

学位論文題名

機能性を有する縮合多環式化合物の合成とその応用

学位論文内容の要旨

1. はじめに

ベンゼン環が直線状に縮環したポリアセン類は、光物理的および電子的機能性を有する化合物である。例えば、ポリアセン類の蛍光を利用して、糖類のセンサーが開発されている。また、ポリアセン類の反応性を用いて、一重項酸素の検出物質としても利用されている。しかしながらポリアセンは、2つの問題点をもつ。その1つは、「ポリアセンが有機溶媒に難溶性であること」である。化合物が不溶であると、単離精製や、材料として加工を行う際に難点となる。2つめは、「多置換ポリアセン誘導体の系統的合成法が確立していないこと」である。

そこで本研究では、溶解性や機能性の向上を目的として、種々の「置換基」を持ったポリアセン類の合成とその手法の開発を行った。さらに、置換基を導入したポリアセンの機能性を検討した。また、多置換ポリアセンの前駆体となる多置換縮合多環式化合物の「置換基」効果についても検討した。

2-1. 縮合多環式化合物のホモロゲーションによる合成法¹⁾²⁾

まず、種々の「置換基」を持ったポリアセン類の前駆体となる、縮合多環式化合物の系統的合成を行った。ある特定の官能基を利用して新たに環を構築し、新たに構築した環に同一の官能基を導入する。もしこの過程が可能であれば、これら操作を繰り返すことで縮合多環式化合物への手がかりになる。この方法—ホモロゲーション法—は、ジルコノセンを用いた環化反応を鍵とすることで達成される。高橋らは、ジルコナシクロペンタジエンが銅塩存在下でDMADと環化反応し、フタル酸誘導体を合成できることを報告している。このフタル酸誘導体には、本法で重要な2つのメトキシカルボニル基が存在する。これらを用いて、再び Cp_2ZrBu_2 を用いた環化反応が行えるように、ジインへの変換を行った。メトキシカルボニル基を還元してジオールとし、これをジプロミドとした。ジプロミドに対してリチウムアセチリドを用いたアルキニル化を行い、ジインを合成した。このようにして得られたジインを、 Cp_2ZrBu_2 で処理してDMADとの環化反応を行ったところ、3環式化合物、アントラセン誘導体が81%で得られた。同じく、これら一連の反応を繰り返し、5環式、7環式化合物を得た。

さらに、4,10-テトラデカジインを使った環化で得られる、2環式ナフタレン誘導体を出発物質として、同様の操作を行うことで、偶数個の環で構成された縮合型多環式化合物の合成が可能であった。これらのことから、本方法を用いることで任意の数の環で構成された多環式化合物の合成が、理論上可能である。

2-2. 増環反応の終結

ここまでの合成方法では、2環ずつ増環が行われ、2つのメトキシカルボニル基を持つ化合物が得られた。しかし、様々な多環式化合物を合成しようという観点からは、常に2つのメトキシカルボニル基を持つ化合物になるのは、よいことではない。そこで、環化反応を異なる別法で行い、増環反応を終結させることを行った。別法というのは、銅塩存在下でのジルコナシクロペンタジエンとジョードベンゼン類とのカップリング反応である。さらに、ニッケル錯体存在下でのジルコナシクロペンタジエンと様々なアルキンとの環化反応によっても、

種々の多環式化合物の合成ができた。

2.3. 多置換ポリアセン類の合成

合成した縮合型多環式化合物には飽和環が存在する。これを DDQ (2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-*p*-ベンゾキノン) などの酸化剤で芳香族化することでポリアセンへ導くことができる。テトラヒドロナフタレン誘導体を DDQ で酸化してナフタレン誘導体とし、2 環を増環させる一連の反応を繰り返した。さらに、得られたジヒドロナフタセン誘導体を DDQ で酸化して、ナフタセン誘導体を得た。この構造を、X 線結晶構造解析により確認した。

3. *n*-BuLi / TMEDA / CH₃I を用いた多アルキル置換ジヒドロアントラセンの芳香族化³⁾

DDQ を用いた芳香族化では、DDQ と生成物が Diels-Alder 反応し、副生成物を生じる。そこで、今回 *n*-BuLi/TMEDA/MeI という新しい芳香族化反応を見いだした。はじめの段階で、ジヒドロアントラセン誘導体に 2 当量の *n*-BuLi と TMEDA (*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン) を加え 50 °C で攪拌する。その後、室温にしてヨウ化メチルを加えるとアントラセン誘導体が高収率で得られた。さまざまな基質で反応を行ったところ、置換基 (アルキル基) を持つ基質に有効であることがわかった。

4. 固体状態における 9,10-ジヒドロアントラセン誘導体の特異的配座異性体⁴⁾

6 置換ベンゼンの配座異性体では、隣り合う置換基の立体障害のために、置換基は交互に並ぶ。この配座異性体は、非常に安定であると考えられ、この配座を利用した応用研究も既になされている。

今回合成した 9,10-ジヒドロ-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタプロピルアントラセンの X 線結晶構造解析を行ってみると、3 つ連続で置換基が同じ側を向いている特異的な配座が見られた。これは、これまでの研究で得られなかった新しい知見であり、常に置換基が交互に配置されないことを示している。

5. 多置換ポリアセンの機能性

アルキル基は、ポリアセンの溶解性を向上させる。1,2,3,4,5,6,7,8-オクタブチルアントラセンの溶解度は、母体アントラセンに比べ、モル数で約 20 倍良好になった。

また、種々のナフタセン誘導体について、蛍光スペクトルの測定を行った。官能基に依存して、蛍光発光波長と蛍光量子収率は変化した。特に、エステル基を導入したナフタセン誘導体の量子収率が、母体のものより向上していたことは特筆すべきことである。

今後、このような物性を用い、センサーなどが開発されることを期待する。

6. まとめ

今回、多置換ポリアセン類を合成する系統的合成法——ホモロゲーション法——を確立した。アルキル基によって、ポリアセンの溶解度は向上しており、官能基によってその物性を大きく変えることがわかった。また、*n*-BuLi / TMEDA / CH₃I を用いたジヒドロアントラセン類の芳香族化反応を見出し、この方法が「置換基」をもつ化合物に有効であることがわかった。さらに、固体状態でのジヒドロアントラセン類の側鎖である「置換基」の特異的配座異性体を見出した。

7. 参考文献

- 1) T. Takahashi, M. Kitamura, B. Shen, and K. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12876 (2000).
- 2) T. Takahashi, Y. Li, P. Stepnicka, M. Kitamura, Y. Liu, K. Nakajima, and M. Kotora, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 576 (2002).
- 3) M. Kitamura, B. Shen, Y. Liu, H. Zheng, and T. Takahashi, *Chem. Lett.*, **2001**, 646.
- 4) M. Kitamura, G. Gao, Y. Liu, K. Nakajima, and T. Takahashi, *Chem. Lett.*, **2002**, 1076.

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 橋 保

副 査 教 授 森 美和子

副 査 助教授 佐 藤 美 洋

副 査 助教授 小笠原 正 道

学 位 論 文 題 名

機能性を有する縮合多環式化合物の合成とその応用

ポリアセンは、光物理的および電子的機能性を有する前途有望な化合物である。なぜなら、ポリアセン類の蛍光を利用して、糖類のセンサーが開発されていたり、ポリアセン類の反応性を用いて、一重項酸素の検出物質としても利用されているからである。しかしながら、ポリアセンは、「ポリアセンが有機溶媒に難溶性であること」と「多置換ポリアセン誘導体の系統的合成法が確立していないこと」という問題点を抱えているのは、学位申請者が挙げる通りである。

この研究では、溶解性や機能性の向上を目的として、種々の「置換基」を持ったポリアセン類及び縮合多環式化合物の合成とその手法の開発が行われている。さらに、置換基を導入したポリアセンの機能性について検討が行われている。具体的には、つぎの通りである。

第1章では、種々の「置換基」を持ったポリアセン類の前駆体となる、縮合多環式化合物の系統的合成についてである。ある特定の官能基を利用して新たに環を構築し、新たに構築した環に同一の官能基を導入する。これら操作を繰り返すことで縮合多環式化合物への手がかりとした。銅塩存在下でのジルコナシクロペンタジエンとDMADとの反応を鍵反応とし、この反応により得られるフタル酸誘導体を出発としている。このフタル酸誘導体には、本法で重要な2つのメトキシカルボニル基が存在する。これらを用いて、再び Cp_2ZrBu_2 を用いた環化反応が行えるように、ジインへの変換を行った。ジインを、 Cp_2ZrBu_2 で処理してDMADとの環化反応を行ったところ、3環式化合物、ジヒドロアントラセン誘導体を81%で得ている。同じく、これら一連の反応を繰り返し、5環式、7環式化合物を得ている。本方法を用いることで任意の数の環で構成された多環式化合物の合成が、理論上可能であることを明らかとしている。

第2章では、多置換ポリアセンの合成について述べている。合成した縮合多環式化合物には飽和環が存在する。これをDDQ (2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-*p*-ベンゾキノン)などの酸化剤で芳香族化することでポリアセンへ導くことができる。テト

ラヒドロナフタレン誘導体を DDQ で酸化してナフタレン誘導体とし、2 環を増環させる一連の反応を繰り返した。さらに、得られたジヒドロナフタセン誘導体を DDQ で酸化して、ナフタセン誘導体を得た。この構造を、X 線結晶構造解析により確認している。

第 3 章では、多置換縮合多環式化合物に有効な新規芳香族化について述べられている。DDQ を用いた芳香族化では、DDQ と生成物が Diels-Alder 反応し、副生成物を生じる。今回見出している *n*-BuLi/TMEDA/MeI という新しい芳香族化反応では、このような副反応を起こさない。はじめの段階で、ジヒドロアントラセン誘導体に 2 当量の *n*-BuLi と TMEDA (*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン) を加え 50 °C で攪拌する。その後、室温にしてヨウ化メチルを加えるとアントラセン誘導体が高収率で得られている。さまざまな基質で反応を行ったところ、置換基 (アルキル基) を持つ基質に有効であることがわかっている。

第 4 章では、特異的な 9, 10-ジヒドロアントラセン誘導体の配座異性体について述べられている。6 置換ベンゼンの配座異性体では、置換基は交互に並び、この配座異性体は、非常に安定であると考えられてきた。9, 10-ジヒドロ-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタプロピルアントラセンの X 線結晶構造解析を行ってみると、3 つ連続で置換基が同じ側を向いている特異的な配座が見られた。これは、これまでの研究で得られなかった新しい知見であり、常に置換基が交互に配置されないことを示している。

最後の第 5 章では、多置換ポリアセンの機能性について研究が行われている。アルキル基は、ポリアセンの溶解性を向上させる。1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタブチルアントラセンの溶解度は、母体アントラセンに比べ、モル数で約 20 倍良好になった。また、種々のナフタセン誘導体について、蛍光スペクトルの測定を行った。官能基に依存して、蛍光発光波長と蛍光量子収率は変化した。特に、エステル基を導入したナフタセン誘導体の量子収率が、母体のものより向上していた。

このように、ポリアセンを含む縮合多環式化合物の合成とその応用について書かれ、ポリアセンを含む縮合多環式化合物への「置換基」導入法や、「置換基」を導入することでのその性質や機能への影響が述べられている。これら結果は、先に上げたようなセンサーを開発する上で重要な知見を含んでいると認められ、多置換ポリアセンが、今後有機材料科学の分野を大きく躍進させる可能性があり、博士の学位に十分値するものと判断した。