

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 27 日現在

機関番号：17501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410050

研究課題名(和文)多層[3.3]シクロファンの合成と機能化について

研究課題名(英文)Synthesis and functionalization of multilayered [3.3]cyclophanes

研究代表者

芝原 雅彦 (Shibahara, Masahiko)

大分大学・教育福祉科学部・教授

研究者番号：60253762

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：スルースペース・スルーボンド両経路による効果的な渡環 電子相互作用についての系統的な研究を行うため、多層[3.3]パラおよびメタシクロファンの合成について検討を行った。また、[3.3]シクロファンを組み込んだドナー(D)・ブリッジ(B)・アクセプター(A)系色素の合成は、パラシクロファン系については架橋部位となるジプロモ[3.3]PCPの4種の異性体の合成に成功した。メタシクロファン系においては3層および4層ジプロモ[3.3]MCPを合成し、両末端ベンゼン環へドナー部位としてカルバゾールをアクセプター部位としてナフタリイミドを導入したD-B-A系色素の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：I examined the synthesis of multilayered [3.3]para and metacyclophanes to perform a systematic study on the transannular π -electronic interaction by both through-space and/or through-bond electronic interactions. In addition, in the donor (D)-bridge (B)-acceptor (A) systems that incorporated [3.3]cyclophanes, I succeeded the synthesis of all four possible isomers of dibromo[3.3]paracyclophanes, i.e., pseudogeminal, pseudortho, pseudometa, and pseudopara isomers. In the [3.3]metacyclophane systems, I succeeded the synthesis of three- and four-layered dibromo[3.3]metacyclophanes, and incorporated the acceptor (naphthalimide) and the donor (carbazole) moieties into both ends benzene rings.

研究分野：構造有機化学

キーワード：シクロファン 渡環 電子相互作用 分子ワイヤー 色素増感剤

1. 研究開始当初の背景

芳香環が積層した場合に生じる、空間・結合両経路による最も効率よい渡環π電子相互作用を調べる上での重要な観点、渡環距離を適切に保ち、芳香環の歪みを小さくすることである。これまで多くの多層[2.2]シクロファン(CP)が合成されているが、[2.2]パラシクロファン(PCP)はベンゼン環の大きな歪みが影響すること、また、多層[2.2]メタシクロファン(MCP)では[2.2]MCPのアンチ配座に由来する構造をとる等の問題点があり、多層[2.2]CP系は純粋な渡環π電子相互作用を見積もる系として適しているとはいえない。これに対し、[3.3]CP系はベンゼン環の歪みが小さく、効果的な渡環π電子相互作用が期待され、合成の困難さから多くの研究が行われていなかった。

2. 研究の目的

渡環π電子相互作用とは、芳香環が積層したときに生じる相互作用で、例えばDNAの二重らせん高次構造の安定化には核酸塩基間の渡環π電子相互作用が寄与している。また、有機半導体のキャリア伝導においても重要な役割を果たしており、ナノスケールサイズでの分子設計を行うためには、渡環π電子相互作用の基礎物性データは重要な知見となる。多層[3.3]CPはトリメチレン架橋により芳香環の歪みが少なく平面性を保ち、渡環π電子相互作用に適した芳香環距離を有していることから、渡環π電子相互作用の多層化が及ぼす影響について系統的な研究の対象として格好のモデル化合物であるといえる。一般に、トリメチレン架橋を有する[3.3]CPは合成が困難であるが、これまでに我々は数多くの2層[3.3]CP、3層から6層までの多層[3.3]MCP、3層および4層[3.3]PCP並びに2層から4層までの多層[3.3](3,5)ピリジノファン(PyP)を合成し、その構造と渡環π電子相互作用および配座解析についての研究を行ってきた。そこで、今回、(1)さらなる多層化を行い渡環π電子相互作用の系統的な解明を行うこと、(2)多層[3.3]CPの両末端にピリジン環を導入した多層[3.3](3,5)PyPを利用した中心に空孔を有するマクロサイクル型金属錯体の合成、および(3)シクロファンの渡環π電子相互作用を利用した機能性有機材料への展開を試みることにした。

3. 研究の方法

(1)多層[3.3]PCPの合成

これまでに確立している多層[3.3]PCPの合成法を利用し鍵化合物のジプロマイド**1**および**2**を合成する。次に、例えば**1**を**3**とカップリングすることでジオン体**4**および**5**とし、ケトン体の時点でHPLCを利用し分離する。次いでカルボニル基を還元することで目的物の5層[3.3]PCP**6**および**7**と変換する(図1)。

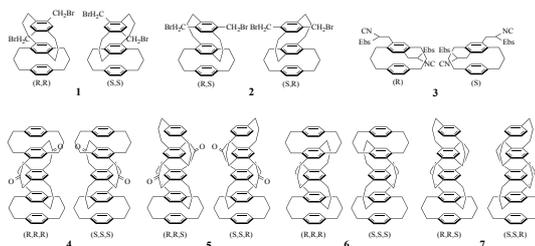


図1. 5層[3.3]PCP

(2)多層[3.3](3,5)PyPの金属錯体の合成

2層および4層[3.3](3,5)PyP、**8**および**9**において、金属錯体形成を試みる(図2)。2層および4層[3.3](3,5)PyPは末端のピリジン環窒素がシン形の配座をとっており、錯体形成により中心に空孔を有するマクロサイクルを形成すると予想され、X線構造解析によりその構造を明らかにする。

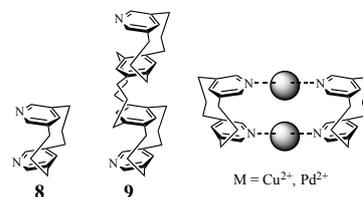


図2. 多層[3.3](3,5)PyPとその金属錯体

(3)シクロファンを組込んだ機能性有機材料への展開

多層[3.3]CPを架橋部位としたDonor(D)-多層[3.3]CP(B)-Acceptor(A)分子を合成し、分子ワイヤーおよび色素増感剤としての物性評価を行う(図3)。

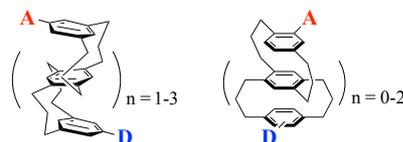


図3. 多層[3.3]CPを組込んだD-B-A系分子

4. 研究成果

(1)多層[3.3]PCPの合成

5層[3.3]PCPの合成は確率しているEbsMIC法を用いて行なった。最終的なカップリング反応は、3層ジプロマイド**1**および**2**と2層EbsMICアダクト**3**をカップリングし、加水分解することで5層ジオン体**4**および**5**を得た。しかし、3層プロモメチル体および5層ジオン体の収率が低いため収率の向上が課題となっている。5層ジオン体の生成はNMRおよびHRMSで確認し、¹H-NMRスペクトルにおいては混合物ではあるが内部芳香族プロトンの高磁場シフトが3層および4層[3.3]PCP同様に観測された。

(2)多層[3.3](3,5)PyPの金属錯体の合成

合成に成功した2層[3.3](3,5)PyPの銅(II)錯体についてX線結晶構造解析に成功し、期待された中心に空孔を有するマクロサイク

ルの構造を確認できた (図4)。その他の金属, また4層[3.3](3,5)PyPについては良好な単結晶を得ることに課題が残っている。

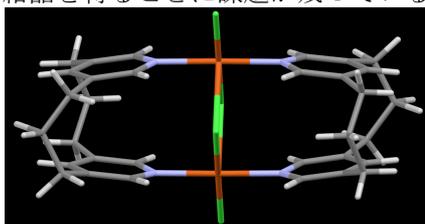


図4. 2層[3.3](3,5)PyPの銅(II)錯体

(3)シクロファンを組込んだ機能性有機材料への展開

①多層[3.3]PCP系

2層ジブロモ[3.3]PCP (図5)の合成は, ブロモメチル体 **14** とその TosMIC アダクト **15** のカップリング反応により行った (図6)。カップリングにより得られたジオン体 **16** を Wolff-Kishner 還元することで, 2層ジブロモ[3.3]PCP を4種の異性体混合物として得た。異性体混合物の分離はシリカゲルカラムにより, *pseudogeminal* **10**, *pseudoortho* **11** および *pseudometa* **12** と *pseudopara* **13** に分離した後, *pseudometa* と *pseudopara* の混合物は溶解度の差により *pseudopara* を単離, 最終的に *pseudometa* は HPLC により単離を行った。

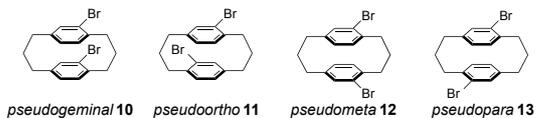


図5. 2層ジブロモ[3.3]PCP

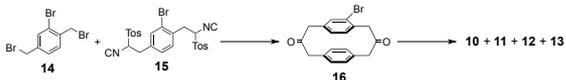


図6. 2層ジブロモ[3.3]PCPの合成ルート

また, *pseudogeminal* **10**, *pseudoortho* **11** および *pseudopara* **13** については X線構造解析に成功した (図7)。

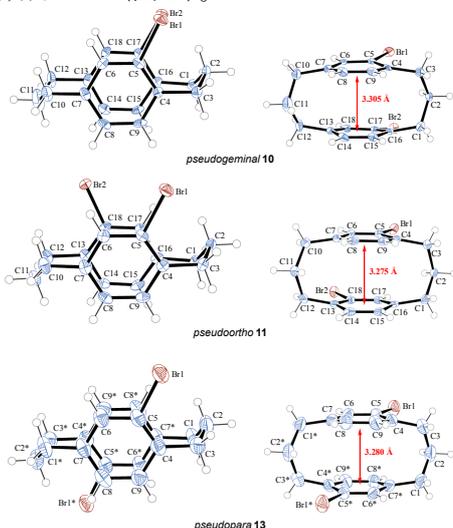


図7. 2層ジブロモ[3.3]PCP X線構造

カップリングによるジブロモ[3.3]PCPの合成は, 4種の異性体得られることから, 用途に応じたジブロモ体得られる有用な合成であると考えられる。

②多層[3.3]MCP系

3層および4層ジブロモ[3.3]MCP **22** および **23**の合成は, TosMIC アダクト **17** と対応するテトラブロマイド **18** および **19** をカップリングし, テトラケトン **20** および **21** とした後, 還元することで合成した (図8)。

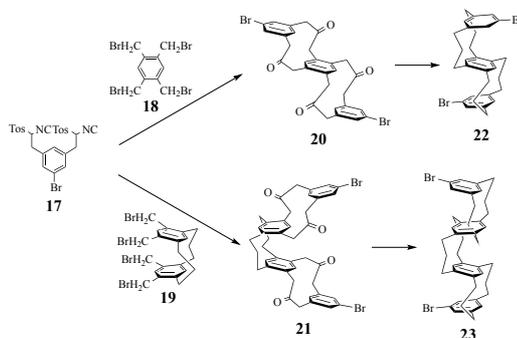


図8. 3層および4層ジブロモ[3.3]MCPの合成スキーム

また, 得られた3層および4層ジブロモ[3.3]MCPにドナー部位としてカルバゾールをアクセプター部位としてナフタルイミドを導入したD-B-A系分子の合成に成功した (図9)。

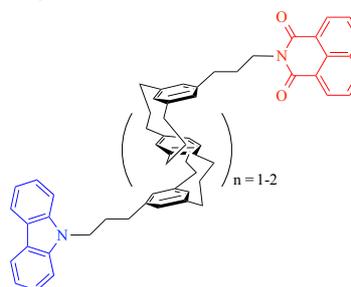


図9. 架橋部位に3層および4層[3.3]MCPを組込んだD-B-A系分子

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7件)

① 芝原 雅彦, 渡邊 源規, 宮崎 隆聡, 五島 健太, 松本 泰昌, 新名主 輝男, Synthesis of Dibromo[3.3]paracyclophanes, Synthesis, 査読有, 48巻, 2016, 1197-1201 DOI: 10.1055/s-0035-1560421

② 芝原 雅彦, 渡邊 源規, 五島 健太, 宮崎 隆聡, 張 華, 中山 悠希, 新名主 輝男, Structural properties of five- and six-layered [3.3]metacyclophanes, Tetrahedron Letters, 査読有, 55巻, 2014, 7089-7093

doi:10.1016/j.tetlet.2014.10.151

③宮崎 隆聡, 芝原 雅彦, 藤重 隼一, 渡邊 源規, 五島 健太, 新名主 輝男, Synthesis, and Electronic and Photophysical Properties of [2.2]- and [3.3]Paracyclophane-Based Donor-Donor'-Acceptor Triads, Journal of Organic Chemistry, 査読有, 79 巻, 2014, 11440-11453
DOI: 10.1021/jo5020273

[学会発表] (計7件)

①芝原 雅彦他, Synthetic study of Donor-Bridge-Acceptor triad with three-layered [3.3]cyclophanes as bridge, 日本化学会第96 春季年会, 平成28年3月26日, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府京田辺市)

② 芝原 雅彦他, Synthesis and Functionalization of Multilayered [3.3]Cyclophanes, International Symposium on Construction and Application of Functional Molecules/Systems, 平成27年10月19日, Yilan (Taiwan)

③芝原 雅彦他, ジブロモ[3.3]パラシクロファンの合成と構造, 第25回基礎有機化学討論会, 平成26年9月8日, 東北大学川内キャンパス (宮城県仙台市)

[図書] (計1件)

①芝原 雅彦他, Pan Stanford Publishing, Organic Structures Design - Applications in Optical and Electronic Devices, 2014, 95-135

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

芝原 雅彦 (SHIBAHARA, Masahiko)

大分大学・教育福祉科学部・教授

研究者番号: 60253762