

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：32503

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21343

研究課題名(和文) C3対称トリアリールベンゼンを基盤とした高次縮環系化合物群の創製と物性解明

研究課題名(英文) Synthesis and characterization of highly fused compounds based on C3 symmetrical triarylbenzene

研究代表者

島崎 俊明 (SHIMASAKI, Toshiaki)

千葉工業大学・工学部・准教授

研究者番号：10452476

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：今回、1,3,5-位に置換基を有する星型構造のベンゼンを各種合成し、その諸物性を精査した。具体的には、芳香族化合物に対してFriedel-Crafts反応にてアシル基を導入した後、ルイス酸・プロトン酸触媒による還元的三量化反応を行い、種々の置換基を有する1,3,5-トリアリールベンゼンを合成した。各種スペクトルによりその基礎物性について明らかにした。

これらの研究を遂行中、1,3,5-トリスコレステリルオキシカルボニルベンゼンが、水素結合部位を持たないにもかかわらず高いゲル化能を有する事を偶然見出した。この化合物の置換位置および置換基の個数によるゲル化能の差異についても明らかにした。

研究成果の概要(英文)： An acyl group is introduced to an aromatic compound by a Friedel-Crafts reaction, followed by reductive trimerization reaction of acyl groups with a Lewis acid or protonic acid catalyst was afforded star-shaped 1,3,5-triarylbenzenes in good yield. The photophysical and electrochemical properties of triarylbenzenes were investigated by UV-vis and fluorescent and CV.

Moreover, we found that the 1,3,5-trischolesteryloxycarbonylbenzene was displayed higher gelation ability in comparison with 1,3- and 1,4-bis analogues even though it has no hydrogen bonding moiety.

研究分野：構造有機化学

キーワード：有機合成化学 構造有機化学 機能物質化学 光物性 酸化還元特性 星型構造 低分子量ゲル化剤

### 1. 研究開始当初の背景

これまで医薬品や生理活性物質などにおいては、天然に由来する分子を手本と見なし、それらの類縁体を数多く合成することで機能の向上を図ってきた。しかしながら、有機光学材料や電子機能性材料などの、いわゆる有機半導体材料は、同様の機能を有する天然分子群がポルフィリノリドにほぼ限定されている。大きなパイ面積を有する化合物をこれらとは全く異なる方法で構築するには、遷移金属触媒を用いた Suzuki-Miyaura 反応や Sonogashira 反応などのクロスカップリング反応によってパイ共役を順次拡張する方法が最も一般的である。一方で、特異な分子構造、例えばベンゼン環の 1,3,5-位に置換基を配置した星型分子構造は、その構造的特徴に由来する二光子吸収特性や、構造的特徴を活かした多孔質有機材料などに応用可能であり、大きな注目を集めている。またこれらの構造は、アリールメチルケトンに Lewis 酸、もしくはプロトン酸を作用させることで一挙に構築可能である。本研究では、この反応を応用する事で 1,3,5-位にさまざまなアリール基を有するベンゼンを基本骨格とする星型分子を系統的に構築すると共に、さらにその末端を官能基修飾する事で、分子軌道準位を精密に制御した機能性分子の創出を志向する。本反応を機能性有機分子合成に応用する利点として、(1) 導入するアリール基の置換基を選択可能 (2) トリアリールベンゼンを合成後、三つのアリール基をさらに修飾することが可能、という二点が挙げられる。これにより、様々な官能基の位置選択的導入、合成したトリアリールベンゼンの HOMO-LUMO 順位の精密な変調、続く多段階の反応によって、より高次の  $\pi$  縮環系化合物への誘導が可能となる。

### 2. 研究の目的

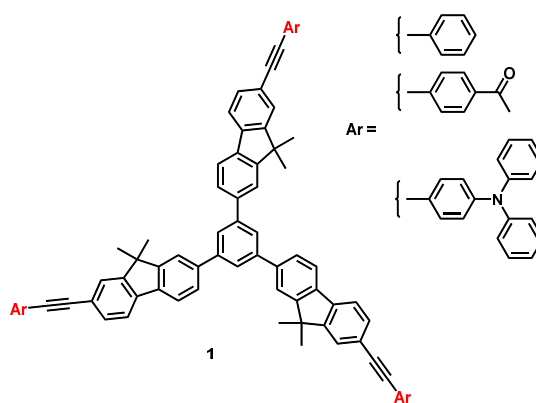
(1) 上述の酸触媒を用いたアセチル基の還元的三量化反応は、いくつかのグループで見出されている [(a) Zhao, S. *Synth. Commun.* **2012**, 42, 3569; (b) Hu, H. *J. Chem. Res.* **2007**, 720; (c) Kotha, S. *Synlett* **1999**, 10, 1621; (d) Zhang, S-l. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 2436.]. また我々も、本研究を遂行するに当たって、ジベンゾヘテロールを Friedel-Crafts 反応によってアセチル化し、その後 Lewis 酸にて脱水三量化する事で、1,3,5-位にジベンゾヘテロリル基を有するベンゼンを合成し、その基礎物性に関して報告している (Shimasaki, T. et al *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 260. ). 本研究ではこの方法をプラットフォームとして、さらに様々なアリールメチルケトンに対して用いて種々の星型 1,3,5-トリアリールベンゼン合成し、その基礎物性を系統的に精査する事を目的とした。

(2) 本研究の遂行中に、1,3,5-位にコレステリルオキシカルボニル基を有するベンゼン

が、水素結合リンカー部位を持たないにもかかわらず良好な低分子量ゲル化剤 (LMOGs) として機能することを見出した。この分子のコレステリルオキシカルボニル基の置換位置および置換基の数とゲル化能について、各種スペクトルおよび DFT 計算を用いて系統的に評価を行う事を目的とした。

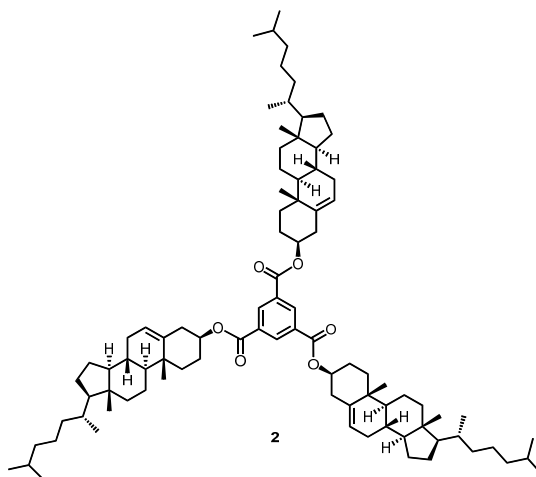
### 3. 研究の方法

#### (1) C3 対称 1,3,5-トリアリールエチニルベンゼンの合成と物性精査



前述のプラットフォーム反応を様々なアセチル基置換芳香族化合物に用い、反応の適用範囲の拡大と、合成した 1,3,5-トリアリールベンゼンの基礎物性精査を目的とした。今回は特にこの反応をフルオレンに適用した場合の適切な酸触媒を検討すると共に、目的とする 1,3,5 位に 2-フルオレニル基が置換したベンゼンの基礎物性を評価した。また、さらにフルオレンの 7 位に共役を伸長した化合物 **1** も種々合成し、電子求引性、電子供与性置換基による光物性と酸化還元特性の変化に主眼を置いた。

#### (2) C3 対称 1,3,5-トリコレステリルオキシカルボニルベンゼンの合成と低分子量ゲル化剤としての物性精査



前述の通り、本研究を遂行中に、上記の化合物 **2** が非常に良好な低分子量ゲル化剤として機能する事を見出した。この化合物は水素

結合部位を分子内に持っていないにも関わらず、これまで報告されているコレステロールをベースとしたゲル化剤の中でも良好な臨界ゲル化濃度を示す。この化合物に対して、溶媒の適用範囲、形成されたゲルのモルフォロジー等を検討する事とした。

#### 4. 研究成果

##### (1) C3 対称 1,3,5-トリアリールエチニルベンゼンの合成と物性精査

上述の通り、今回新たな C3 対称 1,3,5-トリアリールベンゼンとして、1,3,5 位に 2-フルオレニル基が置換したベンゼンを設計した。さらに共役の伸長を視野に入れ、クロスカップリング反応の求電子剤とするため、ブromo基を予め 7 位に導入した設計とした。酸触媒を種々検討した結果、 $\text{SiCl}_4$  がこの系に最も適した Lewis 酸であることが分かった (57%)。さらに Sonogashira カップリング反応を用いて、この化合物の 7 位にアセチレンを介して電子供与・電子求引性のアリール基を導入した。UV-vis, 蛍光スペクトルにて光物性, CV にて電気化学的特性を精査した。これらのうち末端に電子求引性のアセチル基を有する化合物は、大きなストークスシフト (93 nm), 幅広い蛍光スペクトル波形を示した。これはフルオレンと末端置換基との間の分子内電荷移動を示唆している (図 1)。

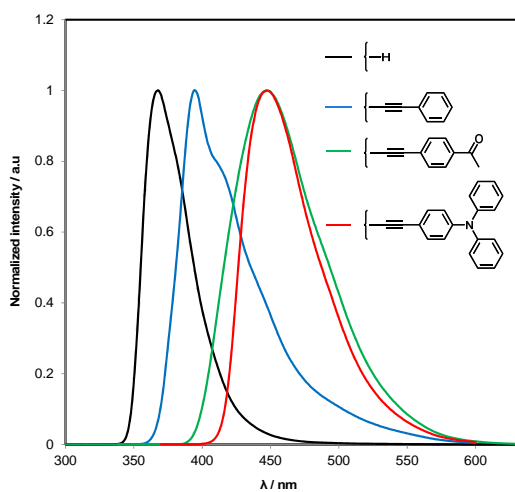


図1 化合物1の蛍光スペクトル

また、CV 測定の結果、末端にジフェニルアミノフェニル基を導入した化合物の HOMO 準位は  $-5.26 \text{ eV}$  であった。これは、ジフェニルアミノフェニル基の強い電子供与性を反映しているものと考えられる。

##### (2) C3 対称 1,3,5-トリコレステリルオキシカルボニルベンゼンの合成と低分子量ゲル化剤としての物性精査

上記の通り、本研究を遂行中に、1,3,5-位にコレステリルオキシカルボニル基を有するベンゼンが良好なゲル化特性を示すことを偶然に見出した。通常、低分子量ゲル化剤は  $\text{A}(\text{LS})_n$  型 [A: 芳香族部位, L: リンカー, S: ステロイド] の構造が一般的である。ま

た、リンカーには水素結合部位を持たせ、分子同士の会合を誘導する設計が最も一般的である。これに対して、今回合成した化合物 2 は水素結合リンカーを持たないにも関わらず、良好なゲル化特性を示した。また、同様に水素結合リンカー部位を持たない 1,3-および 1,4-二置換体も合わせて合成し、ゲル化特性を比較検討した (表 1)。

表1 化合物2および比較化合物のゲル化特性

| 溶媒                       | <i>m</i> -二置換体 | <i>p</i> -二置換体     | 2                  |
|--------------------------|----------------|--------------------|--------------------|
| $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | I              | G                  | G (4) <sup>b</sup> |
| $\text{CHCl}_3$          | S              | G (7) <sup>b</sup> | G                  |
| 1,2-dichloroethane       | P              | I                  | VS                 |
| hexane                   | I              | I                  | G                  |
| cyclohexane              | I              | P                  | G                  |
| EtOH                     | I              | I                  | PG                 |
| diethylether             | I              | I                  | G                  |
| THF                      | P              | I                  | PG                 |
| benzene                  | S              | G                  | G                  |
| bromobenzene             | PG             | G                  | S                  |
| toluene                  | PG             | G                  | G                  |
| DMF                      | S              | S                  | S                  |
| DMSO                     | S              | S                  | S                  |
| $\text{Et}_3\text{N}$    | S              | S                  | G                  |
| pyridine                 | S              | S                  | S                  |

G: ゲル; PG: 部分ゲル; P: 沈殿; I: 不溶; S: 溶液; VS: 粘性液体。

その結果、メタ二置換体はゼロ、パラ二置換体は 5 種の溶媒をゲル化したのに対し、化合物 2 は部分ゲルも含めて 10 種の溶媒をゲル化する、優れたゲル化剤であることが明らかとなった。また、化合物 2 は、ジクロロメタン溶媒において 4%の最少ゲル化濃度を示した。

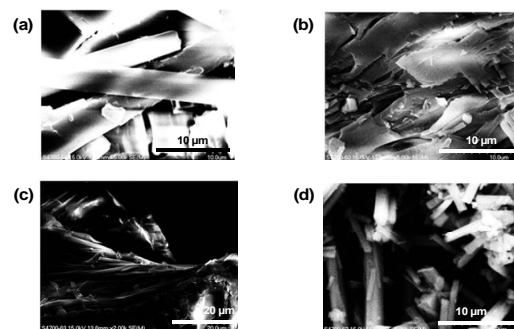


図2 キセロゲルのSEMイメージ。(a):パラ二置換体のジクロロメタンゲル。(b):化合物2のジクロロメタンゲル。(c) 化合物2のベンゼンゲル。(d) 化合物2のヘキサゲル。

これらのキセロゲルの SEM 観察を行った結果、化合物 2 はナノ・マイクロメートルサイズの 1D クラスタを形成し、それが寄り集まる事でゲルを形成していることが明らかとなった。これは、分子中の芳香族部位の  $\pi$ - $\pi$  相互作用およびステロイド部の van der Waals 相互作用が協奏的に働き、ゲル化剤の集合特性が誘起されたためであると解釈できる。

以上の結果から、ベンゼン環にステロイドをエステル結合で連結した水素結合部位を持たないゲル化剤は、その分子構造の対称性およびステロイドの数がゲル化特性に大き

な影響を及ぼすことが明らかとなった。

## 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1件)

Toshiaki Shimasaki, Yuta Okamiya, Ryota Sato, Kazuyoshi Hara, Taro Nakamura, Naozumi Teramoto, Mitsuhiro Shibata, Synthesis, structure and properties of cholesterol-based A(LS)<sub>2</sub>- and A(LS)<sub>3</sub>-type gelators without hydrogen bond linkers, Tetrahedron 査読有, 2016, Vol.72, 1517-1523.

### 〔学会発表〕(計2件)

鈴木秀平, 島崎俊明, 柴田充弘, 寺本直純, 電子供与基または電子求引基を末端置換した星型トリフルオロニルベンゼン誘導体の合成及び光・電気化学的特性, 日本化学会第97春季年会, 2017年3月16~19日, 慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県横浜市)

岡宮悠太, 島崎俊明, 柴田充弘, 寺本直純, 水素結合を用いないコレステロールベースゲル化剤の合成と物性, 日本化学会第96春季年会, 2016年3月24~27日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)

### 〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

島崎俊明 (TOSHIAKI SHIMASAKI)

千葉工業大学・工学部・准教授

研究者番号: 10452476