

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01922

研究課題名(和文)キノイド型合成ブロックの高度利用によるポリアセン化学の進展

研究課題名(英文)Developments in the chemistry of polyacenes using quinoidal building blocks

研究代表者

羽村 季之(Hamura, Toshiyuki)

関西学院大学・生命環境学部・教授

研究者番号：20323785

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：イソアセノフランやキノジメタン中心とする潜在的に高い反応性を持つ高反応性分子の開発とこれの反応集積化を駆使して、多環式芳香族構造を迅速に構築する手法の開発に成功した。また、これらを適切に変換することによって、無置換型ヘキサセン、拡張型ビフェニレン、拡張型ピラシレン、高次イプチセン、面不斉アセノファンなどの多様なポリアセン系分子の合成を達成し、分子内一重項分裂など、興味深い性質を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

複数の反応の情報をインプットした高反応性分子の連続的環化付加反応を中心とする反応集積化によって、共役系が拡張された様々な芳香族分子を自在に合成できるようになった。この方法論を可能にする合成上の最大のポイントは、キノイド型合成ブロックとして有用なイソアセノフランやキノジメタンの効率的発生法を開拓したことである。これにより、次元性の制御が可能な多種多様な合成ブロックの合成的利用が可能になり、これらを巧みに用いた斬新な分子設計と独自の合成戦略によって、既存法では合成困難な多様なポリアセン系分子の合成が可能になった。

研究成果の概要(英文)：Rapid construction method of highly condensed aromatic compounds were developed by reaction integration of isoacenofurans and quinodimethanes, which have potentially high reactivities. Moreover, these synthetically attractive building blocks could be converted into unsubstituted hexacene, -extended biphenylene, -extended pyracylene, high-ordered ipitycene, and planar-chiral acenophane. As one of their interesting properties, intramolecular singlet fission of pentacene oligomers was revealed.

研究分野：有機合成化学

キーワード：高次ポリアセン キノイド型合成ブロック ビフェニレン ピラシレン 反芳香族分子 アセノファン
面不斉 有機エレクトロニクス材料

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、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ベンゼン環が直線状に縮環したポリアセンは、芳香族性を中心とする構造論的観点から古くより関心を集め、また、特徴的な共役構造を活かして有機エレクトロニクス材料への応用が盛んに研究されている。しかし、ポリアセン骨格を自在に構築する手法は乏しく、また、機能発現に重要な官能基を芳香環の望みの位置に選択的に導入する方法も不足している。加えて、縮環数の増大に伴う溶解性の減少や、光・酸素に対する化学的安定性の低下が、これらの合成を一層困難にしている。ペンタセンよりも縮環数の大きな高次ポリアセンは、HOMO-LUMOギャップの減少や分子間相互作用の増大によって、より高い半導体特性を示すことが期待されるが、その合成は極めて限定されている。これに関連して、ポリアセン骨格にシリルエチニル基を導入すると溶解性と化学的安定性が飛躍的に向上することが他グループの研究によって明らかになっている。また、この知見を活用して現状の最長構造である置換ノナセンの合成も達成されている。一方、最近になって無置換ポリアセンの合成が再注目されている。これは、約70年もの長い間困難とされていた無置換ヘキサセンの化学合成が達成されたことが大きく影響している。また、ポリアセンの基盤上合成が急速に進展してきたことも、大きな要因として挙げられる。この手法は、ポリアセン前駆体を金属表面上に化学吸着させた後、標的分子を基盤上で発生させて、表面観察によって構造解析するものであり、不安定分子の構造解析が可能な点で画期的な方法である。

2. 研究の目的

高次ポリアセンは、開殻性、一重項分裂、半導体特性などの興味深い性質が理論的に予見されているものの、有効な骨格構築法や官能基導入法が欠如していること、また、化学的不安定さのため、その合成は極めて限定されている。本研究では、単純な構造でありながら未だに合成が達成されていない高次ポリアセンの系統的合成法の確立と物性の解明を目的とした。具体的には、独自に開発したキノイド型合成ブロックを活用した多環式芳香族合成法とポリアセンの化学で蓄積してきた知見を最大限に利用することにより、前人未だの高次ポリアセンの化学合成を目指した。また、独自に開発した骨格構築法を用いて面不斉アセノファンやアセンオリゴマーなどのユニークな置換様式や縮環構造を有する新規ポリアセン系分子の合成を検討した。一連の研究を通じて合成可能な高次ポリアセンに特徴的な電子構造を含む物性・機能の解明を行うとともに、有機エレクトロニクス材料への応用を図った。

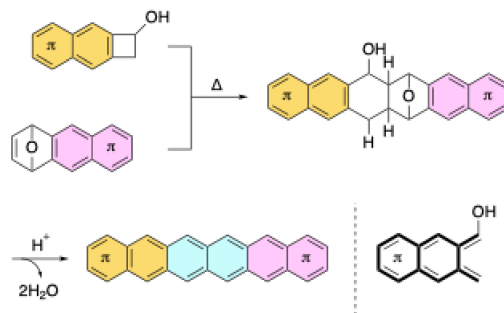
3. 研究の方法

独自に開発してきた高反応性分子群を合成ブロックとする反応集積化によって高次構造の構築を図った。具体的には、高ひずみ構造やユニークな共役構造に起因して高い反応性を示すアラインやキノイド型分子を用いた多環式芳香族骨格構築法の開発に取り組んだ。また、これと“ポリアセン沈殿生成法”や“メカノケミカル反応”等の固相プロセスを組み込んだ合成や単離・精製法を新たに開拓し高次ポリアセンの化学合成を検討した。さらに、これらの知見を面不斉アセノファンやアセンオリゴマーなどの新規アセン系分子の合成にも活かした。

4. 研究成果

(1) 無置換型ヘキサセンの合成^[1]

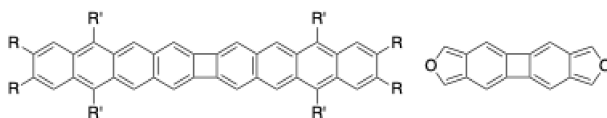
ペリ位に置換基を持たない無置換型のヘキサセンの化学合成に取り組んだ。その結果、前駆体であるモノオールと固体酸を固相中で機械的に粉碎・混合すると脱水・芳香族化が進行し、ハロゲン化ヘキサセンを合成することができた。この合成法は難溶性のために溶液系での扱いが困難な基質に利用できること、また、粗生成物をそのまま昇華精製できるため、溶液中で不安定なポリアセンを固体のまま取り扱えることから優れた方法である。また、ポリアセンを効率良く合成するための合成ブロックとしてキノジメタンに着目し、これを活用した骨格構築法の開発を検討した。その結果、シクロブタアレーンを加熱して発生するキノジメタンをエポキシアセンで捕捉することによってヘキサセン骨格を迅速に合成できることを見出した。この反応で得られる環化付加体は潜在的反応部位を多数有しており、ポリアセン骨格の任意の位置への官能基の導入が期待できるため、さまざまな置換誘導体の合成が期待できる。



(2) ビフェニレン系分子の合成

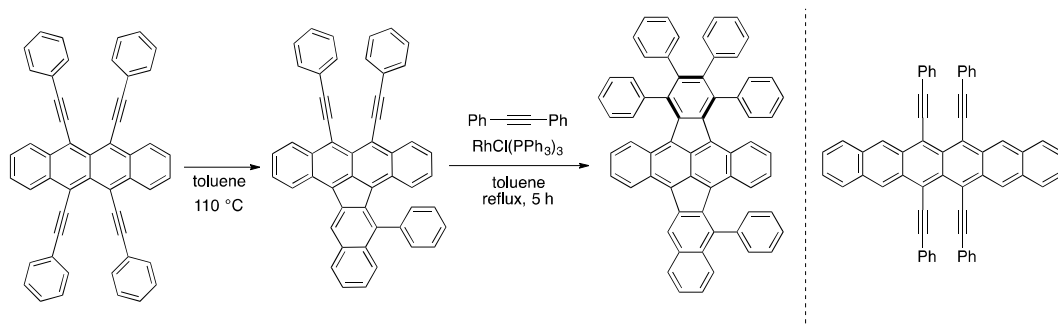
ポリアセン骨格に反芳香族性部位としてビフェニレンおよびピラシレンを導入した新規ポリアセン系分子の合成を試みた。具体的には、エポキシ部位を有するビフェニレンとイソベンゾフ

ランの環化付加反応を利用することにより、テトラセンダイマーの合成に成功した。この分子は反芳香族部位の導入によるバンドギャップの減少に加えて、広い平面を利用した効果的なスタッキングが見込まれるため、有機半導体材料への応用が期待できる。



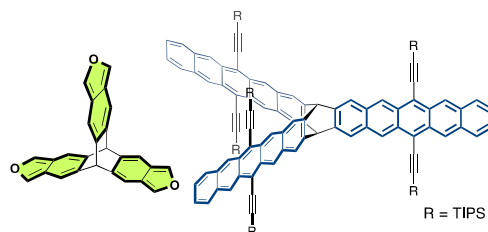
(3) 拡張型ピラシレンの合成^[2]

ジアルキニルイソベンゾフランの環化付加反応を鍵としてペリ位に四つのアルキニル基を有する拡張型ポリアセンの合成が可能であることを見出し、近接したアルキニル基を足掛かりとしたベンゼン環構築反応を利用して、新たにピラシレン骨格を有するポリアセンの合成が可能になった。この分子は光酸化耐性に優れ、反芳香族的性質とポリアセンの性質を合わせ持つことから、ハイブリッド型芳香族分子としてユニークな物性・機能を潜在しており、機能性材料創成への応用・展開が期待できる。



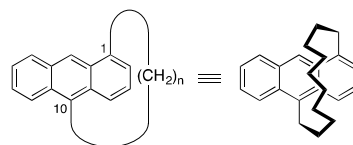
(4) イプチセン型合成ブロックの創製と高次イプチセンの合成^[3]

トリプチセンから数段階の変換を経て得られるプロペラ型のイソベンゾフランを合成ブロックとする反応集積化によって、3D-アセンキノンを経由して簡単に合成することができた。さらに、この3D-アセンキノンのアルキニルリチウムの六重付加と芳香族化によって3D-ペンタセンの合成を達成した。また、この3D-アセンキノンの連続的な還元反応を利用して、母体ペンタセンが3量化した構造を有する3D-ペンタセンの合成にも成功した。これらの3D-ペンタセンは、中央のベンゼン環が反応性に富み、この部分での選択的な環化付加反応によって、スーパーイプチセンの合成が可能であることを明らかにした。この化合物は、homo-conjugation や分子内一重項分裂など、いくつかの興味深い性質を示すことが明らかになった。



(5) 面不斉アントラセノファン合成とその立体化学挙動

1-ヨードアントラキノンのカップリング反応、位置選択的な求核付加反応、分子内閉環メタセシス反応を経て、新規シクロファンである(1,10)アントラセノファン合成に成功した。この分子は動的キラリティーを有する電子系中分子であり、電子系キラル材料などの従来にない機能性材料としての利用展開が期待される。



< 発表論文 >

1. I Solid-State Generation of Diarylisonaphthofuran and Its Mechanochemical Diels–Alder Reaction with Epoxynaphthalene, Y. Wada, K. Tsuchihashi, M. Kanzaki, *T. Hamura, *Chem. Eur. J.* **2023**, e202302660. DOI: org/10.1002/chem.202302660.
2. Intramolecular benzoallene–alkyne cycloaddition initiated by site-selective S_N2' reaction of epoxytetracene en route to π-extended pyracylene, K. Kitamura, K. Asahina, K. Adachi, *T. Hamura, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 11021–11024. DOI: 10.1039/C9CC05500B.
3. Intramolecular Singlet Fission in Pentacene Oligomers via an Intermediate State, S. Jung, L. Wang, H. Sugiyama, H. Uekusa, T. Katayama, K. Kamada, *T. Hamura, *N. Tamai, *J. Phy. Chem. B* **2023**, 127, 4554–4561. DOI: org/10.1021/acs.jpcc.3c00516.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Adachi Kazuhiko, Hirose Shunsuke, Ueda Yasuyuki, Uekusa Hidehiro, Hamura Toshiyuki	4. 巻 27
2. 論文標題 Thermodynamically Stable ortho Quinodimethane: Synthesis, Structure, and Reactivity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 3665 ~ 3669
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202004510	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jung Sunna, Wang Li, Sugiyama Haruki, Uekusa Hidehiro, Katayama Tetsuro, Kamada Kenji, Hamura Toshiyuki, Tamai Naoto	4. 巻 127
2. 論文標題 Intramolecular Singlet Fission in Pentacene Oligomers via an Intermediate State	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 4554 ~ 4561
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c00516	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wada Yoshifumi, Tsuchihashi Keidai, Kanzaki Masayoshi, Hamura Toshiyuki	4. 巻 29
2. 論文標題 Solid State Generation of Diarylisonaphthofuran and Its Mechanochemical Diels-Alder Reaction with Epoxynaphthalene	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202302660	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤原雅祥・足立和彦・羽村季之
2. 発表標題 ジアルキニルイソベンゾフランの環化付加反応を利用した水溶性テトラセンの合成
3. 学会等名 第42回有機合成若手セミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山名弘祥・北村 圭・羽村季之
2. 発表標題 イソアセノフランの環化二量化を用いたベルト状分子の合成
3. 学会等名 第42回有機合成若手セミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 門屋祐汰・森 安以・池島 諒・羽村季之
2. 発表標題 アラインの環化二量化によるピフェニレン系分子の合成
3. 学会等名 第42回有機合成若手セミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 羽村 季之
2. 発表標題 高反応性分子を活用した高次縮環芳香族化合物の合成
3. 学会等名 第42回有機合成若手セミナー（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 門屋祐汰・森 安以・池島 諒・羽村季之
2. 発表標題 アラインの環化二量化を利用するピフェニレン誘導体の合成
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山名弘祥・北村 圭・羽村季之
2. 発表標題 イソアセノフランの環化二量化を用いたベルト状分子の合成
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 湯浅 遼太・星野 聡汰・鄭 善牙・羽村 季之
2. 発表標題 メカノケミカル反応を利用したポリアセン誘導体の合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山岡 隆太郎・羽村 季之
2. 発表標題 キノジメタンの環化付加反応を活用したポリアセン誘導体の合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 宮脇 虎太郎・土橋 慶大・羽村 季之
2. 発表標題 ジアリールイソナフトフランの環化付加反応を用いた多環式芳香族化合物の合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山岡隆太郎・山名弘祥・羽村季之
2. 発表標題 キノジメタンの環化付加反応を活用した多環式芳香族化合物の合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井村 朱里・宮川 馨・羽村 季之
2. 発表標題 ジデヒドロイソベンゾチオフェンの環化付加反応によるイソアセノチオフェンの合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡村 翔真・永橋 和也・植田 泰之・羽村 季之
2. 発表標題 テトラアルキニルアセンの[2+2+2]環化付加反応を利用した 拡張型ピラシレンの合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山名 弘祥・羽村 季之
2. 発表標題 イソアセノフランの環化二量化を用いたベルト状分子の合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 門屋 祐汰・羽村 季之
2. 発表標題 アラインの環化二量化を利用するピフェニレン誘導体の合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土橋 慶大・和田 吉史・羽村 季之
2. 発表標題 イソナフトフランを活用したポリアセン誘導体の合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤原 雅祥・足立 和彦・羽村 季之
2. 発表標題 ジアルキニルイソベンゾフランを用いた水溶性テトラセンの合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Toshiyuki Hamura	4. 発行年 2022年
2. 出版社 ELSEVIER	5. 総ページ数 392
3. 書名 Comprehensive Aryne Synthetic Chemistry	

〔産業財産権〕

〔その他〕

関西学院大学 羽村研究室ホームページ
<http://www.kg-applchem.jp/hamura/>

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
---------	---------