

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 28 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410041

研究課題名(和文) C70とアセンとのDiels-Alder反応を基盤とした分子技術

研究課題名(英文) Molecular Technology based on Diels-Alder reaction of C70 with acenes

研究代表者

田嶋 智之 (Tajima, Tomoyuki)

岡山大学・大学院環境生命科学研究科・講師

研究者番号：90467275

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、C70とペンタセン誘導体とのDiels-Alderにより、C70-アセンモノ付加体の異性体(1,9-付加体)の単離に初めて成功した。不安定で取り扱いにくいペンタセン誘導体の代わりにジヒドロペンタセン誘導体と2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ)、C70とのOne-pot反応によっても1,9-付加体が得られた。1,9-付加体については単結晶X線構造解析に成功し、結晶中でフラレン部位がペンタセン骨格の作る空間内に収まったユニークなカラム構造を形成していることを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：Diels-Alder reaction of fullerenes with acenes is among the most studied addition reactions. Although [60]fullerene-acene reactions using acenes have been reported, there are only a few examples of the reaction of acenes with C70. We succeeded in the first isolation of a single pure regioisomer of a C70-acene monoadduct. 1,9-Diels-Alder monoadducts of C70 with pentacene derivatives were obtained by not only the Diels-Alder reaction but also a one-pot reaction using stable dihydropentacene derivatives, 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ), and C70. The X-ray crystallographic study of a single pure regioisomer confirmed positions of the linkage between C70 and acenes for the first time, and revealed unique columnar stacks.

研究分野：有機構造化学

キーワード：C70 ペンタセン Diels-Alder反応 異性体 分子集合状態

1. 研究開始当初の背景

機能性フラレーンを合成するための重要な反応として、環化付加反応が盛んに研究されてきた。現在、 C_{60} への環化付加反応は、[1+2]、[2+2]、[3+2]、[6+2]、[8+2]、そして Diels-Alder 反応といった様々な反応が知られている。なかでも、フラレーン類とアセンとの Diels-Alder 反応は、電子不足なフラレーン類のモノオレフィンとしての反応性を理解する上で重要である。しかし、 C_{70} を基盤とした材料開発においては、付加位置の異なる異性体が生成するため、Bucky Prep などの特殊なカラムによる精製を行う必要があり、これまでに報告されている C_{70} 誘導体の材料は、単一生成物ではなく、異性体混合物を評価している例が多く、有機化学が最も得意とする「異性体を作り分ける優れた素反応」もなかった。

2. 研究の目的

本研究では、基礎化学的に重要で広く研究されていたアセンと C_{60} の Diels-Alder 反応に関して、その研究対象を C_{70} フラレーンへと拡張し、これまで異性体の混合物として主に評価されていた C_{70} 誘導体を「簡便に作る」、「簡便につくりわかる」、「簡便に並べる」という分子技術の礎を築くことを目的とし、以下の3つの研究を主に展開する。

- (1) 位置特異的に反応するペンタセン誘導体と C_{60} および C_{70} との系統的な反応性の解
- (2) C_{70} に対し、付加位置の異なる異性体の選択的合成法の確立
- (3) ペンタセン-フラレーン付加体の結晶中における分子配列の解明分子集合状態の解明

3. 研究の方法

- (1) 系統的にアセンとフラレーン類との

反応について明らかにするため、まず、 C_{60} とペンタセンとの Diels-Alder 反応を詳細に検討する。

(2) C_{60} とペンタセンとの反応および得られた付加体の結果や知見を礎に、研究対象を C_{70} へと拡張し、 C_{70} とペンタセンとの Diels-Alder 反応について着手する。

(3) C_{70} -ペンタセン付加体の結晶状態の分子配列と機能の解明を行う。

4. 研究成果

(1) C_{60} および C_{70} との系統的な反応性の解明

C_{60} との Diels-Alder 反応

ペンタセン誘導体 1 の *o*-ジクロロベンゼン溶液に、10 当量の C_{60} を加え 45 °C で 20 時間加熱したところ、ペンタセン- C_{60} モノ付加体 2 を 75% の収率で合成・単離することに成功した。各種 NMR、UV-Vis-NIR、および MALDI-TOF MS の測定により、2 の構造を詳細に検討した。 ^{13}C NMR において C_{60} 部位の sp^2 炭素が 16 本観測されたことから、2 は C_{2v} 対称であることが明らかとなった。また、UV-Vis-NIR 吸収スペクトルにおいて C_{60} の 6,6-junction モノ付加体に特徴的な 434 nm の吸収が見られた。この結果、位置特異的にペンタセン骨格の 6,13 位に1つのフラレーンが付加していることが明らかとなった。これまでの報告とは対照的に、ペンタセン誘導体と C_{60} の反応は位置特異的に反応が進行するため大変興味深い。

C_{70} との Diels-Alder 反応

o-ジクロロベンゼン中、ペンタセン誘導体 1 に 10 当量の C_{70} を作用させたところ、1,9-付加体 3a と 7,8-付加体 3a の混合物を収率 88% で得た。 ^1H NMR の積分比から見積もった 1,9-付加体 3a と 7,8-付加体 3a の生成比は 87:13 であり、1,9-付加体 3a については、その単離に成功した。

また、酸素に対して不安定で取り扱いにくいペンタセンの代わりに、安定で取り扱いやすいジヒドロペンタセンを利用した One-pot 反応による 1,9-付加体の合成についても成功した。

(2) 付加位置の異なる異性体の選択的合成法の確立

C₇₀ 付加体は、逆 Diels-Alder 反応が進行し、熱力学支配により、反応温度を 150 °C まであげると、熱力学的に安定な 1,9-付加体のみが合成できることを明らかとした。

(3) ペンタセン-フラレン付加体の分子集合状態の解明

溶液中の会合状態

[60]フラレン-ペンタセンモノ付加体の溶液中での会合挙動を明らかにするために ¹H NMR の濃度変化について検討した(Figure 3)。興味深いことに 2 を重クロロホルム中、92 μM の濃度で測定すると、ブリッジヘッド部位のプロトンシグナルが 6.08 ppm、ナフタレン部位のプロトンシグナルが 8.36, および 8.46 ppm に観測されるのに対し、より高濃度の 56 mM で測定すると、それぞれ 6.04, 8.31, 8.46 ppm に高磁場シフトして観測された。これらの結果はフラレンとペンタセンアームの 2 つのナフタレン部位との求引的相互作用により分子集合状態を形成し、フラレンの遮蔽効果によりペンタセンアームのプロトンシグナルが高磁場シフトしたものと考えられる。

また、2 のクロロホルム溶液に 298 nm, 434 nm の励起光を照射すると、それぞれ 370 nm, 545 nm の蛍光が観測された。前者は付加したナフタレン部位に由来する蛍光であるが、後者はナフタレン、フラレンどちらにも見られない新たな蛍光

であった。この新たな蛍光についてさらに詳細に検討するため、クロロホルム中で 1.3 μM から 170 μM まで濃度を変化させて蛍光スペクトルを測定した。その結果、298 nm 励起では、低濃度領域ではナフタレン部位由来の 370 nm に蛍光が観測されるのに対し、高濃度領域においてはこの蛍光がクエンチされていることが明らかになった。この蛍光の消光は分子間過程で起こっていると考えられる。また、434 nm 励起では 545 nm に蛍光が観測され、298 nm 励起の場合とは異なり高濃度ほど蛍光強度が大きくなることが明らかになった。このことから、545 nm の新たな蛍光は高濃度で形成される分子集合状態に由来する発光であることが予想される。

固体状態の分子集合状態

分子集合体の構造に対する更なる知見を得るため、単結晶 X 線構造解析を行ったところ、2 および 3a の分子パッキング構造はフラレン部位が隣接する分子のペンタセンアームに包接されるような構造を取っていることが明らかになった。この結果は上記の ¹H NMR の結果と良い一致を示している。また、フラレンとナフタレン部位の距離は 3.5 Å であり、分子間π-π相互作用によりこのような構造を取っていることが明らかになった。また、理論計算により求めた分子軌道図では HOMO はドナー型置換基であるメトキシベンゼン上に、LUMO はフラレン上に局在しており、基底状態においてフラレンとナフタレン部位間には CT 相互作用は存在しないことが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

白井仁士、田嶋智之、久保健太郎、西濱拓也、三宅秀明、高口豊 “Synthesis and

Crystal Structure of a [70]Fullerene-Pentacene Monoadduct” Bull. Chem. Soc. Jpn. 2016, 89, 437-443. DOI: 10.1246/bcsj.20150378 査読有

〔学会発表〕(計 43 件)

白井仁士・田嶋智之・久保健太郎・西濱拓也・高口 豊 『C₇₀-ペンタセン付加体の位置選択的合成と単結晶 X 線構造解析』第 26 回基礎有機化学討論会 2015 年 9 月 26 日 愛媛大学

〔その他〕

研究成果論文発表に関しては、ResearcherIDにて公開している。

<http://www.researcherid.com/rid/B-1844-2011>

研究室の HP で、論文、学会発表を公開している。

<http://www.ecm.okayama-u.ac.jp/organic/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

田嶋 智之 (TAJIMA TOMOYUKI)

岡山大学・大学院環境学研究科・講師

研究者番号：90467275

(2) 連携研究者

高口 豊 (YUTAKA TAKAGUCHI)

岡山大学・大学院環境学研究科・准教授

研究者番号：10293482