

# 関西学院大学 研究成果報告

2021年3月17日

関西学院大学 学長殿

所属：理工学研究科  
職名：博士研究員  
氏名：植田泰之

以下のとおり、報告いたします。

研究制度	<input type="checkbox"/> 特別研究期間 <input type="checkbox"/> 自由研究期間 <input type="checkbox"/> 大学共同研究 <input type="checkbox"/> 個人特別研究費 <input checked="" type="checkbox"/> 博士研究員 ※国際共同研究交通費補助については別様式にて作成してください。
研究課題	高反応性分子の自己環形成反応を鍵とするベルト型分子の合成研究
研究実施場所	関西学院大学
研究期間	2020年4月1日～2021年3月31日(12ヶ月)

## ◆ 研究成果概要 (2,500字程度)

上記研究課題に即して実施したことを具体的に記述してください。

### <研究概要>

$\pi$ 共役系分子は、物性科学や材料科学において、新たな機能の宝庫と言われる重要な物質群であり、多様な $\pi$ 共役化合物を自在に合成するための新しい方法論の開拓が望まれている。

本研究では、キノイド構造を有するイソベンゾフランを高反応性分子として活用する新しい $\pi$ 共役系分子の合成を目指すとともに、新たな物性の開拓を基盤とした機能性分子の合成を試みた。具体的には、湾曲した三次元状 $\pi$ 共役化合物であるシクラセン類を標的分子とし、それらの大量供給および官能基の自在導入を可能とする実用的な合成法の確立と物性・機能性の評価を行なった。本研究成果により、合成化学分野ならびに有機エレクトロニクス材料をはじめとする応用分野に多大なインパクトを与えることが期待できる。フラーレンやポルフィリンに代表される $\pi$ 共役分子は、その新たな機能に対する高い潜在能力を有するため近年急速な進展を見せており、有機ELをはじめ有機薄膜太陽電池や有機半導体など有用なデバイスに活用されている。これらの優れた未来材料を開発してゆく上で、 $\pi$ 共役分子の効率的な合成は重要な要素となる。しかし、標的分子が複雑かつ高次である程その合成は煩雑となるため、多様な $\pi$ 電子系化合物を自在に合成できる新しい方法論の開発が望まれている。

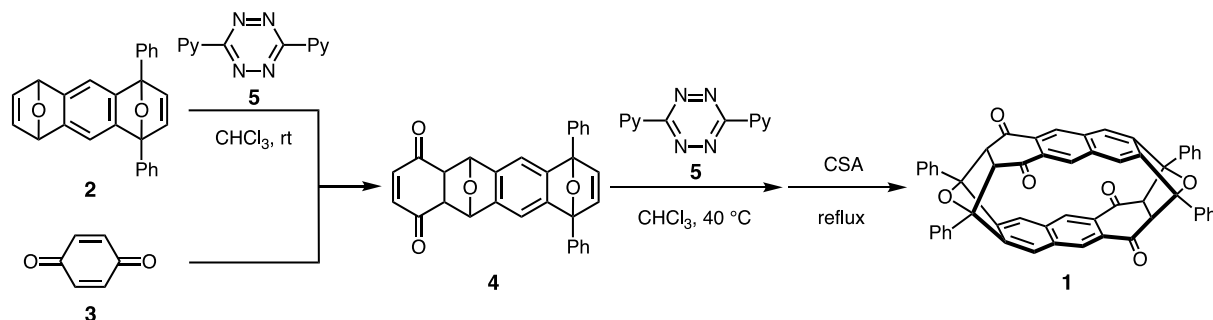
### ＜研究背景＞

上記課題の解決に向け、等研究室では、分子内に高反応性部位とその受容性部位とをあわせ持つドナー・アクセプター型分子の逐次的活性化法の開発に取り組んできた。すなわち、分子内にベンザイン発生部位を有する置換イソベンゾフラン(平面 $10\pi$ 系分子)を合成ブロックとして取り上げ、ベンザイン発生部位(アクセプター部位)とイソベンゾフラン(ドナー部位)を交互に利用することにより、多環性骨格の連続的かつ選択的な構築に成功している。例えば、ジブロモイソベンゾフランとベンザインとを反応させると[4+2]環化付加反応が進行し、三環性酸素架橋体を与える。続いて、これにアルキルリチウムを作用させるとジブロモベンゼン部位から新たにベンザインが発生し、再度イソベンゾフランと反応させると同様の環化付加反応が進行し、縮環構造がさらに伸長した五環性化合物を与える。実際に、この手法を応用し、置換ペンタセンをはじめとする高次ポリアセン類の迅速合成に成功している (*Org. Lett.* **2014**, *16*, 286.)。

### ＜研究成果＞

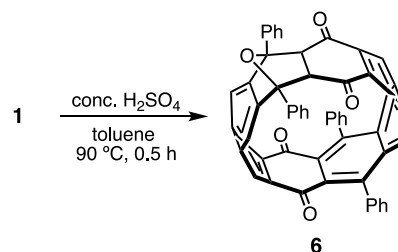
上記背景を踏まえ、イソベンゾフランの潜在的に高い反応性をさらに引き出し、 $\pi$ 共役系の自在拡張による新物質の創製に着目した。本研究では、上述の手法を応用し、従来までの平面状構造の構築から三次元構造を持つ $\pi$ 共役ベルト状分子の創製へと展開さらに、シクラセン類の合成に向けた最終段階の芳香族化の検討を行った。

具体的には、まず初めにベルト型分子 **1** の合成を行った。すなわち、容易に入手可能なテトラブロモベンゼンから2工程を経て合成することができるジエポキシアントラセン **2** に対し、容易に調整可能なテトラジン **5** を定量的に作用させることにより環選択的に発生させたイソベンゾフランをベンゾキノン **3** で捕捉して環化付加体 **4** を得た。次に、**4** とテトラジン **5** との反応と続く、酸性条件による芳香族化を行なった後に発生するイソナフトフランの自己環形成反応により、ベルト型分子 **1** を合成することに成功した。



次に、得られたベルト型分子 **1** の化学的安定性について調査を行なった。具体的には、熱的安定性を調べることにした。すなわち、テトラクロロエタン溶液中で $140^{\circ}\text{C}$ に加熱したところ、興味深いことに、溶液の色は黄色から緑色へと変化し、この温度でベルト型分子からretro-[4+2]型の逆反応が生じていることが示唆された。なお、加熱した溶液を室温に冷ますと、再び元の黄色溶液に戻り、[4+2]環化付加反応が進行することが分かった。以上の実験結果からこの変化には可逆性があることが分かった。今後、この可逆性に関してNMRスペクトルおよびUV-visスペクトルなどを用いた追跡調査を行い鍵となる中間体の補足が課題である。

さらに、シクラセン類の合成に向け、ベルト型分子 **1** の芳香族化を試みた。すなわち、ベルト型分子 **1** をトルエン溶媒中酸性条件に付したところ、黄色の難溶性の固体が得られた。ESI-Massスペクトルを用いて質量分析を行なったところ、部分的に芳香族化が進行した **6** が生成していることが確認できた。しかし、このものの単離と同定には至っていないため精製法や同定法などの詳細な構造解析法の確立が今後の課題である。



以上

提出期限：研究期間終了後2ヶ月以内

※個人特別研究費：研究費支給年度終了後2ヶ月以内 博士研究員：期間終了まで

提出先：研究推進社会連携機構 (NUC)

※特別研究期間、自由研究期間の報告は所属長、博士研究員は研究科委員長を経て提出してください。

報告用紙②

- ◆ 研究成果概要は、大学ホームページにて公開します。研究遂行上大学ホームページでの公開に支障がある場合は研究推進社会連携機構までご連絡ください。