

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月 20日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750033

研究課題名（和文） テーラーメイドな電子状態の変調を指向した芳香族・反芳香族性デヒドロアヌレンの開発

研究課題名（英文） Development of aromatic/antiaromatic dehydroannulenes aiming at the rational tuning of the electronic properties

研究代表者

加藤 真一郎 (KATO SHIN-ICHIRO)

群馬大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70586792

研究成果の概要（和文）：本研究では、テトラアルコキシフェナントレンが9,10位で縮環したデヒドロアヌレン誘導体を設計・合成し、それらの諸物性を詳細に検討した。種々のスペクトル測定と理論計算から、ベンゼン縮環に比べてフェナントレン縮環は、高いトロピシティと小さなHOMO-LUMOギャップをもたらすことが明らかになった。デヒドロ[12]および[18]アヌレンは一次元超構造体を形成し、そのモルフォロジーと結晶性はアヌレン環のトポロジーとアルコキシ鎖長によって大きく異なることが分かった。また、長鎖アルコキシ基を有するデヒドロ[12]および[18]アヌレンが、相分離に伴って液晶相を示すことを見出した。

研究成果の概要（英文）：In this study, dehydroannulenes annulated at the 9,10-positions of tetraalkoxyphenanthrene have been designed and synthesized, and their various properties have been investigated in detail. Various spectroscopic studies and theoretical calculations clearly indicated that the annulation at the 9,10-positions of phenanthrene into a dehydroannulene ring enhances the tropicities and decreases the HOMO-LUMO gaps as compared to the benzannulation. Dehydro[12]- and [18]annulenes produced 1D self-assembling clusters with high aspect ratios, which differed in the morphology and crystallinity depending on the topology of the annulene ring and the length of appended chains. Moreover, [12]- and [18]annulenes formed liquid crystals due to the phase separation facilitated by the flexible decyloxy side chains.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：デヒドロアヌレン, パイ電子系, 超分子構造, 反芳香族性

1. 研究開始当初の背景

(1) 次世代有機エレクトロニクススの発展を促進する上で、新奇な構造と電子状態を有するパイ電子系化合物の設計・合成と、固体物性発現に適した分子配列の制御が重要である。sp³及びsp²混成炭素から構成される大環状化合物、いわゆるデヒドロアヌレン類は、2次元パイ電子系として興味もたれる物質群

であり、様々な誘導体の合成が行われてきた。特に、有機エレクトロニクスへの応用の観点から、近年は電子状態の変調と超分子集合体の構築を指向した合成・物性研究が盛んに報告されている。しかし、デヒドロアヌレンの機能化は、芳香環（多くの場合はベンゼン）上の官能基化に依拠しているのが大半であり、電子状態の変調と超分子化のアプローチ

はしばしばジレンマの関係にある。これに対して我々は、デヒドロアヌレン環に縮環させる構造を適切に選択することにより、電子状態と分子配列の制御を同時に達成できるのではないかと考えた。

(2) ベンゼンよりも大きな芳香環等が縮環したデヒドロアヌレンの合成は、これまでも報告されている。これらは、芳香環の構造及び電子的性質を反映して、デヒドロベンゾアヌレンとは異なるトロピシティーや電子的性質を有すると考えられる。しかし、芳香環の種類と諸物性との相関を詳細に検討した研究例はほとんど無かった。とりわけ、分子配列制御、すなわち超分子集合体の構築に関する研究は、重要な課題であるにもかかわらずであった。

(3) デヒドロベンゾアヌレン類に代表されるように、芳香環の架橋部位にはブタジニレン及びエチニレンが選択されている場合がほとんどである。これは、エンジン及び1,2-ジエチニルベンゼン誘導体等のホモあるいはクロスカップリングによるアセチレン結合形成反応が確立されていることに起因する。従来の化合物には無い物性を開拓するためには、新しい架橋様式を有する化合物の開発が重要である。

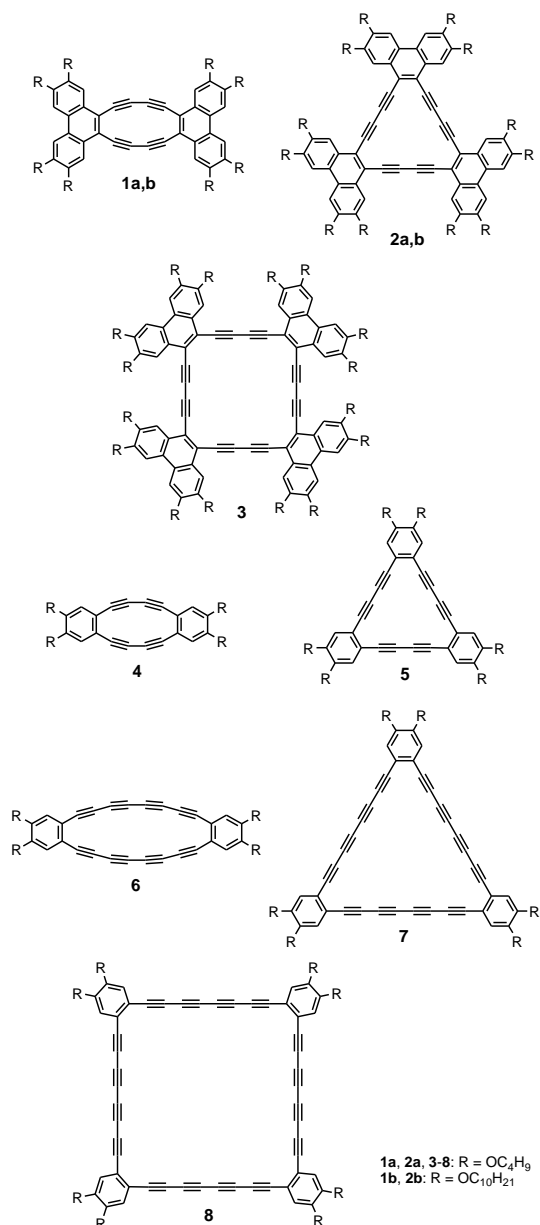
2. 研究の目的

(1) 上記の研究背景を受けて、合目的的 (= テーラーメイド) な電子状態と分子配列制御の実現が可能な分子設計指針の確立を目指して、フェナントレンが9,10位で縮環したデヒドロアヌレン類を合成し、トロピシティー、電子的性質、光物理的性質、電気化学的性質と構造の相関の解明、及び超分子集合体の構築と物性評価を行うことを研究目的とした。

(2) 更に、環状アセチレン化合物の構造-物性相関に関する新たな知見、特に環拡大が物性に及ぼす効果に関する知見の提供を目指して、オリゴイン架橋部位を有するデヒドロベンゾアヌレン類の合成と物性評価を行うことを研究目的とした。

3. 研究の方法

- (1) テトラアルコキシフェナントレンが9,10位で縮環したデヒドロアヌレン **1-3** と相当するデヒドロベンゾアヌレン **4, 5** を合成し、電子的性質を評価した。
- (2) デヒドロアヌレン **1, 2** の自己集合体の形成条件を検討した。
- (3) デヒドロアヌレン **1, 2** の自己集合体の構造を解析し、同定した。
- (4) テトライン架橋部位を有するデヒドロベンゾアヌレン **6-8** を合成した。



4. 研究成果

(1) フェナントレンが縮環したデヒドロアヌレン類の合成と結晶構造

先述の通り、ベンゼンよりも大きな芳香環を適切に縮環することによる新たな物性発現を期待し、2,3,6,7-テトラアルコキシフェナントレンが9,10位で縮環したデヒドロアヌレンを設計・合成した。設計上のポイントは、1) フェナントレン9,10位の結合次数はベンゼンよりも大きいため、大環状共役系がより有効になり、トロピシティーの増大とHOMO-LUMOギャップ (HLG) の減少、2) パイ共役平面の拡大による自己会合特性の発現、3) パイ共役平面間の相互作用とアルコキシ側鎖間の van der Waals 相互作用による自己集合体の形成、これら3点である。

1-3 をカテコールから7段階で合成することに成功した。**1a** については X 線結晶構造解析に成功し (図 1), その分子配列は分子長軸方向に対してパイ共役平面が大きな重なりを持つ, *J* 会合様式であることがわかった。これは, オクタデヒドロ[12]アヌレン誘導体で *J* 会合様式の分子配列を観測した初めての例である。

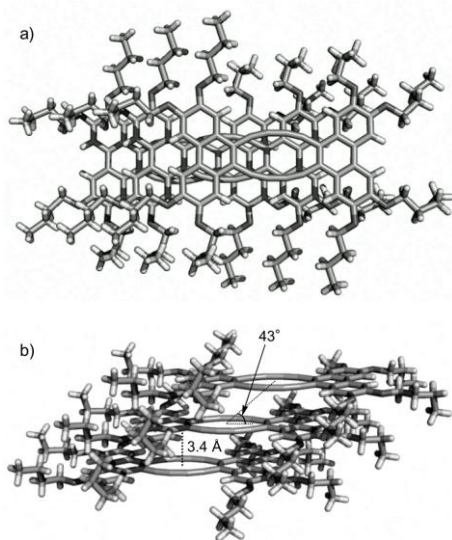


図 1. 化合物 **1a** のパッキング構造。
a) 上方図, b) 側面図。

(2) フェナントレンの縮環によるトロピシティーの増大と HOMO-LUMO ギャップ (HLG) の減少

デヒドロベンゾアヌレン類と併せて, トロピシティーを NMR と NICS 計算により検討したところ, フェナントレンが縮環したデヒドロアヌレンの方が大きなトロピシティーを有することが分かった。これは, 前述の通りフェナントレン 9,10 位の結合次数がベンゼンよりも大きいことによって理解できる。**1** は, 母体オクタデヒドロ[12]アヌレンと比較して約 70% の NICS 値を維持しており, 反芳香族性を有することが示唆された。

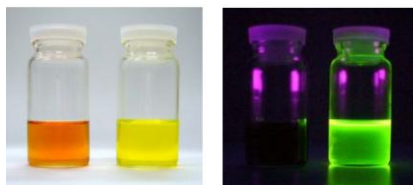


図 2. 化合物 **1a** と **2a** の色調と蛍光 (CHCl_3 中)。

フェナントレンとベンゼンの結合次数の違いを反映し, **1, 2** は対応するデヒドロベンゾアヌレン類 **4, 5** よりも小さな HLG を有することが, 吸収スペクトルおよび CV から明らかになった。また, **2** は鮮やかな緑色の蛍

光を示すのに対して, **1** は蛍光を示さなかった (図 2)。**1** における顕著な消光は, その反芳香族性に起因すると考えられる。

(3) 自己会合能の発現と超分子集合体の形成: 1D クラスタと液晶相

1, 2 の $^1\text{H NMR}$ を重クロロホルム中種々の濃度条件下で検討したところ, デヒドロベンゾアヌレン **4, 5** とは対照的に, 濃度上昇に伴う芳香族プロトンの高磁場シフトが観測された。これは, **1, 2** が $\pi\text{-}\pi$ スタッキング相互作用に基づく自己会合特性を有することを示す結果である。極性官能基を有さないにもかかわらず, クロロホルム中で自己会合挙動を示す環状アセチレン化合物の例として興味深い。会合定数を算出したところ, **1** は **2** よりも大きな値を与えた。環サイズが大きいにもかかわらず, **2** がより小さな会合定数を与えた理由としては, アルコキシ側鎖同士の立体障害がパイ共役平面の接近を阻害していることが挙げられるが, 詳細はわかっていない。

1, 2 の自己会合特性を利用した超分子集合体の作製と構造評価を遂行した。具体的には, phase transfer method によって微細な沈殿を作製し, SEM 観察と WAXD 測定を行った。SEM 観察によって, ナノ・マイクロメートルサイズの 1D クラスタの形成が明らかになった (図 3)。これは, パイ共役平面間の $\pi\text{-}\pi$

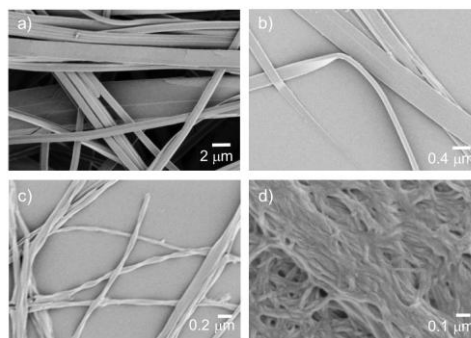


図 3. SEM 画像。a) **1a**, b) **1b**, c) **2a**, d) **2b**。

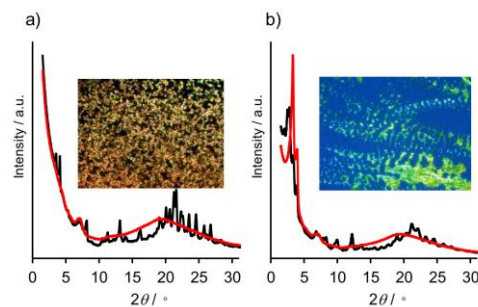


図 4. 25 °C (黒) 及び 130 °C (赤) における WAXD パターンと 130 °C における偏光顕微鏡図。a) **1b**, **2b**。

スタッキング相互作用とアルコキシ側鎖間の van der Waals 相互作用が協同的に働いたためと解釈できる。集合体のモルフォロジーはアヌレン環のトポロジーとアルコキシ側鎖長に応じて大きく異なり、**1**の方が**2**よりも直線性の高い超構造体を与えた。WAXD 測定の結果から、[12]アヌレン環は[18]アヌレン環よりも高結晶性の超分子集合体を与え、アルコキシ側鎖長の増大は結晶性を低下させることがわかった。更に、熱的挙動を DSC 測定と POM 観察により検討したところ、**1b**、**2b**が液晶相を示すことがわかった。WAXD 測定においては、110 度以上の温度域で、アルコキシ鎖の熔融に由来すると考えられる明瞭な halo ピークが観測された (図 4)。**1b**、**2b**における液晶性の発現は、デシルオキシ基とパイ共役平面のナノ相分離に起因すると考えられる。これらの結果は、オクタデヒドロ[12]及びドデカデヒドロ[18]アヌレン誘導体における液晶性発現の初めての例である。今後、液晶相の同定のためには、小角 X 線散乱測定等の検討が必要と考えられる。

(4) テトライン架橋部位を有するデヒドロベンゾアヌレン類の合成と物性評価

ジイン架橋部位を有するデヒドロアヌレン類は、主に銅触媒を用いたホモカップリング反応による合成法が確立されていることにより、これまでに多数報告されている。デヒドロアヌレンの環サイズと安定性や電子状態の相関を解明する上で、トリイン、テトライン等のオリゴイン架橋部位を有する化合物の合成と物性評価は重要である。しかし、オリゴイン架橋部位を有する化合物の報告例はわずかである。これは、一般にオリゴインを有する環状化合物が速度論的に不安定

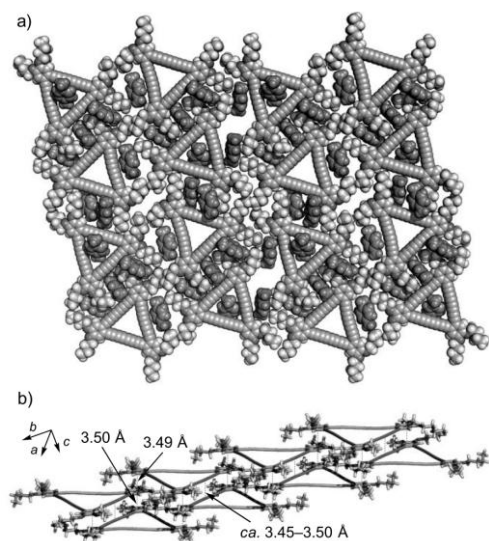


図 5. 化合物 **7**-*p*-キシレン包摂錯体の結晶構造。

であり、その合成は困難とされてきたためと推測される。そこで、手始めにテトライン架橋部位を有するデヒドロベンゾアヌレン類の合成を検討した。

1,2-ジヨードベンゼン誘導体から段階的にアルキンを伸長し、最後に遷移金属を用いた酸化のカップリング反応によってデヒドロ[20]-, [30]-, [40]アヌレン誘導体 **6-8** を合成することに成功した。**6** は固体状態で不安定であり、速やかに分解するのに対して、**7** と **8** は安定であった。**6**、**7** は架橋部位の伸長を反映して **4**、**5** よりも小さな HLG を有すること、及び小さなトロピシティを示すことが、吸収スペクトル、CV、理論計算により明らかとなった。また、**7** の *p*-キシレン包摂錯体の X 線結晶構造解析に成功し、2D シート構造の形成を見出した (図 5)。シート間にはベンゼン環のオフセット型三層構造が観測され、 π - π スタッキング相互作用が有効に働いていると考えられる。更に、**7** が溶液中で自己会合特性を有することを見出した。その駆動力を理論計算に基づき考察し、ジインよりも強いテトラインの電子求引性が重要な因子であると結論付けた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Shin-ichiro Kato, Nobutaka Takahashi, Hidekazu Tanaka, Atsushi Kobayashi, Toshitada Yoshihara, Seiji Tobita, Takeshi Yamanobe, Hiroki Uehara, Yosuke Nakamura, Tetraalkoxyphenanthrene-Fused Dehydroannulenes: Synthesis, Electronic, Optical, and Electrochemical Properties, and Self-Assembly, *Chem. -Eur. J.* 査読有, 2013, 掲載決定済。
- ② Shin-ichiro Kato, Hiroto Noguchi, Atsushi Kobayashi, Toshitada Yoshihara, Seiji Tobita, Yosuke Nakamura, Bicarbazoles: Systematic Structure-Property Investigations on a Series of Conjugated Carbazole Dimers, *J. Org. Chem.* 査読有, 2012, Vol.77, 9120-9133.
- ③ Shin-ichiro Kato, Takayuki Furuya, Atsushi Kobayashi, Masashi Nitani, Yutaka Ie, Yoshio Aso, Toshitada Yoshihara, Seiji Tobita, Yosuke Nakamura, π -Extended Thiadiazoles Fused with Thienopyrrole or Indole Moieties: Synthesis, Structures, and Properties, *J. Org. Chem.* 査読有, 2012, Vol.77, 7595-7606.
- ④ Shin-ichiro Kato, Satoru Shimizu, Hiroaki Taguchi, Atsushi Kobayashi, Seiji Tobita, Yosuke Nakamura, Synthesis and Electronic,

Photophysical, and Electrochemical Properties of a Series of Thienylcarbazoles, *J. Org. Chem.* 査読有, 2012, Vol.77, 3222-3232.

〔学会発表〕(計7件)

- ① 高橋伸尚, 加藤真一郎, 中村洋介, テトラリン架橋を有するデヒドロアヌレン類の合成と物性, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月24日, 滋賀
- ② 高橋伸尚, 加藤真一郎, 中村洋介, フェナントレンが縮環したデヒドロ[12]および[18]アヌレンの合成と自己集合挙動, 第23回基礎有機化学討論会, 2012年9月19日, 京都
- ③ 高橋伸尚, 加藤真一郎, 中村洋介, フェナントレンが縮環したデヒドロ[12]および[18]アヌレンの合成と自己集合挙動, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月26日, 東京
- ④ 高橋伸尚, 加藤真一郎, 中村洋介, フェナントレンが縮環したデヒドロ[12]および[18]アヌレンの反芳香族性・芳香族性, 第22回基礎有機化学討論会, 2011年9月21日, 京都

- ⑤ 加藤真一郎, 高度に縮合共役系が拡張したチアジアゾール誘導体の光・電子機能と多様な集積構造, 産総研講演会, 2013年1月20日, 筑波(依頼講演)
- ⑥ 加藤真一郎, 集積分子機能発現を指向した縮合共役電子系化合物の合成と性質, 九州大学先導研講演会, 2012年12月3日, 福岡(依頼講演)
- ⑦ 加藤真一郎, 高度に縮合共役系が拡張したチアジアゾール誘導体の合成と昨日開拓, 第1回近未来材料研究会, 2012年12月1日, 福岡(依頼講演)

〔その他〕

ホームページ等

<http://nakamuralab.dept.eng.gunma-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 真一郎 (KATO SHIN-ICHIRO)
群馬大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 70586792