

令和 5 年 6 月 28 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15256

研究課題名(和文)ルビセン骨格を基盤とする新規ナノグラフェンの骨格構築

研究課題名(英文)Construction of novel nanographenes based on rubicene skeleton

研究代表者

鶴巻 英治 (Tsurumaki, Eiji)

東京工業大学・理学院・助教

研究者番号：00772758

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)：ルビセンを基本骨格とする新規多環式芳香族炭化水素の合成および構造と物性に関する研究を行った。フェニレンで架橋したアントラセン2, および3量体に対する酸化環化反応により、直線状に複数のルビセンが縮合された構造を持つ、拡張ルビセンを合成した。また、1-プロモアセアントリーレン誘導体に対するPd触媒を用いるヘック型環状三量化反応により、C3対称にルビセンが縮合したプロペラ形分子を得た。それぞれ種々の測定および量子化学計算により、構造および性質を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ルビセンは古くから知られる赤色色素化合物であるが、その合成例が限られているため、関連研究は進んでいなかった。本研究により、ルビセン骨格を効率的に合成する手法が開拓され、ルビセンを基本骨格とする新規多環式芳香族化合物の合成研究が進められるようになった。本研究で新たに合成された新規、拡張ルビセン化合物の中には、中程度の効率で赤～近赤外発光を示すものや、プロペラ状に歪んだ特異的な構造を持つものが見つかり、本研究の成果は、ルビセンを基本骨格とする新規有機電子材料の分子デザインに生かされると期待する。

研究成果の概要(英文)：Novel polycyclic aromatic hydrocarbons with rubicene substructures were synthesized and their structural and photophysical properties were investigated. n -extended rubicenes with linearly fused multiple rubicenes were synthesized by oxidative cyclization of phenylene-bridged anthracene dimers and trimers. Pd-catalyzed Heck-type cyclotrimerization of 1-bromoaceanthrylene derivatives gave propeller-shaped C₃-symmetric compound with 3 fused rubicene substructures. The structure and properties of each were determined by various spectroscopic measurements, single crystal X-ray analysis, and quantum chemical calculations.

研究分野：構造有機化学

キーワード：ルビセン 多環式芳香族炭化水素 発光 Scholl反応 プロペラ形 量子化学計算 アントラセン

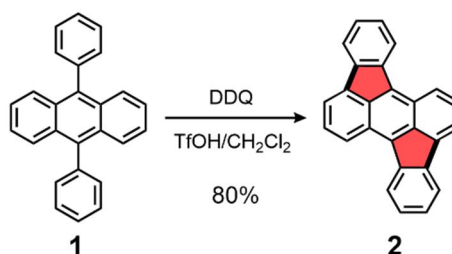
1. 研究開始当初の背景

炭素を主要な構成元素とするカーボン材料は、近年の材料化学の分野で非常に注目を集めており、ダイヤモンド、グラファイトといった古くから知られているものから、フラーレン、グラフェン、カーボンナノチューブといったここ30年ほどで発見された新しいものまで多岐に渡る。中でも、1~数ナノメートル程度の分子サイズを持つナノカーボン材料は、特に有望な次世代炭素材料として注目されている。金属触媒を用いるカップリング反応や、分子内環化反応を用いる有機合成的手法により、厳密に分子構造が制御された単分散の化合物としてボトムアップ合成することができ、これまでに様々な構造や機能を持つナノカーボンが合成されてきた。これらのナノカーボンは、高い発光特性や特異的な酸化還元特性など、広いパイ共役構造に由来する魅力的な性質を示すものが多く、有機発光材料、太陽電池、有機半導体といった有機電子材料として応用されている。そこで、新しい骨格のナノカーボンを合成し、構造と性質の関係を明らかにする基礎研究が現在世界中で精力的に進められている。

一般的なナノカーボンは、ベンゼン環、すなわち正六角形の六員環を連結した平面性の高いハニカム構造を持つが、五員環などの異なるサイズの環を部分的に導入したものが近年注目されている。サッカーボール形の球状フラーレン C_{60} のように、五員環を組み込むことで、湾曲した構造が誘起されたり、電子受容性が増大したりするように、ナノカーボン構造や電子状態に摂動が加えられる。

2. 研究の目的

本研究では、五員環を含むナノカーボン構造として、ルビセンに着目した。(Scheme 1) アントラセン誘導体から効率的に合成することができ、高い安定性を持ちつつ、効率的な黄色蛍光や低い還元電位を示すことから、ナノカーボン構造の基本骨格として有用であると考えた。ルビセンは1873年に初めて報告された化合物である^[1]が、従来のルビセン合成法は、基質汎用性や収率等の面で課題を抱えており、その関連化合物の合成研究はごく限られていた。



Scheme 1. Scholl反応を用いるルビセンの合成.

一方我々は、本研究に先行して、9,10-ジフェニルアントラセン 1 に対する酸化的環化反応 (Scholl 反応) を用いることで、効率的にルビセン 2 およびその類縁体が得られることを報告した^[2]。そこで本研究では、この反応を利用することで、ルビセン構造を基本構造に持つ新規ナノカーボンを合成し、その構造や性質を明らかにすることとした。

3. 研究の方法

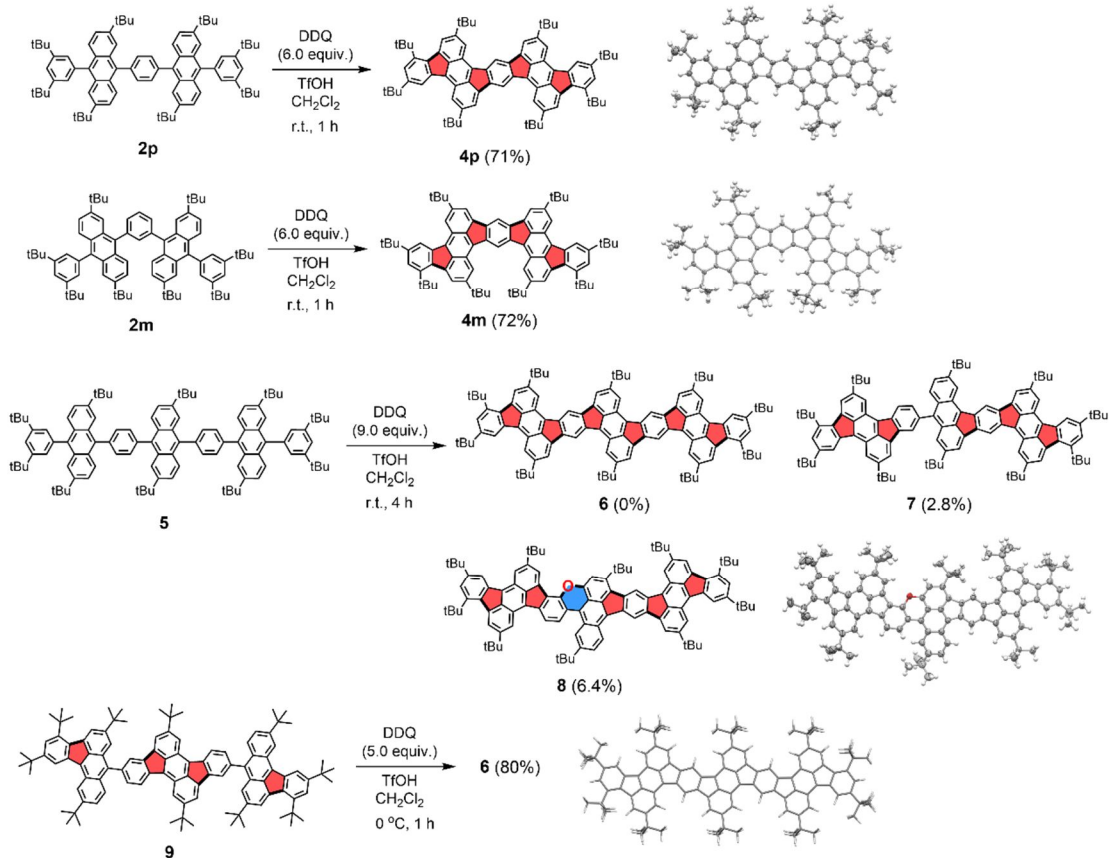
容易に調達可能なアントラセン誘導体を出発原料とし、鈴木-宮浦クロスカップリング等のクロスカップリング反応により、フェニレンで架橋されたアントラセンオリゴマーを合成する。これに対し、上述の Scholl 反応を施すことで、架橋フェニレンとアントラセン間での分子内五員環化反応を行い、ルビセンを基本骨格とする新規ナノカーボンの合成を行った。なお、ルビセンをはじめとする多環式芳香族炭化水素は、一般的に溶解性が低いいため、溶解性の向上を目的として周辺部に tert-ブチル基などの置換基を予め導入した。合成した新規化合物は、各種分光測定および単結晶 X 線回折測定により構造を確認し、紫外可視吸収および蛍光分光測定などによりその基礎物性を評価した。また量子化学計算を併用することで、共役構造と物性の相関について考察した。

4. 研究成果

4 - 1. 直線状 拡張ルビセンの合成^[3]

まず、ルビセン構造が直線上に縮合した 拡張化合物の合成を行った。(Scheme 2.) 鈴木宮浦クロスカップリング反応を利用して、パラおよびメタフェニレンで架橋したアントラセン二量体 3p, 3m をそれぞれ収率よく合成した。これらに対し、トリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) 存在下、常温で 2,3-ジクロロ-4,5-ジシアノ-p-ベンゾキノン (DDQ) を作用させると、速やかに分子内で酸化的環化反応 (Scholl 反応) が進行し、対応する 拡張ルビセン化合物 4p, 4m がそれぞれ良好な収率で得られた。そこで、さらに 共役系が拡張された化合物を合成するために、パラフェニレン架橋されたアントラセン三量体 5 を調製し、同様の反応条件で Scholl 反応を行ったが、複雑な反応混合物を与え、目的とする 拡張ルビセン 6 は得られなかった。反応混合物を精査すると、副生成物として、中央部の環化が進行しなかった化合物 7 や、酸素化さ

れた生成物 **8** が少量ずつ単離された。この副生成物 **8** の構造は、単結晶 X 線解析により確認した。これらの結果から、分子中央部での環化が進行しにくいと考え、中央部のルビセン骨格を先に形成させる段階的な経路での合成を検討した。Scholl 反応とカップリング反応を段階的に行うことで、反応前駆体 **9** を調製し、Scholl 反応を行うと、反応は円滑に進行し、目的とする 拡張ルビセン **6** を青色固体として収率 80% で得ることができた。



Scheme 2. Scholl 反応を用いる 拡張ルビセンの合成、**4p**, **4m**, **8** の X 線結晶構造および **6** の計算構造。

合成した **4p**, **4m**, **6** は、各種 NMR スペクトルと高分解能質量分析によって、それぞれ構造を決定した。また、単結晶 X 線回折測定により **2p**, **2m** の立体構造を確認すると、いずれも非常に平面性の高い構造をとっていることが分かった。最も大きい構造を持つ **6** の単結晶は得られなかったが、量子化学計算の結果、**6** は **2p** と同様の完全平面の 共役構造が再安定であると予測された。計算によると、**6** の芳香環縮合構造において、両末端の炭素間距離は約 2.8 nm である。これらはいずれも平面性の高い構造であることから、効率的に 共役系が拡張されていると示唆された。紫外可視吸収および蛍光スペクトルを測定すると、比較化合物のルビセン誘導体 **10** に比べ、**4p**, **4m**, **6** はいずれも大きく長波長した吸収および蛍光を示した。(Figure 2) 特に **6** の蛍光スペクトルは、最も長波長シフトした 700 nm にピークトップを持ち、850 nm まで伸びる発光帯を示し、その量子収率は 0.17 と中程度であった。効率的に赤～近赤外領域に発光を示す化合物は、光線力学療法や生体分子プローブ等への応用が可能であり、本研究で合成に成功した 拡張ルビセン化合物も材料への応用を検討している。

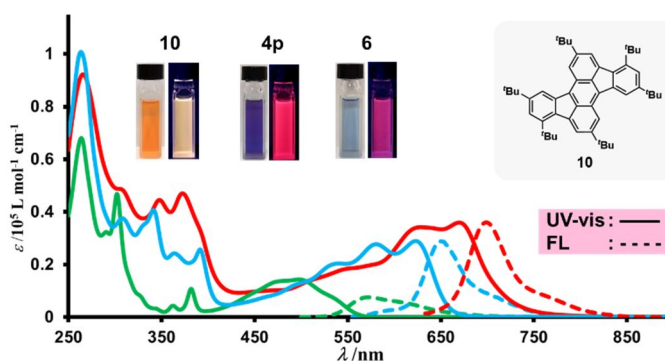
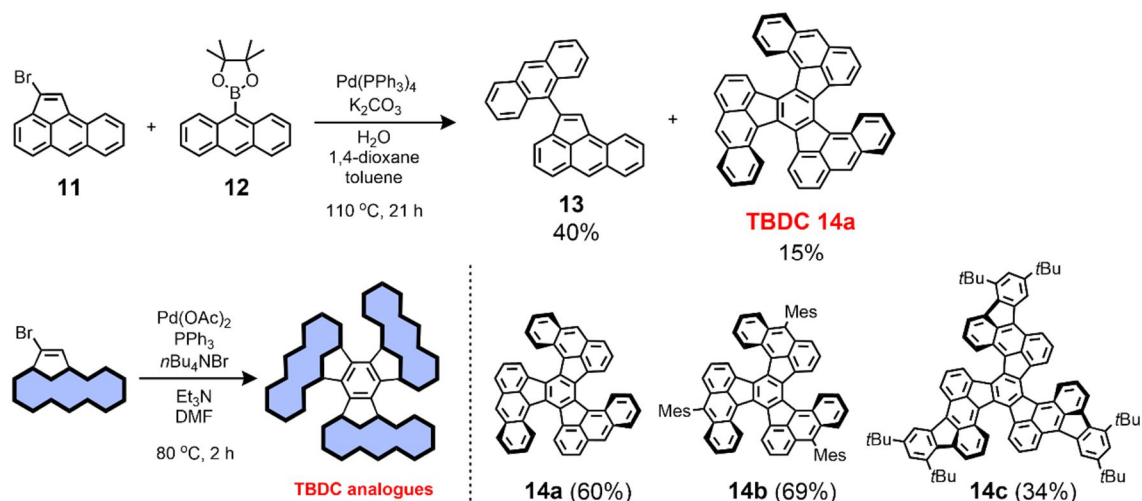


Figure 1. π 拡張ルビセンの紫外可視吸収および蛍光スペクトル。図中の写真は蛍光灯下および紫外線 (365 nm) の照射下の溶液色を示す。

4 - 2. Heck 型環状三量化反応を利用するプロペラ形 共役化合物の合成^[4]

アントラセン骨格を持つ含五員環化合物の研究をさらに進めていく中で、我々は偶然、新しい分子間環化反応を発見した。(Scheme 2) 9-ブロモアセアントリレン (11) と、9-ボリリアントラセン 12 の鈴木宮浦クロスカップリングにより、カップリング体 13 の合成を試みたところ、副生成物として、トリベンゾデカシクレン (TBDC) 14a が得られることが分かった。この副生成物は、11 が Pd 触媒による Heck 型反応により環状三量化することで生成したと考えられる。このようなパラジウム環状三量化は、プロモノルボルネンのように歪んだプロモアルケンでは知られている^[5]が、比較的安定な 共役系に組み込まれたプロモアルケンでは他に報告が無い。そこで、14a を目的物とし、Heck 型 Pd 触媒反応の例を参考に反応条件を検討した結果、*n*Bu₄NBr を添加剤に用いる条件で、収率良く TBDC 14a が得られることがわかった。14a は既知化合物^[6]であるが、本反応は従来の合成法に比べて温和な条件かつ高収率で進行するため、TBDC 骨格を構築するための優れた反応と考えた。そこで、この反応を利用して、種々の TBDC 誘導体の合成を検討したところ、アントラセンの 10 位に 2,4,6-トリメチルフェニル基 (Mes 基) を導入した溶解性の高い誘導体 14b や、3 つのルビセン骨格がプロペラ状に縮合した 14c をそれぞれ中程度の収率で合成することができた。



Scheme 3. Pd 触媒を用いるプロモアセアントリレン誘導体の Heck 型三量化反応 .

紫外可視吸収および蛍光スペクトルを測定すると、TBDC 14a に比べて、 拡張ルビセン 14c は大きく長波長シフトした吸収および蛍光を示し、3 つのルビセン構造全体で有効に 共役系が拡張されていることが示唆された。(Figure 2) また、単結晶 X 線回折測定により、14b の構造を確認し、プロペラ形にねじれた C₃ 対称の構造を持つことが分かった。さらに、14b の温度可変 ¹H NMR スペクトルの測定により、そのプロペラ反転の動的挙動を解析すると、その活性化自由エネルギーは $\Delta G^\ddagger = 80.5 \pm 7.3$ kJ/mol (373 K) と決定することができた。この活性化エネルギーからプロペラ反転の頻度を見積もることで、100 の溶液中で 1 秒あたり約 85 回プロペラ反転し、エナンチオマーが交換することが分かった。このようにプロペラ反転に伴い、動的にキラリティを反転させる系は例が少なく、キラリティの化学においても興味深い知見が得られた。

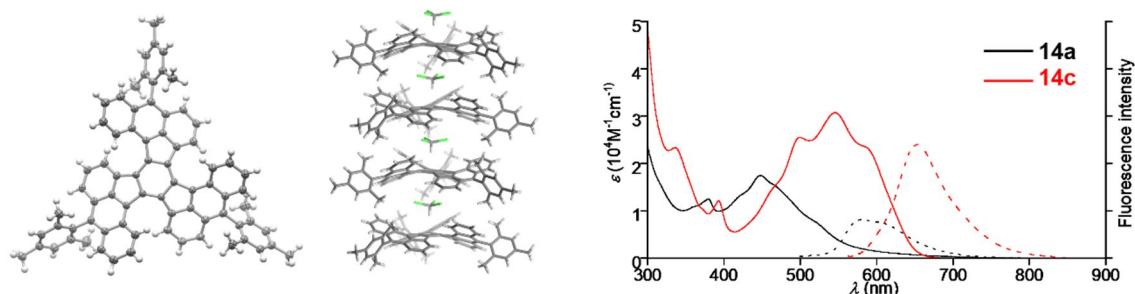


Figure 2. 14b の単結晶構造(左). 14a および 14c の紫外可視吸収および蛍光スペクトル(右) .

以上、本研究により、ルビセン構造を基本骨格に持つ新規含五員環多環式芳香族炭化水素の合成に成功し、その構造や性質を明らかにすることができた。また、本研究で得た知見を生かして、

アントラセン誘導体や類似の骨格を持つオリゴマーなどの合成も進めることができた。近赤外領域に効率的な発光を示す化合物や、動的にプロペラキラリティを反転させる化合物は、光学系有機電子デバイスの素子として期待でき、応用に向けて関連化合物の研究を進めている。また、Scholl 反応などの環状化反応を用いる新しい多環式芳香族骨格の構築法の開拓を進めており、新規パイ共役系化合物の合成および有機電子材料への応用に繋げていく。

参考文献

- 1) R. Fittig, E. Ostermayer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1873**, 166, 361.
- 2) M. Kawamura, E. Tsurumaki, S. Toyota, *Synthesis*, **2018**, 50, 134–138.
- 3) S. Toyota, S. Ban, M. Hara, M. Kawamura, H. Ikeda, E. Tsurumaki, *Chem. Eur. J.*, **2023**, 29, e202301346.
- 4) S. Fukamizo, H. Ikeda, E. Tsurumaki, S. Toyota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, 95, 652–656.
- 5) S. Cossu, O. De Lucchi, A. Paulon, P. Peluso, C. Zonta, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3515–3518.
- 6) X. Geng, J. T. Mague, R. A. Pascal, *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 4824–4827.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7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 Fukamizo Shun, Ikeda Hiroshi, Tsurumaki Eiji, Toyota Shinji	4. 巻 95
2. 論文標題 An Alternative Synthesis of Tribenzodecacyclenes and Experimental Barrier to Propeller Inversion	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 652 ~ 656
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220015	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 Aoki Shu, Tsurumaki Eiji, Yamashina Masahiro, Wakamatsu Kan, Toyota Shinji	4. 巻 87
2. 論文標題 Structure and Photophysical Properties of 1,1,2,2-Tetra(1-anthryl)ethane: A C(sp ³)-C(sp ³) Bond Substituted with Four Anthracene Units	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.202100447	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 Morioka Kozue, Wakamatsu Kan, Tsurumaki Eiji, Toyota Shinji	4. 巻 28
2. 論文標題 Synthesis, Structures, and Properties of Helically Fused Anthraquinones with Unusually Close Carbonyl-Carbonyl Contacts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry, A European Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202103694	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 Fujise Kei, Tsurumaki Eiji, Fukuhara Gaku, Hara Nobuyuki, Imai Yoshitane, Toyota Shinji	4. 巻 15
2. 論文標題 Multiple Fused Anthracenes as Helical Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Motif for Chiroptical Performance Enhancement	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 2456 ~ 2461
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202000394	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 Fujise Kei, Tsurumaki Eiji, Wakamatsu Kan, Toyota Shinji	4. 巻 27
2. 論文標題 Construction of Helical Structures with Multiple Fused Anthracenes: Structures and Properties of Long Expanded Helicenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 4548 ~ 4552
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202004720	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 Kajiyama Kazuki, Tsurumaki Eiji, Wakamatsu Kan, Fukuhara Gaku, Toyota Shinji	4. 巻 86
2. 論文標題 Complexation of an Anthracene Triptycene Nanocage Host with Fullerene Guests through CH - Contacts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 716 ~ 722
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.202000816	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 Toyota Shinji, Ban Sayaka, Hara Muneyasu, Kawamura Masahiko, Ikeda Hiroshi, Tsurumaki Eiji	4. 巻 29
2. 論文標題 Synthesis and Properties of Rubicene Based Aromatic Conjugated Compounds as Five Membered Ring Embedded Planar Nanographenes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202301346
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202301346	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11件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 城 思穂、鶴巻 英治、豊田 真司
2. 発表標題 1,3-フェニレンで架橋した2,7-二置換アントラセン大環状化合物の合成と構造
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福田 大輝、鈴木 健太、鶴巻 英治、豊田 真司
2. 発表標題 らせん形縮合アントラセンの分子内カップリングによる新規環状化合物の合成と構造
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三谷 拓示、鶴巻 英治、豊田 真司
2. 発表標題 アントラセンを基盤とした大環状ケージ化合物の合成とフラレンとの錯体形成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小森隆史・鶴巻英治・豊田真司
2. 発表標題 アクリドンユニットを組み込んだ新奇パイ共役大環状化合物の合成と構造
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Eiji Tsurumaki, Kei Fujiise, Kenta Suzuki, Shinji Toyota
2. 発表標題 Synthesis, Structure, and Chiroptical Properties of Triangular-shaped π -Expanded Helicenes
3. 学会等名 The 19th International Symposium on Novel Aromatic Compounds. (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木健太・藤瀬圭・鶴巻英治・豊田真司
2. 発表標題 らせん形アントラセン縮合化合物の合成と構造と性質に及ぼす置換基効果
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三谷拓示・鶴巻英治・豊田真司
2. 発表標題 アントラセンを基盤とした大環状ケージ化合物の合成と性質
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村 駿介・鶴巻 英治・豊田 真司
2. 発表標題 アルキンの環化異性化反応による 拡張カルバゾール誘導体の合成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森岡 梢・藤瀬 圭・鶴巻 英治・豊田 真司
2. 発表標題 複数のアントラキノンが縮合したらせん形芳香族ケトンの合成と構造
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 深溝 舜・鶴巻 英治・豊田 真司
2. 発表標題 Heck型環状三量化反応を用いたトリベンゾデカシクレン誘導体の合成と構造
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伴 沙弥果・鶴巻 英治・池田 宏・豊田 真司
2. 発表標題 ルビセン構造を高度に集積した新 共役化合物の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関