

2017年度 博士研究員研究成果報告書

氏名 (所属研究室) 三好 宏和 (理工学研究科羽村研究室)

研究課題 面不齊アセノファン類の合成と機能開拓

研究期間 2017年4月1日～2018年3月31日

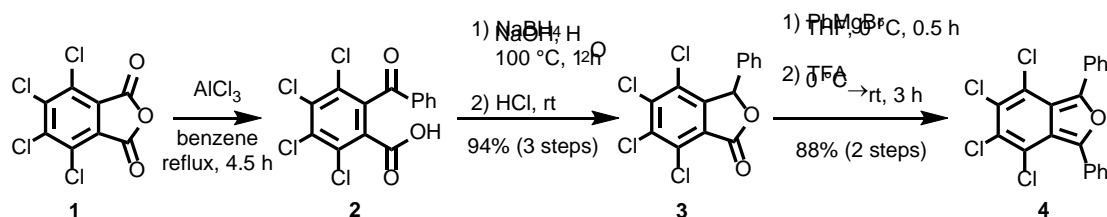
研究成果概要

本年度は主に以下の二つの研究を行った。

1) オクタクロロペンタセンの合成

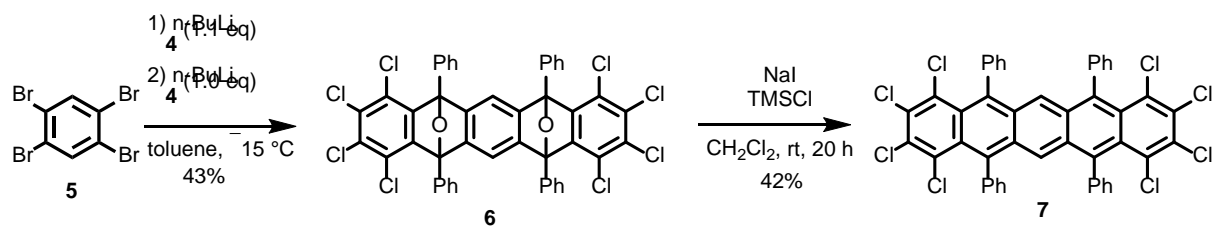
ペンタセンは近年半導体材料の候補として研究されている。ペンタセンそのものはp型半導体特性を示すことが報告されているが、ハロゲン置換することにより、n型半導体特性やアンバイポーラ特性を示すことが報告されている。私はハロゲン化ペンタセンの半導体特性の見解を深めるために、八つの塩素を導入したペンタセンの合成を行うことにした。

まず鍵化合物となるイソベンゾフラン誘導体の合成に取り組んだ。テトラクロロフタル酸無水物 (**1**) にフリーデルクラフツ反応によりフェニル基の導入し、水素化ホウソナトリウムによるカルボニル基の還元後、塩酸により処理をすることでラクトン **3** を得た。続いて、Grignard試薬によりフェニル基の導入し、トリフルオロ酢酸を作用させることで、テトラクロロイソベンゾフラン誘導体 **4** を合成した (Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of **4**.

次にテトラブロモベンゼンと *n*-ブチルリチウムを作用させることにより生じたベンザインと **4** を段階的に反応させることによりジエポキシペンタセン **6** とした。**6** の芳香族化を検討した結果、ヨウ化ナトリウムとクロロトリメチルシランを用いることにより、目的のペンタセン **7** の合成に成功した (Scheme 2)。現在はパッキング構造を確認するために、単結晶の作成を検討中である。

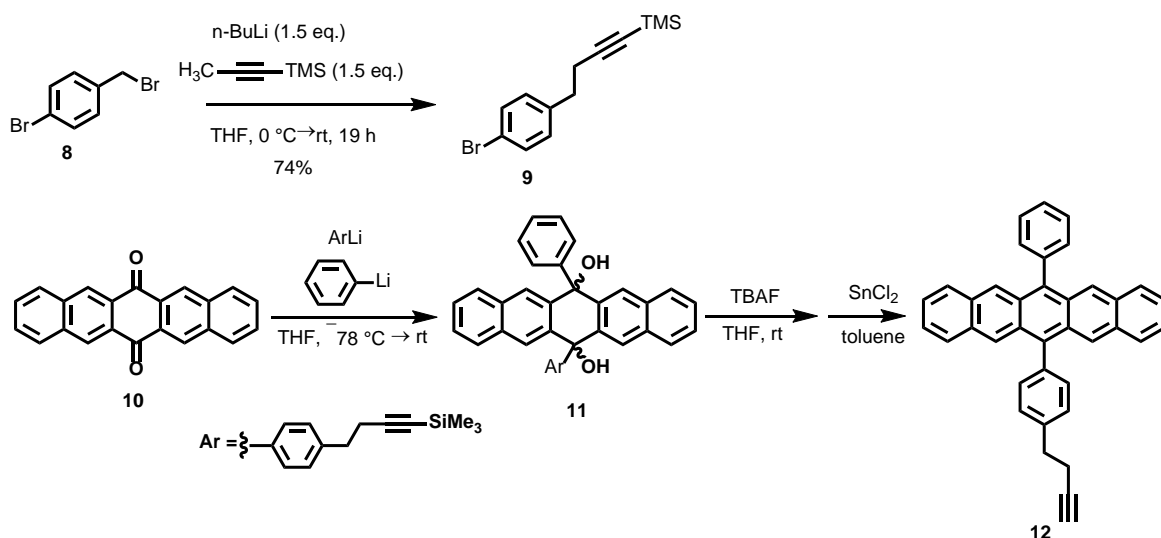


Scheme 2. Synthesis of **7**.

2) 末端にアルキンを持つペンタセンの合成とその変換

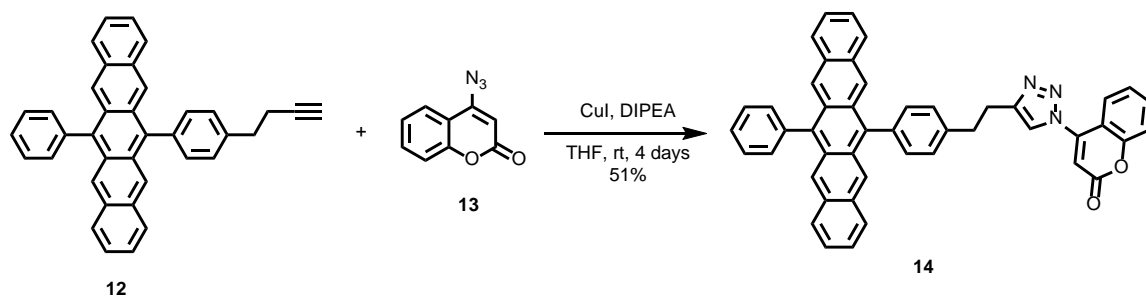
光励起三重項電子を用いた動的核偏極 (トリプレットDNP) は低温の条件を必要とせずに NMR の感度を劇的に向上させる手法として注目されている。ペンタセンは励起電子がトリプレットDNP に適した特性を持っており、様々な試料の高偏極化を可能している。しかし、ペンタセン自体の難溶性のためにホスト分子 (クマリン) と均一に混ざらず、高偏極化できないという問題がある。そこで、クマリンを連結したペンタセンを合成し、均一な混合物となるか検討することにした。

クマリンとペンタセンの連結はクリック反応を用いることにした。まず文献記載の方法に従い、末端アルキンをトリメチルシリル基で保護したベンゼン誘導体 **9** を合成した。次にブロモベンゼンと **9** の THF 溶液に *n*-ブチルリチウムを作用させ、生じたリチオ体とペンタセンキノンと反応させてジオール **11** を合成した。フッ化テトラ-*n*-ブチルアンモニウムを用いてトリメチルシリル基を脱離させ、最後にジオールの塩化スズ(II) による還元的脱ヒドロキシ化により、目的のペンタセン **12** を合成した。



Scheme 3. Synthesis of **12**.

次にクマリンアジド **13** と **12** とのクリック反応を検討したところ、反応時間は長い時間を要するものの、ヨウ化銅(I) とジイソブチルエチルアミンを用いることにより、クマリンが結合したペンタセン **14** の合成に成功した。現在はこのクマリンペンタセン **14** がクマリン誘導体をホストとする固体中で均一な混合物となる条件について検討している。



Scheme 4. Synthesis of **14**.