

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：34504

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17873

研究課題名(和文) 高反応性分子を活用する 電子系ベルト状分子の創製研究

研究課題名(英文) Synthetic studies of belt-like hydrocarbons using the reactive platforms

研究代表者

北村 圭 (Kitamura, Kei)

関西学院大学・理工学部・助教

研究者番号：00756695

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)：ベンゼン環がベルト状に連なった湾曲構造をもつ三次元状分子は、その特徴的な電子構造に由来する機能の発現が期待される。本研究では、電子受容性部位をもつイソベンゾフランをドナー・アクセプター分子として活用する熱的な自己環形成反応によるベルト状分子の合成を検討した。その結果、ビスベンザインおよびビスイソベンゾフランの二つの反応性分子を活用するアプローチにより、多環式構造からなるドナー・アクセプター分子を系統的に合成し、ベルト状分子の骨格形成に成功した。

研究成果の概要(英文)：The curved aromatic compounds have been expected to show the unique physical properties derived from their π -conjugated systems. In this study, the synthesis of belt-like polycyclic aromatic system was studied by performing a thermal self-cycloaddition of the isobenzofuran containing an electron-acceptor moiety. Two approaches for the donor-acceptor molecules were developed by utilizing either bisaryne or bisisobenzofuran as the reactive platforms, which enabled the construction of belt-like polycyclic molecules.

研究分野：有機合成化学

キーワード：ベルト状分子 環化付加反応 イソベンゾフラン アライン

1. 研究開始当初の背景

ベンゼン環がベルト状に縮環した構造をもつシクラセン類は、カーボンナノチューブの部分構造に相当し、ナノ材料としての活用が期待されている。これらは、高度に歪んだ湾曲した π 共役構造に由来する特異な光物性や電気化学特性の発現に加え、内部空間を利用したガス貯蔵や有機分子の包摂化にも応用可能である。このような観点から、国内外の多くの研究グループにより、長年にわたって合成標的とされてきたが、その潜在的な高いひずみのため、合成困難であった。これに関連して、最近ベンゼン環をリング状に連結したシクロパラフェニレンおよびポウル状構造をもつスマネンやコラニユレンをはじめ、非平面性の π 共役系化合物の合成が活発に行われているが、ベルト状構造を持つ分子は、依然困難であり、その合成法の開発が望まれていた。

2. 研究の目的

本研究では、ドナーおよびアクセプター部位を両末端にもつポリアセンを反応性分子として活用する環化二量化により、ベルト状構造の新規構築法の開発を目指す。さらに、その誘導化による湾曲した三次元状 π 共役構造の構築を計る。

3. 研究の方法

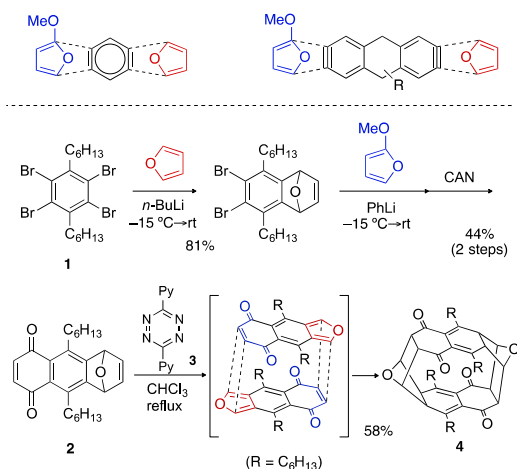
キノイド構造をもつイソベンゾフランの潜在的な高い反応性を利用したポリアセン構造の構築法を応用し、同一分子内に電子受容性部位を備えた多環式イソベンゾフランを系統的に合成する。さらに、これらをドナー・アクセプター分子として活用する熱的な自己環形成反応により、ベルト状構造の構築を検討する。

4. 研究成果

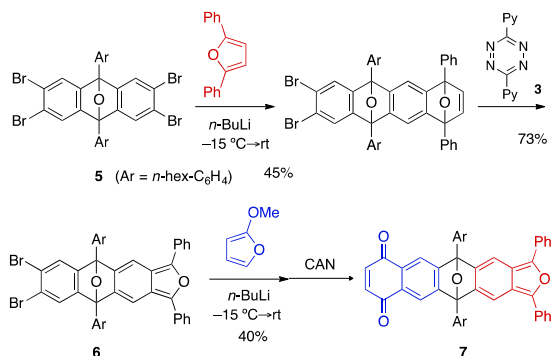
多環構造をもつドナー・アクセプター分子の合成にあたり、(1)ビスベンザイン等価体および(2)ビスイソベンゾフラン等価体を用いる2つのアプローチを開発した。さらに、それらの自己環形成反応による二量化により、ベルト状分子の合成に成功した。

(1) ビスベンザイン等価体の利用

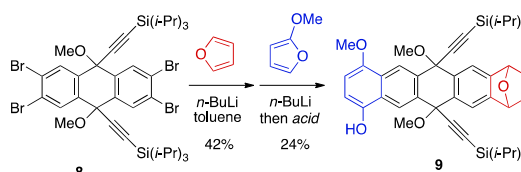
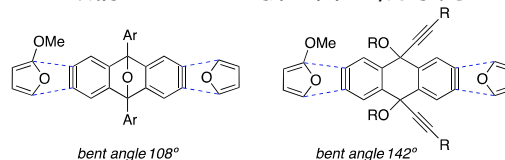
テトラプロモベンゼン **1** をビスベンザイン等価体とし、フランおよび2-メトキシフランとの連続的な環化付加反応を経て、三環性化合物 **2** を合成した。これに、同モル量のテトラジン **3** を作用させると、反応系内でイソベンゾフランの発生が確認できた。これはキノ構造を電子受容性部位とするドナー・アクセプター分子として利用可能であり、加熱条件にて、速やかに自己環形成反応による二量化が進行し、ベルト状分子 **4** を収率よく与えた。なお、この環化付加反応の際、二次軌道相互作用による立体制御が効果的に働いたものと考えられる。



以上のように、ドナー・アクセプター分子を用いるベルト状構造の構築には成功したものの、化合物 **4** に内在する高い歪みにより、酸素架橋部位の芳香族化は困難であった。そこで、縮環数のより大きいドナー・アクセプター分子の合成を検討した。今度は、エポキシアントラセン **5** をビスベンザイン等価体とし、ジフェニルフランとの環化付加の後、テトラジン **3** を作用させ、イソベンゾフラン **6** へ誘導した。次に、残るもう一方のベンザイン発生部位での2-メトキシフランとの環化付加に続く、生じたフェノールの CAN による酸化によりナフトキノ **7** が得られた。このものは、単離可能なドナー・アクセプター分子として安定に取り扱うことができる。しかし、これを用いる自己環形成を行うにあたり、様々な反応条件を検討したものの、ベルト状分子は得られず、対応する分子イオンピークが検出されるのみであった。



この原因として、化合物 **7** の酸素架橋部位により環構造が 108° と折れ曲り、分子間での

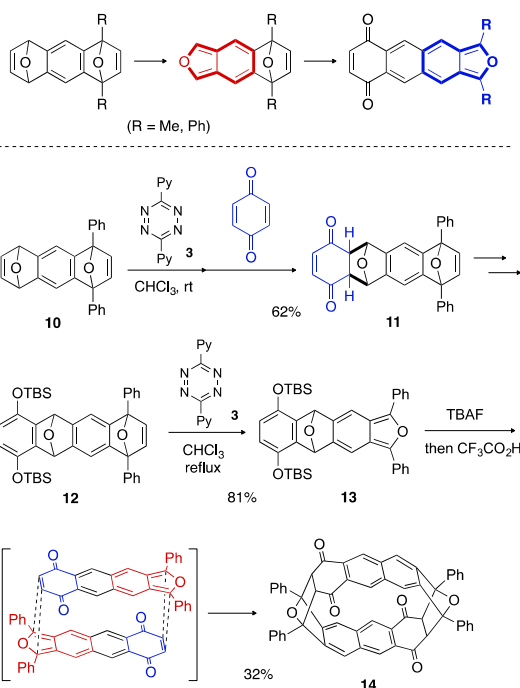


軌道相互作用が効果的に働かなかつたためと考えられる。これに対し、エポキシド構造を開環したジオールの折れ曲り角度は、 142° と見積もられ、より平面構造に近いことから、自己環形成に有効であると考えた (B3LYP/6-31G*)。そこで、テトラプロモアントラキノンから誘導した化合物 **8** をビスベンザイン等価体とする別の合成ルートを検討した。その結果、化合物 **8** から逐次発生させたベンザインに対するフランおよびメトキシフランとの環化付加反応により、五環性化合物 **9** が得られた。現在、対応するドナー・アクセプター分子への変換を検討中である。

(2) ビスイソベンゾフラン等価体の利用

分子内に二つのイソベンゾフラン発生部位をもつエポキシドを用いる段階的なイソベンゾフランの発生と環化付加反応により、環構造の伸長したドナー・アクセプター分子の合成を検討した。ここでは、置換基 R の大きさの違いにより、環選択的にイソベンゾフランを発生させることが可能である (T. Hamura et al. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3094.)

まず、ビスエポキシド **10** に対し、室温で同モル量のテトラジン **3** を作用させると、系内でイソベンゾフランが発生し、*p*-ベンゾキノンの環化付加反応が速やかに進行した。ここで得られる化合物 **11** をシリルエーテル **12** に誘導した後、二つ目のイソベンゾフランの発生を試みた。その結果、先と同じテトラジン **3** を作用させ、クロロホルム中、加熱還流すると 1,3-ジフェニルイソベンゾフラン **13** が収率よく得られた。最後に、脱シリル化および酸性条件での酸素架橋部位の芳香族化、さらに自己環形成反応をワンポットで行い、目的とするベルト状分子 **14** を合成することができた。ここでは、末端にキノン構造をもつイソナフトフランが系内で発生したものと



と考えられる。また、化合物 **14** の X 線結晶構造解析を行うこともできた。

以上のように、同一分子内に電子受容性部位をもつイソベンゾフランをドナー・アクセプター分子として活用する自己環形成反応により、ベルト状構造の構築に成功した。また、ベンザイン等価体およびビスイソベンゾフラン等価体を利用する多彩な縮環形成法により、所望の縮環数ならびに置換形式をそなえたドナー・アクセプター分子の合成に成功した。今後、本手法の活用により湾曲構造をもつ三次元状 π 共役分子の合成と有機エレクトロニクス材料への展開が期待される。

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 2 件)

1,3-Dialkynyl- and 1,3-Dialkenylisobenzofurans: New π -Extended Congeners Prepared by Double Nucleophilic Addition of Alkynyllithiums to *o*-Phthalaldehyde, Ryoji Kudo, Kei Kitamura, Toshiyuki Hamura, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 25–28. (査読有) DOI: 10.1246/cl.160884, *Selected as Editor's Choice*

Water-soluble 1,3-Diarylisobenzoheteroles: Syntheses and Characterization, Hitoshi Tozawa, Kei Kitamura, Toshiyuki Hamura, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 703–706. (査読有), DOI: 10.1246/cl.170137

[学会発表](計 9 件)

北村 圭, 工藤涼司, 羽村季之, キノイド型合成ブロックを活用する置換ポリアセンの合成, 日本化学会第 98 春季年会 (2018), 1F1-46, 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2018 年 3 月 (口頭発表)

北村 圭, 拡張型アセン分子の系統的合成と機能開発, 日本化学会新領域研究 グループ有機合成化学を起点とするものづくり戦略 中間研究報告会, 淡路夢舞台国際会議場, 2018 年 1 月 (口頭発表)

Kei Kitamura, Kenta Asahina, Yusaku Nagai, Keshu Zhang, Toshiyuki Hamura, Synthesis, Properties, and Reactivity of π -Extended Rubrene Derivatives, ISONIS-11 and ISMMS-3, P-62, 淡路夢舞台国際会議場, 2017 年 11 月 (ポスター発表)

長井由作, 北村 圭, 張 可樹, 羽村季之, π 拡張型ルブレン誘導体の効率的合成法の開発, 日本化学会第 97 春季年会 (2017), 2F1-28, 慶應義塾大学, 2017

年 3 月 (口頭発表)

北村 圭, 長井由作, 張 可樹, 羽村季之,
 π 拡張型ルブレンを活用する高次縮環芳香族化合物の合成研究, 日本化学会第 9 7 春季年会 (2017), 2F1-29, 慶應義塾大学, 2017 年 3 月 (口頭発表)

工藤涼司, 北村 圭, 羽村季之, イソナフトフランを合成ブロックとする置換ペンタセンおよび置換ヘキサセンの合成研究, 日本化学会第 9 7 春季年会 (2017), 2F1-30, 慶應義塾大学, 2017 年 3 月 (口頭発表)

戸沢仁志, 北村 圭, 羽村季之, 水溶性イソベンゾヘテロールの合成, 日本化学会第 9 7 春季年会 (2017), 2F1-36, 慶應義塾大学, 2017 年 3 月 (口頭発表)

北村 圭, π 拡張ルブレンを基盤とする高次縮環芳香族化合物の合成, 機能性ナノ単一サイズ有機分子創製研究 パイスター分子制御による未来型物質変換研究拠点 2016 年度合同シンポジウム, 関西学院大学, 2016 年 12 月 (口頭発表)

北村 圭, 朝比奈健太, 長井由作, 張 可樹, 羽村季之, π 拡張型ルブレン類の合成と物性, 第 2 7 回基礎有機化学討論会, 1C09, 広島国際会議場, 2016 年 9 月 (口頭発表)

〔その他〕

ホームページ等

関西学院大学理工学部環境・応用化学科

機能有機化学研究室

<http://www.kg-applchem.jp/hamura/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北村 圭 (KITAMURA, KEI)

関西学院大学・理工学部・助教

研究者番号: 00756695