

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05416

研究課題名(和文) 縮合多環芳香環を基軸とする新奇環状アセチレン分子の構築と機能探索

研究課題名(英文) Development and Search for Functions of Novel Conjugated Cyclic Alkynes
Incorporating Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Moieties

研究代表者

加藤 真一郎 (Kato, Shin-ichiro)

滋賀県立大学・工学部・准教授

研究者番号：70586792

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：剛直かつ2次元的に共役系が拡張した炭素-電子系化合物は、優れた光電子的特性と自己集合特性を示す。本研究では、これまでに研究代表者が蓄積してきた環状アルキンの合成および物性評価技術に立脚して、縮合多環芳香環とアルキンの特色が、環構造内で相乗的に発揮された化合物群の開発に取り組んだ。具体的には、テトライン、ヘキサイン、オクタイン架橋部位を有する種々のデヒドロアヌレン類を、安定な化合物として合成に成功した。また、ピレンを取り上げ、6つのエチニル基を有する初めての化合物として、2,4,5,7,9,10-ヘキサエチニルピレンを合成し、その特異な物性を解明した。

研究成果の概要(英文)：Rigid conjugated hydrocarbons with two dimensional π -systems have been intensively studied because of their interesting optoelectronic and self-assembling properties. In this research project, we have aimed to develop various dehydroannulenes with synergetic structural and electronic features of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkynes within the cyclic framework. We successfully synthesized phenanthrene-fused dehydroannulenes possessing tetrayne, hexayne, or octayne linkages as remarkably stable compounds. We also synthesized 2,4,5,7,9,10-hexaethynylpyrenes for the first time, and clarified their unique physicochemical properties.

研究分野：構造有機化学

キーワード：構造有機化学 共役炭化水素 デヒドロアヌレン (反)芳香族性 フェナントレン ピレン アルキ
ン 自己集合

1. 研究開始当初の背景

(1) 剛直かつ2次的に共役系が拡張した炭素π電子系化合物は、その優れた光電子機能と自己集合特性のため、有機エレクトロニクスの鍵物質である。環状アルキンは、ベンゼンとアセチレンを構成要素とする化合物を筆頭に、グラファイト(グラフェン)との電子物性の関連性から興味をもたれ、多くの誘導体が合成され、ユニークな機能をもつ2次元π電子系化合物として注目されてきた。

(2) ベンゼンよりも大きな縮合多環芳香環を構成要素とすることで、縮合多環芳香環に特徴的な構造的・電子的特性を反映した、新たな環状アルキンの開発が可能である。縮合多環芳香環とアルキンの特性が、環構造内で相乗的に発揮された環状アルキンを創出することは、重要かつ魅力的な基盤研究課題と言える。しかし、(a) 環構造に固有な電子物性の発現が困難なことや、(b) 架橋アルキン部位が物性発現に与える効果が未解明であることなどにより、新奇物質の開拓が十分に進んでいるとは言えない状況であった。

2. 研究の目的

(1) 研究代表者らはフェナントレンに注目して、明確な(反)芳香族性を示すデヒドロアヌレンの合成に成功し、その特異な電子的・超分子物性を明らかにしてきた [Chem. Eur. J. 2013, 19, 12138]。また、架橋アルキン部位の伸長により、自己会合能が増大するという萌芽的知見を得てきた [J. Org. Chem. 2013, 78, 7658] (図1)。

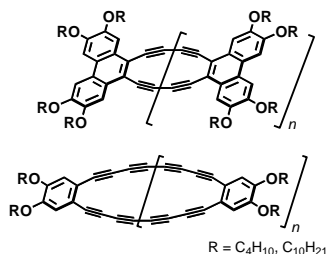


図1. 研究代表者等がこれまで開発した環状アルキン

(2) 縮合多環芳香環が縮環したデヒドロアヌレン(以下、DA)の研究を一層発展させるために、フェナントレンが縮環したデヒドロ[12]および[18]アヌレンを基本構造として、(A) 架橋アルキン部位を伸長する、(B) 環外部に共役系ユニットを導入する、2つの指針の下に種々の化合物を化学合成することとした。それらの構造や物性を実験的、理論的手法を駆使して調べ、機能化を志向した新奇π電子系化合物の創製と、独自の分子設計を提唱することを本課題の目的とした。

3. 研究の方法

以下の4つの研究課題を設定した。

・テトライン架橋部位を有するDAの創製
先の若手研究Bで開発したジイン架橋部位を有する[12]および[18]DAの環サイズ拡張類

縁体として、テトライン架橋部位を有する[20]および[30]アヌレン1, 2を設計・合成し、アルキン架橋部位の伸長が諸物性に与える効果を明らかにした(図2)。

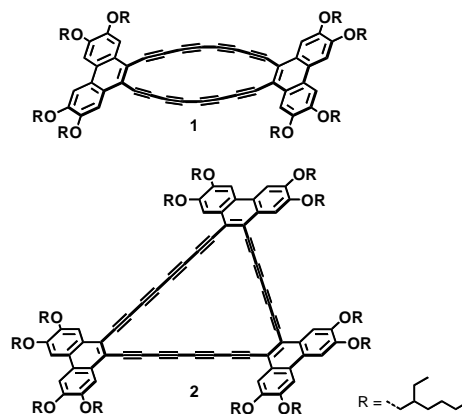


図2. テトライン架橋部位を有するデヒドロアヌレン

・ヘキサインおよびオクタイン架橋部位を有するDAの創製

環状アルキンの架橋部位として、ヘキサイン以上の長さをもつものは合成されていない。ヘキサインまたはオクタイン架橋部位を有する環状アルキンとして、[28]および[36]DA 3, 4を合成し、それらの物性を解明した(図3)。

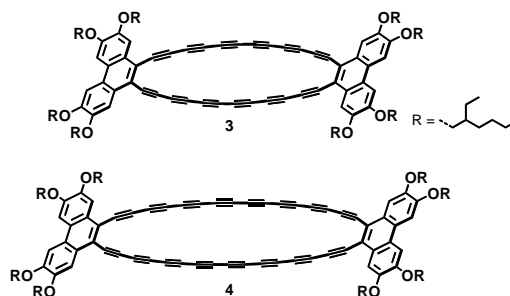


図3. ヘキサインまたはオクタイン架橋部位を有するデヒドロアヌレン

・環外部にトリアルコキシベンゼン部位を有するDAの創製

πスタッキング相互作用や van der Waals 相互作用の堅牢化による、DAのソフトマテリアル化を目的として、環外周部にトリアルコキシベンゼン部位を有する[12]および[18]DA 5a,bと6a,bを設計・合成し、それらの物性と自己集合挙動を明らかにした(図4)。

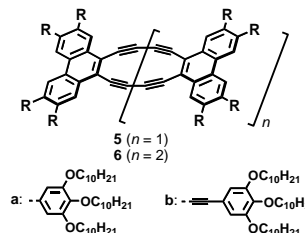


図4. トリアルコキシベンゼン部位を有するデヒドロアヌレン

・2,4,5,7,9,10-ヘキサエチニルピレンの開発
フェナントレンに代わる縮合多環骨格と

してピレンに注目し、ピレン-4,5-ジオンの臭素化を検討したところ、2,7,9,10-テトラブロモピレン-4,5-ジオンが生成することを見出し、これを足がかりとしてヘキサエチルピレン **7a-d** を初めて合成することに成功した (図 5)。

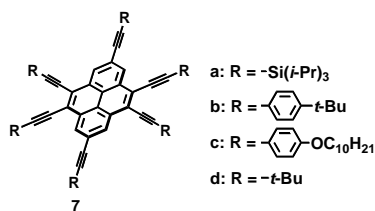
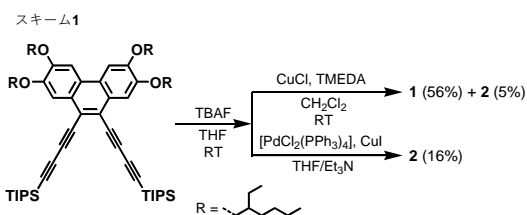


図 5. ヘキサエチルピレン

4. 研究成果

(1) テトライン架橋部位を有する DA の創製：テトラアルコキシフェナントレンジオンへのリチウムアセチリドの求核付加、シリル基の除去、プロモアルキンとのクロスカップリングによりアルキン部位を伸長した。塩化スズ(II)二水合物による還元、脱シリル化、銅塩またはパラジウム錯体を用いた酸化的カップリング反応により、テトライン架橋部位を有するデヒドロ[20]および[30]アヌレン **1**, **2** の合成に成功した (スキーム 1)。



1, **2** の ¹H NMR スペクトルと NICS 計算の結果より、これらの (反) 芳香族性は、対応する[12]および[18]DA より弱いことがわかった。**1**, **2** の自己会合特性を CDCl₃ およびメチルシクロヘキサン (MCH) 中で検討したところ、いずれの溶媒中でも、その会合定数は[12]および[18]DA よりも顕著に増大した。自己会合の熱力学的解析の結果、アルキン架橋部位の伸長によって Δ*H* が大きくなり、π スタッキング相互作用が強化されることが明らかになった。**1** の自己集合では、高いアスペクト比を有するナノファイバーが生成した。一方 **2** の自己集合では、0 次元の球状凝集体が、1 次元のロッド状凝集体へと成長する様子が観察された (図 6)。

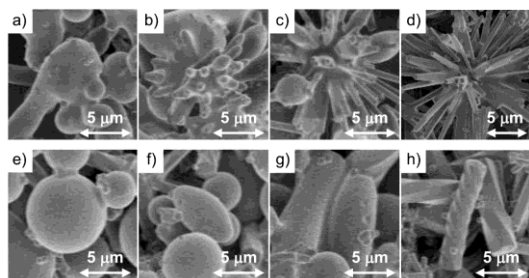


図 6. クロロホルム/エタノールまたはメチルシクロヘキサン/エタノールから析出した凝集体の SEM 観察像

(2) ヘキサインおよびオクタイン架橋部位を有する DA の創製：**1**, **2** の合成法を利用すれば、これまで未踏のヘキサインやオクタイン架橋部位を有する環状アルキン **3** や **4** の合成が可能と考えた。実際に、銅塩を用いた酸化的カップリングを最終工程で利用することにより、[28]DA **3** と [36]DA **4** の合成に成功した。驚いたことに、**3** と **4** はともに室温下、固体状態で安定な化合物であった。

4 の吸収スペクトルや酸化還元電位は、**3** とほぼ同じであった (図 7)。これは、**4** の電子状態が **3** とほぼ同じであり、**3** において有効共役長に達していることを示している。**3** と **4** の CDCl₃ 中の会合定数は、[12]DA や [20]DA **1** よりも高くなった (68 (**3**), 320 (**4**) L mol⁻¹)。これまで、π スタッキング相互作用において、アルキン部位は電子求引基として間接的に関与していると考えられてきた。しかし、電子 **3** と **4** の電子状態は類似しているにもかかわらず、**4** の会合定数は **3** よりも顕著に高い。これは、アルキン部位が π スタッキングに直接的に関与していることを強く支持しており、超分子化学におけるアルキンの役割に関する基礎的かつ重要な知見である。

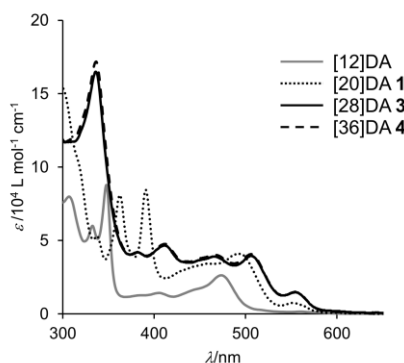


図 7. [28]DA **3** と [36]DA **4** のジクロロメタン中の吸収スペクトル

(3) 環外部にトリアルコキシベンゼン部位を有する DA の創製：DA 環外周部に共役系を導入することにより、DA 環との電子的振動や自己集合特性の変調が期待できる。そこで、長鎖アルコキシ基を 3 つ有するベンゼンユニットを、フェナントレンの 3,6 位に直接またはエチニレンを介して連結した [12]DA **5a,b** および [18]DA **6a,b** を設計・合成した。3,6-ジブromoフェナントレン-9,10-ジオンと対応するボロン酸エステル、末端アルキンの反応によりトリアルコキシベンゼン部位を導入した後、従来と同様の手法により目的化合物へと導いた。

吸収スペクトルにおいて、[12]DA **5a,b** および [18]DA **6a,b** の吸収波長は、トリアルコキシベンゼン部位をもたない化合物と比較して若干長波長シフトし、トリアルコキシベンゼンの導入により共役がやや拡張した。MCH 中の **5b**, **6b** の会合定数は、それぞれ **5a**, **6a** よりも顕著に高く、エチニレンの有無による π 共役骨格の平面性の違いが、自己会合能に大

大きく影響することが明らかになった。**5a,b** および **6a,b** はいずれも室温で液晶相を示した。また、層間移動法による自己集合を検討したところ、**5a** はマイクロウィスカーを与えるのに対して、**5b** はマイクロ粒子を与え、エチニレンの有無により自己集合体のモルフォロジーが著しく異なった。

(4) 2,4,5,7,9,10-ヘキサエチニルピレンの開発：DA に縮環させる芳香環として、フェナントレンの代わりにピレンを着想し、相当する DA 誘導体の合成に取り掛かった。ピレン-4,5-ジオンに室温下、硫酸中で NBS を作用させたところ、2,7,9,10-テトラプロモピレン-4,5-ジオンが生成することを見出した。そこで、これを鍵中間体として、未だ合成例が無い、エチニル基を 6 つ有するピレン誘導体の合成に取り組んだ。Migita-Kosugi-Stille アルキニル化と塩化スズ(II)による還元的芳香族化を鍵反応として、2,4,5,7,9,10-ヘキサエチニルピレン **7a-d** の合成に成功した (図 8)。

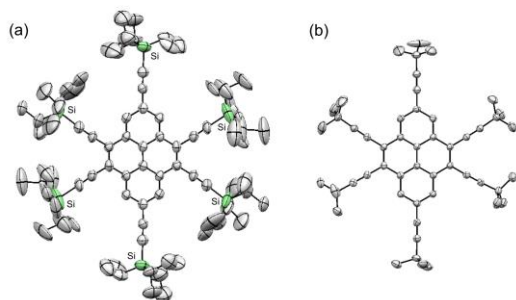


図 8. **7a** と **7d** の結晶構造

7b の吸収スペクトルの波形は 4,5,9,10-テトラエチニルピレン誘導体 **8b** に類似し (図 9), 一方蛍光スペクトルの波形は 2,7-ジエチニルピレン誘導体 **9b** に類似した (図 10, 11)。これは、ヘキサエチニルピレンの基底状態の電子状態はテトラエチニルピレンに、励起状態の電子状態はジエチニルピレンに似通っていることを支持している。ベンゼン環を有する **7b,c** は CDCl_3 および MCH 中で自己会合した。このうち、**7c** は液晶性を発現した。現在、**7c** の相転移挙動を放射光 X 線回折測定により検討している。

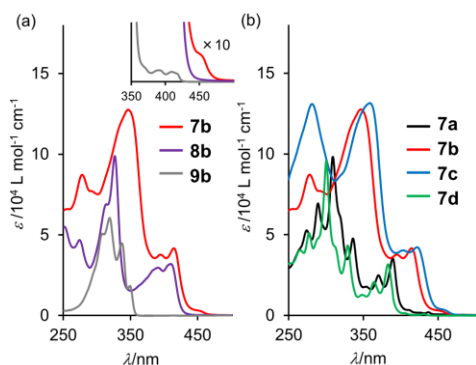


図 9. **7a-d** のジクロロメタン中の吸収スペクトル

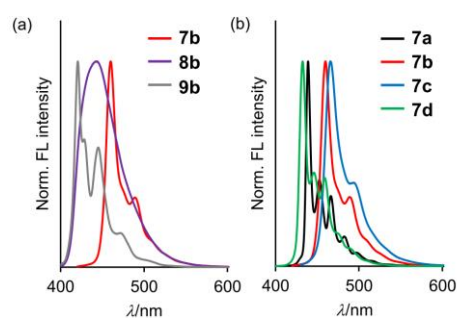


図 10. **7a-d** のジクロロメタン中の蛍光スペクトル

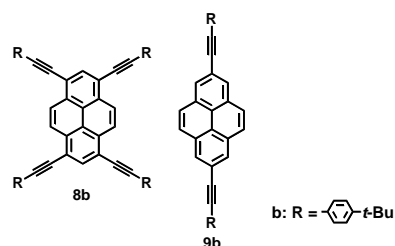


図 11. ヘキサエチニルピレン **7b** の比較化合物：テトラエチニルピレン **8b** とジエチニルピレン **9b**

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① S.-i. Kato, H. Noguchi, S. Jin, Y. Nakamura, Synthesis, Electronic, Optical, and Electrochemical Properties of a Series of Tetracyanobutadiene-Substituted Carbazoles, *Asian J. Org. Chem.* **2016**, *5*, 246–256. DOI: 10.1002/ajoc.201500431 査読有
- ② S.-i. Kato, T. Kijima, Y. Shiota, T. Yoshihara, S. Tobita, K. Yoshizawa, Y. Nakamura, Push–Pull Fluorenones and Benzazulenequinones: Regioselective [4 + 2] and [2 + 2] Cycloadditions of Benzopentalenequinone Derivative and Alkynes Bearing an Aniline Moiety, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 4604–4607. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.09.002 査読有
- ③ S.-i. Kato, S. Kuwako, N. Takahashi, T. Kijima, Y. Nakamura, Benzo- and Naphthopentalenes: Syntheses, Structures, and Properties, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7700–7710. DOI: 10.1021/acs.joc.6b01409 査読有
- ④ S.-i. Kato, K. Watanabe, S. Tamura, M. Ueno, M. Nitani, Y. Ie, Y. Aso, T. Yamanobe, H. Uehara, Y. Nakamura, Tetraalkoxyphenanthrene-Fused Thiadiazoloquinoxalines: Synthesis, Electronic, Optical, and Electrochemical Properties, and Self-Assembly, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 3132–3143. DOI: 10.1021/acs.joc.7b00084 査読有
- ⑤ N. Takahashi, S.-i. Kato, M. Yamaji, M. Ueno, D. Nara, Y. Shimizu, M. Nitani, Y. Ie, Y. Aso, T. Yamanobe, H. Uehara, Y. Nakamura, Tetraalkoxyphenanthrene-Fused Hexadecahydro[20]- and

Tetracosadehydro[30]annulenes: Syntheses, Evaluation of Aromaticity/Antiaromaticity, Electronic Properties, and Self-Assembly, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 8882–8896. DOI: 10.1021/acs.joc.7b01165 査読有
Highlighted in SYNFACTS

[学会発表] (計 14 件)

- ① 熊谷 竜・加藤真一郎・中村洋介, トライイン架橋部位を有するデヒドロジベンゾ[16]アヌレンの合成と物性, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2015, 2015 年 10 月 13 日 (東京都江戸川区)
- ② 入澤健一・加藤真一郎・中村洋介, 2,4,5,7,9,10-ヘキサエチニルピレン誘導体の合成と物性, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2015, 2015 年 10 月 13 日 (東京都江戸川区)
- ③ 熊谷 竜・加藤真一郎・中村洋介, トライインおよびテトライン架橋部位を有するデヒドロジベンゾ[16]および[20]アヌレンの合成と物性, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24 日 (京都府京田辺市)
- ④ 宮内秀徳・山田道夫・加藤真一郎・中村洋介, フェナントレンが縮環したインダセン誘導体とそのラジカルカチオンの合成と物性, 第 27 回基礎有機化学討論会, 2016 年 9 月 1 日 (広島県広島市)
- ⑤ 宮内秀徳・山田道夫・東林修平・加藤真一郎・中村洋介, フェナントレンが縮環したインダセンとその類縁体の合成と物性, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 16 日 (神奈川県横浜市)
- ⑥ 入澤健一・加藤真一郎・中村洋介, 種々の置換基を有する 2,4,5,7,9,10-ヘキサエチニルピレン誘導体の合成と物性, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 16 日 (神奈川県横浜市)
- ⑦ 熊谷 竜・加藤真一郎・中村洋介, ヘキサイン架橋部位を有するフェナントレンが縮環したデヒドロ[28]および[42]アヌレンの合成と物性, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 16 日 (神奈川県横浜市)
- ⑧ 加藤真一郎・宮内秀徳・東林修平・山田道夫・村田理尚・浅野素子・中村洋介, フェナントレンが縮環したインダセンとその類縁体の合成と物性, 第 28 回基礎有機化学討論会, 2017 年 9 月 7 日 (福岡県福岡市)
- ⑨ 加藤真一郎・熊谷 竜・Mid Zakir Hossain・中村洋介, フェナントレンが縮環したデヒドロ[28]および[36]アヌレンの合成と物性, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月 20 日 (千葉県船橋市)
- ⑩ 加納春華・入澤健一・加藤真一郎・北村千寿・中村洋介, 2,4,5,7,9,10-ヘキサエチニルピレン誘導体の合成, 物性および自己会合挙動, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月 20 日 (千葉県船橋市)

[その他]

- (1) 所属する研究室のホームページ
<http://www.mat.usp.ac.jp/environ-materials/kato.html>
- (2) 滋賀県立大学 知のリソース
http://db.spins.usp.ac.jp/html/200000362_ja.html
- (3) ORCID
orcid.org/0000-0001-5310-0062

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 真一郎 (KATO, Shin-ichiro)
滋賀県立大学・工学部・准教授
研究者番号: 70586792