

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350024

研究課題名(和文)フルバレンを鍵骨格とした電子受容性 共役分子群の創製

研究課題名(英文) Synthesis and Properties of Electron Deficient pi-Systems Including Fulvalene as a Key Segment

研究代表者

村田 理尚 (Murata, Michihisa)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：30447932

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：多環芳香族炭化水素(PAH)の骨格内に5員環を含む化合物群はCP-PAHとよばれる。CP-PAHは、6員環のみからなるPAHには見られない特徴として、高い電子受容性やユニークな反応性を示すことが知られている。本研究では、フルバレンの部分構造であり、かつ反芳香族性をもつピラシレンに焦点をあて、この骨格をテトラセンに組み込んだテトラベンゾ縮環型ピラシレン(TBP)の高効率な合成ルートを実証し、TBPが高い電子受容性をもつことを明らかにした。さらに、TBPがユニークな反応性を示すことを見出し、固体状態でも高い量子収率で発光する湾曲型および平面型 共役化合物に誘導できることを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：Polycyclic aromatic compounds containing fully unsaturated pentagon ring(s) (CP-PAHs) have been intensively studied because of their unique properties such as high electron affinity and reactivity. In this research project, we demonstrated an efficient route for the synthesis of tetrabenzo-fused pyracylene (TBP), which includes both pyracylene and tetracene moieties as key segments. TBP was shown to possess high electron affinity and was found to undergo addition reactions with n-butyllithium or benzyne. These unique reactions allowed us to create 1,4-addition compound or triptycene-type adduct with a curved or planar π -system, respectively. These compounds exhibited distinct emission behaviors in a concentrated solution and solid state.

研究分野：化学

キーワード：構造有機化学 PAH CP-PAH 固体発光 エキシマー 分子間相互作用 電子受容性

1. 研究開始当初の背景

多環芳香族炭化水素 (PAH) の骨格内に 5 員環を含む化合物群は CP-PAH (cyclopenta-fused PAH の略) とよばれている。CP-PAH 類は、6 員環のみからなる PAH には見られない特徴として、高い電子受容性、求核剤とのユニークな反応性、第二励起状態からの発光特性などが知られ、近年では有機電子材料としての幅広い潜在性にも期待が高まっている (K. N. Plunkett, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15783.)。代表的な CP-PAH としては、ルビセン、ジベンゾペンタレン、デカシクレンなどが知られ (図 1)、最近でも世界的にいくつかのグループで研究されているが、多様な構造を実現させる汎用性のある CP-PAH の合成法が十分には確立されておらず、また、誘導体を合成するために必要となる反応性に関する基礎的な研究も不十分な段階にある。

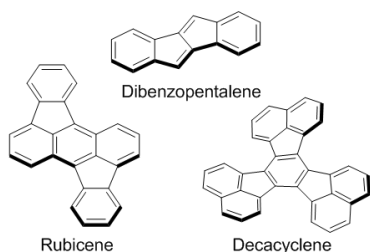


図1. 5員環縮合型 π 共役分子 (CP-PAH) の例

2. 研究の目的

本研究は、高い電子受容性をもつ CP-PAH を、フラレーンの部分構造を鍵骨格に用いて設計・合成しようとするものである。研究開始時は、DFT 計算の結果から、ペンタフルバレンを鍵構造と捉えていたが、後に反芳香族性をもつピラシレン骨格の寄与が大きいと考えられたことから、これを鍵骨格とした π 共役化合物の合成に取り組むこととした。本研究は、電子輸送 (n 型) 材料や狭バンドギャップ型材料の基本骨格となる CP-PAH を新たに提供することに加えて、CP-PAH に特有の反応性を開拓し、それを生かした特異な三次元 π 共役系の創製へ展開することも目的として実施したものである。

3. 研究の方法

(1) ピラシレン構造を含む CP-PAH の効率的合成: CP-PAH の効率的な合成法の確立に向けて、正孔輸送 (p 型) 材料であるテトラセンが高い HOMO 準位および豊富な反応性をもつことに着目し、分子内酸化的カップリングにより 5 員環の縮合構造を効率的に構築できるものと考えた。この手法により、フラレーンの部分構造であるピラシレン骨格をテトラセンに組み込んだ π 拡張型分子の高効率合成の実証に取り組んだ (図 2)。

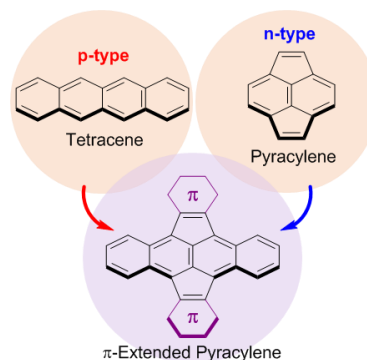


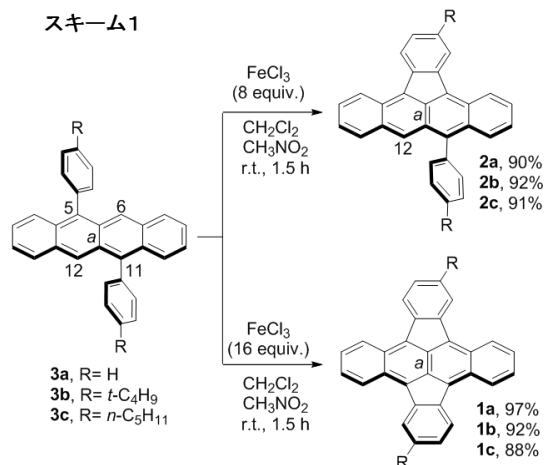
図2. テトラセンとピラシレンを含む CP-PAH

(2) テトラベンゾ縮環ピラシレンの反応性開拓: これまで CP-PAH に特有な反応性として、有機リチウム反応剤による置換反応または付加反応がいくつか報告されている (L. T. Scott, et al., *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 88. M. Saito, et al., *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6062. F. Wudl, et al., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2642. 等)。これらの知見を踏まえ、ピラシレン構造を含む CP-PAH に対する求核反応や付加環化反応を検討し、その結果として得られる湾曲型または平面型 π 共役系化合物の基礎特性評価を実施した。

4. 研究成果

(1) ピラシレン構造を含む CP-PAH の効率的合成と性質: 上述の研究目的に沿い、テトラベンゾ縮環型ピラシレン **1** の合成に取り組んだ。ベンゾ縮環型ピラシレン骨格は、5,11-ジフェニルテトラセン **3** の FeCl_3 を酸化剤として用いた分子内環化反応により構築できると考えた。そこで、反応条件について検討した結果、 FeCl_3 を 8 当量用いた場合には、片側のフェニル基だけが環化した化合物 **2** が生成し、16 当量用いたところ、両側のフェニル基が環化した化合物 **3** が濃青色固体として高収率で単離することができた (スキーム 1)。

Scholl 反応は一般に、ラジカルカチオン経由またはアレニウムイオン経由で進行すると考えられているが、 MeSO_3H を用いた **3** の



環化が全く進行しなかったことから、スキーム 1 に示す反応はラジカルカチオン経路で進行したものと考えることができる。実際、ラジカルカチオン種に関する DFT 計算をおこなうと、**3a⁺**では C6 位と C12 位、**2a⁺**では C12 位のスピ密度が高いことが示された。なお、**3** の環化により得られる生成物としては 3 種類の異性体を考えることができるが、DFT 計算の結果、**1** が最も不安定と見積もられた。環化反応が速度論的に進行したことを示唆する結果である。

テトラベンゾ縮環型ピラシレン **1b** の X 線結晶構造解析の結果を図 3 に示す。テトラセン部位の中央の結合 *a* に着目すると、フェニル基の環化により 5 員環が構築されることに伴い、結合長が短くなることがわかった (**3a**: *a* 1.451(3) Å, **2a**: *a* 1.417(2) Å, **1b**: *a* 1.381 Å)。ピラシレンは中央の結合 (1.360(3) Å) の二重結合性が高いことが知られている。したがって、**1b** はテトラセンとしての構造特性に加えて、ピラシレンと類似した特徴を併せもつことが明らかとなった。また、**1b** は嵩高い置換基をもつにもかかわらず、分子間の面間距離 3.34 Å でカラム状の密な π スタック構造をとることもわかった。

化合物 **1a** の基礎特性を評価したところ、予想通り、高い電子受容性 (還元電位: -1.24 V vs. Fc/Fc⁺ in CH₂Cl₂) と、可視光領域における強い吸収特性 ($\lambda_{\text{abs}} = 613 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 4.17$) をもつことがわかり、とくに有機薄膜太陽電池の電子輸送 (n 型半導体) 材料としての潜在性を示した。

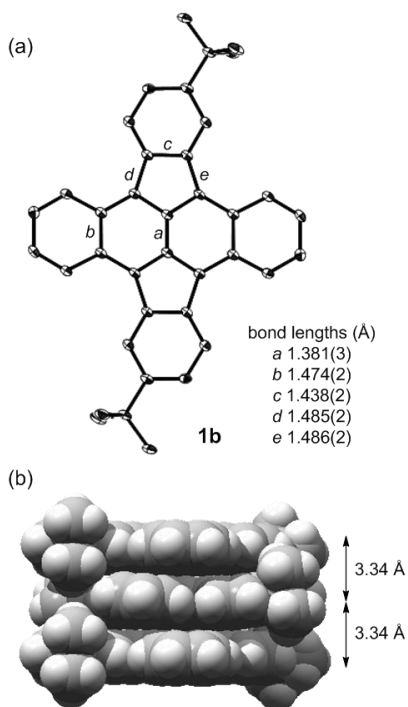


図3. 化合物 **1b** の X 線構造

(2) テトラベンゾ縮環ピラシレンの反応性開拓: 上述の通り、いくつかの CP-PAH に関しては、有機リチウム反応剤の求核付加または置換反応が報告されている。また、フラレン類が求核付加に対して豊富な反応性を示すことも広く知られている。そこで、テトラベンゾ縮環ピラシレン **1a** に *n*-ブチルリチウムを THF 中、-78 °C で作用させた後、求電子剤を加えたところ、1,4-付加体 **4** が選択的に生成することがわかり、CP-PAH の特異な反応性を見出すことができた (スキーム 2)。この反応は、*n*-ブチルリチウムの求核付加により生じるシクロペンタジエニル (Cp) 型アニオン中間体 **6** を経由して進行したと考えられる (図 4)。中間体 **6** の HOMO は C12 位において軌道係数が高いことから、求電子剤との反応が C12 位で位置および立体選択的に進行したものと考えられる。また、中間体 **6** の最適化構造を見ると、曲がった π 共役骨格をもつことから、これを Cp 型アニオン配位子として利用した新しい金属錯体の合成が今後可能になると考えている。さらに、**1a** はテトラセンの反応性を保持していることを反映して、ベンザインの付加が進行し、トリプチセン型構造をもつ付加体 **5** が得られた。固体構造の詳細については後述するが、X 線結晶構造解析の結果、**4** は湾曲型の、**5** は平面型の π 共役面をもつことが明らかとなった。この結果は、CP-PAH を鍵骨格に用いて、新しい三次元 π 共役分子を創製できることを示すものである。

トルエン希薄溶液中における **4a** (8.6×10^{-6}

スキーム 2

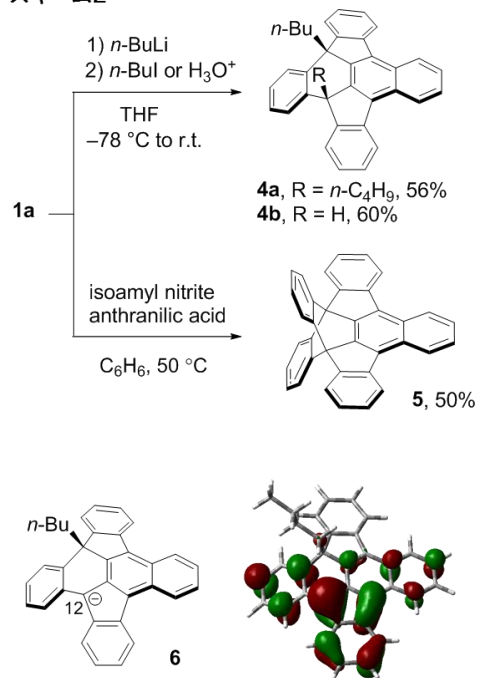


図4. アニオン中間体 **6** の HOMO (B3LYP/6-31G*)

M) と **5** (7.1×10^{-6} M) の発光特性を評価した結果、剛直な π 共役骨格を反映して、ともに強い青色発光を示した (**3a**: $\lambda_{em} = 407$ nm, $\Phi = 0.99$, $\tau = 3.2$ ns, **4a**: $\lambda_{em} = 388$ nm, $\Phi = 0.98$, $\tau = 2.3$ ns) (図 5)。一方、これらの化合物は、高濃度溶液中もしくは結晶中において、吸収特性にはほとんど変化がないのに対して、発光特性において顕著な違いが見られた。すなわち、**4a** は高濃度 (7.9×10^{-3} M) のトルエン溶液中で、発光が大きく長波長側にシフト ($\lambda_{em} = 509$ nm, $\Phi = 0.51$, $\tau = 7.1$ ns) し、黄色の発光を示した (図 5 a)。この発光帯の長波長シフトは、蛍光寿命が長くなったことを考慮すると、エキシマー発光によるものと考えられる。さらに興味深いことに、**4a** の結晶も強い黄色発光 ($\lambda_{em} = 547$ nm, $\Phi = 0.88$) を示すことがわかった。一方、**5** においては、高濃度溶液中 ($\lambda_{em} = 404$ nm, $\Phi = 0.50$, $\tau = 2.8$ ns) および結晶状態 ($\lambda_{em} = 441$ nm, $\Phi = 0.73$) において顕著な長波長シフトは見られず、いずれも青色発光を示した (図 5 b)。

X 線結晶構造解析の結果、**4a** はその湾曲した π 共役面の凹面間でダイマー構造を形成していることがわかった (図 6)。一方、**5** は平面 π 共役部分が大きくスリップしたパッキング構造をもつことがわかった。 π 共役分子の三次元構造の違いにより発光特性が大きく変化したことは、今後の固体発光分子設

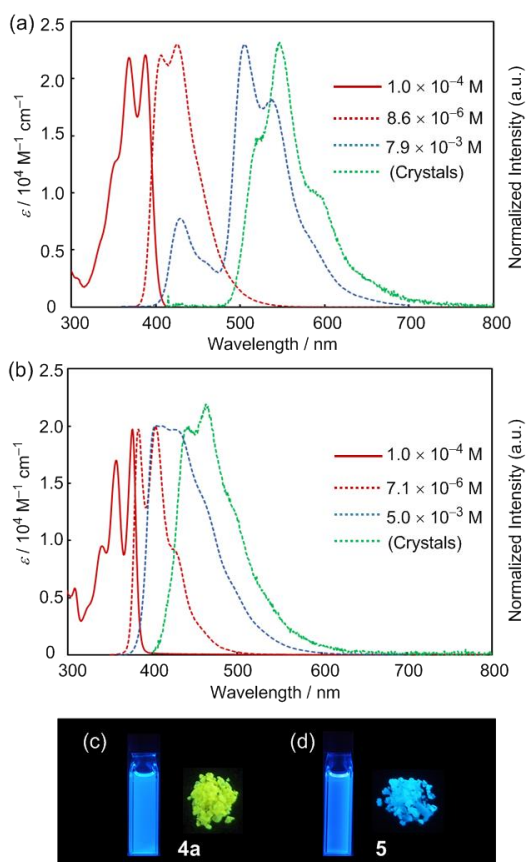


図5. (a) 湾曲型分子 **4a** と (b) 平面型分子 **5** のトルエン溶液および結晶の吸収・発光スペクトル、および (c, d) 写真

計の指針となり得るものである。

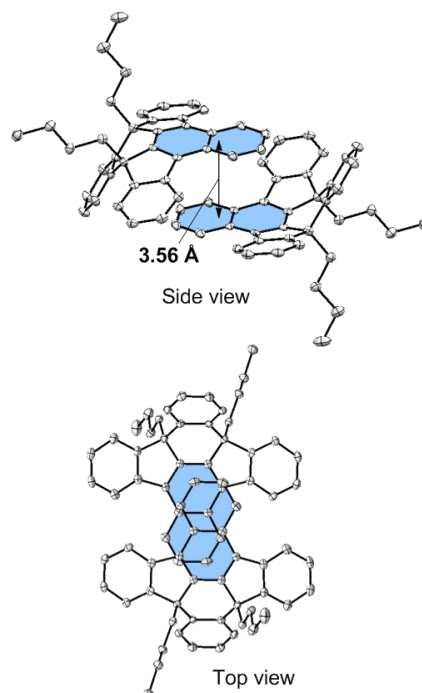


図6. 湾曲型分子 **4a** の結晶中における face-to-face 型ダイマー構造

(3) 分子内酸化的カップリングによるナフト縮環型テトラセンの合成：上述の知見を踏まえ、より大きな CP-PAH の合成にも取り組んだ。具体的には、ジナフチルテトラセン誘導体 **7** の分子内環化反応を検討したところ、予想とは異なり、5 員環と 6 員環を構築する様式で環化反応が進行し、新しい CP-PAH **8** が得られた。この化合物は 950 nm にまで及ぶ近赤外光領域に幅広い吸収ピーク ($\lambda_{abs} = 745$ nm) を示した。また、X 線結晶構造解析の結果から、**8** は捻れた π 共役面をもち、薄

スキーム3

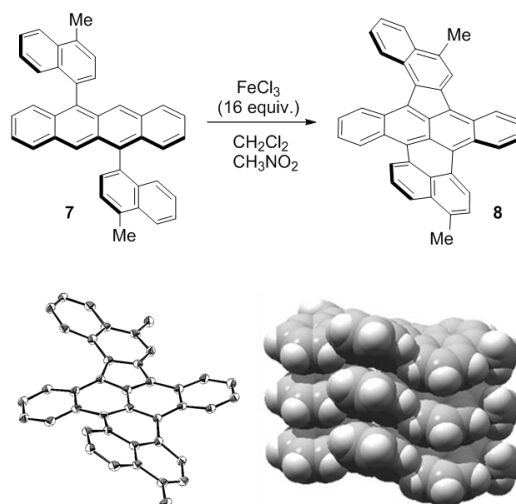


図6. 湾曲型分子 **8** のX線結晶構造とパッキング

膜中において異方的な電荷輸送特性を示す基本骨格としての可能性が示された。

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 1 2 件)

1) Chaolumen, M. Murata, Y. Sugano, A. Wakamiya, Y. Murata, “Electron Deficient Tetrabenzo-fused Pyracylene and Conversions into Curved and Planar π -Systems with Distinct Emission Behaviors” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, in press, DOI: 10.1002/anie.201503783. (査読有)

2) Chaolumen, H. Enno, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, “Dibenzo[*a,f*]perylene Bisimide: Effects of Introducing Two Fused Rings” *Chem. Asian J.*, **2014**, *9*, 3136–3140, DOI: 10.1002/asia.201402688. (査読有)

[学会発表] (計 5 2 件)

1) Chaolumen, M. Murata, Y. Sugano, A. Wakamiya, Y. Murata, “Electron Deficient Tetrabenzo-Fused Pyracylene and Conversions into Curved and Planar π -Systems with Distinct Emission Behaviors”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), 2015 年 12 月 15–20 日, Hawaii, USA.

2) M. Murata, Chaolumen, Y. Sugano, A. Wakamiya, Y. Murata, “Regio- and Stereoselective Conversion of Planar Tetrabenzopyracylene to Curved π -Systems”, 16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-16), 2015 年 7 月 5–10 日, Madrid, Spain.

3) Chaolumen, M. Murata, Y. Sugano, A. Wakamiya, Y. Murata, “Conversion of Tetrabenzo-Fused Pyracylene to Curved and Planar π -Systems with Intense Solid-State Emission”, 第十回有機元素化学セミナー, 2015 年 6 月 8 日, 京都.

4) Chaolumen, M. Murata, Y. Sugano, A. Wakamiya, Y. Murata, “Synthesis and Properties of Tetrabenzopyracylene Derivatives”, 日本化学会 第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26–29 日, 千葉.

5) 村田理尚, Chaolumen, 若宮淳志, 村田靖次郎, 「 π 拡張型ピラシレンの合成, 性質および反応」, 第 5 回 統合物質シンポジウム, 2014 年 12 月 19–20 日, 愛知.

6) Chaolumen, H. Enno, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, “Synthesis, Structure, and Properties of Dibenzo[*a,f*]perylene Bisimide Derivatives”, The International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -Molecules and Materials (CURO- π), 2014 年

10 月 19–21 日, 京都.

7) Chaolumen, H. Enno, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, “Effects of Dibenzo-Fused Structure at the *a* and *f* Bonds in the Perylene Bisimide Skeleton”, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ, 2014 年 10 月 14–16 日, 東京.

8) Chaolumen, H. Enno, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, “Synthesis and Properties of Dibenzo[*a,f*]perylene Bisimide Derivatives”, 第 25 回基礎有機化学討論会, 2014 年 9 月 7–9 日, 宮城.

9) Chaolumen, H. Enno, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, “Dibenzo[*a,f*]perylene Bisimide: Effects of the Construction of Tetracene Core”, The 4th International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis, Kyoto University, 2014 年 7 月 10–11 日, 京都.

10) M. Murata, Y. Sugano, A. Wakamiya, Y. Murata, “Synthesis and Properties of π -Extended Pyracylenes”, 分子システム研究第 3 回春季研究会, 2014 年 4 月 24–25 日, 滋賀.

11) M. Murata, Y. Sugano, A. Wakamiya, Y. Murata, “Tetrabenzopyracylene: Facile Synthesis, Aromaticity, and Electronic Properties”, Institute for Chemical Research International Symposium 2014 – The Science and Technology of Smart Materials –, 2014 年 3 月 10–12 日, 京都.

12) M. Murata, Y. Sugano, A. Wakamiya, Y. Murata, “Synthesis and Properties of π -Extended Pyracylenes”, The 3rd International Conference on the MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis, 2014 年 1 月 10–11 日, 福岡.

13) M. Murata, Y. Sugano, A. Wakamiya, Y. Murata, “Tetrabenzopyracylene: Facile Synthesis, Aromaticity, Solid State Structures, and Electronic Properties”, 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-15), 2013 年 7 月 28 日–8 月 2 日, Taipei, Taiwan.

[その他]

ホームページ等

1) 所属する研究室のホームページ

<http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~kouzou/index.html>

2) 京都大学化学研究所研究者情報

<http://rdb.kuicr.kyoto-u.ac.jp/researchers/view/murata+michihisa>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村田 理尚 (Murata Michihisa)

京都大学化学研究所・助教

研究者番号 : 30447932