

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05036

研究課題名(和文)ジベンゾバレレン-ヘキサトリエン誘導体の光物性と機能性遷移金属錯体配位子応用

研究課題名(英文)Optical property and application as a ligand for functional transition-metal complexes of dibenzobarrelene-hexatriene derivatives

研究代表者

石井 昭彦(Ishii, Akihiko)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：90193242

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ジベンゾバレレン(DBB)とヘキサトリエン(HT)が一つの二重結合を共有し、さらに典型元素EによりDBBの二つの橋頭位とHTの両末端が結ばれている化合物(DBB(E2)HT)の合成、光物性、及び反応性を研究した。対応する橋頭位ジアニオンと単体Eとの反応により、Eが酸素、硫黄、セレン、テルルのDbb(E2)HTを合成することに成功し、それらの光物性を実験と理論の両面から比較した。一方、橋頭位ジアニオンとピナコールボラン(HBpin)との反応により、橋頭位にBpin基を有する生成物に加え、ホウ素上で環化が起こったDBB((BOH)₂)HTが得られることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では一連のDBB(E2)HT及びその誘導体の合成に成功し、吸収および蛍光波長のシフトや蛍光強度の温度依存性などの特徴を有すること明らかにした。典型元素Eとしては16族の酸素からテルルまですべて合成し、系統的な比較検討が可能となった。当初目的とした14族あるいは15族元素が導入された誘導体の合成には至らなかったが、13族のホウ素が導入された新規化合物の合成に成功した。本研究成果は発光有機化合物の化学に加え有機典型元素化学の知見も大いに広げるものであると考える。今後はホウ素誘導体のフッ化物イオンセンサーへの応用など機能性にも興味をもたれる。

研究成果の概要(英文)：Syntheses, optical properties, and chemical reactivities of a series of compounds (DBB(E2)HT), in which dibenzobarrelene (DBB) and hexatriene (HT) parts share the respective one C-C double bond one another and two bridgeheads of the DBB and terminal 1,6-carbon atoms of the HT are linked with main group elements (E), were investigated. The compounds (E = O, S, Se, and Te) were successfully synthesized by the reaction of the corresponding bridgehead dianions with elemental E, and their optical properties were compared experimentally and theoretically. On the other hand, we found that the reaction with the dianion with pinacolborane (HBpin) yielded DBB((BOH)₂)HT, formed by the cyclization at the boron atoms, in addition to the compound having Bpin groups at the bridgeheads.

研究分野：有機ヘテロ原子化学

キーワード：光物性 ジベンゾバレレン ヘキサトリエン カルコゲン元素 ホウ素 分子内環化 ヒドロゲナーザミミック 四座配位子

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

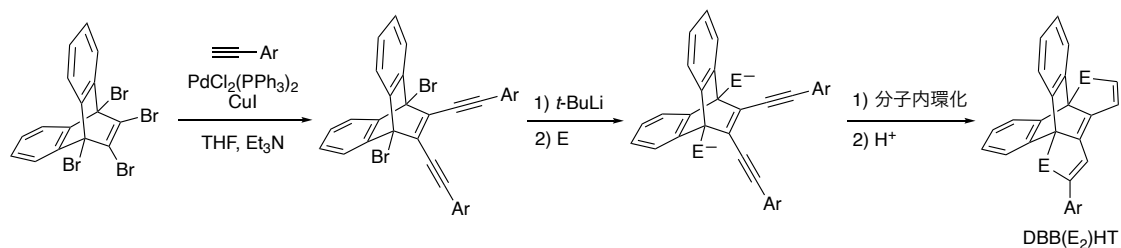
蛍光有機化合物の研究は古くから盛んに行われている。構造的には平面構造を有する化合物やそれらを環状に組み合わせた化合物が多いが、トリプチセン骨格を有するユニークな構造の蛍光有機化合物もいくつか報告されている<引用文献①>。一方、これまで当研究室で研究してきたジベンゾバレレンを基本骨格とする蛍光有機化合物<引用文献②>も同様にユニークな存在であり、蛍光有機化合物の化学の知見を拡張するために、その研究をさらに発展させる必要があった。

2. 研究の目的

ジベンゾバレレン (DBB) とヘキサトリエン (HT) が 2 つの典型元素リンカー (E_2) により融合した新規化合物 (DBB(E_2)HT) の合成と光物性についての基礎的研究を行う。導入する典型元素としては、14 から 16 族の元素を検討する。さらに、ヘキサトリエン部の 2、5 位に硫黄を導入した誘導体、DBB(S_2)HT(S_2) を配位子として用いて機能性遷移金属錯体を合成し、DBB(S_2)HT(S_2) の多機能性を探求する。

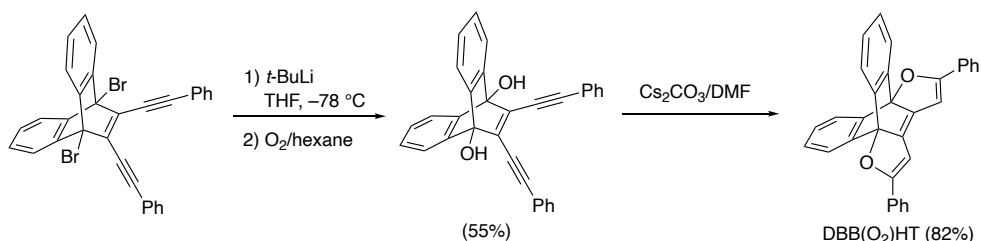
3. 研究の方法

テトラブロモジベンゾバレレンとアリールエチンとの菌頭カップリング反応により前駆体となるビス(アリールエチニル)体を合成した。これを $t\text{-BuLi}$ によりジリチオ化し、求電子試薬 E と反応させ、生じたジアニオンの分子内環化-プロトン化により、目的の DBB(E_2)HT を合成した。得られた DBB(E_2)HT の構造を核磁気共鳴法及び単結晶 X 線構造解析により決定し、紫外可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル、発光量子収率、発光寿命の測定を行い、光物性値を収集した。分子軌道計算により理論的にも考察した。

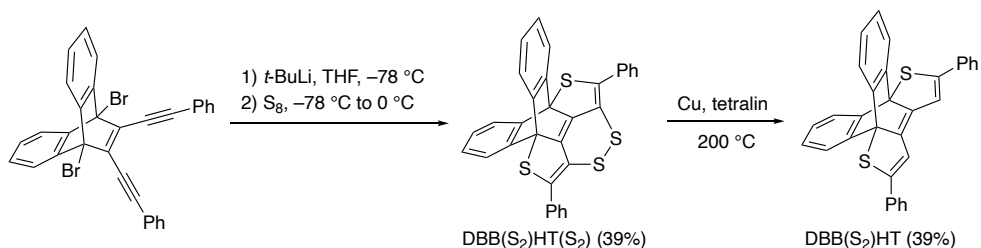


4. 研究成果

(1) DBB(O_2)HT の合成 ジベンゾバレレンの橋頭位に発生させたジリチオ体と酸素分子との反応を検討した。反応条件を最適化し、ジヒドロキシ体を中程度の収率 (55%) で得た。次に、塩基性条件下で橋頭位ヒドロキシ基をヘキサトリエン部のフェニルエチニル基に分子内環化させる条件を最適化し、目的の DBB(O_2)HT を高収率 (82%) で合成することに成功した。ヘキサトリエン部の両末端フェニル基のパラ位に種々の置換基 (CF_3 , F, MeO, Me_2N) を有する誘導体も合成し、光物性を調査した。

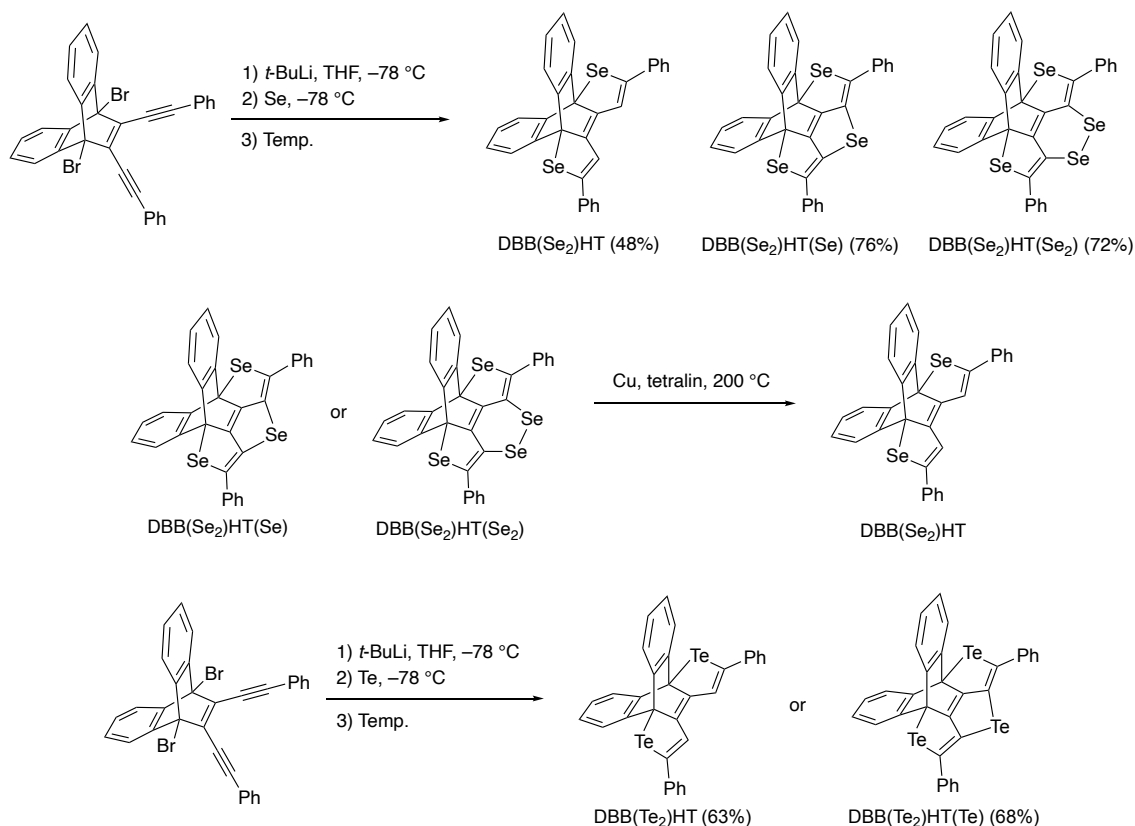


(2) DBB(S_2)HT の合成 先に合成していた DBB(S_2)HT(S_2) と銅粉をテトラリン中で加熱することにより、反応条件下で脱硫と水素化がおり、DBB(S_2)HT を得ることに成功した。



(3) DBB(Se_2)HT 及び DBB(Te_2)HT の合成 橋頭位ジアニオンと単体セレンあるいは単体テルルと

の反応で橋頭位にセレンあるいはテルルを導入した場合は、目的の DBB(Se₂)HT あるいは DBB(Te₂)HT に加え、HT 部の 2, 5 位がセレンあるいはテルル原子で架橋された DBB(Se₂)HT(Se) と DBB(Se₂)HT(Se₂) あるいは DBB(Te₂)HT(Te) が得られた。セレンあるいはテルルの当量及び反応温度を調節することにより、それぞれが主生成物として生成する条件を見出している。例えば、4 モル当量のセレンを用い、-65 °C で反応させた後、この温度で反応停止するすると、DBB(Se₂)HT が 48% の収率で得られた。一方で、DBB(Se₂)HT(Se) あるいは DBB(Se₂)HT(Se₂) から、銅粉/テトラリン処理により DBB(Se₂)HT が 50% 程度の収率で得られた。



(4) DBB(E₂)HT の光物性 DBB(E₂)HT の光物性値を表 1 に纏めた。紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルにおいて、いずれの化合物も振動構造を示した。これは構造の剛直性と高い対称性のためであると考えられる。例として DBB(O₂)HT のスペクトルを図 1 に示す。DBB(O₂)HT、DBB(S₂)HT、DBB(Se₂)HT の溶液中室温での蛍光量子収率 (Φ) は、0.39 から 0.72 と中程度、DBB(Te₂)HT はほとんど蛍光を示さなかったが、興味深いことに、77 K の極低温においては、DBB(O₂)HT、DBB(S₂)HT、DBB(Se₂)HT ではほぼ定量的、DBB(Te₂)HT では 0.69 と大きく増大した。理論計算も含めた考察から、極低温下においては励起一重項状態から励起三重項状態への項間交差が抑制されるためであると考えている。なお、発光寿命を測定し、いずれも数ナノ秒であったことから、これらの発光がリン光ではなく蛍光であることを確認している。粉末状態での蛍光量子収率は低い値であった。

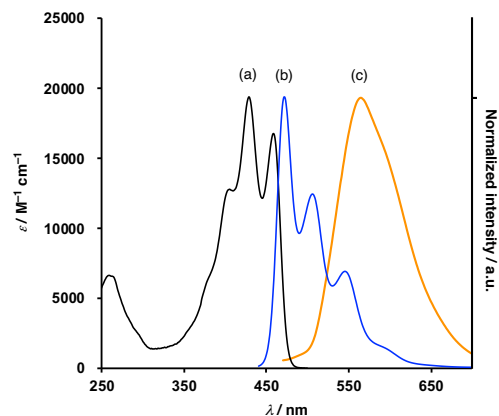
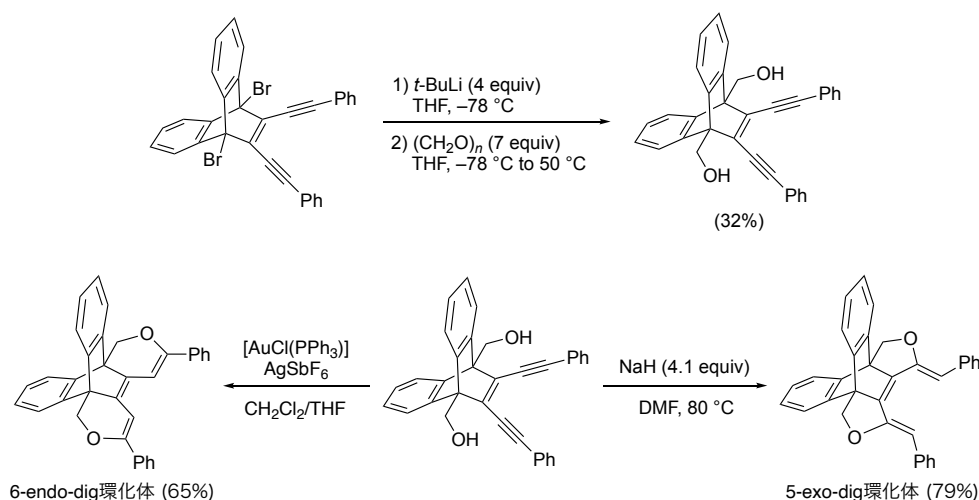


図 1. DBB(O₂)HT の (a) 紫外可視、(b) 蛍光、(c) 蛍光 (粉末) スペクトル

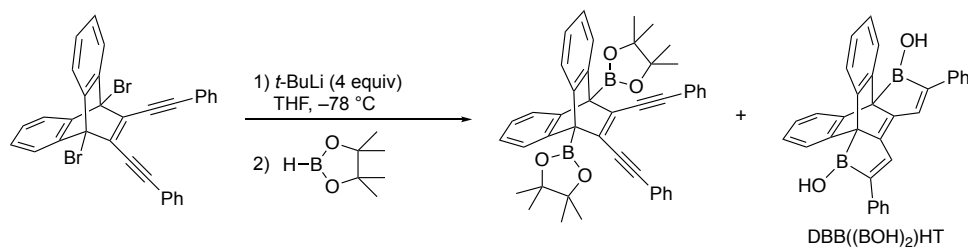
表 1. DBB(E₂)HT の光物性値

	$\lambda_{\text{abs, max}}$ /nm	$\lambda_{\text{em, max}}$ /nm	Φ r. t.	Φ 77 K	Φ powder
DBB(O ₂)HT	405, 429, 459	472, 506, 545	0.49	0.95	0.15
DBB(S ₂)HT	449, 479	499, 537	0.72	0.95	0.03
DBB(Se ₂)HT	449, 478	502, 540	0.39	0.98	0.04
DBB(Te ₂)HT	463, 492	523, 545	<0.01	0.69	—

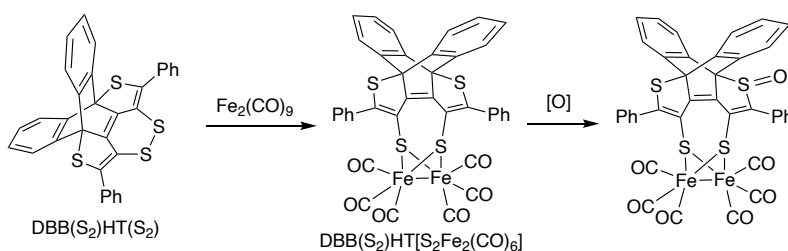
(5) DBB(CH₂O)HT の合成 橋頭位ジアニオンとパラホルムアルデヒドとの反応により、両橋頭位にヒドロキシメチル基が導入された誘導体を得た (32%)。この橋頭位ヒドロキシメチル基のフェニルエチニル基への分子内環化反応を検討し、反応条件により、6-endo-dig 環化と 5-exo-dig 環化が選択的に起こることを明らかにした。すなわち、ルイス酸触媒を用いた場合には 6-endo-dig 環化生成物 (65%)、塩基性条件下では 5-exo-dig 環化生成物 (79%) が選択的に生成した。



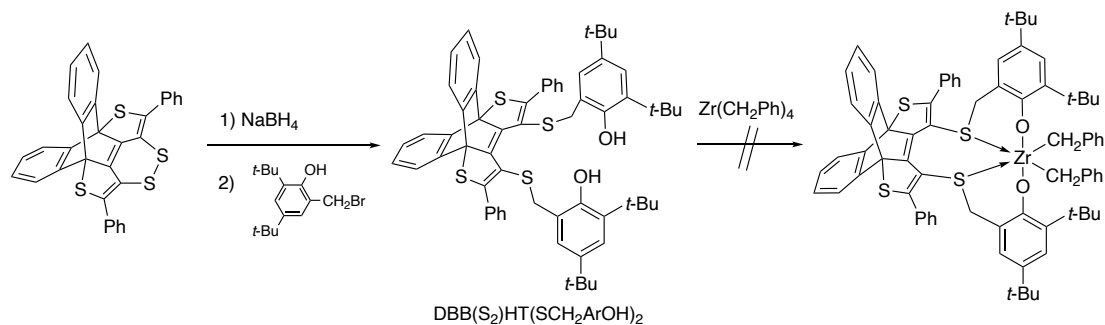
(6) DBB((BOH)₂)HT の合成 橋頭位ジアニオンとピナコールボラン (HBpin) との反応を検討したところ、橋頭位に Bpin 基を有する生成物に加え、ホウ素上で環化が起こった DBB((BOH)₂)HT が得られることを見出した。橋頭位 Bpin 体から DBB((BOH)₂)HT への環化の反応機構については検討中である。DBB((BOH)₂)HT は強い青色ケイ光を示した。



(7) DBB(S₂)HT(S₂) の反応 すでに合成している、2,5 位がジスルフィド架橋されている DBB(S₂)HT(S₂) の構造的特徴を活かし、鉄カルボニル錯体との反応を検討した。DBB(S₂)HT(S₂) と Fe₂(CO)₉ との反応ではそのジスルフィド結合部位が反応し、S₂Fe₂ 核を有する鉄二核カルボニル錯体 DBB(S₂)HT[S₂Fe₂(CO)₆] が生成した。その構造は単結晶 X 線構造解析により決定した。この鉄二核カルボニル錯体の酸化反応を検討したところ、橋頭位硫黄が酸化された。これらの錯体は [Fe-Fe] ヒドロゲナーゼミミックであり、光照射下での触媒的水素発生について興味をもたれ検討した。残念なことにこれら錯体は光照射下で不安定で、DBB(S₂)HT(S₂) に分解することが判明したため、目的の達成には至らなかった。



一方で、DBB(S₂)HT(S₂) に水素化ホウ素ナトリウムを作用させてジスルフィド結合を還元後、臭化ベンジル誘導体 (BrCH₂ArOH) を反応させることでビスフェノール配位子である DBB(S₂)HT(SCH₂ArOH)₂ を合成することに成功した。これを [OSSO] 型四座配位子として用いてテトラベンジルジルコニウムとの反応によりジベンジルジルコニウム錯体の合成を検討したが、成功には至らなかった。



(8) 本研究の位置づけとインパクト、今後の展望

本研究では一連の DBB(E₂)HT 及びその誘導体の合成に成功し、吸収および蛍光波長のシフトや蛍光強度の温度依存性などの特徴を有すること明らかにした。典型元素 E としては 16 族の酸素からテルルまですべて合成し、系統的な比較検討が可能となった。当初目的とした 14 族あるいは 15 族元素が導入された誘導体の合成には至らなかったが、13 族のホウ素が導入された新規化合物の合成に成功した。本研究成果は発光有機化合物の化学に加え有機典型元素化学の知見も大いに広げるものであると考える。今後はホウ素誘導体のフッ化物イオンセンサーへの応用など機能性にも興味をもたれる。

<引用文献>

- ① B. VanVeller, D. Robinson, T. M. Swager, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1182. Y. Wada, H. Nakagawa, S. Matsumoto, Y. Wakisaka, H. Kaji, *Nat. Photonics* **2020**, *14*, 643.
- ② 石井昭彦, 中田憲男, 有機合成化学協会誌, **2018**, *76*, 1042.

5．主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計23件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1．発表者名 小澤彩子、中田憲男、石井昭彦
2．発表標題 ジベンゾバレレン骨格と融合し 2,5-位がセレン架橋された 1,6-ジセレノ-1,3,5-ヘキサトリエン誘導体の合成、酸化および光物性
3．学会等名 第50回有機典型元素化学討論会
4．発表年 2023年

1．発表者名 内藤 潤、中田憲男、石井昭彦
2．発表標題 橋頭位にホウ素置換基を有するジベンゾバレレン誘導体の合成と光物性
3．学会等名 日本化学会第104春季年会
4．発表年 2024年

1．発表者名 梅原菜々花、中田憲男、石井昭彦
2．発表標題 ジベンゾバレレン-ヘキサトリエン骨格を有するO,S混合クラウンエーテルの合成と性質
3．学会等名 日本化学会第104春季年会
4．発表年 2024年

1．発表者名 大島光生、内藤 潤、中田憲男、石井昭彦
2．発表標題 ジベンゾバレレン骨格に組み込まれたセレンまたはテルルを含む1,6-ジ-t-ブチル置換1,3,5-ヘキサトリエン誘導体の合成と光物性
3．学会等名 日本化学会第104春季年会
4．発表年 2024年

1．発表者名 小澤彩子、中田憲男、石井昭彦
2．発表標題 含セレンジベンゾパレレン-ヘキサトリエン誘導体の合成と光物性
3．学会等名 第7回日本セレン研究会
4．発表年 2024年

1．発表者名 長谷川莉帆、中田憲男、石井昭彦
2．発表標題 (1,6-ジアリール-1,6-ジチオ-1,3,5-ヘキサトリエン)-ジベンゾパレレン誘導体の合成と光物性
3．学会等名 第33回基礎有機化学討論会
4．発表年 2023年

1．発表者名 小澤彩子、中田憲男、石井昭彦
2．発表標題 ジベンゾパレレン骨格と融合し 2,5-位がセレン架橋された 1,6-ジセレノ-1,3,5-ヘキサトリエン誘導体の合成、酸化および光物性
3．学会等名 第50回有機典型元素化学討論会
4．発表年 2023年

1．発表者名 内藤 潤、中田憲男、石井昭彦
2．発表標題 橋頭位にホウ素置換基を有するジベンゾパレレン誘導体の合成と光物性
3．学会等名 日本化学会第104春季年会
4．発表年 2024年

1．発表者名 梅原菜々花、中田憲男、石井昭彦
2．発表標題 ジベンゾバレレン-ヘキサトリエン骨格を有する0,S混合クラウンエーテルの合成と性質
3．学会等名 日本化学会第104春季年会
4．発表年 2024年

1．発表者名 大島光生、内藤 潤、中田憲男、石井昭彦
2．発表標題 ジベンゾバレレン骨格に組み込まれたセレンまたはテルルを含む1,6-ジ-t-ブチル置換1,3,5-ヘキサトリエン誘導体の合成と光物性
3．学会等名 日本化学会第104春季年会
4．発表年 2024年

1．発表者名 小澤彩子、中田憲男、石井昭彦
2．発表標題 含セレンジベンゾバレレン-ヘキサトリエン誘導体の合成と光物性
3．学会等名 第7回日本セレン研究会
4．発表年 2024年

1．発表者名 矢口皓稀、中田憲男、石井昭彦
2．発表標題 酸素架橋ジベンゾバレレン-1,6-ジアリールヘキサトリエン誘導体の光物性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 2022年

1．発表者名 奥村孝哉、中田憲男、石井昭彦
2．発表標題 9,10-ビス(ヒドロキシメチル)-11,12-ビス(フェニルエチニル)ジベンゾパレレンの分子内環化反応
3．学会等名 第12回CSJ化学フェスタ
4．発表年 2022年

1．発表者名 岩井千馬、中田憲男、石井昭彦
2．発表標題 ジベンゾパレレン-(1,6-ジオキシ-1,6-ジフェニルヘキサトリエン)誘導体の合成と溶液中および固体状態における光物性
3．学会等名 第49回有機典型元素化学討論会
4．発表年 2022年

1．発表者名 奥村孝哉、中田憲男、石井昭彦
2．発表標題 9,10-ビス(ヒドロキシメチル)-11,12-ビス(フェニルエチニル)ジベンゾパレレンのルイス酸触媒による二重分子内環化反応
3．学会等名 日本化学会第103春季年会
4．発表年 2023年

1．発表者名 矢口皓稀、中田憲男、石井昭彦
2．発表標題 ジベンゾパレレンと融合した1,6-ジアリール-1,6-ジオキシ-1,3,5-ヘキサトリエン誘導体の合成と光物性
3．学会等名 日本化学会第103春季年会
4．発表年 2023年

1．発表者名 岩井千馬、中田憲男、石井昭彦
2．発表標題 ジベンゾパレレン-(1,6-ジオキシ-1,6-ジフェニルヘキサトリエン)誘導体の合成および溶液中、固体状態およびポリマー薄膜中における発光特性
3．学会等名 日本化学会第103春季年会
4．発表年 2023年

1．発表者名 小澤彩子、中田憲男、石井昭彦
2．発表標題 ジベンゾパレレン骨格と融合した1,6-ジセレン-1,3,5-ヘキサトリエン誘導体の合成、酸化および光物性
3．学会等名 日本化学会第103春季年会
4．発表年 2023年

1．発表者名 内藤 潤、中田憲男、石井昭彦
2．発表標題 骨格に組み込まれた含テルル1,6-ジフェニル-1,3,5-ヘキサトリエン誘導体の合成と光物性
3．学会等名 日本化学会第103春季年会
4．発表年 2023年

1．発表者名 長谷川莉帆、中田憲男、石井昭彦
2．発表標題 ジベンゾパレレン-(1,6-ジフェニル-1,6-ジチオ-1,3,5-ヘキサトリエン)誘導体の合成と光物性
3．学会等名 日本化学会第103春季年会
4．発表年 2023年

1. 発表者名 岩井千馬、中田憲男、石井昭彦
2. 発表標題 ジベンゾバレレン骨格と融合した1,6-ジオキシ-1,6-ジフェニルヘキサトリエン誘導体の合成と光物性
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 熊田 将、庄司真由、中田憲男、石井昭彦
2. 発表標題 ジベンゾバレレン骨格と融合した3,6-ジヒドロ-3,6-ピス(チオメチレン)-1,2-ジチイン誘導体の合成と反応
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小澤彩子、中田憲男、石井昭彦
2. 発表標題 ジベンゾバレレン骨格と融合した1,7-ジヒドロジセレンロ[3,4-b:3',4'-d]セレンフェンの合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022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
---------	---------