

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410060

研究課題名(和文) 特異な環状構造をもつパイ共役系アントラセン化合物の創製

研究課題名(英文) Creation of pi-conjugated anthracene compounds with novel cyclic structures

研究代表者

豊田 真司 (TOYOTA, SHINJI)

東京工業大学・理学院・教授

研究者番号：80207646

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)： 特異な環状構造をもつパイ共役系アントラセン化合物を創製するために、アセチレンまたはビニレンリンカーで連結した環状オリゴマーを研究した。

剛直な環状構造をもつ化合物として、アントラセンの環状2量体に内側アルキル基を導入した化合物を合成し、置換基の自由度と分子のひずみを調べた。ビニレン架橋化合物では、クロスカップリングを繰り返して、アントラセンの環状2から4量体を合成した。対面型大環状化合物では、ジアセチレンリンカーで連結した大環状オリゴマーの構造を調べた。合成した環状化合物の構造と物性の関係から、アントラセンを基盤とした分子設計の特徴を明らかにした。

研究成果の概要(英文)： To create pi-conjugated anthracene compounds with novel cyclic structures, cyclic oligomers having acetylene or vinylene linkers were studied.

For compounds with rigid cyclic structures, anthracene cyclic dimers with inside alkyl groups were synthesized to evaluate the flexibility of the alkyl groups and the molecular strain. For vinylene-bridged compounds, anthracene cyclic dimers to tetramers were synthesized by repeated cross couplings. For face-to-face type macrocyclic compounds, structures of macrocyclic compounds with diacetylene linkers were investigated. Features of this anthracene-based molecular design are revealed from the relation between molecular structures of properties of the above cyclic compounds.

研究分野：有機化学

キーワード：パイ共役系 アントラセン 環状構造 アセチレン ビニレン 理論計算 クロスカップリング

### 1. 研究開始当初の背景

パイ電子を有する芳香環やアルケン、アルキンユニットを連結したパイ共役系化合物は、特異な構造や物性をもつ化合物群として活発に研究されている。パラフェニレン、フェニレン-エチニレンに代表されるオリゴマーやポリマーは、分子機械やデバイスの基本構造、ナノチューブの類似構造として有機化学や関連分野で多くの化学者の関心を集めている。新しいパイ共役系化合物を創製するために、研究代表者らのグループはアントラセンユニットに着目し、オリゴマーの研究を精力的に推進してきた。これまでに特徴的な構造、動的挙動や物性を示す多数のアントラセンオリゴマーの合成に成功した(引用文献)。また、アントラセンの構造的特徴を活かして、新しい立体異性体の設計、歯車形分子の設計に関する研究を展開してきた。

### 2. 研究の目的

これまでの研究背景を踏まえてアントラセン系環状化合物の研究を一層発展させるために、本研究課題では、新しい特異な環状構造を設計し、それらを実際に化学合成し、実験的および理論的な手法で構造や物性を詳細に調べることにより、新規パイ共役系化合物を創製し、機能化も指向した分子設計の独自性を提案する。

本研究で導入する分子設計の特色は、剛直な環状構造を用いた新しい立体異性体の単離と同定、ジグザグ形のビニレンリンカー(-CH=CH-)の導入、およびアントラセン環同士の間を可能な限り接近させた大環状骨格の形成である。これらの構造修飾により、アントラセン系環状化合物のバリエーションは格段に広がり、多面的な研究のアプローチが可能になる。以下の3つの系列の化合物を創製することを目的として研究を行った。

- 剛直な環構造を利用した新立体異性体の設計：剛直な環構造を用いて置換基の束縛回転に基づく配座異性体を単離する。

- ビニレン架橋環状化合物の創製：ジグザグ形パイ系リンカーの特徴を活かして、アントラセンの三次元配列と動的制御を行う

- 対面型大環状化合物の創製：向かい合うアントラセン間の電子的・立体的相互作用に基づく電子移動や相関回転を研究する

### 3. 研究の方法

設計したアントラセン環状化合物を、前駆体のカップリング反応によりできるだけ効率的な方法で有機合成する。合成した化合物の構造をX線解析とNMRにより解析する。温度可変NMR測定により、分子の動的挙動を追跡する。また、紫外可視吸収や蛍光スペクトルなどの測定を行い、分光学的特徴を調べる。計算機化学の手法を用いて、分子構造や分子軌道のエネルギーを計算し、モデル反応を用いてひずみエネルギーを見積もる。

### 4. 研究成果

#### (1) 剛直な環構造を利用した新立体異性体の設計(主な発表論文等雑誌論文)

アントラセンの1,8位をアセチレンリンカーで連結した剛直環構造の内側(9位)に置換基を導入した化合物**1**の合成を試みた(図1)。化合物の溶解性を高め、置換基の向きを観測するプローブとして活用するために、アントラセンの10位に2,4,6-トリメチルフェニル(メシチル)基を導入した。

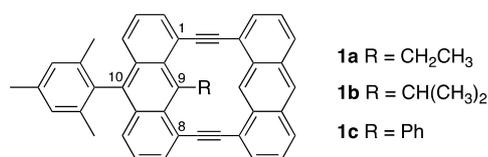


図1. 内側に置換基を導入した環状化合物

化合物**1a**はSonogashiraカップリングを繰り返すことにより、低収率ながら合成することができた。図2に示す**1a**のX線構造では、環状骨格は面外に変形し、エチル基は環に対して約30°傾いている。これは、非常に狭い内側の領域に置換基を導入したことによる立体障害の結果である。<sup>1</sup>H NMRの温度可変測定を行い、メシチル基のシグナルを解析することにより、エチル基は環状骨格の一方の面に固定されていることがわかった。

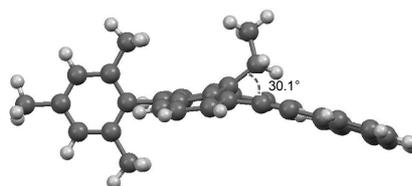
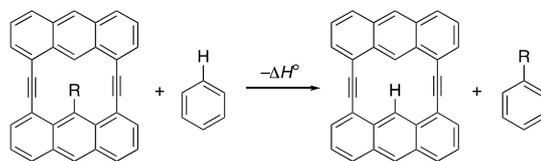


図2. 化合物**1a**のX線構造

内側にイソプロピル基またはフェニル基をもつ誘導体(**1b**, **1c**)も、同様な方法で合成を試みた。目的化合物は少量得られたが、不安定なため精製が困難であり、詳しい性質を調べるには至らなかった。環状構造は形成できるものの、立体障害が非常に大きいため、容易に分解したと考えられる。



R	H	Me	Et	iPr	tBu
0	77.9	79.5	112.9	157.6	

図3. ひずみエネルギーを見積るためのモデル反応(M05-2X/6-31G\*レベルで計算したエンタルピー変化)

そこで、理論的な方法を用いて、種々の内側置換基をもつ環状化合物のひずみエネルギーを見積もった。図3に示すモデル反応

(Homodesmotic 反応)において, 反応系と生成系の標準生成エンタルピーを, 密度汎関数法(DFT)により計算した. 置換基 R が大きくなるほどひずみエネルギーは増加し, とくにエチル基からイソプロピル基になると急激に大きくなることが明らかになった. この結果は, 化合物 **1b** が分解しやすいことを支持する.

(2) ビニレン架橋環状化合物の創製 (主な発表論文等雑誌論文)

直線形のアセチレンリンカーとは異なり, ビニレンリンカーは非直線であるため, リンカー部のシス・トランス異性, 単結合部の立体配座によりさまざまな構造をとる可能性がある. そこで, ビニレンで架橋した種々の環状化合物を合成した.

環状 2 量体の合成

まずアントラセンの 1,8 位をトランスビニレンリンカーで架橋した化合物 **2** を合成した (図 4). 無置換誘導体は溶解性が非常に悪いことが報告されていたので (引用文献), 10 位にメシチル基を導入した Mizoroki-Heck 反応で合成したビニルボロン酸エステルと, ジヨードアントラセン誘導体を, Suzuki-Miyaura カップリングにより環化すると化合物 **2** が得られた. シスビニレンリンカーで架橋した化合物 **3** は, 相当するアセチレン誘導体を Lindlar 触媒で部分水素化することにより合成した.

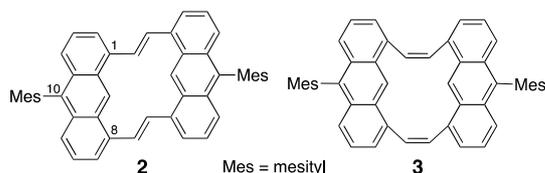


図 4. ビニレン架橋アントラセン環状 2 量体

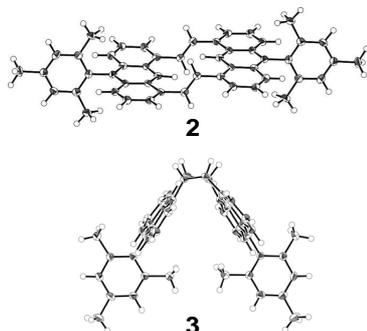


図 5. ビニレン架橋環状 2 量体 **2** と **3** の X 線構造

X 線解析および DFT 計算により, 分子構造を調べた (図 5). 化合物 **2** は階段状の構造をとり, アントラセン環とビニレン部のねじれ角は約  $45^\circ$ であった. また, リンカー部の回転により 2 種類の階段状構造間の交換が起こり, 温度可変 NMR によりその障壁 (約

$35 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) を決定した. 一方, 化合物 **3** は折れ曲がった構造をとり, アントラセン環はビニレン部とはほぼ直交していた. 紫外可視スペクトルと蛍光スペクトルにより, 共役系の特徴を調べた. 連結部のねじれ角に対応して, 化合物 **2** の吸収は化合物 **3** よりも長波長シフトした. 化合物 **2** では, 吸収と発光のエネルギー差が非常に大きい特徴をもつ. このように, リンカー部のシス・トランス異性によって, 分子構造や分光学的特徴が大きく影響を受けることを明らかにした.

環状 3, 4 量体の合成

環状 2 量体の合成法を応用して, さらに大きな環状化合物の合成を試みた (図 6). 環化するための前駆体の合成では, 前述の 2 種類のカップリング反応に加えて, アルケンメタセシスも用いた.

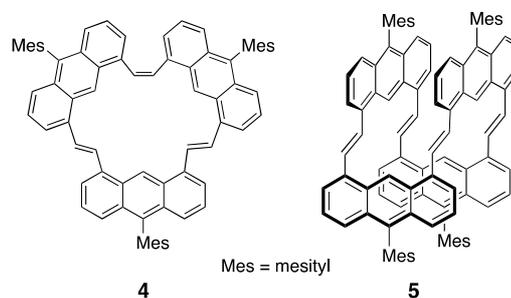


図 6. ビニレン架橋大環状アントラセンオリゴマー

環状 3 量体 **4** は, 末端にビニル基をもつ鎖状 2 量体からメタセシスを用いた環化により合成した. 環化により生成した二重結合だけシスであり, 分子は  $C_3$  対称に近いサドル形構造をとる. また, 環状 4 量体 **5** は, 末端にヨード基をもつ鎖状 2 量体とビニルボロン酸をもつ鎖状 2 量体の Suzuki-Miyaura カップリングにより合成した. 化合物 **5** の X 線構造を図 7 に示す. 分子は対称性の高い四角柱形の構造をとり, ビニレンリンカーとアントラセン環の二面角は  $\pm 138^\circ$ であった. 2 組の向かい合うアントラセン環の距離は約  $7.4 \text{ \AA}$  であり, 分子の内部に空孔が存在する. 電子スペクトルと DFT 計算から, アントラセンとリンカー部の共役を評価した.

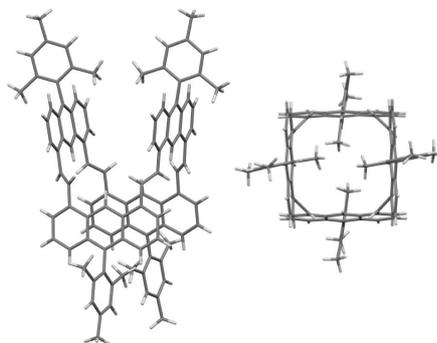


図 7. 化合物 **5** の X 線構造 (二方向からの図)

### (3) 対面型大環状化合物の創製

二つのアントラセン環を対面させることにより、電子的相互作用や反応性を調べる目的で、図8に示す環状化合物6を標的とした。無置換の化合物は溶解性が非常に低いため、 $R^1 = \text{mesityl}$ の誘導体の合成を試みた。

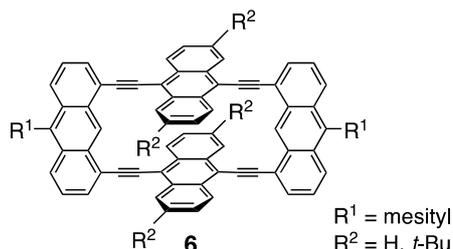


図8. 標的とした対面型大環状化合物6

Sonogashira カップリングを用いてユニットを連結するための反応を行った。 $R^2 = \text{H}$ の場合、鎖状4量体の前駆体までは合成できたが、環化反応で目的の化合物は得られなかった。溶解性や安定性を向上するために  $R^2 = t\text{-Bu}$ の誘導体の合成も試みたが、カップリング反応が起こりにくく前駆体の調製が困難であった。

そこで、目的化合物をジアセチレンで連結した大環状化合物7-9に変更した。既知の1,8-ジエシチルアントラセンユニットを酸化的カップリングにより順次連結し(引用文献)、最後に環化することにより、環状4, 6, 8量体を合成した。

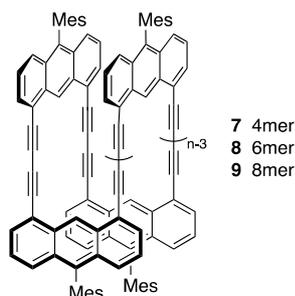


図9. 対面型大環状オリゴマー7-9

これらの大環状化合物はいずれも対称性の高い $^1\text{H NMR}$ シグナルを示し、低温でも線形変化を示さなかった。これは、ジアセチレンリンカーの回転に伴う配座変換が非常に速く起こっていることを示す。紫外可視スペクトルでは、化合物7-9はそれぞれ461, 455, 454 nmに吸収極大を示した。アントラセンユニットがリンカー部でねじれた配座をとるため、共役が十分に拡張していないことが示された。蛍光スペクトルでは、どの化合物も470 nm付近に強い発光を示した。

上記の他に、テトラセン骨格を用いたキラル誘導体の合成とエナンチオマー分割、直結形アントラセン環状オリゴマー(主な発表論

文等雑誌論文)の研究も行った。

このように、アントラセンユニットと数種類のリンカーを組み合わせて、特異な環状構造をもつパイ共役系アントラセン化合物を多数合成し、分子構造、動的挙動、分光学的性質、動的挙動、発光特性を調べた。これらの研究成果は、本研究課題で提案したアントラセンに基づく分子設計指針が有用であることを示し、学術的に新しいパイ共役系分子の構造論の発展に寄与するとともに、パイ電子の特性を活かした機能性物質の設計に応用可能である。

### <引用文献>

S. Toyota, *Pure Appl. Chem.*, **2012**, *84*, 917-929; S. Toyota, *Chem. Lett.*, **2011**, *40*, 12-18.

S. Akiyama, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1971**, *44*, 3158-3160.

S. Toyota, H. Miyahara, M. Goichi, S. Yamasaki, T. Iwanaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2009**, *82*, 931-945.

### 5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計13件)

Shinji Toyota, Hiroshi Ikeda, Tetsuo Iwanaga, Planar Anthracene-Acetylene Frameworks as Stereogenic Motif, *ChemPlusChem*, in press. DOI: 10.1002/cplu.201600646 査読有

Masataka Inoue, Tetsuo Iwanaga, Shinji Toyota, Synthesis of 1,8-anthracene-ethenylene cyclic dimers and related compounds: effects of linkers on their structures, electronic properties, and dynamic behavior, *Asian J. Org. Chem.*, **2017**, *6*(5), 566-574. DOI: 10.1002/ajoc.201700046 査読有

Yuta Yamamoto, Kan Wakamatsu, Tetsuo Iwanaga, Hiroyasu Sato, Shinji Toyota, Macrocyclic 2,7-Anthrylene Oligomers, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*(9), 1370-1375. DOI: 10.1002/asia.201600230 査読有

Shinji Toyota, Ryutaro Miyaji, Yuta Yamamoto, Masataka Inoue, Kan Wakamatsu, Tetsuo Iwanaga, An Enantiopure 5,5'-Bitetracene, *Eur. J. Org. Chem.*, **2015**, (35), 7648-7651. DOI: 10.1002/ejoc.201501135 査読有

Masataka Inoue, Tetsuo Iwanaga, Shinji Toyota, Structures, Dynamic Behavior, and Spectroscopic Properties of 1,8-Anthrylene-Ethenylene Cyclic Dimers and Their Substituent Effects, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2015**, *88*(11), 1591-1602. DOI: 10.1246/bcsj.20150245 査読有

Shinji Toyota, Tomohiro Oki, Masataka Inoue, Kan Wakamatsu, Tetsuo Iwanaga, Chemistry of Anthracene-Acetylene

Oligomers XXVI: Cramping an alkyl group by rigid macrocyclic framework, *Chem. Lett.*, **2015**, 44(7), 978–980. DOI: 10.1246/cl.150340 査読有

〔学会発表〕(計 20 件)

井上 真隆・岩永 哲夫・豊田 真司, 1,8-アントラセン-ビニレン大環状オリゴマーの合成と構造, 日本化学会第 97 春季年会(2017), 2017 年 3 月 19 日, 慶応義塾大学(神奈川・横浜).

井上 真隆・岩永 哲夫・豊田 真司, ビニレンリンカーで連結した 1,8-アントラセン環状三量体の合成, 日本化学会第 96 春季年会(2016), 2016 年 3 月 26 日, 同志社大学(京都・京田辺).

Shinji Toyota, Tetsuo Iwanaga, Construction of chiral structures from anthracene units and acetylene linkers, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM), 2015 年 12 月 17 日, ホノルル(アメリカ).

Shinji Toyota, Chemistry of Anthracene–Acetylene Oligomers, The 10th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-10), 2015 年 11 月 3 日, 高雄(台湾).

Shinji Toyota, Tetsuo Iwanaga, 3D and 2D Stereochemistry of Anthracene–Acetylene Cyclic Dimers, 16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-16), 2015 年 7 月 7 日, マドリード(スペイン).

井上 真隆・岩永 哲夫・豊田 真司, 様々なリンカーで連結した 1,8-アントラセン環状二量体の合成と構造, 第 25 回基礎有機化学討論会, 2014 年 9 月 7 日, 東北大学(宮城・仙台).

〔その他〕

ホームページ 東京工業大学理学院化学系研究室 <http://www.chemistry.titech.ac.jp/~toyota/>  
岡山理科大学理学部化学科 <http://butuyu2.chem.ous.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

豊田 真司 (TOYOTA, Shinji)  
東京工業大学・理学院・教授  
研究者番号: 80207646

(2) 連携研究者

岩永 哲夫 (IWANAGA, Tetsuo)  
岡山理科大学・理学部・講師  
研究者番号: 40454805

若松 寛 (WAKAMATSU, Kan)  
岡山理科大学・理学部・准教授  
研究者番号: 60271425

(3) 研究協力者

井上 真隆 (INOUE, Masataka)  
沖 朋弘 (OKI, Tomohiro)  
西原 豊顕 (SAIBARA, Toyoaki)  
池田 宏 (IKEDA, Hiroshi)  
山本 悠太 (YAMAMOTO, Yuta)  
長岡 麻衣子 (NAGAOKA, Maiko)