

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：32607

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17871

研究課題名(和文)酸化還元活性なヘテロシクラセンの合成開拓と物性評価

研究課題名(英文)Synthesis of redox-active heterocyclacene derivatives

研究代表者

長谷川 真士 (HASEGAWA, Masashi)

北里大学・理学部・講師

研究者番号：20438120

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：これまでに我々が開発したPd触媒を用いたジプロモジチオフェン類の高効率環化反応をさらに押し進め、様々な新規環状化合物の合成に成功した。ジプロモジチエノフェン及びジプロモジセレンフェン誘導体とヘキサブチルスタニルスルフィドまたはヘキサブチルスタニルセレンドとの環化クロスカップリング反応により、効率的に新規環状化合物を合成することに成功した。各種の構造は単結晶X線結晶構造解析により明らかにした。いずれの場合もセレン原子の導入により、分子間のパッキングが密になり、より強固な結晶状態を創り出している。また、固体中でフラーレンとの1:2錯体の形成も明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in synthesizing novel macrocycles containing selenium atom (s). A pd-catalyzed coupling reaction of dibromodithienothiophene or dibromodithienoselenophene with bis(tributyltin)sulfide or bis(tributyltin)selenide gave these cyclic compounds in good yield. X-ray analysis revealed their highly symmetrical structure of square-shaped geometry. Selenium atoms in the molecules allow to form three-dimensional supramolecular contacts in the packing diagram. We also examined the complexation with C60 in the solid state. A complex of macrocycle and C60 in 1:2 ratio was obtained as a single crystal.

研究分野：基礎化学

キーワード： 共役系 ホストゲスト化学 チオフェン ホストゲスト化学 酸化還元 フラーレン

1. 研究開始当初の背景

最近、シクロパラフェニレンやカーボンのベルトなどに代表される局面状共役系化合物の合成がいくつか達成されている。これらはカーボンナノチューブ(CNT)の側面の共役系を切り出した構造に相当し、その構造やひずみ、非平面に由来する電子的な性質の変化のほか、凹凸面の分子間相互作用に起因する超分子化学などに興味もたれている。

一方で、芳香環が二つ以上の共役架橋鎖で連結し、全体が縮環したヘテロ原子が導入された化合物群は、その合成が未だになされていない。六員環のみからなる曲面状の共役系はシクラセン (cyclacene = “cyclo” + “acene”) と呼ばれ、シクロフェナセンなどと共に多くの有機化学者を魅了してきたが、いずれも合成は未達成である。

一般的に曲面状共役系化合物の合成には、ひずみを克服するための効率的な環化反応が求められるが、これまでの報告例における環化反応は基質一般性が乏しく、時間的に高コストな合成経路を余儀なくされている現状がある。

一方で我々は、簡単なチオフェン類から Pd 触媒を用いたカップリング反応が S 架橋の環状共役化合物を高効率で与えることを見いだしている (図 1)。この環状構造を利用することで、イオウ原子を含むシクラセンなどの新規曲面状共役系化合物を合成する足がかりとなる化合物の探索を行う。

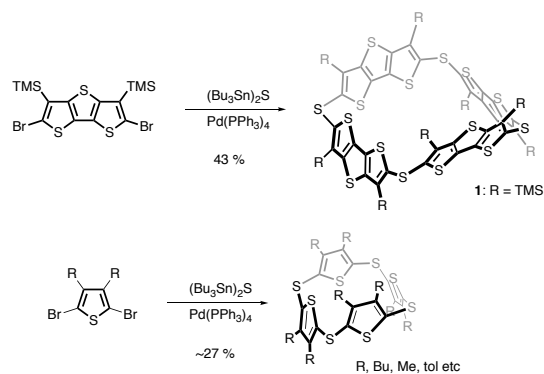


図 1. チアカリックスチオフェン類の合成

2. 研究の目的

上記のような背景のもと、開発した環化反応 (図 1) を中心に、①新しい環状オリゴマーの合成し、②その酸化還元特性を調べる。③ホストゲスト化学による超分子複合体の創成を行うことを目的とする。

化合物 1 および 2 は、イオウ架橋のカリックスアレーン類となるため、チアカリックス [4]ジチエノチオフェン及びチアカリックス [4]チオフェンとも呼ぶことができる。新しく合成したこれらの化合物を基軸とし、ヘテロアセン類への変換を試みることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 新しい環状オリゴマーの合成

図 1 に示す反応を利用して種々の環状化合物を合成する。これまで、置換基がトリメチルシリル (TMS) 基で置換されたジチエノチオフェン (DTT) とイオウ原子の組み合わせのみ環化したが、その他の基質や架橋材についての調査をおこなう。

(2) 分子構造の調査

単結晶 X 線構造解析や NMR スペクトルを用いて構造を調査する。目的の分子は空孔を持つので、その大きさや分子間での相互作用についての調査をおこなう。

(3) 酸化還元特性の調査

溶液中のサイクリックボルタンメトリー測定により、酸化還元特性を調査する。環の種類や架橋元素によってどのように電子構造に違いが出てくるか調査し、構造との相関を調べる。

(4) ホスト-ゲスト化学

フラーレン C₆₀ や C₇₀ を中心に固体中の包接挙動を調査し、その構造を X 線結晶構造解析で明らかにする。

4. 研究成果

環化反応は、置換基の嵩高さが駆動力となっているため、かさ高い TMS 基以外のアルキル基で環化反応を検討した。種々の検討結果から C₉H₁₉ 基及び Ph 基を用いて反応したところ、低収率ながら環化体 2, 3 を得ることができた。化合物 2 はこれまでに得られた環状化合物とは異なり、一般的な有機溶媒に対して、高い溶解度を示した。

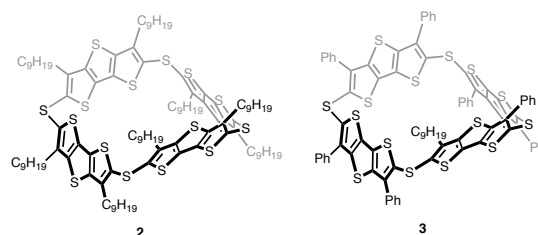


図 2. 化合物 2, 3 の構造

また、固体中の三次元構造の拡張を目的として、より van der Waals 半径の大きなセレン原子を組み込んだチアカリックスジチエノチオフェン類の合成を行った (図 3)。まず、架橋部位をイオウ原子からセレン原子に置き換える分子を合成した化合物 4 の合成を行った。Se (粉末) とロンガリット、塩化トリブチルスズの反応によって (Bu₃Sn)₂Se を得たのち、これをセレン源として、臭化アリール化合物との Pd 触媒を用いたクロスカップリング反応により合成した (4, 収率 29%)。一方で、ジチエノチオフェン環の一部をセレン原子に置き換えたジチエノセレノフェンを新

たに合成し、これをビルディングブロックとした環化反応も検討した。それぞれ、イオウ架橋環状四量体(5)やセレン架橋環状四量体(6)の合成に成功した。

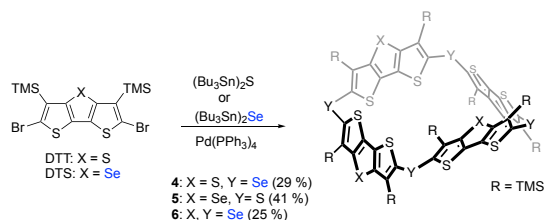


図3. 含セレン環状化合物の合成

化合物4-6の構造は単結晶X線結晶構造解析により明らかにした(図4)。4つの架橋原子に着目すると、Se原子で架橋された化合物4および6は約13-14 Åの対角線を持つ正方形をしており、一方で、化合物5はひし形の非平面構造をとることがわかった。化合物4および6では四つのDTT(DTS)ユニットがalternate型に結合しており、これがc軸方向に積層してチャンネルを形成している。一方、化合物2では分子間に比較的強いコンタクト(S···Se: 3.5 Å)が見られ、4および6とは異なる構造すなわち、互いに空孔を埋め合う配置をとっていた。

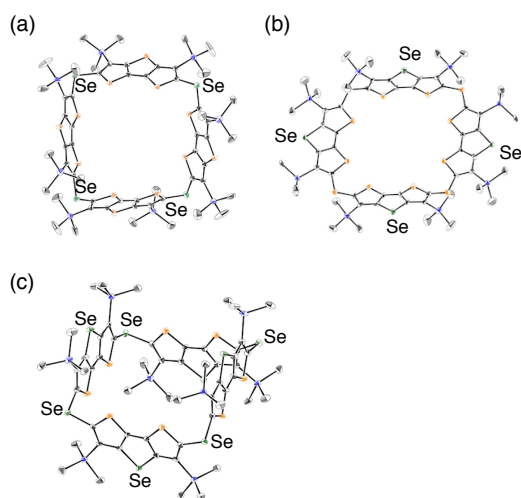


図4. 化合物(a)4, (b)5, (c)6の結晶構造

環状化合物4-6の微分パルスボルタンメトリー(DPV)を測定した結果、化合物4および6は二電子一段階(4: $E_{ox}^1 = 0.51$ V, 6: $E_{ox}^1 = 0.49$ V)、化合物5はより低い電位で一電子二段階($E_{ox}^1 = 0.45$ V, $E_{ox}^2 = 0.53$ V)の可逆な酸化還元過程を示し、架橋部位を硫黄原子からセレン原子へ変換することによる電子構造の変化を示唆した。

今回得られた化合物4-6は結晶中において、いずれもその空孔内にC₆₀を二分子包接する。いずれの場合もalternate型の環状四量体のうち、2枚のDTT(またはDTS)環でC₆₀を挟み込んだ構造をしていた。これらはC₆₀との

$\pi \cdots \pi$ スタックのほか、S···C₆₀の間のvan der Waalsコンタクトにより安定化されていた。C₆₀は結晶中で三次元的に整然と配列しており、電気伝導性などの固体物性について今後、検討を行う。

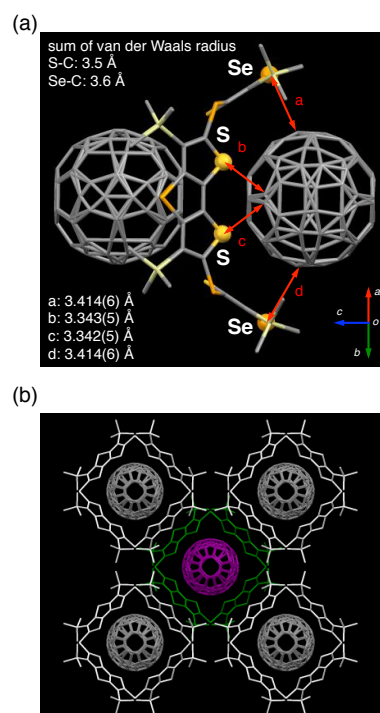


図5. (a) 5·2C₆₀ 錯体のX線結晶構造解析 (b)パッキング図

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9件すべて査読あり)

1. M. Hasegawa, R. Inoue, Y. Mazaki "Facile Synthesis of Thiacalix[n]-thiophene Derivatives" *Synlett*, **2016**, 27, 2407-2415. DOI: 10.1055/s-0036-1588592.
2. M. Hasegawa, K. Nakamura, S. Tokunaga, Y. Baba, R. Shiba, T. Shirahata, Y. Mazaki, Y. Misaki "Synthesis, Structure, Optical, and Electrochemical Properties of Triple- and Quadruple-decker Co-facial Tetrathiafulvalene Arrays" *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 10090-10101. DOI: 10.1002/chem.201601785.
3. Y. Endo, M. Hasegawa, Y. Mazaki "π-Extended Dimeric Dicyanofulvene: A New Class of Electron-accepting Molecule" *Chem. Lett.* **2016**, 45, 250-252. DOI:10.1246/cl.151099.
4. M. Hasegawa, Y. Enodo, Y. Mazaki "π-Extended Tetrathiafulvalene

- Analogue with Dicyano Dihydro-*s*-indacene Core, Leading to Facile Oxidation, Metallic Luster, and Solvatochromic Properties” *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 964-967. DOI: 10.1246/cl.170257.
- M. Hasegawa, K. Kobayakawa, H. Matsuzawa, T. Nishinaga, T. Hirose, K. Sako, Y. Mazaki, “Macrocyclic Oligothiophene with Stereogenic [2.2]Paracyclophane Scaffolds: Chiroptical Properties from π -Transannular Interactions” *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3267-2271. DOI: 10.1002/chem.201605842.
 - M. J. Rahman, H. Shimidzu, M. Hasegawa, M. Iyoda, “Pentadecaphenylenes: synthesis, self-assembly and complexation with fullerene C₆₀” *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 882-890. DOI: 10.1039/C7Q000258K.
 - S. Toyota, M. Nishiuchi, T. Iwata, T. Yamauchi, T. Iwanaga, M. Hasegawa “Synthesis, structures, and properties of 2,5-dianthrylthiophene derivatives” *Can. J. Chem.* **2017**, *95*, 286-291. DOI: 10.1139/cjc-2016-0391.
 - R. Watanabe, N. Hara, Y. Imai, M. Hasegawa, S. Ishioka, Y. Mazaki, K. -i. Sugiura “Synthesis, Optical Resolution, and Circularly Polarized Luminescence of an Axially Chiral Porphyrin Dimer” *Chemistry Select*, **2018**, *3*, 3576-3581. DOI:10.1002/slct.201800213.
 - A. Shirai, H. Sano, Y. Nakamura, M. Takashika, H. Otani, M. Hasegawa, S. Kato, M. Iyoda “10-Mesityl-1,8-diphenyl anthracene Dimer: Synthesis, Structure, and Properties” *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3857-3863. DOI:10.1021/acs.joc.8b00200.
- [学会発表] (計39件)
- 石岡 すみれ, 長谷川 真土, 坪村 太郎, 真崎 康博 “キラル骨格に埋め込まれたオリゴフェニレンの構造とキラル光学特性” 日本化学会第98春季年会2018, 日本大学習志野キャンパス, 2018年3月20日
 - 佐々木 宏明, 石岡 すみれ, 長谷川 真土, 真崎 康博 “キラルシクロファン二量体: π 共役二重ラセン化合物のモデル化合物” 日本化学会第98春季年会2018, 日本大学習志野キャンパス, 2018年3月20日
 - 渡辺 理紗, 原 伸行, 今井 喜胤, 長谷川 真土, 杉浦 健一 “軸不斉ポルフィリン二量体の合成と二座配位子を用いた分光学的性質の制御” 日本化学会第98春季年会2018, 日本大学習志野キャンパス, 2018年3月20日
 - 沖山 悠太, 長谷川 真土, 真崎 康博 “ジチエノチオフェンとシクロファンから成る剛直なキラル環状化合物の合成と光学特性” 日本化学会第98春季年会2018, 日本大学習志野キャンパス, 2018年3月20日
 - 高鹿 聖崇, 大谷 裕之, 長谷川 真土, 伊與田 正彦 “三重結合と二重結合で連結された新規大環状オリゴチオフェン6量体の合成・構造・性質” 日本化学会第98春季年会2018, 日本大学習志野キャンパス, 2018年3月20日
 - 長谷川 真土 “対称なオリゴアレーンで創るキラル化合物” 第2回キラルセミナー, 近畿大学東大阪キャンパス, 2018年3月14日
 - 石岡 すみれ, 長谷川 真土, 真崎 康博 “キラルなシクロファンで挟まれた大環状オリゴフェニレンの合成と性質” 第2回キラルセミナー, 近畿大学東大阪キャンパス, 2018年3月14日
 - 佐々木 宏明, 野島 裕騎, 長谷川 真土 “キラル骨格で挟まれたオリゴフェニレンの合成とキラル光学特性” 第2回キラルセミナー, 近畿大学東大阪キャンパス, 2018年3月14日
 - Masashi Hasegawa “Facile Synthesis of Thiocalix[n]thiophene derivatives” International Conference on Recent Advances in Mathematical and Physical Sciences (ICRAMPS), ジャハングルギルナガル大学 (Dhaka, Bangladesh), 2018年1月29日
 - 中里 朋也, 長谷川 真土, 真崎 康博 “白金錯体を經由したチエノチオフェン環状体体の合成検討” 第10回北里化学シンポジウム (AKPS2017), 2017年12月15日
 - 石岡 すみれ, 長谷川 真土, 真崎 康博 “キラルシクロファンから成るキラル大環状分子の合成と性質” 第10回北里化学シンポジウム (AKPS2017), 2017年12月15日
 - 高橋 和裕, 井上 亮太, 長谷川 真土, 真崎 康博 “セレン原子を有する環状オリゴジチエノチオフェン誘導体の合成と性質” 第10回北里化学シンポジウム (AKPS2017), 2017年12月15日
 - 沖山 悠太, 長谷川 真土, 真崎 康博 “ジチエノチオフェンを導入したキラルシクロファンの合成研究” 第10回北里化学シンポジウム (AKPS2017), 2017年12月15日
 - 渡邊 大輔, 本田 佳樹, 長谷川 真土, 真崎 康博 “チアカリックスチオフェンの合成と機能開拓” 第10回北里化学シンポジウム (AKPS2017), 2017年12月15日

15. 田中 寿樹, 長谷川 真土, 渡邊 大輔, 真崎 康博, 尾崎 弘行 “末端アルキンを有する長鎖アルキル化合物の合成: s p 炭素のカップリングによる炭素鎖拡張の方法論” 第 10 回北里化学シンポジウム (AKPS2017), 2017 年 12 月 15 日
16. 長谷川 真土, 小早川 幸輔, 松沢 英世, 真崎 康博 “キラリシクロファンを用いた二色性色素の開発” 第 10 回北里化学シンポジウム (AKPS2017), 2017 年 12 月 15 日
17. 渡辺 理紗, 長谷川 真土, 石岡 すみれ, 真崎 康博, 原 伸行, 今井 喜胤, 杉浦 健一 “軸不斉を有するポルフィリン二量体の合成と分光学的性質” 第 4 4 回有機典型元素化学討論会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2017 年 12 月 8 日
18. 高橋 和裕, 井上 亮太, 長谷川 真土, 真崎 康博 “セレン原子を有する環状オリゴジチエノチオフェン誘導体の合成と性質” 第 4 4 回有機典型元素化学討論会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2017 年 12 月 8 日
19. 長谷川 真土, 小早川 幸輔, 真崎 康博 “セレンフェンで架橋したキラリシクロファンの合成” 第 4 4 回有機典型元素化学討論会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2017 年 12 月 8 日
20. 長谷川 真土 “酸化還元活性ユニットで創る三次元パイ共役系化合物の合成と機能開拓” 第 3 回材料相模セミナー, 2017 年 10 月 19 日
21. 石岡 すみれ, 長谷川 真土, 真崎 康博 “キラリシクロファンとオリゴフェニレンから成るキラリ大環状分子の合成と性質” 第 2 8 回基礎有機化学討論会, 九州大学伊都キャンパス, 2017 年 9 月 7 日
22. 渡邊 大輔, 長谷川 真土, 本田 佳樹, 真崎 康博 “チアカリックスチオフェン類の構造、ならびにその包接挙動” 第 2 8 回基礎有機化学討論会, 九州大学伊都キャンパス, 2017 年 9 月 7 日
23. 長谷川 真土 “ねじれたオリゴアレーンを造る” 構造有機化学若手研究者研究会 2 0 1 7, 岡山理科大学, 2017 年 8 月 28 日
24. 長谷川 真土 “ヘテロ芳香環を用いる三次元構造の構築と新機能の開拓” 応化セミナー, 愛媛大学, 2017 年 8 月 4 日
25. Masashi Hasegawa, Kosuke Kobayakawa, Yasuhiro Mazaki “Macrocyclic Oligothiophene with Stereogenic [2.2]Paracyclophane Scaffolds: Synthesis and Its Transannular Interactions” International Symposium on Novel Aromatics (ISNA 2017), Stony Brook University (NY, USA), 2017 年 7 月 24 日
26. Masashi Hasegawa “Facile Synthesis of Thiocalix[n]thiophene Derivatives” International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2017 (ISPAC 2017), Hotel Continental Saigon (Ho Chi Minh City, Viet Nam), 2017 年 7 月 8 日
27. 小早川 幸輔, 長谷川 真土, 真崎 康博 “キラリ[2.2]パラシクロファンで架橋した環状ビセレンフェンの合成と性質” 日本化学会第 97 春季年会(2017), 慶應大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 17 日
28. 本田 佳樹, 長谷川 真土, 真崎 康博 “イオウ架橋環状チオフェンオリゴマー酸化体の性質” 日本化学会第 97 春季年会(2017), 慶應大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 16 日
29. 小早川 幸輔, 長谷川 真土, 真崎 康博 “固有キラリティー空間に埋め込まれたオリゴチオフェンの相互作用” 第 1 0 回有機 π 電子系シンポジウム, 京都府立セミナーハウス (あうる京北), 2016 年 12 月 16 日
30. 中里 朋也, 大石 茜, 長谷川 真土, 真崎 康博 “スルースペースによって拡張されたビオロゲン誘導体の合成とその性質” 第 1 0 回有機 π 電子系シンポジウム, 京都府立セミナーハウス (あうる京北), 2016 年 12 月 16 日
31. 高橋 和裕, 井上 亮太, 長谷川 真土, 真崎 康博 “セレニド架橋の環状オリゴジチエノチオフェンの合成と性質” 第 1 0 回有機 π 電子系シンポジウム, 京都府立セミナーハウス (あうる京北), 2016 年 12 月 16 日
32. 長谷川 真土, 本田 佳樹, 井上 亮太, 真崎 康博 “チアカリックス[n]チオフェンの効率合成とその性質” 第 4 3 回有機典型元素化学討論会, 仙台市民会館, 2016 年 12 月 10 日
33. 小早川 幸輔, 長谷川 真土, 真崎 康博 “環状不斉構造に組み込まれたオリゴチオフェンのキラリ光学特性とレドックス” 第 2 7 回基礎有機化学討論会, 広島国際会議場, 2016 年 9 月 3 日
34. 刈谷 和佳奈, 鈴木 良洋, 大谷 裕之, 長谷川 真土, 清水 秀幸, 伊与田 正彦 “フェニル置換 π 拡張環状オリゴチオフェン 6 量体のモルフォロジー変化とバイポクロミズム” 第 2 7 回基礎有機化学討論会, 広島国際会議場, 2016 年 9 月 2 日
35. 本田 佳樹, 井上 亮太, 長谷川 真土, 真崎 康博 “チアカリックス[n]チオフェンの合成と酸化還元特性” 第 2 7 回基礎有機化学討論会, 広島国際会議場, 2016 年 9 月 1 日
36. 高橋 和裕, 井上 亮太, 長谷川 真土, 真崎 康博 “セレニド架橋の環状オリゴジチエノチオフェンの合成と性質” 第 2

- 7回基礎有機化学討論会，広島国際会議場，2016年9月1日
37. 柏木 一樹, 土屋 敬広, 長谷川 真土, 真崎 康博 “空間配置制御された分極 π 電子系の合成と錯形成能” 第27回基礎有機化学討論会，広島国際会議場，2016年9月1日
 38. 本田 佳樹, 井上 亮太, 長谷川 真土, 真崎 康博 “チアカリックス[n]チオフェンの合成と物性” 第71回有機合成化学協会関東支部シンポジウム，東京農工大学，小金井キャンパス，2016年5月14日
 39. 長谷川 真土, 小早川 幸輔, 真崎 康博 “面不斉に組み込まれたオリゴチオフェンのレドックスとキラル光学特性” 第71回有機合成化学協会関東支部シンポジウム，東京農工大学，小金井キャンパス，2016年5月14日

[図書] (計 1 件)

1. M. Hasegawa, Y. Misaki, “Cross-Conjugation and Electronic Structure in TTF Analogs” in *Cross Conjugation: Modern Dendralene, Radialene and Fulvene Chemistry*; H. Hopf and Michael S. Sherburn Eds.; Wiley, **2016**, Ch. 8 301-336. DOI:10.1002/9783527671182.ch 8.

[その他]

ホームページ等

<http://kerid-web.kitasato-u.ac.jp/Profiles/46/0004506/profile.html>

6. 研究組織

研究代表者

長谷川 真土 (HASEGAWA, Masashi)

北里大学・理学部・化学科

研究者番号：20438120