

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 6 日現在

機関番号：32634

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550049

研究課題名(和文)テトラチエニルメタンの部分官能化体を用いた三次元拡張電子系化合物の自在合成

研究課題名(英文)Versatile Synthesis of Three Dimensionally Extended pi-Electron Systems Using Partially Functionalized Derivatives of Tetrathienylmethane

研究代表者

松本 幸三 (MATSUMOTO, KOUZOU)

専修大学・経営学部・准教授

研究者番号：40311766

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：一つの炭素原子に4つのチオフェン環が結合したテトラ(2-チエニル)メタンを基本骨格とする三次元拡張型オリゴチオフェン類を自在に合成するため、テトラ(2-チエニル)メタンの4つのチオフェン環の5位に、プロモ基が1つから3つ結合した誘導体をそれぞれ合成・単離した。これらの誘導体を鍵中間体として用いることによって、テトラ(2-チエニル)メタンを基盤とする、種々の非対称型の三次元拡張パイ電子系化合物を合成することが可能となった。その一つの例として、テトラ(2-チエニル)メタンの4つのチオフェン環の5位にさらにテトラチエニルメタンが結合した dendritic 型の分子を合成した。

研究成果の概要(英文)：In order to explore the synthetic route to the various three dimensionally (3D) extended pi-electron systems using tetra(2-thienyl)methane (1) framework, mono-, di-, and tri-bromo derivatives of 1 have been synthesized and isolated. These three partially brominated derivatives of 1 were isolated in gram scale which were enough amount as the starting materials for the new 3D-extended pi-electron systems. For instance, the dendritic molecule was synthesized in which four tetra(2-thienyl)methane moiety were incorporated into the central tetra(2-thienyl)methane framework.

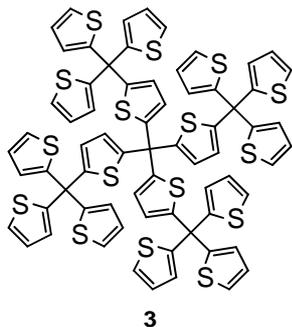
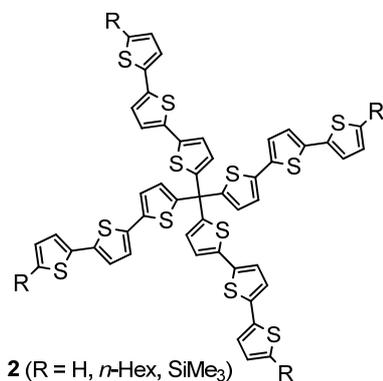
研究分野：基礎化学、有機化学

キーワード：オリゴチオフェン デンドリマー 拡張パイ電子系化合物 三次元拡張パイ電子系

1. 研究開始当初の背景

オリゴチオフェンは低い酸化電位と強い蛍光性を有し、熱的安定性が高く、芳香族求電子置換反応や遷移金属触媒を用いたカップリング反応を利用することで分子構造の修飾も比較的容易であるため、有機半導体の分野で近年最も盛んに研究されているオリゴマーである。共役が一次元に伸びた鎖状のオリゴチオフェン類だけでなく、近年は二次元や三次元方向に共役系が拡張されたオリゴチオフェン類、あるいは環状・あるいはかご状に共役系が配列されたオリゴチオフェン類も盛んに研究されている。

一方、私はテトラ(2-チエニル)メタン (**1**) の合成法を独自に開発し、これまでに **1** を分子の中心に持ち、正四面体型に電子系を拡張したオリゴチオフェン類 **2** や **3** を合成し、その性質を検討してきた。相当する鎖状のオリゴチオフェン類と比較すると、吸収・蛍光波長の若干の長波長シフトや酸化電位の低電位シフトが観測されるとともに、Stokesシフトの増大を示す誘導体や安定なガラス状態をとる誘導体があることも明らかにした。

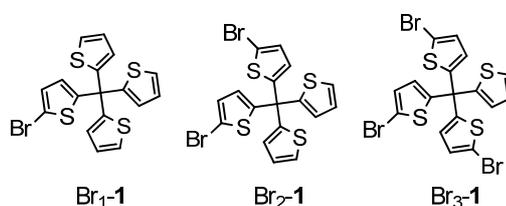


2. 研究の目的

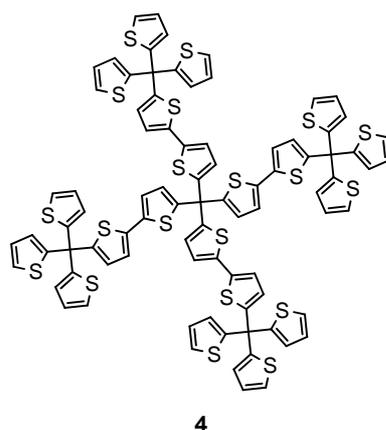
しかしながらこれまでに合成した **1** の誘導体は、**1** の最大の特徴である正四面体型の対称性を重視して、**2** や **3** のような対称型の誘導体ばかりであった。他方、非対称型の **1** の誘導体を選択的に合成できれば **1** を基盤とする多彩な三次元拡張型共役系化合物が容易に合成可能と期待される。今回私は **1** の化学のさらなる発展を目指し、**1** の部分官能化体を鍵合成中間体とする三次元拡張電子系化合物を自在に合成することを研究の目的として研究を開始した。

3. 研究の方法

先に述べた研究目的のもと、私は **1** を基盤とする種々の三次元拡張型共役系化合物を合成するための鍵中間体として **1** の四つのチオフェン環の5位に1つから3つのプロモ基を有した部分プロモ化体 Br_{*n*}-**1** (*n* = 1~3) をそれぞれ合成・単離することを計画した。これらの部分プロモ化体を原料として、遷移金属触媒を利用した一連のカップリング反応を用いることで非対称型の三次元拡張型電子系化合物を合成することが可能と期待される。例えばジプロモ体を用いて環状の電子系化合物、あるいはトリプロモ体を用いてかご状の電子系化合物の合成が考えられる。また、プロモ基が結合していないチオフェン環には求電子置換反応を用いることで選択的に官能基を導入することも可能である。



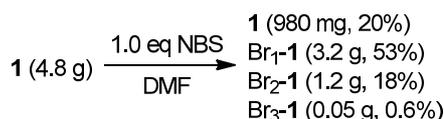
部分プロモ化体 Br_{*n*}-**1** の合成は相当量のプロモ化剤を作用させ、混合物を分離精製する方法と、**1** の合成法を修正する方法を検討した。また、部分プロモ化体 Br_{*n*}-**1** の有用性を示すため、モノプロモ化体 Br₁-**1** を原料として **1** の4つのチオフェン環にさらに **1** が結合した dendritic 型の分子 **4** の合成も行い、その基本的な物性を明らかにした。



4. 研究成果

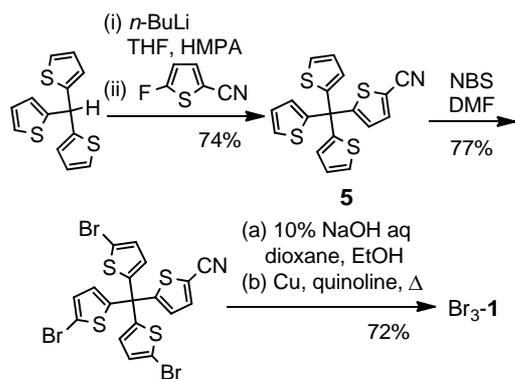
まず、**1** に1当量の *N*-プロモコハク酸イミド (NBS) を作用させた結果について述べる。4.8 g の **1** を DMF 中、1当量の NBS を作用させたところ、原料の **1** とともに **1** の部分プロモ化体 Br_{*n*}-**1** が混合物として得られた。ヘキサンあるいはシクロヘキサンを展開溶媒あるいは再結晶溶媒とするカラムクロマトグラフィーと再結晶を繰り返すことにより、**1** とそれぞれの部分プロモ化体を単離精製することができた (Scheme 1)。予想通り、モ

ノプロモ化体 Br₁-**1** が選択的に合成されるのではなく、原料 **1** とモノプロモ化体 Br₁-**1**、それにジプロモ化体 Br₂-**1** が約 1:2.5:1 の比で得られた。一方、トリプロモ体 Br₃-**1** はわずかに得られたのみであった。精製に手間がかかるものの、一度の反応でモノプロモ化体 Br₁-**1** が 3 g 以上、ジプロモ化体 Br₂-**1** が 1 g 強単離されたので、この方法を用いてこれらの部分プロモ化体を原料として次の合成反応に用いることも可能である。一方、トリプロモ化体 Br₃-**1** については別の方法を用いる必要があると考えた。



Scheme 1. **1** のモノプロモ化の検討

次にトリプロモ化体 Br₃-**1** の合成・単離を検討した。モノプロモ化体 Br₁-**1** の場合と異なり、**1** に 3 当量の NBS を作用させても Br₃-**1** の精製は困難であると予想される。なぜなら、反応で相当量副生すると考えられるテトラプロモ化体 Br₄-**1** の結晶性が Br₃-**1** よりも高いにもかかわらず、TLC 上のスポットは Br₃-**1** より上に観測されるからである。したがって、この方法で合成した Br₃-**1** の精製は再結晶でもカラムクロマトグラフィーでも困難と考えた。そこで、テトラプロモ化体が生成しない方法を用いて Br₃-**1** を合成することにした。すなわち、**1** の合成前駆体であるシアノ誘導体 **5** に NBS を作用させることでトリプロモ化し、次いでシアノ基を除去する方法である (Scheme 2)。

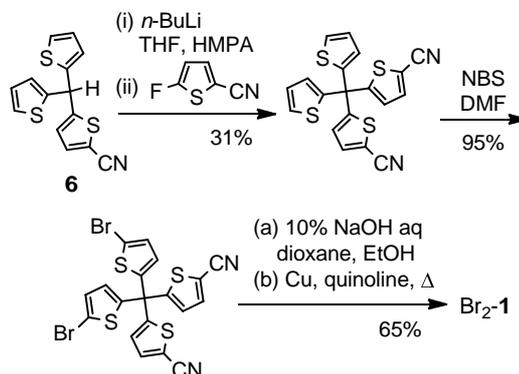


Scheme 2. トリプロモ化体 Br₃-**1** の合成

トリ(2-チエニル)メタンに *n*-BuLi で中心炭素上のプロトンを引き抜いてアニオンとし、次いで 2-シアノ-5-フルオロチオフェンを低温で作用させることで **5** を 74% の収率で得た。**1** を合成原料として用いるため、スケールアップの検討も同時に行い、現在では 30 g の 2-シアノ-5-フルオロチオフェンと 10 g の **5** を一度の反応で得ることができる。**5** のシアノ基をアルカリ加水分解して相当するカルボン酸とし、次いで銅粉触媒下キノリン中で加熱することで **1** が得られるが、アルカリ加水分解する前に NBS を作用させてトリプロモ化し、それから脱シアノ化反応を行う

と、各段階ともに高収率で反応が進行し、トリプロモ化体 Br₃-**1** を単離することができた。脱シアノ化反応の際、脱プロモ化反応も一部進行してしまい、ジプロモ化体 Br₂-**1** が低収率 (13%) で副生した点は更なる条件検討が必要であるが、この方法で一度に 2 g 以上の Br₃-**1** を得ることができた。これらの方法を用いて三種の部分プロモ化体をいずれもグラムスケールで単離することに成功した。

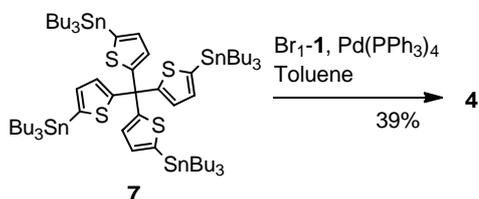
また、ジプロモ化体 Br₂-**1** の合成について、を Br₂-**1** 選択的に合成する方法を検討した結果についても述べる。Br₂-**1** は **1** に 1 当量の NBS を作用させることで得られたものの、モノプロモ化体 Br₁-**1** の副生成物としてしか得られず、収率も 20% 程度に留まり、この方法では収率の改善は見込めない。そこで、トリプロモ化体 Br₃-**1** の合成法を Br₂-**1** にも応用した (Scheme 3)。すなわち、シアノ基を一つ有するトリ(2-チエニル)メタン誘導体 **6** を原料に用いて Scheme 2 と同様の反応を行う方法である。



Scheme 3. ジプロモ化体 Br₂-**1** の合成検討

NBS によるジプロモ化とそれに続く脱シアノ化は比較的収率よく進行したものの、**6** から調整されるアニオンと 2-シアノ-5-フルオロチオフェンとの反応の収率が 31% と低く、いくつか条件を検討したものの収率の向上は見られなかった。これはおそらく、**6** から得られるアニオンが電子吸引性のシアノ基のために安定化して、反応性が低下しているためと考えられる。トリプロモ化体 Br₃-**1** の場合と異なり、Scheme 3 の反応は一番最初の原料である **6** から合成しなければならず、収率は低いものの **1** に 1 あるいは 2 当量の NBS を作用させるほうが Br₂-**1** の合成には有効であることがわかった。

1 の三種の部分プロモ化体 Br_{*n*}-**1** (*n* = 1~3) がいずれもグラムスケールで得られたので、これらを原料として新たな三次元拡張電子系化合物の合成に着手した。まずその一つの例として、モノプロモ化体 Br₁-**1** を以前合成した **1** のテトラキス(トリブチルスズ)誘導体 **7** とパラジウム錯体存在下、Stille カップリング反応を行うことで、 dendritic 分子 **4** が中程度の収率で得られた (Scheme 4)。**4** は安定な無色の結晶性の化合物である。



Scheme 4. デンドリマー分子 **4** の合成

デンドリマー **4** の $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ は **4** の分子構造の対称性の高さを反映した、少数のシグナルのみが観測された。このことから、溶液中でチオフェン環は素早く回転していることが分かった。また、デンドリマー **4** の 2 種類の sp^3 炭素の化学シフト値は 53.5, 53.3 ppm に観測され、これまでに合成された化合物 **1** の誘導体とよく似た結果が得られた。また、デンドリマー **4** は 238 nm と 330~350 nm の紫外領域に 2 つの吸収を示し、これらの吸収はそれぞれチオフェン部とピチオフェン部による吸収と考えられる。一方、蛍光スペクトルは 423 nm を中心に幅広い蛍光を示し、以前合成した sp^3 炭素原子に 4 つのピチオフェンを結合した誘導体とよく似た結果を与えた。励起波長 355 nm での蛍光と比較して、238 nm で励起した時の蛍光が著しく弱かったことからこの蛍光がピチオフェン部位からのものであること、末端のチオフェン環からピチオフェン部位へのエネルギー移動はほとんど起こっていないことが示唆された。

本研究で **1** の骨格を基盤とする種々の三次元拡張電子系化合物の鍵中間体である **1** の三種の部分プロモ化体 $\text{Br}_n\text{-1}$ ($n = 1\sim 3$) をいずれもグラムスケールで合成・単離することができた。また、モノプロモ化体 $\text{Br}_1\text{-1}$ を用いて新たなデンドリマー分子 **4** の合成にも成功した。これらの部分プロモ化体を用いることでより効率よく、**1** を基盤とする新物質を合成できると期待される。さらに、push-pull型の置換基を有する **1** の誘導体や環状・かご状の誘導体の合成についても今後検討を行う予定である。

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 11 件)

D. Inokuchi, K. Matsumoto, K. Kobayashi, K. Onishi, Y. Hirao, H. Kurata, T. Kubo, Efficient Synthesis of Tetra-4-pyridyl-methane: Pyrolysis of Tri-(4-pyridyl)-4-pyridylazomethane, *Chemistry Letters*, 査読有, 44 巻, (2015), 32-34, DOI 10.1246/cl.140850.

K. Matsumoto, M. Kannami, A. Fuyuhiko, M. Oda, Crystal structure of a second polymorph of tetrakis(pyridin-2-yl)-methane, *Acta Crystallographica Section E*, 査読有, m70 巻, (2014), o1277-o1278, DOI

10.1107/S160053681400289X.

K. Adachi, Y. Hirao, K. Matsumoto, T. Kubo, H. Kurata, Synthesis of Sexithiophene-Bridged Cage Compound: A New Class of Three-Dimensionally Expanded Oligothiophenes, *Organic Letters*, 査読有, 16 巻, (2014), 5870-5873, DOI 10.1021/ol5027816.

Y. Tsunozumi, K. Matsumoto, S. Hayami, A. Fuyuhiko, S. Kawata, Bis[tetrakis(pyridine-2-yl)methane- $\kappa^3\text{N,N',N''}$]cobalt (II) tetrakis(thiocyanato- κN)cobaltate (II), *Acta Crystallographica Section E*, 査読有, E70 巻, (2014), m96-m97, DOI 10.1107/S160053681400289X.

K. Matsumoto, M. Nishizawa, Y. Hirao, H. Kurata, T. Kubo, Synthesis and Characterization of Nickel Complex of 4-Amino-3-pyridinethiolate, *Heterocycles*, 査読有, 88 巻, (2014), 175-178, DOI 10.3987/COM-13-S(S)2.

A. Konishi, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, Facile Synthesis and Lateral π -Expansion of Bisanthenes, *Chemistry Letters*, 査読有, 42 巻, (2013), 592-594, DOI 10.1246/cl.130153.

A. Konishi, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, R. Kishi, Y. Shigeta, M. Nakano, K. Tokunaga, K. Kamada, T. Kubo, Synthesis and Characterization of Quateranthene: Elucidating the Characteristics of the Edge State of Graphene Nanoribbons at the Molecular Level, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有, 135 巻, (2013), 1430-1437, DOI 10.1021/ja309599m.

Y. Hirao, A. Konishi, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, Synthesis and Electronic Structure of Bisanthene: a Small Molecular-Sized Graphene with Zigzag Edges, *AIP Conference Proceedings*, 査読無, 1504 巻, (2012), 863-866, DOI 10.1063/1.4771831.

K. Matsumoto, M. Nishizawa, Y. Hirao, H. Kurata, T. Kubo, Isolation and First X-Ray Structures of Nickel Complexes of 1,2,5-Thiadiazole-3,4-dithiolate (TDAS) in Protonated Forms, *Heterocycles*, 査読有, 86 巻, (2012), 991-996, DOI 10.3987/COM-12-S(N)107.

A. Shimizu, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, M. Uruichi, K. Yakushi, Aromaticity and p-bond covalency: prominent intermolecular covalent bonding interaction of a Kekule hydrocarbon with very significant singlet biradical character, *Chemical Communications*, 査読有, (2012), 5629-5631, DOI 10.1039/c2cc31955a.

K. Matsumoto, S. Kugo, D. Takajo, A. Inaba, Y. Hirao, H. Kurata, T. Kawase, T. Kubo, Synthesis, Electronic and Morphological Properties of Tetrahedral Oligothophenes with n-Hexyl Terminal Groups, Chemistry An Asian Journal, 査読有, 7 巻, (2012), 225-232, DOI 10.1002/asia.201100639.

専修大学・経営学部・准教授
研究者番号：40311766

〔学会発表〕(計9件)

足立和彦・蔵田浩之・西内智彦・平尾泰一・松本幸三・久保孝史, オリゴチオフエンを組み込んだカゴ型パイ共役系化合物の合成と性質, 日本化学会第 94 春季年会, 2014.3.27-30, 名古屋大学

常住勇弥・速水真也・松本幸三・川田知, ポリピリジルメタン類を配位子とする錯体の合成と物性, 錯体化学会第 63 回討論会, 2013.11.2-4, 琉球大学

足立和彦・蔵田浩之・西内智彦・平尾泰一・松本幸三・久保孝史, オレフィンメタセシス反応を利用した新規カゴ状オリゴチオフエン類の合成, 第 24 回基礎有機化学討論会, 2013.9.5-7, 学習院大学

K. Matsumoto, T. Inagaki, K. Miki, R. Tanaka, Y. Hirao, H. Kurata, T. Kubo, Synthesis and Properties of Chiral Tetraarylmethane Derivatives, The 15th Asian Chemical Congress (15ACC), 2013.8.19-23, Singapore

エリーシャ ティユ・平尾泰一・松本幸三・蔵田浩之・久保孝史, 1 格子電子変換可能な開殻一重項ピラジカル分子の合成, 日本化学会第 93 春季年会, 2013.3.22-25, 立命館大学

田中莉菜・松本幸三・平尾泰一・蔵田浩之・久保孝史, アザフルオレン類の新規合成法の開発とその性質, 日本化学会第 93 春季年会, 2013.3.22-25, 立命館大学

鈴木健志・井上泰平・蔵田浩之・平尾泰一・松本幸三・久保孝史, キノメチド構造が高度に集積化されたオリゴチオフエン類の合成と性質, 第 23 回基礎有機化学討論会, 2012.9.19-21, 京都テルサ

常住勇弥・速水真也・松本幸三・川田知, ポリピリジルメタン類を配位子とする錯体の合成と物性, 錯体化学会第 63 回討論会, 2012.9.21-23, 富山大学

平尾泰一・猪口大輔・高橋一志・松本幸三・蔵田浩之・森初果・久保孝史, 水素結合を利用した多孔質有機結晶の構築及び包接された一次元水分子鎖の動的挙動, 第 6 回分子科学討論会, 2012.9.18-21, 東京大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 幸三 (MATSUMOTO KOUZOU)