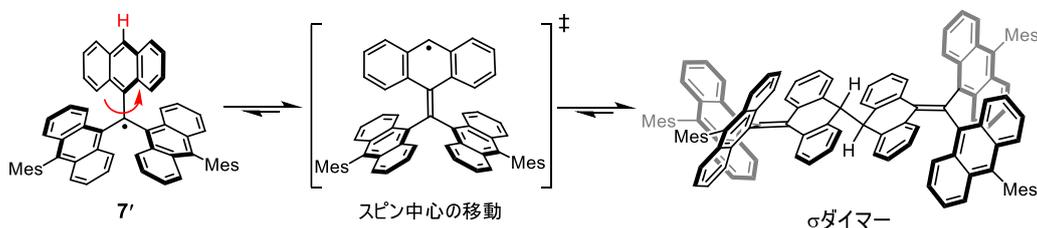


図 4. TAntM ラジカル **7'** のスピン中心移動と二量化反応.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① T. Nishiuchi,\* S. Aibara, T. Kubo\*  
“Synthesis and Properties of a Highly Congested Tri(9-anthryl)methyl Radical”  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 16516-16519.  
DOI: 10.1002/anie.201811314 (査読有)

[学会発表] (計 4 件)

- ① 清水和人・西内智彦・平尾泰一・久保孝史  
「新奇アントラセン密集型分子、放射状 $\pi$ クラスター分子：酸化種の電子状態の考察」  
日本化学会第99回春季年会 (2019年)
- ② Tomohiko Nishiuchi  
“Tri(9-anthryl)methyl Species: Synthesis and Properties of The Highly Congested Novel Hydrocabons”  
The 10th Singapore International Chemistry Conference (SICC-10) (2018年)  
(招待講演) (国際学会)
- ③ 西内智彦・赤澤勇樹・木坂和貴・清水和人・平尾泰一・久保孝史  
「アントラセン骨格を基盤とした $\pi$ クラスター分子の配列様式の違いによる物性の評価」  
第29回基礎有機化学討論会 (2018年)
- ④ 清水和人・西内智彦・平尾泰一・久保孝史  
「新奇アントラセン密集型分子、放射状 $\pi$ クラスター分子の合成と酸化種の電子状態」  
第29回基礎有機化学討論会 (2018年)

※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。