

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550054

研究課題名(和文)芳香族小クロモフォアを骨格資源として活用する光による多環状骨格への変換

研究課題名(英文)Photochemical conversion of small aromatic chromophores into polycyclic frameworks

研究代表者

岡本 秀毅 (Okamoto, Hideki)

岡山大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：30204043

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：ベンゼン、ナフタレンあるいはフェナントレン等の芳香族小クロモフォアの光反応の光付加反応、光環化反応を利用して、多環状化合物への変換に関する研究を行った。

(1)ベンゼン2個を窒素架橋で結合したアザシクロファンazacyclophaneの光反応では、ベンゼンの二量化が進行することを見いだした。ベンゼン環上の置換基に依存して、*p,p'*-ジベンゼン、オクタヘドラン、カゴ型ジエン等の多環状ベンゼンダイマーへ変換された。

(2)ナフタレンやフェナントレンクロモフォアを持つアルケンを光環化で、種々のフェナセンに変換することができた。光反応に連続フロー反応の手法を導入し、フェナセン合成の効率を大幅に向上させることができた。

研究成果の概要(英文)：Photochemical conversion of small aromatic chromophores, e.g. benzene, naphthalene, phenanthrene, etc., into polycyclic frameworks have been investigated.

(1) For the photoreaction of azacyclophanes incorporating two benzene chromophores, benzene photodimerization took place to afford various polycyclic skeletons. Depending on the substituents on the benzene rings, we have observed formation of *p,p'*-dibenzene, octahedrane, and cage diene benzene dimers. Relative energies of the benzene dimer were evaluated by theoretical calculation to have insight into the substituent effects.

(2) Diarylethenes, incorporating benzene, naphthalene, or phenanthrene chromophores, were converted into polycyclic aromatic frameworks, namely phenacenes in which the benzene rings were fused in a zigzag array. By applying a continuous flow photoreaction technique, various phenacenes were successfully synthesized with high chemical yield.

研究分野：有機光化学

キーワード：光反応 光環化 光付加 多環状化合物 芳香族化合物 シクロファン ベンゼンダイマー フェナセ

1. 研究開始当初の背景

- (1) アントラセンは光照射により容易に光二量体を生成することが古くから知られている。一方で、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレンの様な共役系の小さな芳香族クロモフォアは、光二量化や光環化付加を起こしにくい。このような芳香族小クロモフォアを適当な架橋やリンカーで結びつけることで、クロモフォア単体では起こらなかった光反応が進行し、多環状骨格が生成する場合がある。この知見を元に、芳香族小クロモフォアの光反応性を高め、積極的に多環状骨格へ導くことを計画した。
- (2) 多環状ベンゼン二量体、 $(CH)_2$ 炭化水素、は一般に不安定で、高ひずみ、高エネルギー内包化合物として物性と構造の両面から興味を持たれるが、合成は容易でない。ベンゼン自身はその誘導体も含めて光二量化を起こさず、これまでごく一部のシクロファン構造の中で、ベンゼン光二量体が生成することが知られているにすぎない。ベンゼンを直接二量化させることができれば、ベンゼン二量体の化学を推進することが期待できる。
- (3) 多環状構造を持つ拡張 共役芳香族化合物は近年、有機電子材料として注目されている。本研究者は、ベンゼン環がジグザクに縮環したフェナセンが、有機電子材料として優れている兆候を見いだしていたが、効率よい合成法が確立していなかった。このことがフェナセンの物性評価のボトルネックとなり、十分な量のフェナセン供給法の確立が望まれていた。

2. 研究の目的

- (1) 本研究課題では、芳香族小クロモフォアを骨格資源として利用して、(i)光反応による多環状ベンゼン二量体への誘導と (ii)多環状拡張 系芳香族化合物への誘導を目的に以下の2点について研究を展開することとした。
- (2) 二個のベンゼンクロモフォアを、窒素原子を含む架橋で結びつけたアザシクロファンを合成しその光反応による多環状ベンゼンダイマーへの変換反応を検討することを目的とした。特にベンゼンクロモフォア上へ置換基を導入し、その光反応に及ぼす影響に注目することとした。
- (3) 有機電子材料として期待されるフェナセン類を、芳香族小クロモフォアの光環化により効率的合成法を確立することおよび、新規フェナセン誘導体を創出することを目的とした。

3. 研究の方法

- (1) 装置：NMR スペクトル (600, 400, 300 MHz)、単結晶 X 線回折および元素分析は本学自然生命科学研究支援センター設置の共同利用設備を利用して測定し

た。

- (2) 光反応：450 W 高圧水銀灯、300-nm 紫外蛍光灯あるいはブラックライトランプを光源に用いて光照射実験を行った。
- (3) 連続フロー光反応：450 W 高圧水銀灯、紫外光透過性のある FEP チューブを用いて文献(K. I. Booker-Milburn, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7558)に従ってフロー光反応装置を自作した (Figure 1)。
- (4) 理論計算：DFT 計算は Gaussian09 を用いて行った。この計算のため、本研究課題で計算用ワークステーションを新たに導入した。

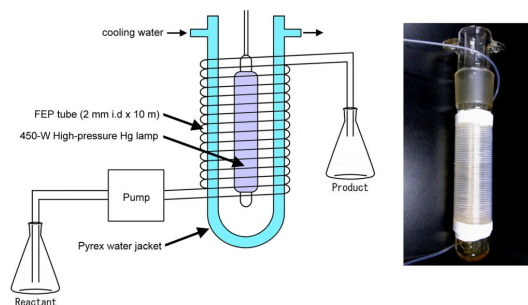
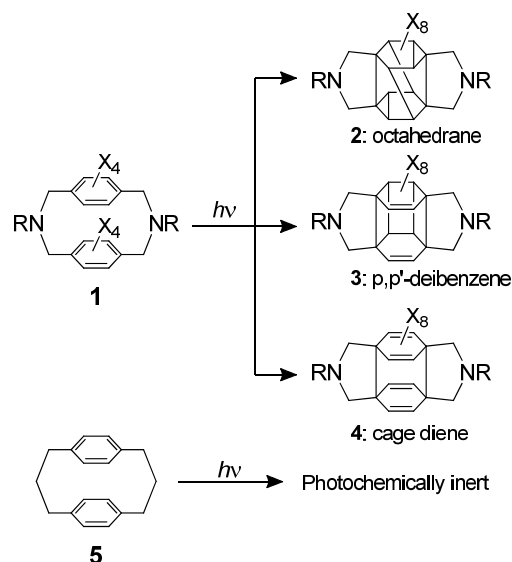


Figure 1. Flow reactor used in the present study. Left: Diagrams of the flow reactor. Right: Picture of the photoreactor part.

4. 研究成果

- (1) アザシクロファンの光反応による多環状ベンゼンダイマーへの変換
アザシクロファンの光反応：アザシクロファン **1** ($R = COCF_3, CO^tBu$)を合成し、光反応を検討した。ベンゼン上の置換基の効果を検討するために置換基 X として CH_3 あるいは F を導入することとした。特に、フッ素原子はひずみの大きい化合物を安定化することが知られていることから検討した。 $X = F$ の場合、主生成物としてオクタヘドラン **2** を与えることをすでに見いだしていた。



Scheme 1. Photoreaction of azacyclophanes.

X = CH₃ では一次生成物として p,p'-ジベンゼン **3** を効率よく生成することを今回新たに確認した。また, X = F の場合は, カゴ型ジエン **4** を主生成物として与えることを明らかにした。シクロファン架橋鎖に窒素原子を持たない場合(シクロファン **5**), ベンゼン二量化は観測されないことから, 架橋の窒素原子がベンゼンダイマー生成に重要な働きを持つことが明らかとなった。

多環状光生成物の構造: 光生成物 **3**, **4** の構造は, 単結晶 X 線回折により明らかにすることができた(Figure 2)。カゴ型ジエン **3** の骨格は一般的に不安定であり, この構造が本研究課題で初めて明らかになった。また, p,p'-ジベンゼン **4** は熱的に, 容易にアザシクロファン **1** へ戻る。その不安定性を反映し, ベンゼン間を結ぶ新たな結合は非常に長いことが明らかとなった (~1.67 Å)。

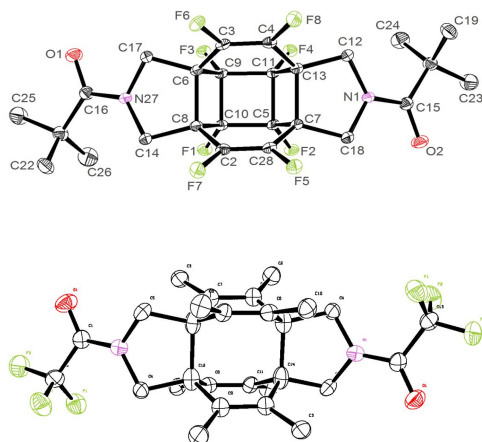


Figure 2. X-ray structures of photoproducts **3** (upper) and **4** (lower).

理論計算によるシクロファンの光反応性の解析: シクロファン光反応性に及ぼす含窒素架橋の重要性を検討するため, LUMO の軌道を DFT 計算によって求めた(Figure 3)。シクロファン **1** では, ベンゼン環上の置換基に依らずベンゼンの軌道が結合性の相互作用を持つこと, および, 側鎖 C-N 結合が系に共役していることがわかる。光反応性のないシクロファン **5** ではこの相互作用が顕著でない。これらの計算結果は, シクロファンの光反応性に側鎖 C-N 結合が重要な寄与を持つことを示唆している。生成物選択性に及ぼす置換基効果: 光生成物として期待されるベンゼンダイマーのうち, **3**, **4** の骨格が選択的に得られる理由を考察するために, ベンゼンダイマーの相対的エネルギーを DFT 計算で見積もった(Figure 4)。

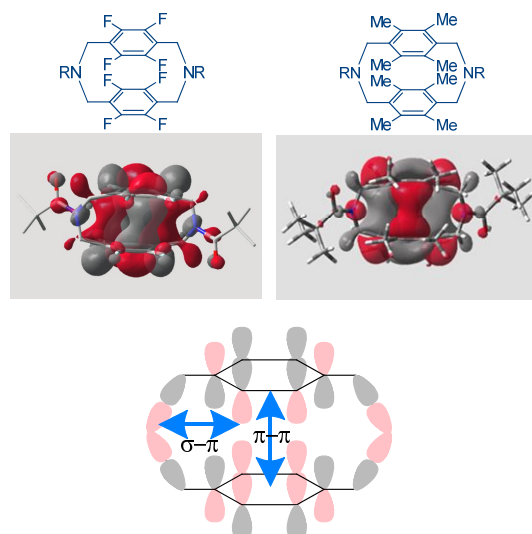


Figure 3. LUMO figures of azacyclophanes

1.

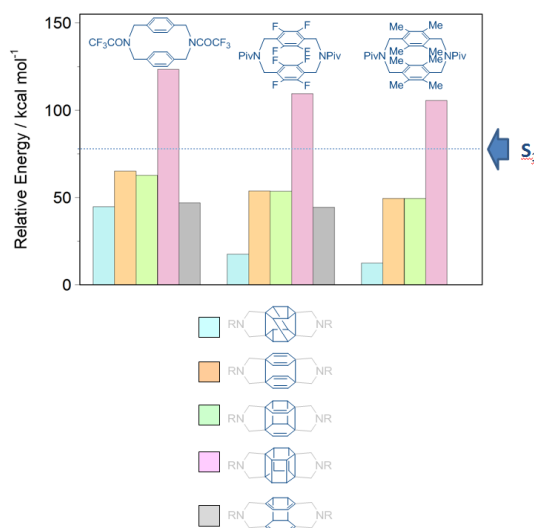


Figure 4. Relative energies of the benzene dimers derived from azacyclophane **1**.

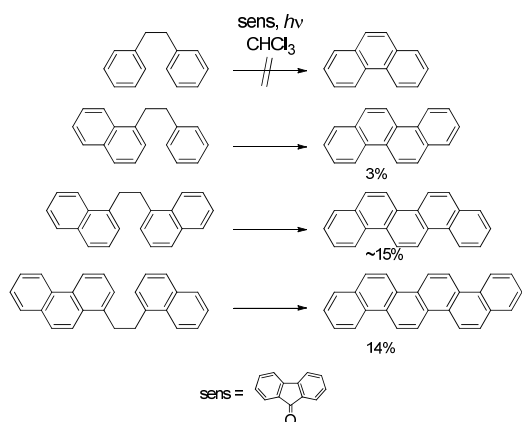
無置換のアザシクロファン場合, オクタヘドランが最も安定な異性体であり, 実験結果と一致する X = CH₃, Me の場合, 異性体 **3**, **4** はほぼ同じ安定性であるため, エネルギー関係だけでは生成物選択性を説明できない。立体的な要因等を勘案し, より詳細な解析が必要である。また, ヘキサプリズマンについては, 蛍光スペクトルから見積もられる励起状態 S₁ のエネルギー (~80 kcal/mol) よりもはるかに高いエネルギーを持つため, 単純な光反応では到達できないことが明らかとなった。

成果の国内外における位置づけとインパクト, 今後の展開等等: アザシクロファン類の光反応により, 種々のベンゼンダイマーが生成することがわかってき

た．従来の光反応性シクロファンでは，単一のシステムで単一のベンゼンダイマーしか生成しなかった．この点で，アザシクロファンのシステムは現状で唯一の系である．アザシクロファンの光反応を今後，より詳細に解析することで，芳香族化合物の軌道間相互作用，光結合生成，ベンゼンダイマーの物性と構造に関する基礎的な情報を得ることが出来ると期待される．

- (2) 芳香族小クロモフォアを有するジアリールエタンおよびジアリールエテンの光反応による多環状芳香族化合物への変換

ジアリールエタンの光増感環化反応：ジナフチルエタンの増感光反応によるピセン生成反応を基板に，フェナセン骨格生成の一般性を検討した(Scheme 2)．9-フルオレノンを増感剤としてベンゼン環数が4～6のフェナセンを系統的に得ることができた．しかしながら，フェナセンの大量供給としてこの変換反応の効率は満足できるものではなかった．



Scheme 2. Sensitized photocyclization of diarylethane.

ジアリールエタンの Mallory 光環化反応：スチルベンのフェナントレンへの光環化は，Mallory 光環化反応として知られ，ジグザグのベンゼン縮環系を作るために有効な反応である．フェナセンの系統的，効率的供給を目指して Mallory 光環化の効率化を検討した(Figure 5)．2-メチルスチルベン(2MS)を基質として 1-メチルフェナントレン(1MP)への変換を従来のバッチ法で検討した．8時間照射後，80%程度の 1MP 生成が見られた．この反応を連続フロー反応で行ったところ，6 min の照射で，定量的な 1MP 生成が観測された．フロー光反応により，反応時間の大幅な短縮と，収率の向上が実現でき，実際の反応効率はバッチ法の約 4 倍となった．

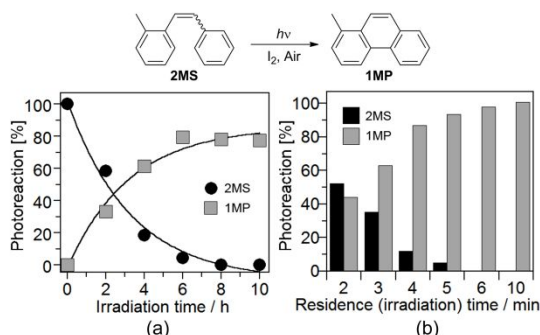
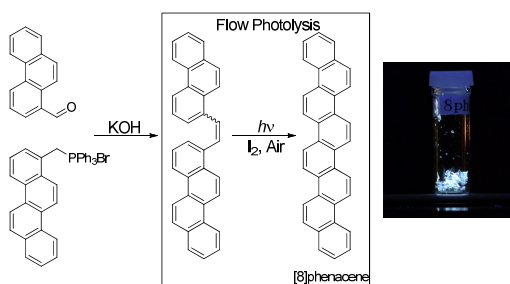


Figure 5. (a) Time profiles for photocyclization of 2MS to 1MP for batch irradiation. (b) The residence-time dependence of 2MP consumption and 1MP formation: In aerated cyclohexane (3 mM) in the presence of I_2 (0.1 equiv.).

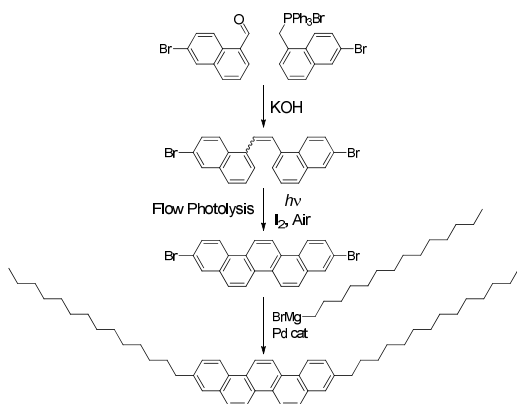
このフロー反応を種々のフェナセン合成に適用したところ，化学収率 53～98%でベンゼン環数 3～7 のフェナセンを容易に合成できることがわかった．これにより，大量フェナセンを合成できる手法を確立することができ，有機電子材料としての評価を系統的に行うことが可能となった．さらに，無置換のフェナセンとしては世界最大の[8]フェナセンの合成が可能になった(Scheme 3)．[8]フェナセンは安定で，昇華法により単結晶を先瀬することができる．この単結晶は p 型有機電界効果トランジスタの活性層として有効で，最適化したデバイスで非常に高い電荷移動度を示す(μ 6 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$)ことが明らかとなった．また，[8]フェナセンは固体中で強い蛍光を示すことから，発光材料としての応用も期待できる．



Scheme 3. Synthesis of [8]phenacene.

高性能有機電子材料を指向する光合成：フェナセン 電子系が有機半導体材料として優れていることを活用するため，機能化フェナセンを光反応で構築する検討を行った(Scheme 4)．機能化ピセンのプラットフォームとなるジプロモピセンをプロモ化したジナフチルエタンの Mallory 光環化で合成した．プロモ基は Kumada クロスカップリングで長鎖アルキル基へ容易に変換できた．この長鎖アルキル機能化ピセンは，最適化した p 型有機薄膜デバイスで非常に高い電荷移動度を示す(μ ~21 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$)ことが明らかとなった．

有機薄膜を用いる p 型半導体としては従来の最高値を記録し、光環化反応が高機能有機電子材料の創出に有効に活用できることが示された。



Scheme 3. Synthesis of functionalized picene.

成果の国内外における位置づけとインパクト、今後の展開等：フェナセンは安定で、有機電子材料として優れた性能を示すことが我々の研究でわかってきた。本研究課題で、光フロー反応を Mallory 光環化に適用することで、系統的、効率的にフェナセンを供給することが可能となった。今日、高性能有機半導体材料の提供は、次世代のデバイス構築に不可欠な社会的ニーズになっている。本研究課題のこの成果は、金属触媒を用いず、安価に、短時間でフェナセンを供給でき、現状ではフェナセン合成のベストな手法となっている。現在、フェナセンの固体物性、応用研究を進めており、実用的な有機電子材料の創出が可能になると期待できる。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計9件)

- 1) Photochemical synthesis of diphenylphenanthrenes, and the photophysical properties studied by emission and transient absorption measurements, Minoru Yamaji, Yuuma Hakoda, Ami Horimoto and Hideki Okamoto, *Rapid. Commun. Photosci.*, **3**, 73–75 (2014), <http://dx.doi.org/10.5857/RCP.2014.3.4.73>, 査読有.
- 2) ベンゼンクロモフォアを持つシクロファンの光反応, 岡本秀毅, *光化学*, **45**, 2–8 (2014), 査読無.
- 3) An extended phenacene-type molecule, [8]phenacene: synthesis and transistor application, Hideki Okamoto, Ritsuko Eguchi, Shino Hamao, Hidenori Goto, Kazuma Gotoh, Yusuke Sakai, Masanari Izumi, Yutaka Takaguchi, Shin Gohda, and Yoshihiro

Kubozono, *Sci. Rep.*, **4**, 5330; DOI:10.1038/srep05330 (2014), 査読有.

- 4) Transistor application of alkyl-substituted picene, Hideki Okamoto, Shino Hamao, Hidenori Goto, Yusuke Sakai, Masanari Izumi, Shin Gohda, Yoshihiro Kubozono, and Ritsuko Eguchi, *Sci. Rep.*, **4**, 5048; DOI:10.1038/srep05048 (2014), 査読有.
- 5) Efficient synthetic photocyclization for phenacenes using a continuous flow reactor, Hideki Okamoto, Takamitsu Takane, Shin Gohda, Yoshihiro Kubozono, Kaori Sato, Minoru Yamaji, and Kyosuke Satake, *Chem. Lett.*, **43**, 994–996 (2014), doi:10.1246/cl.140182, 査読有.
- 6) S₂ fluorescence from picene vapor, Takao Itoh, Minoru Yamaji, and Hideki Okamoto, *Chem. Phys. Lett.*, **570**, 26–28 (2013), doi:10.1016/j.cplett.2013.03.055, 査読有.
- 7) Photochemical synthesis and electronic spectra of fulminene ([6]phenacene), Hideki Okamoto, Minoru Yamaji, Shin Gohda, Kaori Sato, Hisako Sugino, and Kyosuke Satake, *Res. Chem. Intermed.*, **39**, 147–159 (2013), DOI 10.1007/s11164-012-0639-1, 査読有.

〔学会発表〕(計27件)

- 1) 高根貴光, 岡本秀毅, フロー法による Mallory 光環化反応の効率化と置換ピセンの合成への展開, 日本化学会第 95 春青年会(船橋)2015年3月25-29日.
- 2) Hideki Okamoto, Photochemistry of Nitrogen-bridged Paracyclophanes: One-step Formation of Benzene Dimers,
- 3) Hideki Okamoto and Minoru Yamaji, Synthesis of Phenacenes by Photochemical Cyclization Reactions of Diarylethanes and Diarylethenes, The 8th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules, Convention Bureau, Memorial Auditorium, Kyushu University, November 27-29, 2014.
- 4) Hideki Okamoto (Invited Lecture), Photochemistry of Nitrogen-bridged Paracyclophanes: One-step Formation of Benzene Dimers, Symposium on New Chemistry Based on Cyclophane and π -Electronic molecules, Convention Bureau, Memorial Auditorium, Kyushu University, March 6-7, 2015.
- 5) 岡本秀毅, 光環化反応によるフェナセンの合成と高性能 OFET への展開(招待講演), 大阪府立大学 21 世紀科学研究機構分子エレクトロニックデバイス研究所第 16 回研究会(堺)2014年11月25日
- 6) 岡本秀毅, 光でつくるフェナセン: 合成と電子材料への展開(依頼講演), 第 15 回日本写真学会アンビエント技術研究会(東京)2014年10月16日
- 7) 岡本秀毅, 岡林善司, 新名主輝男, 佐竹

恭介, ジアザパラシクロファンの光化学反応におけるベンゼンの二量化反応, 2014年光化学討論会(札幌)2014年10月11-13日

- 8) Hideki Okamoto, Takamitsu Takane, Shin Gohda, Minoru Yamaji, and Yoshihiro Kubozono (Invited Lecture), Efficient Synthetic Flow Photoreaction: Facile Preparation of Phenacenes and Their Application to OFET, The 10th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience-2014 (KJFP2014), Ewha Womens University, Seoul, Korea, June 21-23, 2014
- 9) Hideki Okamoto, Tetsuya Kozai and Kyosuke Satake, Photoreaction of Fluorinated 2,11-Diaza[3.3]paracyclophane: Formation of Cage Diene Type Benzene Dimer, The 9th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience-2013 (KJFP2013), Seoul National University, Seoul, Korea, November 24-27, 2013
- 10) 岡本秀毅, 香西徹哉, 新名主輝男, 佐竹恭介, ベンゼン環上にフッ素置換基を持つジアザパラシクロファンの光化学反応, 2013年光化学討論会(松山)2013年9月12-14日
- 11) 岡本秀毅, 岡林善司, 上原広之, 伊藤 慧, 新名主輝男, 佐竹恭介, 2,11-ジアザ[3.3]パラシクロファンの光化学反応: *p,p'*-ジベンゼン骨格の生成, 2012年光化学討論会(東京)2012年9月12-14日

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計1件)

名称: ガスセンサー

発明者: 笠間泰彦, 表 研次, 横尾邦義, 久保園芳博, 岡本秀毅, 川崎菜穂子

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特許第5235215号

取得年月日: 2013年7月10日

国内外の別: 国内

〔その他〕

- 1) (報道)低分子材料で世界最高レベルの移動度を実現したTFE開発, 日刊工業新聞2014年5月26日
- 2) (報道)有機薄膜トランジスタ動作世界最速レベル, 山陽新聞2014年5月28日
- 3) (報道)「フェナセン」の効率的な合成法を開発, 日刊工業新聞2014年7月11日

6. 研究組織

(1)研究代表者

岡本 秀毅 (OKAMOTO HIDEKI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号: 30204043

(3)連携研究者

山路 稔 (YAMAJI MINORU)

群馬大学・大学院理工学研究府・准教授

研究者番号: 20220361