

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：34504

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15546

研究課題名(和文) 高次イプチセンの合成と機能開拓

研究課題名(英文) Syntheses and Applications of High-ordered Iptycene Derivatives

研究代表者

鄭 善牙 (Jung, Sunna)

関西学院大学・理工学部・助教

研究者番号：10781643

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：イプチセンは[2,2,2]ビシクロオクタトリエンの三方向に芳香族環が縮環されたプロペラ型分子であり、独特な構造に起因する特異的な電子構造や動的挙動により新規機能性分子への応用が期待されている。しかし、イプチセンの官能基化は限定され、高次構造を構築は容易ではなかった。本研究では、高反応性分子のイソベンゾフランを持つイプチセン合成ブロックを開発し、反応集積化により芳香族環が高度に縮環した3Dペンタセンの合成に成功した。また、プロペラ型イソベンゾヘテロールの合成にも展開できた。合成した新規イプチセン類はX線結晶構造解析および物性評価を行い、一重項分裂をはじめとする光化学特性を示すことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イプチセンの合成ブロックとして、キノイド高反応性分子を三つ有するプロペラ型イソベンゾフランを独自に開発し、反応集積化により三方向に芳香族環が拡張された高次イプチセン類を高効率で合成した。本手法で得られる3Dペンタセンは分子内電子相互作用により高収率の分子内一重項分裂が観測され、今後その励起三重項エネルギーを活用できると考えられる。また、イソベンゾフランの酸素原子を硫黄原子に変換することにより、プロペラ型ジフェニルイソベンゾチオフェンの合成も可能になり、基礎的な物性評価の結果、新たな機能性色素分子への開発が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Iptycenes, propeller-shaped molecules, are [2,2,2] bicyclic systems with fused aromatic rings showing unique electronic properties as well as molecular dynamics derived from their intriguing three dimensional structures. Although they draw great attention as potential organic materials, functionalization of iptycenes toward high-ordered molecular structures are limited. Herein, utilizing reactive species such as isobenzofuran, a novel iptycene building block was developed and applied to a synthesis of 3D pentacene, a highly condensed aromatic system. Moreover, propeller-shaped isobenzoheteroles were synthesized. The structural details of these molecules were described by X-ray analysis and photochemical properties including singlet fission were well examined.

研究分野：有機合成化学

キーワード：イプチセン イソベンゾフラン ポリアセン イソベンゾヘテロール 一重項分裂

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

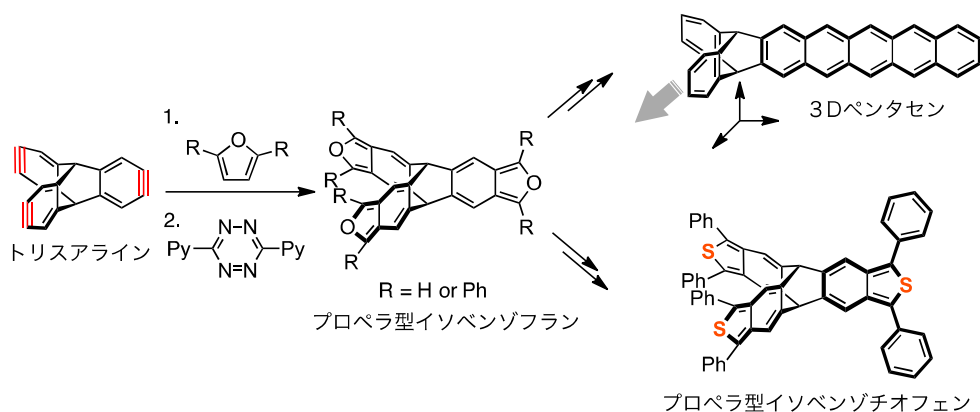
イプチセンは[2.2.2]ビシクロオクタトリエンを中心に芳香族環が三方向に縮環されたプロペラ構造を有しており、ホストゲスト分子、分子モーターなど様々な機能性分子として注目を集めている。しかし、 π 拡張イプチセン骨格を自在に構築する合成法は確立されていないため、適切な合成ブロックの開発が望まれていた。そこで、キノイド型高反応性分子をイプチセンに導入することでイプチセンの高次化を目的とした。これまで当グループではイソベンゾフランを用いた多環式芳香族化合物の合成研究を行っており、高効率で様々な共役系分子の合成に成功してきた。特に、異なるイソベンゾフランユニットを選択的に順次発生させることにより合成できる置換ペンタセン誘導体や芳香族環が平面状で高度に縮環した星型の芳香族ポリケトンの合成に成功し、それぞれ有機半導体などのデバイスや二次電池への応用が期待されている。本研究では、 π 共役系を三次元に拡張することを旨とし、ユニークな光化学特性を調べることにした。

2. 研究の目的

本研究では、プロペラ型分子であるイプチセンの高次化を目指し、イプチセン合成ブロックとしてトリプチセンの三つの芳香環にキノイド型高反応性分子を有するイソベンゾフラントリマーの合成・単離を行う。その後、[4+2]環化付加反応により多環式骨格を構築し、目的のペンタセンが三方向に拡張された高次イプチセンを合成する。また、イソベンゾフラントリマーに適切な置換基(フェニル基)を導入することにより、色素分子としての活用も試みる。合成した新規イプチセン類の物性評価を行い、有機材料として応用を図る。

3. 研究の方法

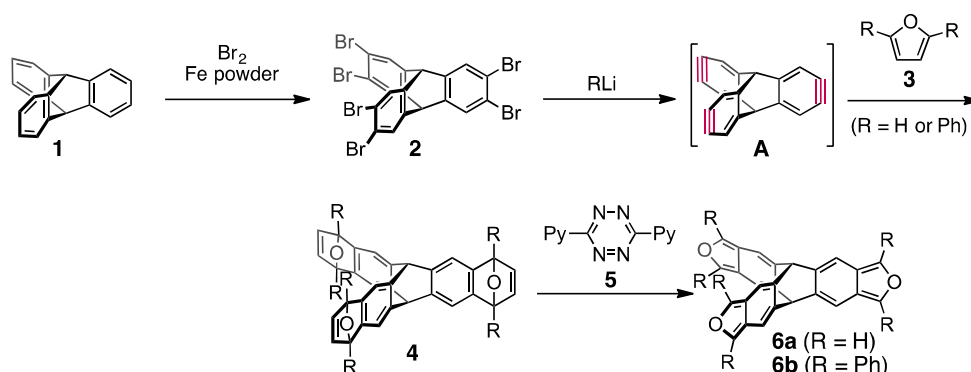
トリプチセンの三つの芳香環にアラインを発生し、フランと三重環化付加反応を行い、イソベンゾフラントリマーの前駆体を合成し、テトラジンと反応させることでプロペラ型イソベンゾフランの合成・単離を行う。この際、フランの置換基により、イソベンゾフラントリマーのライブラリーが構築できる。イソベンゾフラントリマーは3Dペンタセンへの変換やプロペラ型イソベンゾチオフェンへの変換を試みる。合成したイプチセン類はX線結晶構造解析、光物性や酸化還元特性など物性を評価する。



Scheme 1. Synthetic plan and application of propeller-shaped isobenzofuran derivatives

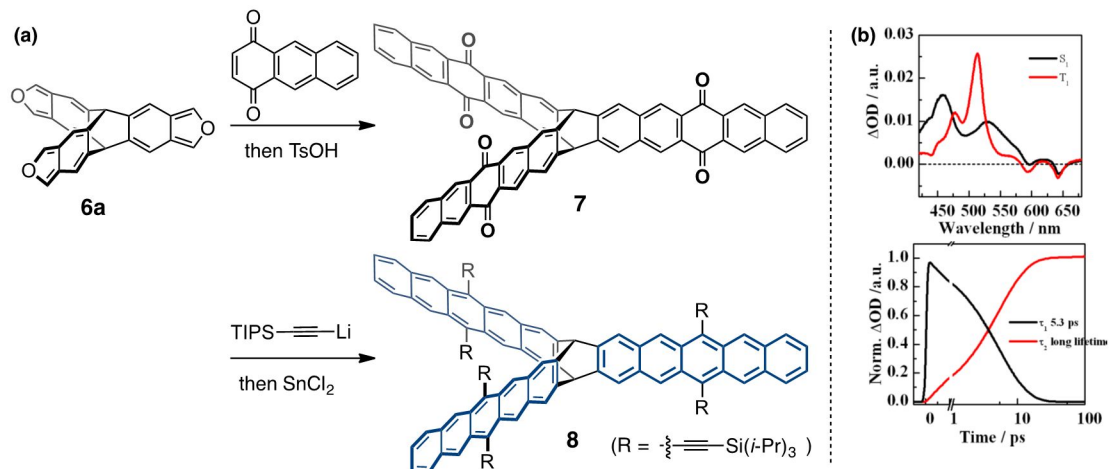
4. 研究成果

まず、出発物質であるトリプチセンからイソベンゾトリマーの合成を行った。トリプチセンを臭素化して得られるヘキサブルモトリプチセンからイソベンゾフランの前駆体であるエポキシナフタレンへの変換を行った。様々な条件検討の結果、ヘキサブルモベンゼンとフランの混合溶液に有機リチウム(R = H: PhLi, R = Ph: BuLi)を低温でゆっくり作用させることでトリスアライン A が発生し、フランとの三重環化付加反応が進行し、三重環化付加体であるエポキシナフタレン 4 を得ることができた。次に、テトラジン 5 を加え加熱還流すると Diels–Alder/逆 Diels–Alder 反応が連続的に進行し、プロペラ型イソベンゾフラン 6 を合成することができた。得られたイソベンゾフラントリマー 6 は不活性ガス存在下で速やかにシリカゲルカラムクロマトグラフィー精製を行うことで、単離に成功した。6b は X 線結晶構造解析により特異的な構造が明らかになった。



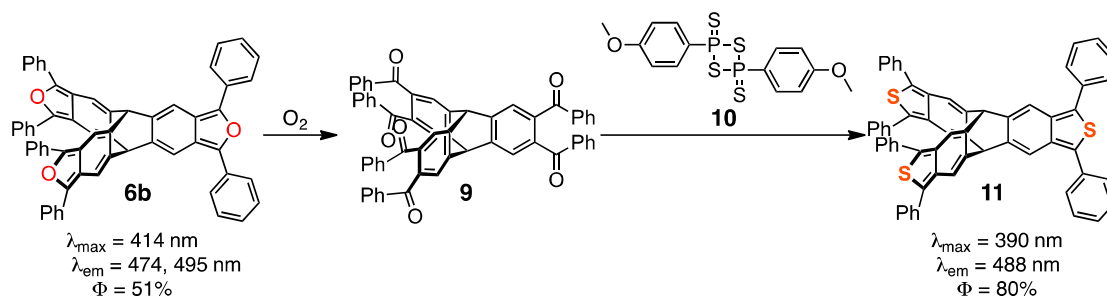
Scheme 2. Synthesis of propeller-shaped isobenzofuran derivatives

次に、無置換イソベンゾフラントリマー 6a を合成ブロックとして用いることで 3D ペンタセンの合成を試みた。すなわち、イソベンゾフラントリマー 6a とアントラキノン三重環化付加反応に続く酸性条件での芳香族化を順次行なうことで、三方向に多環式骨格の構築に成功した。得られた 3D ペンタセンキノン 7 の 6 つのカルボニル基に対するシリルエチルリチウムを加えた求核付加反応に続き、塩化スズによる還元的芳香族化を経てプロペラ状構造を有する 3D ペンタセン 8 の合成に成功した。時間分解レーザー分光測定により光化学特性を調べた結果、高効率の分子内一重項分裂が観測され(Scheme 3b)、これはペンタセンユニットの間に分子内相互作用に由来すると示唆される。また、従来まで一重項分裂分子と知られているペンタセンダイマーとは異なり、頑固な骨格のピシクロ環をスペーサーとして用いても分子内相互作用可能であることが明らかになった。



Scheme 3. Synthesis of 3D pentacene and singlet fission

一方、1,3 位にフェニル基を有するジフェニルイソベンゾフランは無置換型イソベンゾフランに比べ安定でありながら、黄色の蛍光を発する色素分子である。この分子は、一重項酸素と速やかに反応することで、発光を焼失する特徴から一重項酸素の検出分子として応用されている。このジフェニルイソベンゾフランを基本ユニットとするイソベンゾフラントリマー**6b** とイソベンゾフランの酸素原子を硫黄原子に置換したプロペラ型イソベンゾチオフェン**11** を合成し、各ユニット間の相互作用を活用した機能性分子の創成に向けて基礎物性の解明を行った。すなわち、プロペラ型イソベンゾチオフェン**11** はイソベンゾフラントリマー**6b** を酸素雰囲気酸化で酸化させヘキサケトン**9** に変換し、Lawesson's 試薬**10** を作用させることで合成できた。得られたプロペラ型イソベンゾチオフェン**11** の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、それぞれ吸収極大波長は 414 nm (**6b**)や 390nm (**11**)に示し、モノマーに比べ 2.5~3 倍の吸収強度となった。また 297 nm にプロペラ型構造に起因すると考えられる特徴的なピークが観測され、空間的電子相互作用が示唆された。さらに、クロロホルム溶液中での光に対する安定性を選べた結果、イソベンゾチオフェン**11** の場合、イソベンゾフラン**6b** より 2~3 倍の安定性を有するとともに、高い蛍光量子収率(80%)と非常に大きなストークスシフト(98 nm)を示すことから、蛍光材料としての応用が期待される。



Scheme 4. Synthesis of propeller-shaped isobenzothiophene

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Sunna Jung, Toshiyuki Hamura
2. 発表標題 Syntheses of High-Ordered Iptycene Derivatives
3. 学会等名 18th The International Symposium on Novel Aromatic Compounds (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryota Nakahashi, Sunna Jung, Toshiyuki Hamura
2. 発表標題 Synthesis of Propeller-Shaped Isoheteroles and its Application
3. 学会等名 The 27th International Society of Heterocyclic Chemistry Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中橋 諒太, 鄭 善牙, 羽村 季之
2. 発表標題 プロペラ型構造を有するイソベンゾヘテロールの合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鄭善牙, 羽村季之
2. 発表標題 高次イプチセン類の合成研究
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------