

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870112

研究課題名(和文) 安定な反芳香族縮環炭素パイ電子系化合物の系統的合成と物性探求

研究課題名(英文) Construction and Search for the Function of Polycyclic Hydrocarbon Derivatives with Antiaromaticity

研究代表者

加藤 真一郎 (KATO, SHIN-ICHIRO)

群馬大学・大学院理工学府・助教

研究者番号：70586792

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：種々の反芳香族性ベンゾおよびナフトペンタレンキノン誘導体を、対応するペンタレンキノンへのリチウムアセチドの付加と、続く塩化スズ(II)二水和物を用いた還元反応により合成し、構造-物性相関を明らかにした。反芳香族性をNICS計算により評価し、ペンタレンに縮環した芳香環の種類、位置、そして向きが反芳香族性に顕著な効果を与えることを明らかにした。光学および電気化学的性質が芳香環上の置換基に大きく依存することを見出した。ベンゾペンタレンキノンとドナー性アルキンの反応を検討し、[4 + 2]および[2 + 2]環化付加反応により、それぞれフルオレノンとアズレンキノンが得られることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Various antiaromatic benzo- and naphthopentalene derivatives were synthesized by nucleophilic addition of lithium acetylide to the corresponding pentalenequinones followed by Tin(II)chloride, 2-hydrate-mediated reduction, and their structure-property relationships were established by various spectroscopic studies, X-ray crystallographic analyses, and quantum chemical calculations. For example, their antiaromaticity were assessed by calculations of NICS values, and it was found that the annulated aromatic ring to the pentalene moiety and the annulation pattern remarkably affect the antiaromaticity of pentalene derivatives. The substituent effects on the optoelectronic and electrochemical properties were clarified. The reactions of benzopentalenequinone derivative with donor-substituted alkynes were investigated, and fluorenone and azulenequinone derivatives were obtained via regioselective [4 + 2] and [2 + 2] cycloaddition reactions, respectively.

研究分野：有機化学

キーワード：共役炭化水素 反芳香族性 ペンタレン 電気化学 X線結晶構造解析 量子化学計算

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 縮合多環芳香族炭化水素 (PAH) は、その拡張した共役電子系に基づいて興味深い電子的性質を示すため、有機エレクトロニクス材料の開発において重要な役割を担っている。 $4n\pi$  電子系で Hückel 反芳香族性を有する化合物は、高い HOMO レベルと低い LUMO レベルをもつ。そのため、反芳香族性を有する縮合多環化合物は、PAH と同様に有機エレクトロニクス材料の構成要素になり得ることが早くから指摘されていた。しかし、その研究は反芳香族性に由来する本質的な不安定性により、PAH に比べて立ち遅れていた。

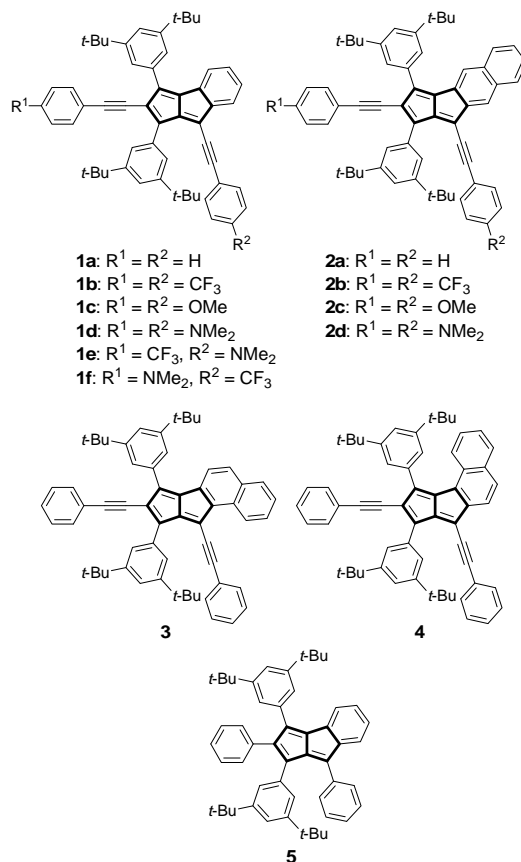
(2) 本研究の主役であるペンタレンは、2つの5員環が縮合した周辺  $8\pi$  電子系をもつ典型的な反芳香族化合物である。母体ペンタレンは極めて不安定であるのに対して、芳香環が2つ縮環したジベンゾ[*a,e*]ペンタレンは安定であることが早くから知られていた。最近、ニッケルまたはパラジウム錯体を用いたジベンゾペンタレン誘導体の合成法が、相次いで開発され、その多段階かつ両性の酸化還元特性等の物性が明らかにされたことにより、ペンタレン誘導体に多くの関心が寄せられるようになった。

(3) 反芳香族性に基づくペンタレンの物性面での特徴は、非線形光学材料、正孔および電子輸送材料等を構築する上で魅力的なものである。反芳香族性は、芳香環の縮環数や縮環パターンに依存する。したがって、ベンゾペンタレンを始めとする、芳香環が1つだけ縮環したペンタレン誘導体は、ジベンゾペンタレン誘導体とは異なる性質を示す興味深い物質群と考えられる。しかし、安定性が低いことや、我々が研究を開始した時点では合成法が確立されていなかったことを主な理由として、報告例が極めて少ない状況であった。このような背景の下、芳香環が1つだけ縮環したペンタレン誘導体の合成法を確立し、その構造および基礎物性を本質から理解することは、極めて重要な研究課題といえる。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、反芳香族縮環炭素パイ電子系として芳香環が1つだけ縮環したペンタレン誘導体を取りあげ、その系統的合成と物性評価に注力することである。本研究の成就により、ペンタレン誘導体の構造 - 物性相関を明らかにし、ペンタレンを基軸とする機能性  $\pi$  共役分子の設計指針を提唱する。

(2) 具体的には、ベンゾペンタレン、ナフトペンタレン誘導体を主な研究対象とする。反芳香族性、光学的性質、および電気化学的性質を調べ、縮合多環構造に組み込まれたペンタレンが示す特徴を基礎化学の観点から明らかにする。



## 3. 研究の方法

以下の三つの研究課題を設定した。ベンゾおよびナフトペンタレン誘導体の合成と構造 - 物性相関の解明：ベンゾおよびナフトペンタレン誘導体 1a, 2a, 3, 4 を設計・合成し、これらの性質を 5 と共に調べ、エチニレンの有無、縮環構造の種類、位置、さらに向きの違いの効果をもたらした。種々の置換基を有するベンゾおよびナフトペンタレン誘導体の合成と置換基効果の解明：ペンタレン部位との共役が有効なベンゼン環上に種々の置換基を導入した。具体的には、1b-f と 2b-d を合成し、置換基の種類と置換パターンの違いが諸物性に与える効果を明らかにした。

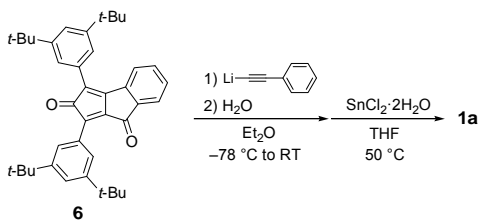
これらの合成には、独自の手法で得たベンゾおよびナフトペンタレンキノンのリチウムアセチドの求核付加と還元反応による手法を用いた。次いで、得られた化合物について、X 線結晶構造解析、反芳香族性、光学的性質、電気化学的性質の評価を行い、構造 - 物性相関を解明した。

ベンゾペンタレンキノンのジアルキルアミノフェニル置換アルキンの環化付加反応と付加体の物性：シクロペンタジエノンはアルキンとの  $[4 + 2]$  環化付加反応と続く一酸化炭素の脱離によりベンゼン誘導体を与えることが知られている。そこで、ベンゾペンタレンキノンをシクロペンタジエノンの類縁体と捉え、ドナーが置換した種々のアルキンとの反応を検討し、得られた生成物の物性を調べた。

#### 4. 研究成果

(1) ベンゾおよびナフトペンタレン誘導体の合成と構造-物性相関の解明: 対応するキノン類にリチウムアセチリドを付加させた後、塩化スズ(II)二水和物で還元することにより **1a-4** を合成した (Scheme 1)。**1a-4** の最適化構造を求めたところ、ペンタレンと芳香環との縮環部位において、顕著な結合長の違いが見られた。結合長は **2a** **1a** **3**, **4** の順に短くなっており、この順に結合次数が増大していることが示された。これは、ベンゼンとナフタレンの炭素-炭素結合の結合次数が、ナフタレン 2,3 位 ベンゼン→ナフタレン 1,2 位の順に大きいことを反映している。これらの NICS(0)値は **2a** (+8.2) **1a** (+10.9) **4** (+14.8) **3** (+15.5) の順に増大しており、ペンタレンと芳香環の縮環部位の結合次数の増大の序列と一致した。**3** と **4** の NICS(0)値の違いは、ナフトペンタレン部位の平面性の違い、すなわち **3** の平面性が **4** よりもやや高いことに由来すると考えられる。

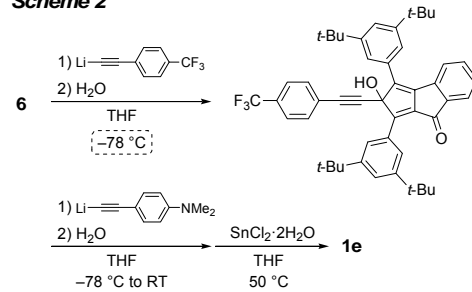
Scheme 1



**1a-5** は最長極大吸収波長  $\lambda_{\max}$  を 600–800 nm 付近に示し、その吸収端は 1000–1700 nm にまで及んでいた。**1a** の  $\lambda_{\max}$  は **5** に比べて大きく長波長シフトしており、エチニレンの導入による共役の拡張を示している。**1a-4** の  $\lambda_{\max}$  値から、これらの光学的 HOMO - LUMO ギャップは **2a** (1.85 eV) **1a** (1.72 eV) **4** (1.56 eV) **3** (1.51 eV) の順に減少している。興味深いことに、この序列は NICS(0)値の増大の順と対応しており、反芳香族性の増大とともに光学的 HOMO - LUMO ギャップが減少することがわかった。更に、電気化学的性質を CV と DPV により詳細に調べ、反芳香族性の増大に比例して、HOMO レベルの上昇と LUMO レベルの低下が生じ、HOMO - LUMO ギャップが減少することを見出した。

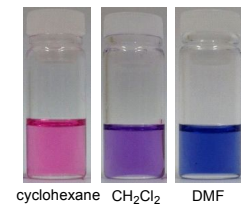
2) 種々の置換基を有するベンゾおよびナフトペンタレン誘導体の合成と置換基効果の解明: 無置換体 **1a**, **2a** と同様の手法で、種々の置換基を有するベンゾペンタレン **1b-d** とナフトペンタレン **2b-d** を合成した。ベンゾペンタレンキノン **6** とリチウムアセチリドの反応条件を精査した結果、付加を極低温で行うと一付加反応が位置選択的に進行することを見出した。これにより、段階的なりチウムアセチリドの付加反応を行うことで、2 つの異なる置換基を有し、置換パターンが異なる **1e,f** の合成が可能となった (Scheme 2)。

Scheme 2



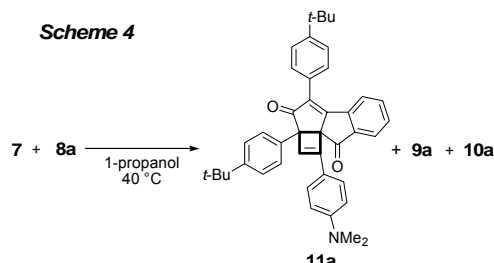
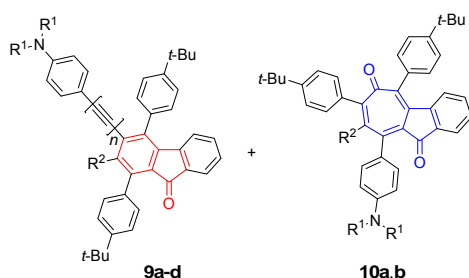
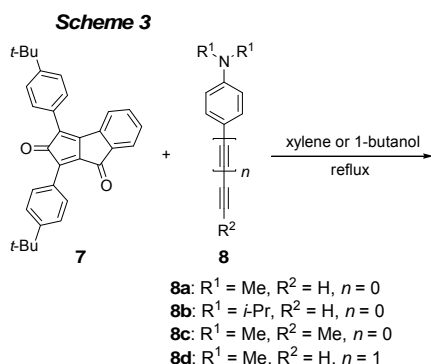
吸収スペクトル測定から、**1a-f** の近赤外領域の  $\lambda_{\max}$  はいずれも 720 nm 付近に観測され、光学的 HOMO - LUMO ギャップは置換基によってほとんど変化しないことがわかった。興味深いことに、可視領域の吸収波長は置換基によって異なり、電子供与性のジメチルアミノ基を有する **1d,e** において顕著な長波長シフトが観測された。これにより、**1d,e** の色調は他に比べて大きく異なっていた。**1f** の可視領域の吸収波長は **1e** に比べて短波長シフトしており、色調が置換パターンに依存することが明らかになった。また、**1d,e** の吸収スペクトルにおいては正のソルバトクロミズムが見られ、ジメチルアミノ基とペンタレン部位の間の分子内電荷移動相互作用が生じていることがわかった。この結果は、ペンタレン部位がアクセプターとして働いていることを示すものである。電気化学的性質を調べた結果、酸化電位と還元電位は置換基の電子的効果を反映することが明らかになった。また、酸化還元電位は置換パターンに大きく依存しており、**1f** は **1e** よりも酸化も還元もされやすく、**1f** の電気化学的 HOMO - LUMO ギャップは **1e** よりも顕著に小さくなっていた。

Positive Solvatochromism of **1e**



(3) ベンゾペンタレンキノンとジアルキルアミノフェニル置換アルキンの環化付加反応と付加体の物性: ベンゾペンタレンキノン **7** とジアルキルアミノフェニル置換アルキン **8a-d** の反応をキシレン中、加熱還流下で検討したところ、フルオレノンの 3 位にアニリン部位を有する **9a-d** が得られ、**7** とアルキンの位置選択的な [4 + 2] 環化付加反応が進行することを見出した (Scheme 3)。興味深いことに、DMSO や 1-ブタノール中の反応の場合には、アズレンキノン **10a,b** が **9a,b** とともに得られ、高極性溶媒中においては [2 + 2] 環化付加反応が進行することが示唆された。そこで、1-プロパノール中 40 度で **7** と **8a** の反応を行ったところ、[2 + 2] 環化付加体としてシクロブテン誘導体 **11a** が得られた (Scheme 4)。**11a** は加熱することにより定量的に **10a** へと変換された。

フルオレノン誘導体 **9a-d** はいずれも蛍光を示した。大きなストークスシフト、蛍光ス



ペクトルの顕著な溶媒依存性、および TD-DFT 計算の結果から、観測された蛍光はジアルキルアニリン部位からフルオレノン部位への CT 遷移に基づくものであることがわかった。更に、電気化学的性質を調べ、**9a-d** と **10a,b** はいずれも可逆性の良い酸化波と還元波を示し、電気化学的に安定であることが明らかになった。

## 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)

S.-i. Kato, T. Furuya, M. Nitani, N. Hasebe, Y. Ie, Y. Aso, T. Yoshihara, S. Tobita, Y. Nakamura, A Series of  $\pi$ -Extended Thiadiazole Derivatives Fused with Electron-Donating Heteroaromatic Moieties: Syntheses, Properties, and Polymorphic Crystals, *Chem. –Eur. J.* 査読有, 2015, Vol.21, 3115–3128.

C. Dengiz, O. Dumele, S.-i. Kato, M. Zalibera, P. Cias, W. B. Schweizer, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, G. Gescheidt, F. Diederich, From Homoconjugated Push–Pull Chromophores to Donor–Acceptor-Substituted Spiro Systems by Thermal Rearrangement, *Chem. –Eur. J.* 査読有, 2014, Vol.20, 1279–1286.

S.-i. Kato, S. Shimizu, A. Kobayashi, T. Yoshihara, S. Tobita, Y. Nakamura, Systematic Structure–Property Investigations on a Series of Alternating Carbazole–Thiophene Oligomers, *J. Org. Chem.* 査読有, 2014, Vol.79, 618–629.

S.-i. Kato, N. Takahashi, Y. Nakamura, Hexadecadehydrodibenzo[20]-, Tetracosadehydrotribenzo[30]-, and Dotriacontadehydrotrabenzo[40]annulenes: Syntheses, Characterizations, Electronic Properties, and Self-Associations, *J. Org. Chem.* 査読有, 2013, Vol.78, 7658–7663.

[学会発表](計14件)

加藤真一郎, 新奇な縮合多環型炭化水素/含窒素パイ共役系分子の合成と機能開拓, 第45回構造有機化学若手の会夏の学校, 道後プリンスホテル(愛媛県松山市), 2013年8月3日~8月6日(招待講演). N. Takahashi, S.-i. Kato, H. Tanaka, T. Yamanobe, H. Uehara, Y. Nakamura, Synthesis and Self-assembling Behavior of Phenanthrene-fused Dehydro[12]- and [18]annulenes, 15<sup>th</sup> International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Howard Civil Service International House(台北), 2013年7月28日~8月2日.

桑子 智, 加藤真一郎, 中村洋介, ベンゾおよびナフトペンタレン誘導体の合成と物性, 第24回基礎有機化学討論会, 学習院大学(東京都豊島区), 2013年9月5日~9月7日.

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アヌレンの合成, 物性および自己集合挙動, 第24回基礎有機化学討論会, 学習院大学(東京都豊島区)2013年9月5日~9月7日. 高橋伸尚, 加藤理美, 上原宏樹, 山延 健, 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[20]および[30]アヌレンの合成, 物性および自己集合挙動, 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学(愛知県名古屋市), 2014年3月27日~3月30日.

山本隆一郎, 加藤真一郎, 中村洋介, ピレンが縮環したデヒドロ[12]および[18]アヌレンの合成と物性, 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学(愛知県名古屋市), 2014年3月27日~3月30日.

桑子 智, 加藤真一郎, 中村洋介, ベンゾおよびナフトペンタレン誘導体の合成と物性, 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学(愛知県名古屋市), 2014年3月27日~3月30日.

高橋伸尚, 加藤理美, 上原宏樹, 山延 健, 加藤真一郎, 中村洋介, パイ共役系を拡張したフェナントレン縮環デヒドロアヌレンの合成, 物性および自己集合挙動, 第25回基礎有機化学討論会, 東北大学

(宮城県仙台市),2014年9月7日~9月9日.

桑子 智,加藤真一郎,中村洋介,種々の置換基を導入したベンゾペンタレン誘導体の合成と物性,第25回基礎有機化学討論会,東北大学(宮城県仙台市),2014年9月7日~9月9日.

山本隆一郎,加藤真一郎,中村洋介,ピレンが縮環したデヒドロ[12]および[18]アヌレン類の合成,物性および自己会合挙動,第25回基礎有機化学討論会,東北大学(宮城県仙台市),2014年9月7日~9月9日.

高橋伸尚,加藤真一郎,中村洋介, 共役系を拡張したフェナントレン縮環デヒドロアヌレン類の合成と物性および自己会合挙動,第8回有機 $\pi$ 電子系シンポジウム,ホテル龍登園(佐賀県佐賀市),2014年11月21日~11月22日.

高橋伸尚,加藤真一郎,中村洋介,鳥アルコキシフェニル基を有するフェナントレンが縮環したデヒドロアヌレンの合成,物性および自己集合挙動,日本化学会第95春季年会,日本大学(千葉県船橋市),2015年3月26日~3月29日.

桑子 智,加藤真一郎,中村洋介,種々の置換基を導入したベンゾおよびナフトペンタレン誘導体の合成と物性,日本化学会第95春季年会,日本大学(千葉県船橋市),2015年3月26日~3月29日.

山本隆一郎,加藤真一郎,中村洋介,ピレンが縮環したデヒドロ[12]および[18]アヌレン類の合成,物性および自己会合挙動,日本化学会第95春季年会,日本大学(千葉県船橋市),2015年3月26日~3月29日.

〔その他〕

ホームページ等

<http://nakamuralab.chem-bio.st.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・大学院理工学府・助教

研究者番号：70586792