

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月4日現在

機関番号：32615

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750033

研究課題名（和文） ヘテラコロネン類の合成と酸化還元活性色素系の構築

研究課題名（英文） Synthesis of hexathiacoronene and construction of redox active dye system

研究代表者

小林 潤司 (KOBAYASHI JUNJI)

国際基督教大学教養学部・准教授

研究者番号：90334242

研究成果の概要（和文）：

2,3,6,7,10,11-ヘキサブトキシトリフェニレンを出発原料として、TMEDA存在下、8当量の *n*-BuLi を作用させ、3時間加熱かくはんしたところ、効率よくヘキサリチオ体が発生することを見いだした。続いて、発生させたヘキサリチオ体に過剰量の単体硫黄を反応させたところ、トリフェニレンの湾部に硫黄原子が導入されたと思われる化合物が得られた。この生成物を LiAlH_4 で還元し、ヘキサチアコロネンの前駆体である、ヘキサメルカプトトリフェニレンへと誘導した。

研究成果の概要（英文）：

Starting from 2, 3, 6, 7, 10, 11-hexabutoxytriphenylene, it was allowed to react with 8 equivalents of *n*-BuLi in the presence of TMEDA. When the reaction mixture was heated under reflux condition for 3 hours, hexalithiotriphenylene was generated effectively. Treatment of this hexalithiotriphenylene with excess amount of elemental sulfur gave the product, in which sulfur atoms were introduced into the bay position of triphenylene. This product was reduced by LiAlH_4 to give hexamercaptotriphenylene, the precursor of hexathiacoronene.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	30,00,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

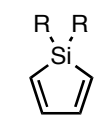
科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：コロネン、ジスルフィド、酸化還元、光物性

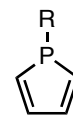
1. 研究開始当初の背景

従来の π 共役系化合物にホウ素や、ケイ素、リンなどの典型元素を組み込んだ化合物はヘテロ- π 共役化合物として知られ、 π 共役系と典型元素固有の原子軌道とが効果的に

相互作用することによって優れた物性を発現することが知られている。実際にシロールやホスホールなどの



シロール

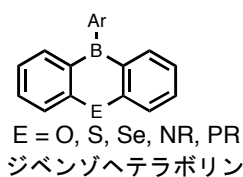


ホスホール

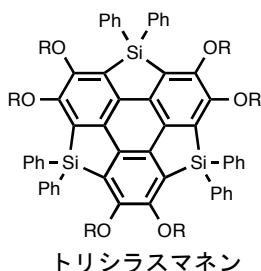
化合物では有機 EL 素子などに応用され、新世代の材料として盛んに研究が進められている。さらに、これらの化合物の電子特性を向上させる目的で、基本骨格をラダー型に伸張させた分子群の合成にも多くの有機化学者が挑んでいる。これらの共役系拡張型ヘテロ- π 共役化合物群では蛍光特性の向上などが見られ、このような分子戦略が効果的であることが実証されている。

しかし、このような1次元的な π 共役系の伸張は2量体、3量体程度までは効果的であるものの、それ以上の伸張についてはエネルギー的にそれほど有意な差を生ずることが少ないこと、化合物の不安定性や、合成の困難さなど、様々な問題点が存在する。

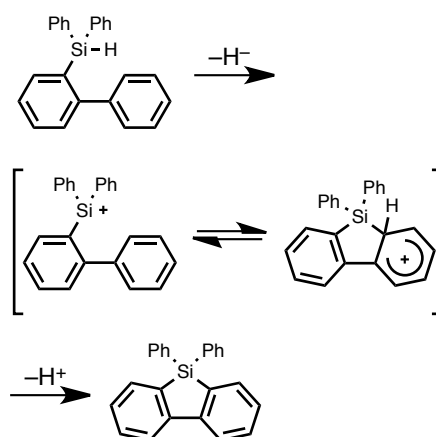
代表者は、これまでにドナー元素として15, 16族元素を組み込んだ含ホウ素 π 共役系化合物、ジベンゾヘテラポリン類を



合成し、これらの π 共役系をラダー型に伸張した化合物群の合成にも取り組んできたが、上記のような問題点に直面し、新たな分子設計の必要性を感じた。すなわち、1次元的な共役系の伸張ではなく、2次元の平面的な共役系の拡張を施した分子群の開発が有効であると考えた。実際に、代表者らはトリフェニレンの3つの湾部にシロール骨格を縮環させたトリシラスマネンを、新たに開発したSila-Friedel-Crafts反応を活用することで達成している。この化合物は可視部にリン光を発生し、かつ一電子還元の際に安定な一電子還元体を生じるなど、1次元拡張型のラダー型ジベンゾシロールでは見られない性質を示した。この結果は、 π 共役化合物群の π 共役系の次元拡張は新規物性の獲得に有効であると言える。

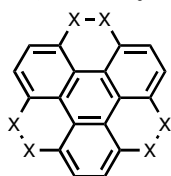


Sila-Friedel-Crafts反応



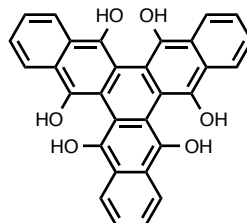
2. 研究の目的

代表者は今回この考え方をさらに発展させ、次元拡張型ヘテロ- π 共役化合物群に酸化還元特性を付与することを目指した。すなわち、トリシラスマネンではトリフェニレンの湾部にケイ素架橋部を導入していたが、酸化還元による可逆的な結合形成能と、それに付随した π 共役系の性質の変化を期待して、ジスルフィド結合やジシラン部位を導入した化合物・1,2,5,6,9,10-ヘキサヒドロヘキサヘテラコロネン（以下、ヘテラコロネン）類を設計した。ジスルフィド結合やジシランは酸化還元により、可逆的に結合形成をするため、分子の共鳴構造を動的に制御することができる。そのため、上述の2次元拡張型ヘテロ- π 共役分子で見られた安定性や三重項特性を動的に制御しうる新たな色素系の構築が可能となる。



X = S, PR, SiR₂
ヘテラコロネン

これに類する化合物の例としては Laatsch (独) らによって報告された、Hepta[2.2.2]starphene-6,7,11,12,17,18-hexaol があり、酸化によるキノン型への変換が見いだされている。



3. 研究の方法

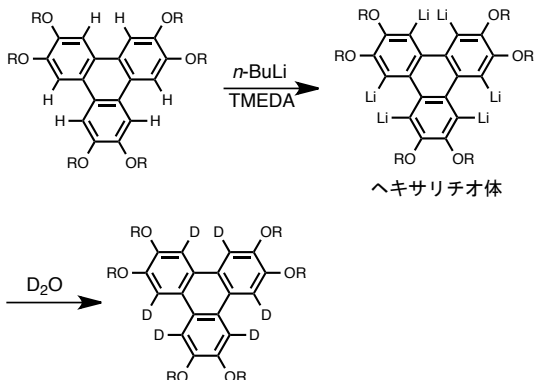
(1) まず、ヘテラコロネン類の合成を行う。ヘテラコロネン合成に向けて、その前駆体としてヘキサリチオ体の単離を行い、各種試剤との反応により、トリフェニレンの湾部に6つの典型元素官能基の導入を行い、酸化により典型元素間の結合を形成させることで、ヘテラコロネンの合成を行う。

(2) 続いて合成したヘテラコロネン類の構造、および光学特性、電気化学的特性を明らかにする。特に中心のトリフェニレン部に由来するリン光特性や、典型元素間結合に由来する可逆的な酸化還元特性を明らかにする。

(3) 先に明らかにした光学特性が酸化還元によってどのように変化するかを明らかにする。すなわち、光学特性の動的制御の達成を目指す。さらに溶液状態での性質の解明にとどまらず、素子作成への応用を視野に入れ、バルク状態での特性解明についても検討する。

4. 研究成果

まず、2,3,6,7,10,11-ヘキサブトキシトリフェニレンを出発原料として、トリチアコロネンの合成中間体であるヘキサリチオトリフェニレンの発生条件の検討を行った。TMEDA存在下、過剰量の*n*-BuLiを作用させ、24時間加熱かくはんし、重水で反応を停止し、生成物の重水素化率からヘキサリチオトリフェニレンの発生率を求めた。*n*-BuLiの当量を6当量から10当量まで変化させ、また温度条件についても室温から環流温度まで様々検討を行った。



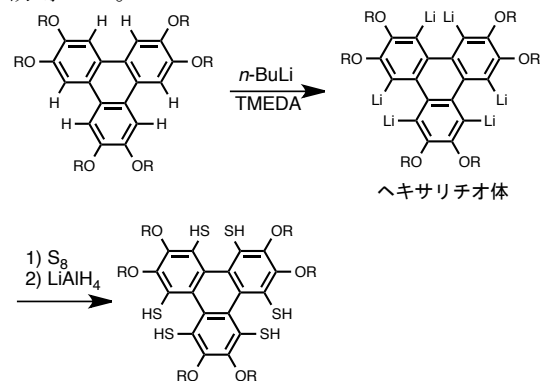
その結果、8当量の*n*-BuLiを用いたところ、収率94%、重水素化率92%で、最も効率よくヘキサリチオ体が発生することを見いだした。*n*-BuLiの当量を増加させたところ、重水素化率は向上したものの、回収率が低下し、副成物の生成が示唆された。このヘキサリチオ体は、不活性雰囲気下、ヘキサン中であれば環流温度まで存在しうることが明らかになり、また濃縮を行っても分解することはなく、溶媒交換後、その後の反応に用いることが出

ることが明らかとなった。さらに、グローブボックス中であれば、固体として、貯蔵可能なほどの安定性を有していることもわかった。このヘキサリチオトリフェニレンは形式上中央のトリフェニレン部位が6価のアニオン状態となり、このように負電荷が集中した物質が安定に存在するという事は極めて興味深い。

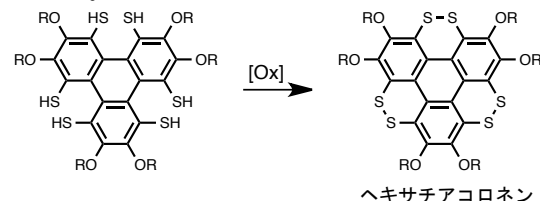
また、トリフェニレン周縁のアルコキシ基をブトキシ基からエトキシ基へと変更した分子についても同様の検討を行い、効率よくリチオ化が進行することを見いだしている。

また、トリフェニレン周縁のアルコキシ基をブトキシ基からエトキシ基へと変更した分子についても同様の検討を行い、効率よくリチオ化が進行することを見いだしている。

続いて、発生させたヘキサリチオ体に過剰量の単体硫黄を反応させて、生成物の解析を行った。その結果、トリフェニレンの湾部の1箇所、2箇所、および3箇所にそれぞれ硫黄原子が導入されたと思われる化合物が得られた。¹H NMRの結果、分子の対称性、芳香族プロトンの消失などから、トリフェニレンの3箇所の湾部に硫黄原子が導入されたと推察した。この生成物を水素化アルミニウムリチウムで還元し、ヘキサチアコロネンの前駆体である、ヘキサメルカプトトリフェニレンへと誘導した。

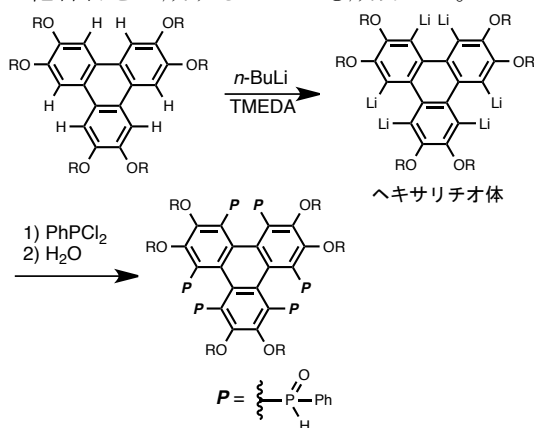


これらの生成物の酸化還元挙動についても併せて検討した。先に合成したヘキサメルカプトトリフェニレンを空气中酸化し、ヘキサチアコロネンへの変換を検討した。それによってヘキサメルカプトトリフェニレンとは異なる分子へと変換されたことが示唆されたが、ヘキサチアコロネンと同定することは出来なかった。



またこの硫黄類縁体については光学特性についても検討を行い、この分子が弱いながらも蛍光を発することを見いだしている。硫黄原子の導入に伴って、分子の平面性が大きく崩れていると予測されるが、このようにトリフェニレンの蛍光特性を維持していることは大変興味深い結果である。

また硫黄に代えてリン試剤として、可能のジクロロフェニルホスフィンを作用させたところ、マススペクトルおよび各種NMRよりトリフェニレンの湾部にリン原子が6つ導入された化合物を生成することにも成功した。



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3件)

- ① “Application of the sila-Friedel-Crafts reaction to the synthesis of π -extended silole derivatives and their properties”, Furukawa, S.; Kobayashi, J.; Kawashima, T., *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 9326-9336.
- ② “Synthesis of a C_3 symmetric host molecule for C_{60} bearing a bicyclic triarylphosphate framework”, Kobayashi, J.; Domoto, Y.; Kawashima, T., *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 134-135.
- ③ “Synthesis and Optical Properties of a Bis(Benzothiaborino)Carbazole, a Thiaborin-Carbazole Mixed Ladder-Type π -Conjugated Molecule”, Agou, T.; Kobayashi, J.; Kawashima, T., *Phosphorus and Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, **2010**, *185*, 947-951.

[学会発表] (計5件)

- ① 「ヘキサリチオトリフェニレンの発色とトリヘテラスマネンの合成」小林潤司, 新学術領域研究「高次 π 空間の創発と機能開

発」第6回公開シンポジウム, 2011年9月, 岡崎.

- ② “Synthesis and Properties of Triheterasumanens”, Junji Kobayashi, Shunsuke Furukawa, Shunsuke Haga, and Takayuki Kawashima, 新学術領域研究「高次 π 空間の創発と機能開発」第2回国際シンポジウム, 2010年11月, 京都.
- ③ 「分子内ラジカル環化反応を活用したジベンゾホスホール誘導体の合成と光物性」小林潤司・古川俊輔・芳我俊介・川島隆幸, 第21回基礎有機化学討論会, 2010年9月, 名古屋.
- ④ 「トリヘテラスマネンの合成と性質」小林潤司・古川俊輔・芳我俊介・川島隆幸, 新学術領域研究「高次 π 空間の創発と機能開発」第4回公開シンポジウム, 2010年7月, つくば.
- ⑤ 「ジベンゾホスホール骨格の新規構築法の開発と応用」小林潤司・古川俊輔・芳我俊介・川島隆幸, 新学術領域研究「高次 π 空間の創発と機能開発」第3回公開シンポジウム, 2010年4月, 岡崎.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ

http://subsite.icu.ac.jp/people/junjiko_bayashi/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林潤司 (KOBAYASHI JUNJI)

国際基督教大学教養学部・准教授

研究者番号: 90334242

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし