

平成 26 年 4 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2009～2013

課題番号：21106011

研究課題名(和文)集積化アルキンの反応制御による新奇芳香族化合物の創出

研究課題名(英文)Generation of Novel Aromatic Compounds by Controlled Reactions of Accumulated Alkynes

研究代表者

戸部 義人(Tobe, Yoshito)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：60127264

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 42,200,000円、(間接経費) 12,660,000円

研究成果の概要(和文)：「同一時空間反応集積化」のコンセプトに基づき、近接した位置にある高反応性アセチレン類を基質として用いることにより、渡環環化や連続環化反応を選択的に行うとともに、それにより生成する不安定な芳香族中間体からさらに連続的な化学変換を行う方法論を開拓した。同時に、本法により既知反応よりも高効率で、しかも既知の方法では得ることが困難な新奇芳香族化合物を合成し、それらの構造、基本物性や光電子材料としての機能を調査した。

研究成果の概要(英文)：On the basis of the concept of "space-and-time-integration," we developed a methodology to synthesize selectively and efficiently aromatic compounds, which are difficult to obtain by conventional synthetic methods, having novel structures and electronic properties by transannular and/or tandem cyclization reactions using highly reactive acetylenic substrates having closely located alkynyl groups. In addition, the reactive intermediates generated during the course of the reactions were further transformed into more elaborated products in some cases. The structures, physical properties, and optoelectronic applications of newly synthesized aromatic compounds were investigated including photovoltaic applications of some products.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：反応集積化 渡環環化反応 芳香族化合物 インデノフルオレン 一重項ピラジカル シクロオクタテトラエン

1. 研究開始当初の背景

近年、多環状芳香族化合物を基盤とする有機半導体の化学は目覚ましい進歩を遂げている。そのため、新たな構造と電子状態をもつパイ共役系化合物を創出することは、学術的にも応用面からも重要な研究課題となっている。しかし、たとえば Friedel-Crafts 反応に代表される従来の多環状芳香族化合物の合成法では、全く新奇な構造を導くことが困難なことや、逐次的に環構造を形成するため物質変換の効率が低いという問題点があった。このような背景のもと、本研究では本新学術領域研究の主題である「反応集積化」の概念に基づき、画期的な合成法を開拓することにより、他法では得ることが困難な新奇芳香族骨格を高効率で形成する必要があると考えた。

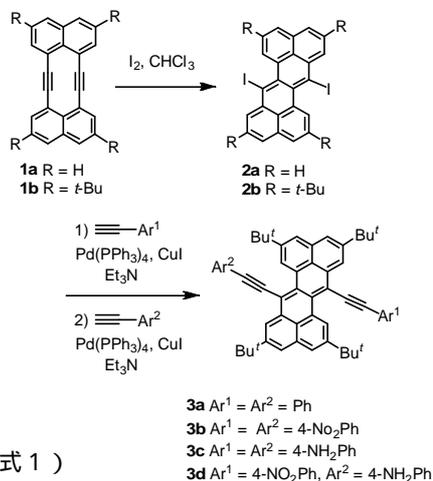
2. 研究の目的

「同一時空間反応集積化」のコンセプトに基づき、近接した位置にある高反応性アセチレン類を基質として用いることにより、渡環環化や連続環化反応を選択的に行うとともに、それにより生成する不安定な芳香族中間体からさらに連続的な化学変換を行う方法論を開拓することを目的とした。同時に、本法により既知反応よりも高効率で、しかも既知の方法では得ることが困難な新奇芳香族化合物を合成し、それらの物性や機能を調査することも目的とした。

3. 研究の方法

集積化されたアセチレン化合物への求電子剤あるいは求核剤の攻撃により誘起される連続環化を用いて、他法では合成困難な新奇芳香族骨格を合成する。環化反応の過程で生成する不安定中間体を利用して、さらなる変換反応を行う。基質として環状ポリインであるデヒドロベンゾアヌレン類を用いることにより、可能な反応経路を抑制し、選択的な変換反応を達成する。得られた新物質の中で半導体および光電変換機能の観点から有望と思われる化合物について、それらの物性を調査する。

4. 研究成果



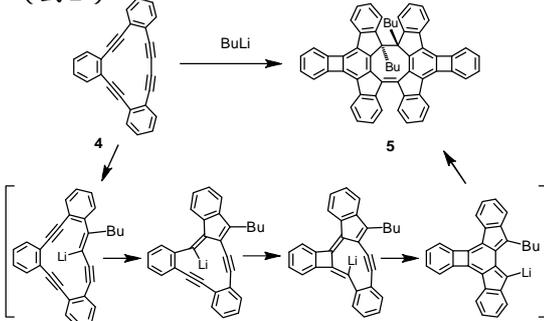
(1) デヒドロベンゾ[10]アヌレンの渡環環化によるゼトレン骨格への変換

デヒドロジナフト[10]アヌレン **1a, b** へのヨウ素の付加に誘起された渡環環化による 7,14-ジヨードゼトレン **2a, b** への変換法を開発した。ゼトレンは比較的小さな一重項ピラジカル性を持ち、そのため 2 光子吸収などの非線形光学特性を示すことが理論計算から予測されている。そこで、**2b** から種々の置換基をもつジエチニル誘導体を **3a-d** 導いた。非対称置換体 **3d** は比較的大きな 2 光子吸収断面積を示すことがわかった (式 1)。

(2) デヒドロベンゾ[14]アヌレンの渡環環化によるインデノフルオレン二量体への変換

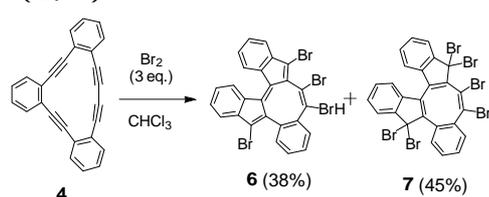
デヒドロベンゾ[14]アヌレン **4** への求核剤の攻撃により誘起される渡環環化について検討するため BuLi との反応を行ったところ、3 段階の炭素-炭素結合形成が起こってインデノフルオレン骨格が形成され、さらに予想に反して酸化的に二量化した生成物 **5** が主生成物として得られた。考えられる反応経路を式 2 に示す。二量体 **5** の部分構造には 9,9'-ビフルオレニリデン骨格が含まれ、酸化還元電位もフラレンのそれに似ているため、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)をドナーとするバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池のアクセプター成分として用いたデバイスを作製し、その光エネルギー変換効率を測定したところ、一般に用いられているフラレン誘導体 (60PCBM) よりも高い変換効率を示すことが明らかとなった。

(式 2)



一方、**4** への臭素を求核剤とする渡環環化では、2 段階の炭素-炭素結合形成により 5-8-5 縮環系の **6** を与え、さらに **6** に臭素が 1,6-付加した **7** が得られることを見出した (式 3)。**6** は COT 骨格にインデン骨格が縮環したことによりキラルな構造をもつ共役系である。

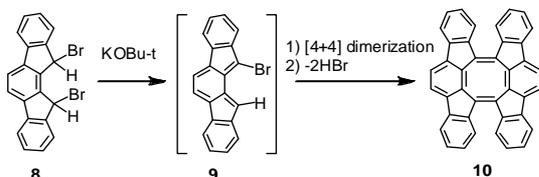
(式 3)



(3) プロモインデノフルオレンの形式的[4+4]二量化によるシクロオクタテトラエン骨格への変換

上記の結果にヒントを得て、インデノフルオレン中間体の二量化を用いた8員環合成について検討した。すなわち、ジプロモジヒドロインデノフルオレン **8** を過剰の KOBu^t と処理したところ、プロモインデノフルオレン **9** の形式的な[4+4]環化二量化と脱臭化水素反応がワンポットで起こり、シクロオクタテトラエン(COT)骨格を中心にもつ多環構造 **10** が形成された(式4)。これは多環状COTの新規合成法として新たな方法を提供するものである。

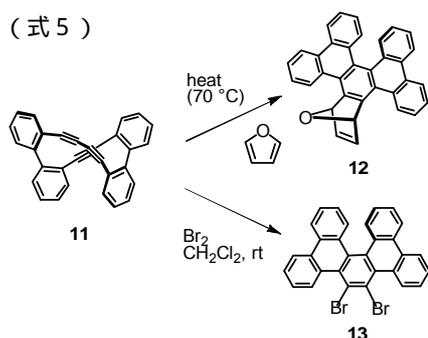
(式4)



(4) 2,2'-ビフェニロファン¹の渡環環化によるジベンゾピセン骨格への変換

2,2'-ビフェニロファン **11** を合成し、その大きなひずみ構造を明らかにするとともに、ラセミ化の活性化エネルギーを実験的に見積もった。**11** をフランの存在下で 70 °C に加熱したところ、近接三重結合間で形式的な[4+2]環化付加が起こって生成したベンザイン中間体が捕捉されたジベンゾピセン誘導体 **12** が得られた。また臭素を用いて求電子的な環化反応を行ったところ、ジプロモジベンゾピセン **13** が得られることを見出した(式5)。

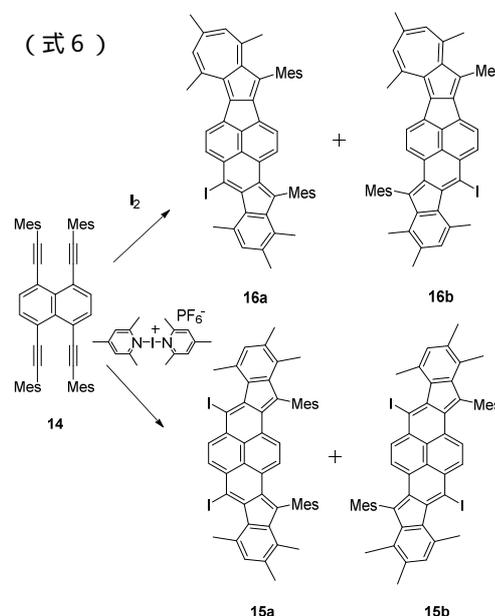
(式5)



(5) 1,4,5,8-テトラエチルナフタレンの環化によるジインデノピレンの合成

ピレノキノジメタンをインデン環の縮合により安定化したジインデノピレン **15a, 15b** を合成する目的で、1,4,5,8-テトラエチルナフタレン **14** のヨウ素による渡環環化反応を行ったところ、片方の反応部位においてアズレン環の形成が起こり、非対称な環化生成物 **16a, 16b** が得られた。そこでより求電子性が強いジコリジンヨウドニウム塩を用いたところ、目的のジインデノピレン **15a, 15b** を得ることができた(式6)。

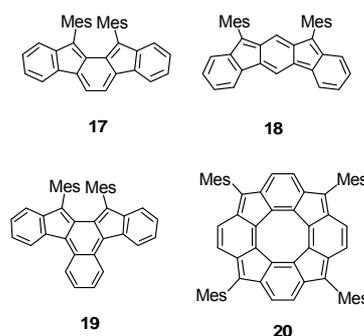
(式6)



(6) インデノフルオレン関連多環状芳香族炭化水素の合成と物性

速度論的に安定化されたインデノフルオレン類の合成を行い特徴的な物性を調査した。これらには、オルトキノジメタン型分子 **17** に始まり、極めて低エネルギーの電子遷移を示すメタキノジメタン構造をもつ **18**、大きなピラジカル性に起因する異常反応性を示すベンゾ縮環体 **19**、テトララジカル性を示す初の炭化水素 **20** がある(図1)。

(図1)



5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計55件)

Shunpei Nobusue, Yoshito Tobe, Electrophilic Tandem Transannular Cyclization of Octadehydrotribenz[14]annulenes to Benzodiindeno-cyclooctatetraenes. *Chem. Lett.*, 査読有, 43, 2014, 印刷中.

Shunpei Nobusue, Hiroshi Yamane, Horokazu Miyoshi, Yoshito Tobe, [4.2](2,2')(2,2')Biphenylophanetriyne: A Twisted Biphenylophane with a Highly Distorted Diacetylene Bridge, *Org. Lett.*, 査読有, 16, 2014, 1940-1943.

DOI: 10.1021/ol15004934

Hirokazu Miyoshi, Shunpei Nobusue, Akihiro Shimizu, Ichiro Hisaki, Mikiji Miyata, Yoshito Tobe, Benz[c]indeno[2,1-*a*]fluorene: A 2,3-Naphthoquinodimethane Incorporated into an Indenofluorene Frame, *Chem. Sci.*, 査読有, 5, 2014, 163-168.
DOI: 10.1039/c3sc52662d
Daijiro Hibi, Kenichi Kitabayashi, Akihiro Shimizu, Rui Umeda, Yoshito Tobe, Synthesis and Physical Properties of Zethrene Derivatives Bearing Donor/Acceptor Substituents at 7,14-Positions, *Org. Biomol. Chem.*, 査読有, 11, 2013, 8256-8261.
DOI: 10.1039/C3OB41674G
Kazukuni Tahara, Yuki Yamamoto, Dustin E. Gross, Hiroyoshi Kozuma, Yoko Arikuma, Koji Ohta, Yoshiko Koizumi, Yuan Gao, Yo Shimizu, Shu Seki, Kenji Kamada, Jeffrey S. Moore, Yoshito Tobe, Syntheses and Properties of Graphyne Fragments: Trigonally Expanded Dehydrobenzo[12]annulenes, *Chem. Eur. J.*, 査読有, 19, 2013, 11251-11260.
DOI: 10.1002/chem.201300838
Akihiro Shimizu, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, Daisuke Shiomi, Kazunobu Sato, Kakeji Takui, Ichiro Hisaki, Mikiji Miyata, Yoshito Tobe, Indeno[2,1-*b*]fluorene: A 20 Electron Hydrocarbon with Very Low Energy Light Absorption, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 52, 2013, 6076-6079.
DOI: 10.1002/anie.201302091
Shunpei Nobusue, Akihiro Shimizu, Kenji Hori, Ichiro Hisaki, Mikiji Miyata, Yoshito Tobe, Oxidative Cyclodimerization that Follows Tandem Cyclization of Dehydro[14]annulenes Induced by Alkylolithium, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 52, 2013, 4184-4188.
DOI: 10.1002/anie.201210233
Takashi Takeda, Yoshito Tobe, Synthesis and Structure of 1,4,5,8-Tetraethynyl-naphthalene Derivatives, *Chem. Commun.*, 査読有, 48, 2012, 7841-7843.
DOI: 10.1039/c2cc33740a
Takashi Takeda, Koji Inukai, Kazukuni Tahara, Yoshito Tobe, Electrophilic Transannular Cyclization of Octadehydrodibenzo[12]annulene Reexamined: Indication of the Formation of Both *anti*- and *syn*-Indenofluorenes, *J. Org. Chem.*, 査読有, 76, 2011, 9116-9121.
DOI: 10.1021/jo2014593
Akihiro Shimizu, Yoshito Tobe,

Indeno[2,1-*a*]fluorene: An Air-Stable *ortho*-Quinodimethane Derivatives, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 50, 2011, 6906-6910.
DOI: 10.1002/anie.201101950
Rui Umeda, Daijiro Hibi, Koji Miki, Yoshito Tobe, Tetradehydrodinaphtho[10]annulene and its Transformation into Zethrene: A Hitherto Unknown Dehydroannulene and a Forgotten Aromatic Hydrocarbon, *Pure Appl. Chem.*, 査読有, 82, 2010, 871-878.
DOI: 10.1351/PAC-CON-09-10-12

[学会発表](計69件)

戸部義人, 新奇な構造をもつ共役パイ電子系炭化水素の創出に関する研究、第7回有機電子系シンポジウム、高崎、2013年12月13-14日
Yoshito Tobe, The Indenofluorene Business, 15th Asian Chemical Congress, Singapore, Singapore, 2013年8月19-23日
Yoshito Tobe, Indenofluorene Congeners: Biradicaloids and Beyond, 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-15), Taipei, Taiwan, 2013年7月28日-8月2日
戸部義人, ゼトレンとインデノフルオレン: 古くて新しい芳香族化合物の化学、平成24年度有機合成化学北陸セミナー、富山、2012年10月5-6日
Yoshito Tobe, Zethrenes and Indenofluorenes: Old yet New Aromatic Hydrocarbons with Singlet Biradical Characters, UDS-JSPS Joint Seminar, Strasbourg, France, 2012年6月12日
Yoshito Tobe, Transannular Approaches to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Dehydrobenzoannulenes, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010年12月15-20日
Yoshito Tobe, Some Uncovered Facets in Dehydroannulene Chemistry: Reactivity, Aromaticity, and Self-Assembly on Solid Surface, The 13th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-13), Luxembourg, 2009年7月19-24日

[図書](計1件)

Yoshito Tobe, Takashi Takeda, *Science of Synthesis*; Jay S. Siegel, Yoshito Tobe, Eds.; Aromatic Ring Assemblies, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Conjugated Polyenes; Georg Thieme: Stuttgart, 2010; Vol. 45b, Product Class 29, pp 1311-1348.

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：光起電力素子用化合物、光起電力素子
用材料および光起電力素子

発明者：戸部義人、信末俊平、清水章弘、北
澤大輔、山本修平

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2013-035113

出願年月日：25 年 2 月 25 日

国内外の別： 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.supra.chem.es.osaka-u.ac.jp/>

6．研究組織

(1)研究代表者

戸部 義人 (TOBE、Yoshito)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：6 0 1 2 7 2 6 4

(2)研究分担者

田原 一邦 (TAHARA、Kazukuni)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号：4 0 4 3 2 4 6 3

梅田 隼 (UMEDA、Rui)

関西大学・工学部・准教授

研究者番号：7 0 4 6 5 1 2