

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：36102

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14227

研究課題名(和文) 拡張型反応性分子を用いる高次アセンの迅速合成法の開発と機能評価

研究課題名(英文) Synthesis and properties of highly ordered polyacene derivatives using extended reactive molecules

研究代表者

北村 圭 (Kitamura, Kei)

徳島文理大学・薬学部・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)：アセンは直線状に縮環した多環芳香族化合物であり、機能性分子としての利用が期待される。既に開発した置換イソベンゾフランとアラインとの連続的環化付加を活用する多環構造構築法を基盤とし、拡張型反応性分子を新規合成ブロックとする高次アセンの迅速合成に成功した。ヒドロキシケトン構造をもつナフタレンおよびアントラセン誘導体に対してトリフルオロ酢酸を作用させると系内で対応するイソアセノフランが発生し、共存するキノンとの環化付加反応が高収率で進行した。続く官能基変換により 拡張型置換ヘキサセンの合成に成功し、X線結晶構造解析および物性評価を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

拡張したキノイド型反応性分子の合成的利用を図り、イソアセノフランを新規合成ブロックとする高次アセン化合物の迅速合成法を開発した。本手法はアセン構造をモチーフとする 共役分子の合成法として柔軟性に優れている。また、縮環数の異なる様々な置換アセン誘導体を系統的に合成し、一連の化合物ライブラリーについて構造解析および物性評価が可能である。今後、アセンの特性を利用した機能性分子の開発が期待される。

研究成果の概要(英文)：Acenes are linearly-fused polycyclic aromatic hydrocarbons, which can serve as useful functional materials. Based on previously developed successive annulation of substituted isobenzofurans with aryne toward highly condensed aromatics, the synthesis of larger polyacenes by using -extended isoacenofurans as novel quinoidal synthetic blocks was investigated. Isonaphthofuran or isoanthracenofuran, generated in situ by acidic treatment of the hydroxyketone precursors, underwent [4+2] cycloaddition with quinone. Further functionalization including the nucleophilic additions of alkynyllithium and reductive aromatization produced -extended substituted hexacenes. The structural details by X-ray analysis as well as photophysical and electrochemical properties were studied.

研究分野：有機合成化学

キーワード：多環芳香族化合物 イソアセノフラン ヘキサセン 電子拡張 キノイド構造 機能性分子 反応性分子

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

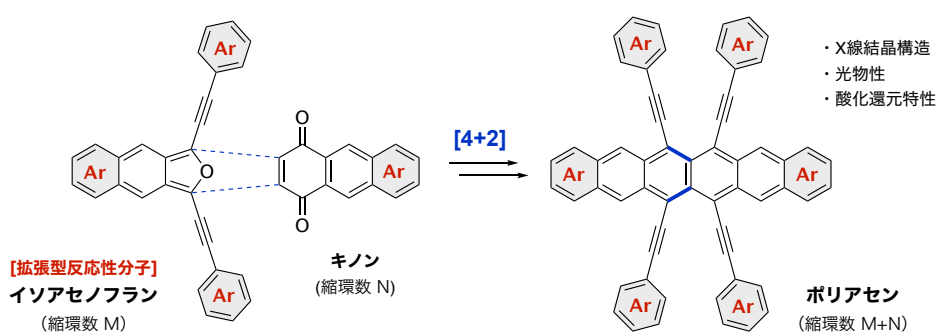
複数のベンゼン環が直線状に縮環した構造を持つポリアセンは、その $\pi$ 電子構造に基づく特徴的な物性・機能の発現が期待され、有機デバイスへの応用も期待されている。しかし、高度に縮環したポリアセンの一般的な合成法は乏しく、また、縮環数の増大に伴う溶解性の減少や光や酸素に対する化学的安定性の低下が、その合成を一層困難にしている。とりわけ、ヘキサセン以上の縮環構造をもつ高次アセン化合物の合成は困難を極め、一般性の高い実用的合成法の開発が望まれている。これまで、当グループでは置換イソベンゾフランを反応性分子として利用する連続的な環化付加反応により、多環式芳香族骨格の効率的構築法を開発してきた。これにより、多置換ペンタセン誘導体の選択的合成に成功し、構造的特徴や物性を明らかとしてきた。本研究では、新しいアプローチとして $\pi$ 電子系を拡張したイソアセノフランをキノイド型反応性分子として活用するユニークな $\pi$ 電子構造を持つ高次縮環化合物の合成を検討することとした。

## 2. 研究の目的

本研究では、キノイド構造を有する置換イソアセノフランを拡張型反応性分子として活用するアセン構造構築法の確立を目的とした。この際、 $\pi$ 電子系の有効拡張と電子求引効果の両側面を有するアルキニル鎖を効果的に導入し、独自の合成手法に基づくアセンライブラリーの効率的構築、および物性と機能性の系統的な評価により、優れた有機材料の創製への展開を図る。

## 3. 研究の方法

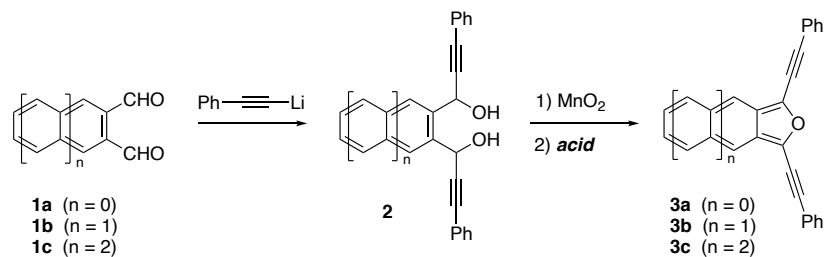
イソベンゾフラン骨格に対し、芳香環を一方方向に融着した新規拡張型反応性分子の開発および高次アセンの迅速構築を図る。反応性分子として利用するイソアセノフラン(縮環数 M)とキノン(縮環数 N)との[4+2]環化付加反応を鍵段階とする合成法により、ポリアセン(縮環数 M+N)を供給する。この際、縮環数と置換基の組み合わせにより多様なアセンライブラリーの構築にも展開する。また、合成した一連の化合物の X 線結晶構造解析に加え、光物性および電気化学的測定による酸化還元特性を系統的に評価し、アセン誘導体における個々の特徴を明らかとする。



Scheme 1. General concept for the synthesis of highly condensed acenes using isoaceno-furan

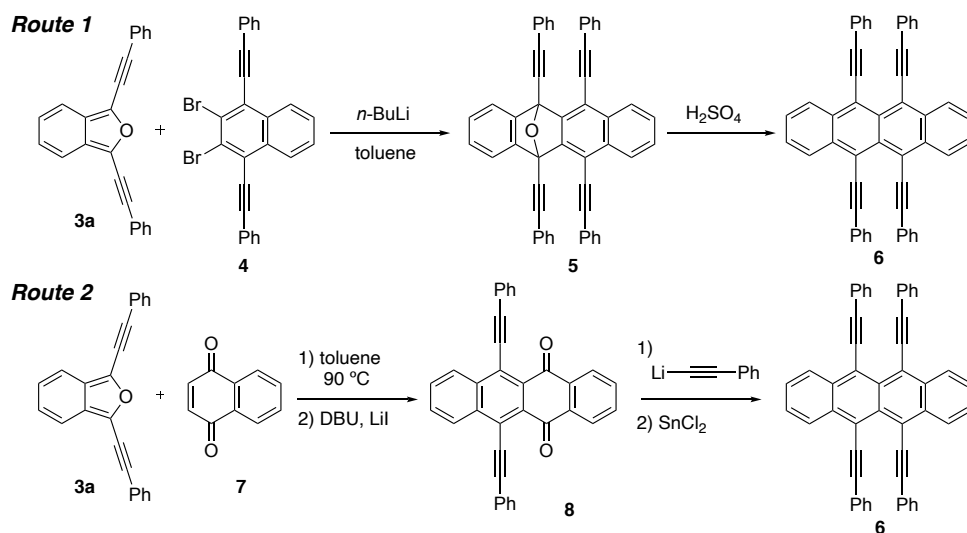
## 4. 研究成果

まず、拡張型反応性分子であるイソアセノフランの合成を行った。芳香族ジアルデヒド **1** に 2 倍モル量のアルキニルリチウムを作用させ、ジオール **2** とした後、二酸化マンガンによる一方の水酸基の選択的酸化により、対応するケトアルコールに誘導した。これに対し、トリフルオロ酢酸などの強酸を作用させると脱水環化反応が進行し、イソアセノフラン **3** の調製が可能である。



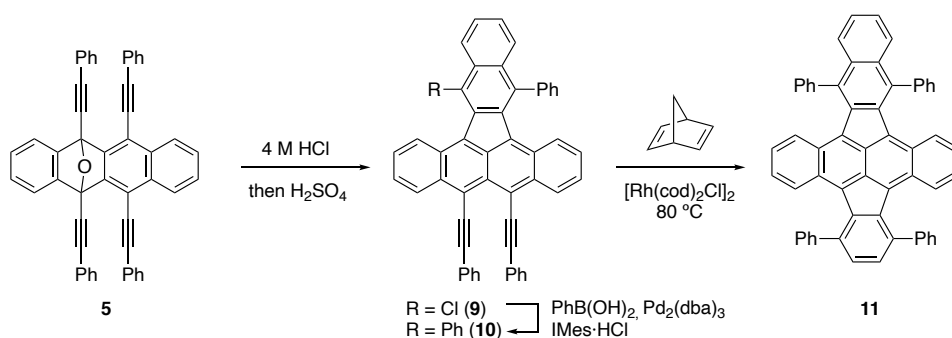
Scheme 2. Preparation of 1,3-dialkynylisoacenofurans **3**

5,6,11,12-テトラキス(アリールエチニル)テトラセン **6** は P 型半導体材料として知られるルブレンの  $\pi$  電子拡張型誘導体に相当し、有機デバイスへの応用が見込まれる。これに関して 1,3-ジアルキニルイソベンゾフラン **3a** を利用する 2 つの合成法を確立している。1) イソベンゾフラン **3a** とジブromonaphthalene **4** の共存下  $n\text{-BuLi}$  を作用させ、発生するナフタリンとの環化付加に続く酸性条件での芳香族化により、テトラセン **6** を得る方法<sup>[1]</sup>, 2) イソベンゾフラン **3a** とナフトキノン **7** との環化付加と塩基性条件での処理によりテトラセンキノン **8** とした後、アセチリドの導入と還元的芳香族化により、テトラセン **6** を得る方法である<sup>[2]</sup>。



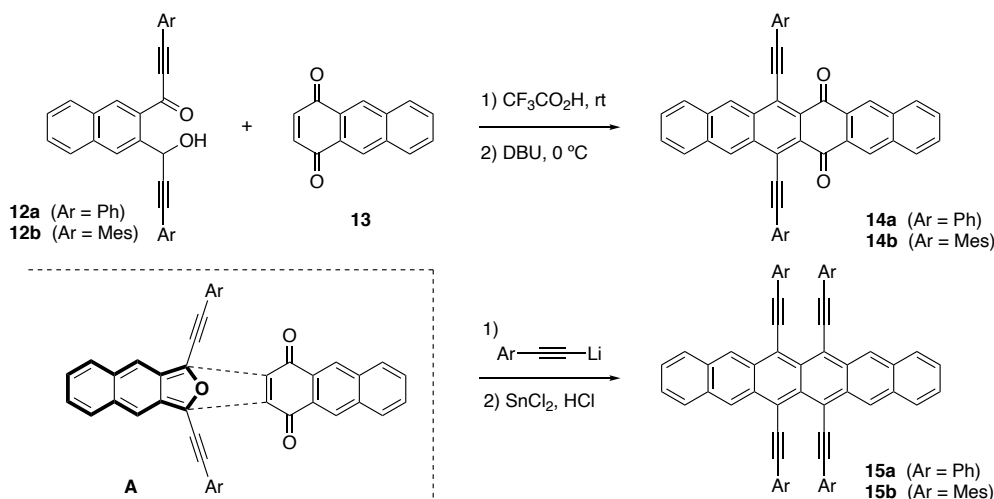
Scheme 3. Synthesis of 5,6,11,12-tetrakis(arylethynyl)tetracene **6**

また化合物 **6** の合成に関して、テトラセン上の空間的に近接した  $\pi$  電子系置換基を足がかりとする特徴的な反応性を見出し、 $\pi$  拡張ピラシレン誘導体の合成に展開することができた。エポキシテトラセン **5** に 4 M 塩酸を作用させると、塩素化に伴う酸素架橋部位の芳香族化と分子内縮環反応が連続的に進行し、化合物 **9** を与えた。続く、遷移金属触媒を用いる官能基化と縮環反応により  $\pi$  拡張ピラシレン **11** を合成した<sup>[3]</sup>。



Scheme 4. HCl-initiated cascade reaction of epoxytetracene **5** toward  $\pi$ -extended pyracylene **11**

上述の方法を応用し、より縮環数の大きいアセン化合物の合成を検討した。ケトアルコール **12a** にトリフルオロ酢酸を作用させると室温でイソナフトフラン **A** が発生した。これが系内に共存する 1,4-アントラキノン(**13**)と速やかに環化付加反応を起こし、高収率で対応する六環性化合物を与えた。ここではイソナフトフランの単離精製が困難であったため、ケトアルコールを前駆体とする系内発生法を利用した。続いて、塩基性条件による芳香族化によりキノン **14a** へ誘導し、生じた二つのカルボニル基に対して、さらなるアリールアセチルドの導入を行った。最後に、塩化スズを用いた還元的芳香族化により、6,7,14,15-テトラキス(アリールエチニル)ヘキサセン **15a** の合成を達成した。また、空気や光に対する安定性の確保のため、嵩高い置換基 (Ar=2,4,6-mesityl) を有するヘキサセン **15b** についてもケトアルコール **12b** から同様に合成可能であった。



Scheme 5. Synthesis of 6,7,14,15-tetrakis(arylethynyl)hexacenes **15**

置換ヘキサセン **15b** の X 線結晶構造解析の結果、ヘキサセン部分は完全な平面性を有するが、側鎖部は互いに近接した立体反発のため、折れ曲がり構造であった (Figure 1-A)。紫外可視吸収スペクトルにより、極大吸収波長は近赤外領域の 850 nm で観測され、その吸収端は 980 nm に達した (Figure 1-B)。先に示した置換テトラセン **6** と比較するとおよそ 200 nm のレッドシフトが見られたことから、複数のアルキニル基による効果的な  $\pi$  電子系の拡張が示された。また、スペクトルの時間経過測定の結果、メシチル置換体 **15b** の半減期は 99 時間であるのに対して、フェニル置換体 **15a** は 17 時間であり、側鎖部の立体効果によるアセン構造の安定化がみられた。サイクリックボルタンメトリー (CV) を用いた **15b** の電気化学測定により、可逆な二つの還元波が観測され ( $E_{1/2} = -1.18 \text{ V}, -1.46 \text{ V}$ )、アルキニル鎖の置換基効果による高い電子受容能を明らかとした (LUMO =  $-3.62 \text{ eV}$ ) (Figure 1-C)。また、その HOMO-LUMO エネルギー幅 (1.34 eV) は吸収スペクトルおよび DFT 計算による値と良い一致を示した (B3LYP/6-311G\*\*).

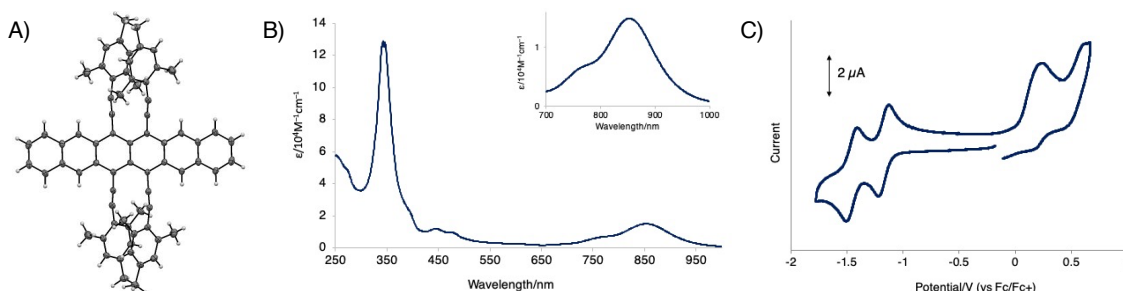
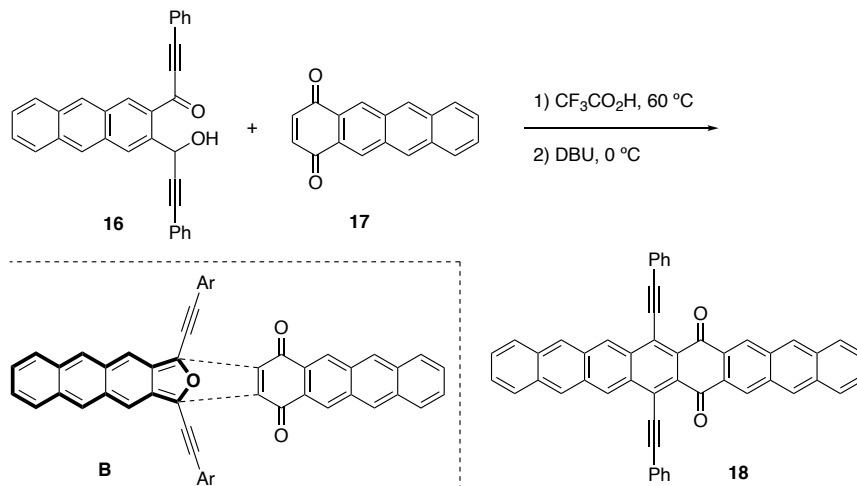


Figure 1. X-ray structure, UV-Vis spectra, and CV measurement of hexacene **15b**.

さらに縮環構造の伸長したイソアセノフランは、その発生が困難であることが見込まれるが、キノイド構造が強調され、高い反応性が期待される。検討の結果、アントラセンジアルデヒド **1c** から同様に調製したケトアルコール **16** に対して THF 中、トリフルオロ酢酸を作用させると 60 °C の加熱条件下でイソアントラセノフラン **B** が発生することがわかった。このものは速やかに共存する 1,4-テトラセノキノン(**17**)との環化付加反応が進行した。続く、塩基性条件での芳香族化により、八環性骨格からなるキノン **18** の合成に成功した。



Scheme 6. Generation and trapping of isoanthracenofuran.

以上、イソアセノフランを新規拡張型反応性分子として用いる多環構造の迅速構築法を開発し、置換ポリアセン誘導体を系統的かつ簡便に合成することに成功した。本手法は、アセンを基盤とする機能性分子の創製に応用できるものと期待される。

<参考文献>

1. Kei Kitamura, Kenta Asahina, Yusaku Nagai, Haruki Sugiyama, Hidehiro Uekusa, Toshiyuki Hamura, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14034–14038.
2. Kei Kitamura, Kenta Asahina, Yusaku Nagai, Keshu Zhang, Shogo Nomura, Katsunori Tanaka, Toshiyuki Hamura, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 9143–9146.
3. Kei Kitamura, Kenta Asahina, Kazuhiko Adachi, Toshiyuki Hamura, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 11021–11024.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kei Kitamura, Kenta Asahina, Kazuhiko Adachi, Toshiyuki Hamura	4. 巻 55
2. 論文標題 Intramolecular benzoallene?alkyne cycloaddition initiated by site-selective SN2 reaction of epoxytetracene en route to -extended pyracylene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 11021 ~ 11024
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC05500B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kei Kitamura, Kenta Asahina, Yusaku Nagai, Keshu Zhang, Shogo Nomura, Katsunori Tanaka, Toshiyuki Hamura	4. 巻 16
2. 論文標題 A new synthetic route to 5,6,11,12-tetraarylethynyltetracenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 9143 ~ 9146
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8OB02450B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kei Kitamura, Kenta Asahina, Yusaku Nagai, Haruki Sugiyama, Hidehiro Uekusa, Toshiyuki Hamura	4. 巻 24
2. 論文標題 Tetrakis(phenylethynyl)tetracene: A New Extended Rubrene Derivative	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 14034 ~ 14038
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201803294	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 北村 圭, 工藤涼司, 羽村季之
2. 発表標題 イソアセノフランの系内発生を利用した高次アセンの合成
3. 学会等名 日本薬学会第140年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kei Kitamura, Toshiyuki Hamura
2. 発表標題 Synthesis of Functionalized Polyaromatic Compounds Using Highly Reactive Molecules
3. 学会等名 International Congress on Pure&Applied Chemistry Yangon (ICPAC Yangon 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kei Kitamura, Ryoji Kudo, Toshiyuki Hamura
2. 発表標題 Syntheses of Functionalized Polyaromatic Compounds by Using Quinoidal Reactive Molecules
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北村 圭, 工藤涼司, 羽村季之
2. 発表標題 高次ポリアセンの系統的合成と応用
3. 学会等名 第113回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北村 圭, 工藤涼司, 羽村季之
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----