

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：12401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620023

研究課題名(和文) シロールを高度に積層したお椀型分子の合成と革新的物性の探索

研究課題名(英文) Synthesis of Bowl-shaped Molecules with Silole Units and Investigation on their Innovative Properties

研究代表者

齋藤 雅一 (SAITO, Masaichi)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：80291293

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)：物性科学において重要なシロールにおいて発現している軌道相互作用を高度に連結した化合物であるヘテラシラ[6]サーキュレン並びにチオフェンを高度に積層してボウル型構造となるヘキサチア[6]サーキュレンを設計し、理論計算により、研究代表者が以前に合成したトリシラスマネンと比べてかなり低いLUMO準位並びに小さなHOMO-LUMOギャップを有することを明らかにした。つまり、これらの分子は重要な機能性分子の構成単位となることが期待された。そこでその合成を検討したところ、有用な前駆体の合成にも成功した。

研究成果の概要(英文)：We designed hexasila[6]circulene, which is composed of six annulated siloles of importance in the field of materials science, and hexathia[6]circulene, which has a bowl-shaped structure with six annulated thiophenes. According to theoretical calculations, they are predicted to have low-lying LUMOs and small HOMO-LUMO gaps, compared to those of trisilasumanenes that we have already reported, being envisioned to be useful building blocks for important functional molecules. We tried to prepare the designed molecules and succeeded in the synthesis of their promising precursors.

研究分野：有機典型元素化学・錯体化学

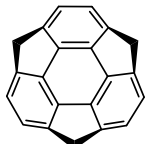
キーワード：サーキュレン シロール チオフェン ボウル型分子 HOMO-LUMOギャップ

1. 研究開始当初の背景

コラヌレン (Lawton *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 380) やスマネン (Sakurai *et al.*, *Science* 2003, 301, 1878) に代表されるお椀分子は、その美しい分子構造もさることながら、フラレンの内部を知るための部分骨格として注目を集めていたが、最近では、これらの分子構造や配列に由来する新しい光学的性質や電子輸送特性が注目され、新しい機能性分子への展開が期待されている。



コラヌレン

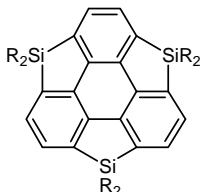


スマネン

一方、このような π 電子系骨格にヘテロ原子を導入して自在に物性を変える試みがある。シクロペンタジエンの 1 位の炭素をケイ素に置き換えたシロールは、 $\sigma^*-\pi^*$ 共役のために極めて低い LUMO を有し、それに由来する特異な物性を発現することが知られている。シロール環がベンゼン環と縮環したシラフルオレンもまた、発光特性などの興味深い性質を有していることがわかってきている。このような観点からスマネンを眺めてみると、そのベンジル炭素をケイ素に置き換えた分子には 3 つのシラフルオレン骨格が存在する。このようなスマネンのベンジル炭素をヘテロ原子に置き換える試みとして、硫黄に換えたトリチアスマネン (Otsubo *et al.*, *Chem. Commun.* 1999, 1859) が最初に報告され、その後、かなり時間が経ってから、我々とほかの研究グループが独立に高周期 14 族元素に換えたトリメタラスマネン (Kawashima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 14192; Saito *et al.*, *Tetrahedron Lett.* 2010, 51, 672; Saito *et al.*, *Org. Biomol. Chem.* 2011, 9, 1731; Saito *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.* 2012, 7135) の合成を報告した。



トリチアスマネン



トリシラスマネン

我々の方法は、トリフェニレンの湾内を順次リチオ化してヘテロ原子官能基を導入する方法で、トリメタラスマネンに至るまで、ヘテロ原子官能基を一つ、及び二つ有する前駆体の物性を調べることができる利点があった。そこで、トリメタラスマネンに至るまでの前駆体の光学的性質も調べたところ、分子内に存在するメタラフルオレンユニットが増えるに従い、吸収波長も蛍光波

長も長波長シフトすることがわかった。また興味深いことに、導入したヘテロ原子の数によって光学的性質が変化することはわかったが、ヘテロ原子の種類には依存しないことも明らかになった。合成したトリメタラスマネンの π 骨格が平面であることも明らかにした。

2. 研究の目的

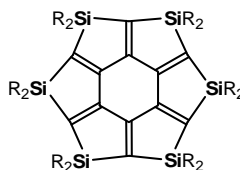
このような研究背景を踏まえ、今回、物性化学で重要な役割を果たしているシロールを用い、トリシラスマネンのようにシロール骨格がベンゼン縮環を挟んで積層した構造ではなく、直接縮環した構造を構築することができれば、これまでにはない新しい物性の発現を達成できるのではないかと考えた。そこで、[6]ラジアレンの末端炭素をケイ素やほかの高周期 14 族元素で置き換えたヘキサヘテラ[6]サーキュレンを設計し、これを合成して光化学的物性や電気化学的物性を調べ、これまでにない分子系としての新しい機能性を探索することを目的とした研究を進めることにした。

3. 研究の方法

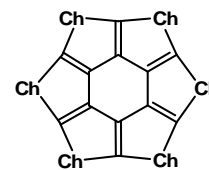
[6]ラジアレンの末端炭素を様々なヘテロ原子官能基で連結した分子を設計し、理論計算を行い、その構造や物性を予測する。

トリシラトリンダンを新規に合成し、そのベンジル位にケイ素官能基を導入する。さらに、その閉環反応、続き脱水素反応により、ヘキサシラ[6]サーキュレンを合成する。

ベンゾトリチオフェンをリチオ化し、続いて硫黄やセレンにより閉環させることにより、ヘキサカルコゲナ[6]サーキュレンを合成する。



ヘキサシラ
[6]サーキュレン



ヘキサカルコゲナ
[6]サーキュレン

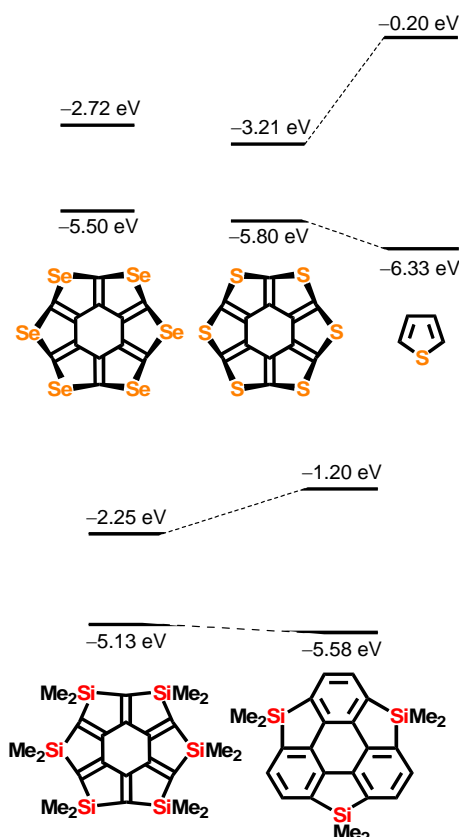
4. 研究成果

(1) ヘキサヘテラ[6]サーキュレンの構造と物性の予測

理論計算により構造最適化を行ったところ、ヘキサシラ[6]サーキュレンは平面構造をとることがわかった。一方、ヘキサカルコゲナ[6]サーキュレンはボウル型構造をとり、硫黄の系の方がセレンの系よりも、ボウルの深さが大きいことがわかった。カルコゲンの系では、硫黄のような軽原子の数が増すほどボウルの深さが大きくなり、それに伴い HOMO-LUMO ギャップが減少する傾向がみつかった。一方、ヘキサシラ[6]サーキュレンは平面構造であるにもか

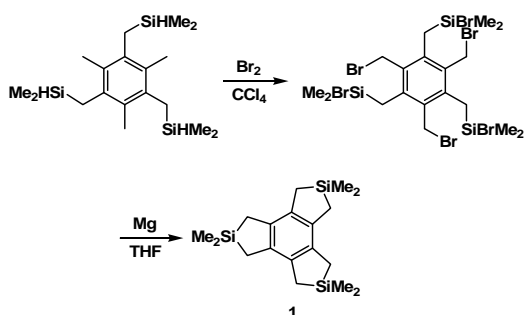
かわらず、その HOMO-LUMO ギャップはヘキサセレン[6]サーキュレンの場合と同程度であることがわかった。これまで我々が合成してきたトリシラスマネンの HOMO-LUMO ギャップと比較すると、いずれの場合もかなり小さく、特に LUMO 準位の低下が著しいことがわかった。

HOMO-LUMO エネルギー: B3LYP/6-31G(d)

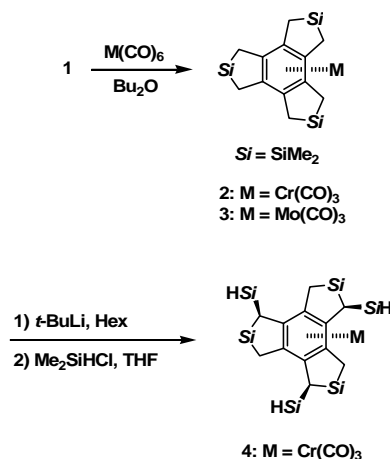


(2) ヘキサシラ[6]サーキュレンの合成の試み

ヘキサシラ[6]サーキュレンの合成を目指し、まずその前駆体となり得るトリシラトリンダン 1 の合成に初めて成功した。また、1 とクロム及びモリブデンヘキサカルビニルとの反応を検討したところ、いずれの場合も、中央のベンゼン環に金属錯体が配位し、対応する錯体 2 及び 3 の合成に成功した。モリブデン錯体の分子構造を X 線構造解析で明らかにし、ベンジル水素が金属部位とは逆側に位置する構造をとっていることがわかった。

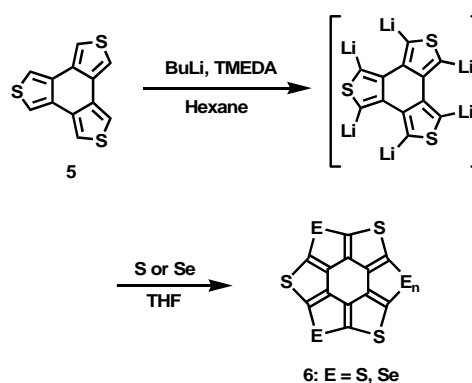


次にこのようにして合成したトリシラトリンダン 1 のベンジル位のリチオ化に続きケイ素官能基の導入を検討したところ、反応は複雑となった。そこで、リチオ化の立体化学を制御するべく、クロム錯体 2 のベンジルプロトンをリチオ化し、続いてケイ素試薬を作用させたところ、3 カ所のベンジル位それぞれにケイ素官能基が導入された化合物 4 の生成を確認した。現在、4 の閉環反応、続く酸化反応を検討中である。



(3) ヘキサカルゴゲナ[6]サーキュレンの合成の試み

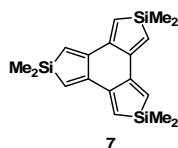
既知化合物であるベンゾトリチオフエン 5 をリチオ化し、単体硫黄または単体セレンを作用させたところ、湾内がポリカルゴゲン環で架橋された化合物 6 の生成を質量分析により確認した。そこで、得られた生成物の精製を行うべく、常圧下及び減圧下での昇華精製を行ったところ、X 線構造解析に適切な単結晶は得られなかったが、単一の成分が得られた。現在、この構造の詳細を検討中である。



(4) ベンゾトリシロールの合成の試み

分子全体に環構造をもたないが同じ[6]ラジアル構造を有するベンゾトリシロール 7 も LUMO 準位が低く、HOMO-LUMO ギャップが小さい化合物として興味深い。そこで、この合成も検討した。既に合成に成功しているトリンダン 1 に対して様々な酸化剤を作用させたが、反応は複雑となった。生成物の中には強い蛍光を発するもの

が存在することがわかったので、ベンゾトリシロール7の生成が強く示唆された。現在、この生成物の同定を検討中である。



(5) 得られた成果の国内外の位置づけとインパクト及び今後の展望

これまでにない独創的な分子であるヘキサカルコゲナ[6]サーキュレンを設計し、その特異な電子状態を理論計算により明らかにすることができた。このように、実験化学者が理論計算を基に重要な物性を有すると考えられる化合物を設計・配信することは、様々な分野に大きなインパクトを与えるものと考えられる。本研究期間中にはその合成には至らなかったが、これまでの研究結果を精査することにより、近い将来、合成に成功するとの感触を得た。

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0件)

〔学会発表〕(計2件)

藤田雅大、古川俊輔、齋藤雅一「ヘキサシラ[6]サーキュレンの合成検討」日本化学会第95春季年会、日本大学船橋キャンパス(千葉県・船橋市)(2015年3月27日)

藤田雅大、齋藤雅一「トリシラトリンドンの合成と反応」日本化学会第94春季年会、名古屋大学東山キャンパス(愛知県・名古屋市)(2014年3月28日)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ:

<http://www.chem.saitama-u.ac.jp/msaito-lab/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 雅一 (SAITO, Masaichi)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号: 80291293