

機関番号：34416

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009 ～ 2010

課題番号：21750046

研究課題名(和文)

近接アセチレンの渡環環化反応を利用したゼトレン誘導体の合成とその物性評価

研究課題名(英文)

Synthesis of Zethrene Derivatives by Transannular Cyclization of
Tetrahydrodinaphtho[10]annulene and their Physical Properties

研究代表者 梅田 壘 (UMEDA RUI)

関西大学・化学生命工学部・助教

研究者番号：70467512

研究成果の概要(和文)：本研究では、ジナフトテトラデヒドロ[10]アヌレンの近接アセチレンの高い反応性を利用するという、新規なアプローチでゼトレン誘導体の合成とその物性について明らかにすることを目的に研究を行った。まず、ゼトレン前駆体なるジナフトテトラデヒドロ[10]アヌレンの合成法を開発し、その詳細な物性を解明することに成功した。また、ジナフトテトラデヒドロ[10]アヌレンとヨウ素の反応により、7,14-ジヨードゼトレンに導いた後、種々のエチニル置換を有する安定なゼトレン誘導体の合成に成功し、これまで未解明であったゼトレン誘導体の基礎的な物性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The synthesis and structural characterization of hitherto unknown tetrahydrodinaphtho[10]annulene was achieved for the first time. Moreover, the dinaphtho[10]annulene was transformed smoothly into stable zethrene derivatives substituted at its 7,14-positions, showing that it serves as a good reservoir of zethrene derivatives. Optical and electrochemical properties of a disubstituted zethrene derivative are also investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,100,000	630,000	2,730,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学(4602)

キーワード：多環式芳香族化合物・アセチレン・渡環環化反応・ゼトレン・デヒドロアヌレン

1. 研究開始当初の背景

エレクトロニクス材料は、無機材料を中心として発展してきたが、近年では、有機・高分子材料も急速に進歩している。有機分子からなるエレクトロニクス材料の分野では、ペリレン、ピレン、ルブレン、ペンタセンなど sp^2 混成炭素からなる芳香族炭化水素化合物について幅広く研究が行われている(図1)。また、化学修飾により化学的・物理的性質が

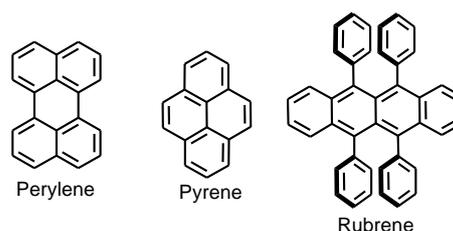


図 1-a.

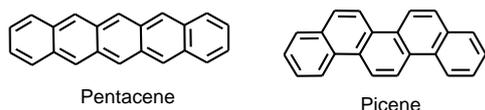
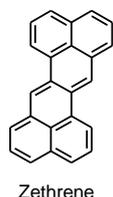


図 1-b.

劇的に変化し、デバイスとしての性能を飛躍的に向上させることが可能であることから、これらの誘導体を用いた研究が活発に行われている。一方、この分野をさらに大きく進展させるためには、既存の共役パイ電子系の化学修飾だけでなく、これまで探索されていない魅力的な機能を発現する共役パイ電子系化合物の開拓が必要である。以上の観点から、本研究では、有用な電気および光物性を併せ持つと予想される共役パイ電子系としてゼトレンに注目した。



ゼトレンは1950年代にClarにより古典的な合成法で合成されているが、その置換誘導体の合成と光電子機能に着目した研究はほとんどなされておらず、特許においてわずかにゼトレンおよび、その誘導体の有機電子素子への応用の報告があるのみである。これは、ゼトレンの合成の困難さに加えて、母体化合物の不安定さに起因するものと考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、1950年代に合成が達成されたゼトレンに注目し、申請者が確立した新規なアプローチでゼトレン誘導体の合成とその物性について明らかにすることを目的に研究を行った。本研究の具体的な目的を以下に挙げる。

- (1)ゼトレン前駆体なるジナフトテトラデヒドロ[10]アヌレンの合成法を開発し、その詳細な物性を解明する。
- (2) ジナフトテトラデヒドロ[10]アヌレンの近接アセチレンの高い反応性を利用し、選択的に7, 14位にハロゲンを導入したゼトレン誘導体へ導く。
- (3)7,14-ジハロゼトレンから、金属触媒を用いるクロスカップリング反応により種々のゼトレン誘導体へと導き、それらの誘導体の物性について調査する。

3. 研究の方法

無置換のゼトレンは、不安定で取り扱いが困難であることが報告されているために、そ

れ自身を直接、材料研究に利用するのは難しい。そこで、置換基を導入することにより、安定性の向上ならびに、物性をチューニングすることを考えた。置換基を有するゼトレン誘導体の合成を考えた際、いったんゼトレンを合成した後に置換基を導入する方法では、既知のゼトレンの合成法は多段階であること、ゼトレンの大気下での取り扱いが困難であること、選択的に置換基を導入する必要があることなど問題がある。一方、SondheimerとStaabらは、独自にテトラデヒドロジナフト[10]アヌレン(1)の合成を試みたが、1は得られず、1の近接した三重結合の渡環環化により生成したと考えられるゼトレンが得られることを報告している。これは、一旦生成した1の近接アセチレン部分が環化し、生成したジラジカル中間体が溶媒分子から水素を引き抜いて得られたものと説明されている。この結果に基づき、1が、特に7位および14位に官能基もつゼトレン誘導体の有用な前駆体となると考えた。すなわち、ジナフト[10]アヌレン1の三重結合にハロゲンの求電子付加と同時に渡環環化が起こり、生成するカルボカチオンを経て7,14-ジハロゼトレン2が生成するのではないかと考えた(図2)。

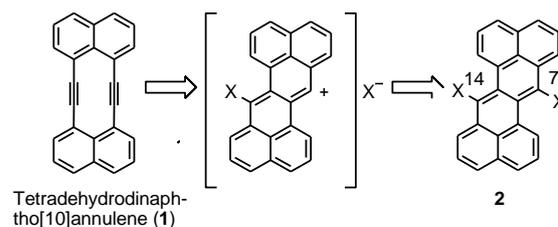


図 2.

この方法で2を合成できれば、導入したヨウ素を手がかりに種々の置換基を有するゼトレン誘導体への変換する方法の検討を行った。

4. 研究成果

上記の研究方法で述べた作業仮説に従い、まず、ゼトレン前駆体となるテトラデヒドロジナフト[10]アヌレン(1)の合成に取り組んだ。1の合成法を確立する目的で、種々の前駆体を用い、検討を行なった結果、ジヨードナフタレン(3)とトリメチルシリル基が置換したジエニチルナフタレン4を系中でシリル基を除去しながらカップリング反応を行なうことにより、低収率ながらこれまで全く合成が達成されていなかったジナフト[10]アヌレン1を得ることに成功した(図3)。この時、添加剤として水酸化ナトリウム水溶液を用いることにより、1の収率が向上することが分かった。アセチレン架橋で構築された10員環が芳香属性を示すかどうかに興味を持ち、ジナフト[10]アヌレン1の計算化学およ

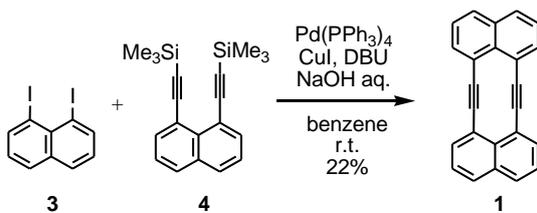


図 3.

び $^1\text{H NMR}$ の測定を行なった。まず、計算化学においては、芳香属性の指標となる NICS 値が 10 員環の中心で +1.45 の値となり、芳香属性ではなく、非芳香属性を示すことが予想された。 $^1\text{H NMR}$ の結果より周辺芳香族プロトンのケミカルシフトが、類似の非環状化合物と同程度のシフトであることから、中心の 10 員環は、実験的にも全く芳香族性を示さないことを明らかにした。

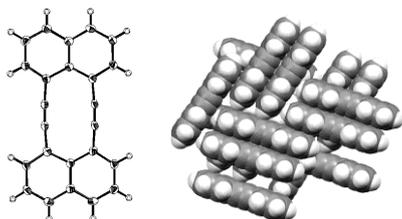


図 4. テトラデヒドロジナフト[10]アヌレン (1) の ORTEP 図 (左) と crystal packing (右)

1 の構造的な情報を得るために単結晶 X 線構造解析を行なった。図 4 にジナフト[10]アヌレン 1 の ORTEP 図ならびに結晶のパッキング構造を示す。1 は、非常に高い平面性を有しており、近接したアセチレンのためにアセチレンの架橋部分の結合が直線からわずかに、歪んでいることがわかった。また、アセチレン架橋の結合部は、あきらかな結合交替が起こっていることから、10 員環部は芳香属性を有しないという溶液中で測定した $^1\text{H NMR}$ の結果と同じになった。一方、結晶のパッキング構造においては、二つの 1 が π - π スタッキング相互作用により、ダイマー構造をとり、そのダイマーユニットが CH/π 相互作用によりコンタクトしており、全体的には、サンドイッチヘリンボン構造を持つことがわかった。

次に、ジナフトテトラデヒドロ[10]アヌレン(1)から、7,14-二置換ゼトレンへの渡環環化反応の検討を行なった。手始めにハロゲンとして、臭素を用いて 1 と反応を行なったところ、期待した渡環環化反応がおり、7,14-ジブロモゼトレンが得られたが、この時、モノブロモゼトレンならびに、さらに過剰な臭素化が起こった 3 および 4 置換ブロモゼトレンも得られることが分かった。次に、1 との反

応にヨウ素を用いて検討を行なったところ、溶媒にクロロホルムを用いたときに中程度ながら選択的に 7,14-ジヨードゼトレン(2)を得ることができた(図 5)。手始めに、得られたジヨードゼトレン 2 を Pd と Cu を触媒に用いてフェニルアセチレンとカップリング反応を行なったところ、効率よくジエチニルゼトレン誘導体 5 が得られた(図 5)。

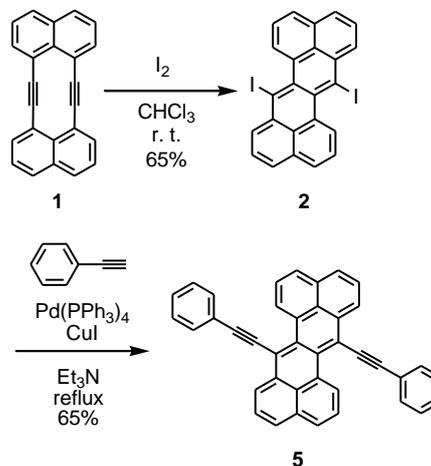


図 5.

ゼトレン誘導体 2 および 5 は、無置換ゼトレンに比べて圧倒的に溶解度ならびに安定性が向上していることが分かった。さらに 5 においては溶液中において赤色の蛍光を発すること ($\Phi_{\text{FL}} = 0.07$) もわかった。さらに、5 の電気化学測定を行なったところ、1 電子の可逆的な酸化および還元波が観測され、2 電子目は、不可逆な酸化および還元波が観測された(図 6)。

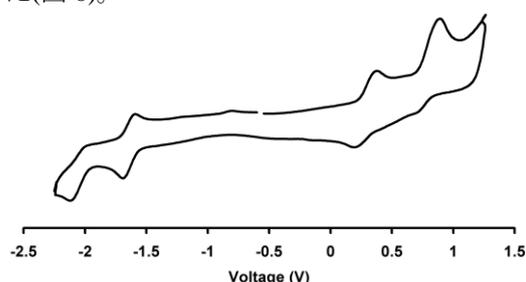


図 6. Cyclic voltammogram of 5 (1.0 mM, V versus (Ag/Ag^+) in 0.1 M with $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ in CH_2Cl_2 , scan rate: 100 mV/s, working electrode Pt, $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = 0$ V)

ジナフトテトラデヒドロ[10]アヌレン(1)は、アセチレンが非常に近接しており、不安定であることが予想されたが、空气中で充分に取り扱が出来るほど安定であることがわかったが、一般的な有機溶媒に対して非常に溶解度が悪いため、分離精製が非常に困難であるといった問題点が挙げられた。そこで、ジナフトテトラデヒドロ[10]アヌレンの溶解性

の向上を目的に、ジナフトテトラデヒドロ[10]アヌレンに *tert*-ブチル基を導入することを試みた。ナフタレンを出発原料として用い、既報の論文に従い、フリーデルクラフツアルキル化によりナフタレンに *tert*-ブチル基を導入し、ニトロニウムイオンの求電子付加と還元によりジアミノジ-*tert*-ブチルナフタレンを合成した。その後、*tert*-ブチル基の置換していないゼトレン誘導体の合成と同様の方法で、テトラ-*tert*-ブチルデヒドロ[10]アヌレン(6)を合成し、渡環環化により *tert*-ブチル基を導入したジヨードゼトレン誘導体7へと導いた(図7)。

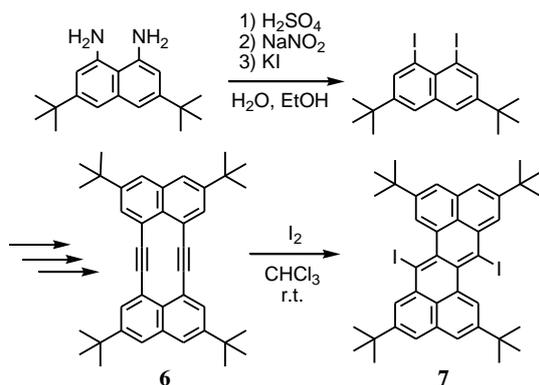


図 7.

次に、菌頭カップリング反応を用いて、フェニルアセチレン、ジメチルアミノフェニルアセチレン、ニトロフェニルアセチレンとクロスカップリングさせることにより、電子供与性基や電子求引性基を有するゼトレン誘導体を合成した(図8)。

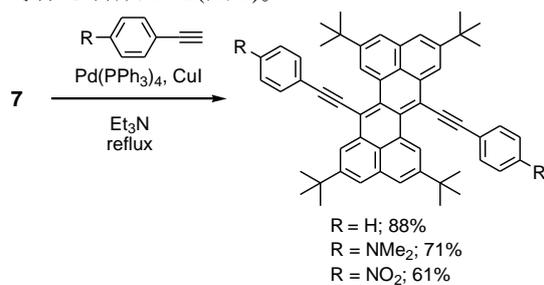


図 8.

合成したいずれのジ-*tert*-ブチルゼトレン誘導体は高い安定性と溶解性を示すことがわかった。これらゼトレン誘導体の紫外可視吸光スペクトル、蛍光スペクトル、ならびにサイクリックボルタンメトリーの測定を行ったところ、導入したアミノ基、ニトロ基の置換基に依存し、コアとなるゼトレンの電子状態が大きく変化することが明らかとなった。

以上、本研究では合成がこれまで合成が困

難であり全く研究対象として取り上げられなかったゼトレンを斬新かつ独創的な手法で合成することに成功し、その物性も明らかにした。

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 13 件)

- ① 梅田 壘、古くて新しい芳香族化合物～有機エレクトロニクス材料への応用～、理工学と技術(関西大学理工学会誌), (査読なし) vol.17, 2010, 33-36.
- ② Rui Umeda, Daijiro Hibi, Koji Miki, Yoshito Tobe, Tetradehydrodinaphtho-[10]annulene and its Transformation into Zethrene: A Hitherto Unknown Dehydroannulene and a Forgotten Aromatic Hydrocarbon, *Pure Appl. Chem.* (査読あり) **82**, 2010, 871-878.
- ③ Rui Umeda, Daijiro Hibi, Koji Miki, Yoshito Tobe, Tetradehydrodinaphtho-[10]annulene: A Hitherto Unknown Dehydroannulene and a Viable Precursor to Stable Zethrene Derivatives, *Org. Lett.* (査読あり) **11**, 2009, 4104-4106.

[学会発表] (計 47 件)

- ① Daijiro Hibi, Rui Umeda, 他 2 名, Synthesis and physical properties of zethrene derivatives, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010年12月15日-20日, Honolulu, Hawaii, USA.
- ② 日比大二郎, 梅田 壘, 他 2 名, ゼトレン誘導体の合成, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月26日-29日, 近畿大学本部キャンパス(大阪).
- ③ Rui Umeda, 他 3 名, Tetradehydro-dinaphtho[10]annulene: A Hitherto Unknown Dehydroannulene and a Viable Precursor to Stable Zethrene Derivatives, The Eleventh International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-11), 2009年11月9日-13日, Rihga Royal Hotel, Kyoto, Japan.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梅田 壘 (UMEDA RUI)

関西大学・化学生命工学部・助教

研究者番号: 70467512