

氏名・(本籍)	井上 真隆 (岡山県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	甲第理106号
学位授与の日付	平成29年3月20日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当(課程博士)
学位論文題目	ビニレンリンカーで架橋した大環状アントラセンオリゴマーの合成と構造
論文審査委員	主査 教授 山田 晴夫 副査 教授 東村 秀之 教授 赤司 治夫 教授 折田 明浩 教授 豊田 真司 (東京工業大学理学院)

論文内容の要旨

申請者氏名 井上 真隆

論文題目

ビニレンリンカーで架橋した大環状アントラセンオリゴマーの合成と構造

芳香族ユニットを不飽和リンカーで連結した π 共役化合物は、構造や分光的性質などに興味を持たれ、OLED、太陽電池、有機トランジスタなどへの応用が研究されている。¹ 我々の研究室では新規な π 共役化合物として、U字形の1,8-アントラセンユニットと直線状のアセチレンリンカーを連結した多様なアントラセン-アセチレン環状オリゴマーを合成し、構造や分光的性質について研究してきた。² 例えば、アントラセンユニットが2つ組み込まれた環状二量体 **1** (Figure 1)は剛直な平面構造として知られ、ユニット数を増やすことにより特徴的な構造が設計できる。³ アセチレンとは対照的にビニレン(-CH=CH-)は折れ曲がり形の不飽和リンカーであり、配座により分子の構造や共役が影響を受けやすい。ビニレンリンカーと1,8-アントラセンを組み合わせた環状オリゴマーとして環状二量体 **2** が合成されているが、溶解性が低いため十分に研究されていない。⁴ 我々はアントラセンの10位に2,4,6-トリメチルフェニル(メシル: Mes) 基を導入すると溶解性が大幅に向上すること、NMR から構造に関する情報が得られることを報告した。⁵

このような背景をふまえ、Mes 基を導入した1,8-アントラセンユニットを利用して、アントラセン-ビニレン環状オリゴマーを研究することにした。本研究で標的としたのは化合物 **3-6** である(Figure 1)。まず、最小の環状オリゴマーである環状二量体 **3** の新しい合成法を確立し、構造や性質を調べ、さらにビニレン部の置換基効果を明らかにした。次に、*trans* 体の立体異性体である *cis*-ビニレンリンカーをもつ環状二量体 **4** を合成し、リンカー部の立体化学の効果を調べた。最後に多様なオリゴマーを創製するために大環状オリゴマーを合成し、三次元的な分子構造の特徴を明らかにした。

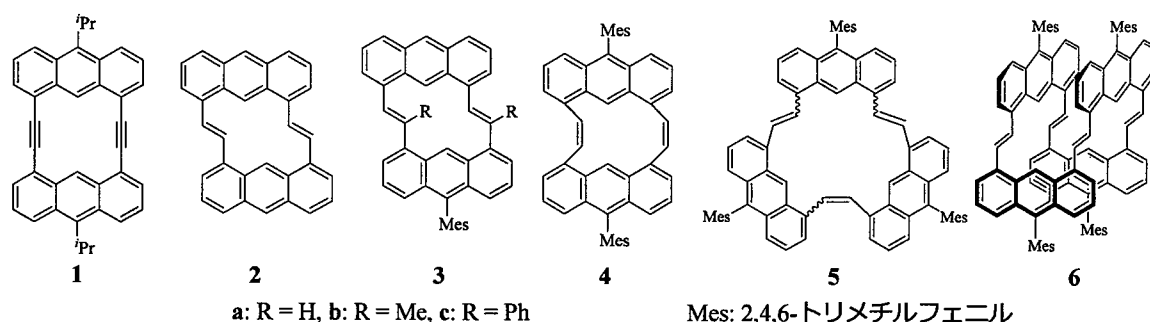


Figure 1. アントラセン-アセチレン環状二量体 **1** とアントラセン-ビニレン環状オリゴマー **2-6**.

1. アントラセン-*trans*-ビニレン環状二量体の合成と構造 (第二章)

標的化合物である Mes 基を一つもつ化合物 **3** は、クロスカップリング反応を組み合わせることにより合成した。Heck 反応により合成したビニルボロン酸誘導体と、1,8-ジヨードアントラセン誘導体を Suzuki-Miyaura カップリングで環化すると、目的化合物が得られた。

化合物 **3a** の X 線構造 [Figure 2(a)] では、アントラセンに対して 2 つのビニレン基は同じ側に約 40° ねじれた *syn* の配座をとり、分子は非平面の階段構造をとる。この構造は DFT 計算によってよく再現され、2 つのビニレン基が反対側に向けた *anti* 体よりも安定であることがわかった。温度可変 ^1H NMR 測定により Mes 基のシグナルを解析すると、Figure 2(b) に示す 2 種類の *syn* 体間の交換が非常に速いことが明らかになった。DFT 計算により、この交換は *anti* 体の中間体を経由して 2 つのビニレン基が順次回転する機構で進行することが示された。

化合物 **3b** と **3c** も合成して、ビニレン部の置換基効果を調べた。置換基が H, Ph, Me と大きくなるにつれて、ビニレンリンカーのねじれ角が増加し、共役の減少にともない UV-vis 吸収の波長が短波長にシフトし、上記の配座変換過程の障壁が高くなった。

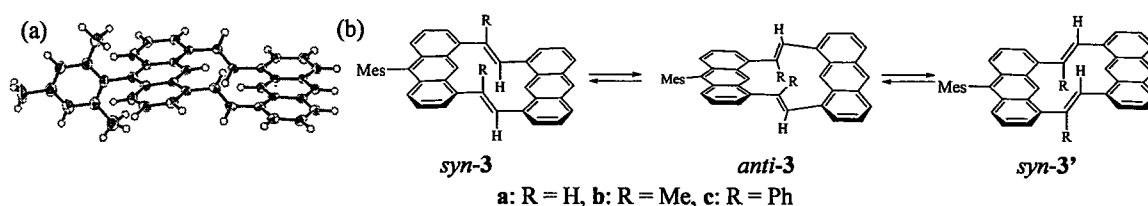


Figure 2. 化合物 **3** の構造. (a) **3a** の X 線構造. (b) **3** の配座変換機構.

2. アントラセン-*cis*-ビニレン環状二量体の合成と構造 (第三章)

cis-ビニレンリンカーをもつ化合物 **4** は、相当するアセチレン誘導体を部分水素化することにより合成した。種々の条件で水素化を行ったところ、キノリンで被毒した Lindlar 触媒を用いると、目的化合物 **4** が良好な収率で得られた。化合物 **4** の X 線構造 [Figure 3(a)] では、2 つのアントラセンはリンカーに対してシスの配置にあり、分子は剛直な折れ曲がった構造をとっている。リンカーとアントラセンの π 系がほぼ直交しているため結合を通した共役は小さいが、DFT 計算により、LUMO など一部の MO で向かい合ったアントラセン間で空間を通した軌道の重なりがあることが明らかになった [Figure 3(b)]。それを反映して、化合物 **4** は弱い複雑な UV-vis 吸収スペクトルを示した。

化合物 **4** に加えて、Mes 基を 2 個もつエチニレン、*trans*-ビニレン、エチレンで連結した環状二量体も合成し、分子構造、動的挙動および電子スペクトルに及ぼすリンカーの効果を連結方向と π 共役の観点から比較した。

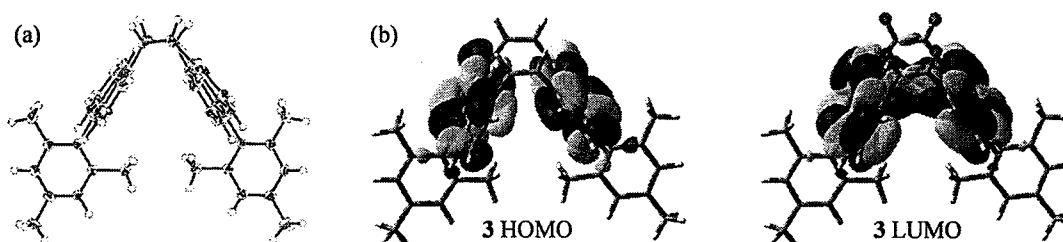


Figure 3. 化合物 **4** の分子構造. (a) X 線結晶構造, (b) DFT 計算による構造とフロンティア軌道.

3. アントラセン-ビニレン環状オリゴマーの合成と構造 (第四章)

多様なアントラセン-ビニレンオリゴマーを創製するために、さらに大きい環状オリゴマーである環状三量体 **5** と環状四量体 **6** を合成した。1-ヨード-8-ビニルアントラセン誘導体を前駆体として、メタセシスおよび Suzuki-Miyaura カップリングにより鎖長を伸長し、環化反応を行った。

環状三量体 **5** はオレフィンメタセシスによる分子内環化または Suzuki-Miyaura カップリングによる分子間環化により合成した。得られた環状化合物は一種類だけであり、 ^1H NMR シグナルの対称性から、リンカー部の立体化学は *trans* が二つと *cis* が一つであることが予想された。DFT 計算は、この立体異性体が最安定であり、分子は C_s 対称に近いサドル形構造をとることを示した[Figure 4(a)]。

環状四量体 **6** は2種類の鎖状二量体の前駆体を Suzuki-Miyaura カップリングで分子間環化することにより合成した。生成物の ^1H NMR スペクトルは、非常に対称の高いシグナルを示した。X線構造解析によると、環状四量体は四角柱形の立体的な構造をとり、向かい合う2組のアントラセン環の距離は 7.34 \AA であった[Figure 4(b)]。アントラセン平面と *trans*-ビニレン平面の二面角はいずれも 138° であり、分子は高い対称性 (ほぼ D_{2d}) を有していた。DFT 計算による構造最適化によっても同様な構造が得られ、配座の自由度は比較的制限され剛直な環構造をもつことが明らかになった。分子軌道の解析から、 π 共役はリンカー部を経由して分子全体に広がっている。

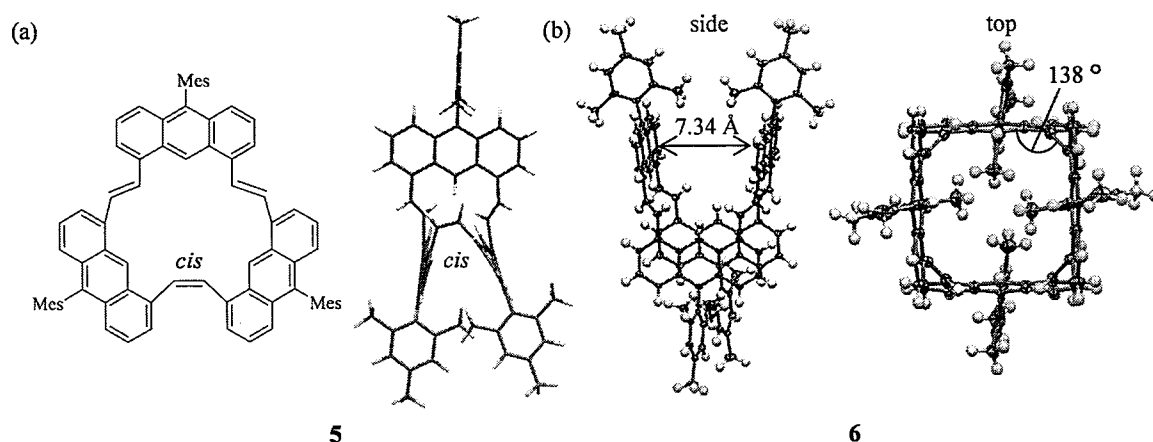


Figure 4. (a) 環状三量体 **5** の DFT 計算構造 [M06-2X/6-31G(d)] と (b) 環状四量体 **6** の X 線結晶構造。

まとめ

クロスカップリング反応を用いて Mes 基をもつ 1,8-アントラセンユニットを *trans*-ビニレンや *cis*-ビニレンリンカーで連結することにより、多様な π 共役系環状化合物を合成することができた。環状二量体はリンカーの種類により階段形や折れ曲がり形の特徴的な構造をもち、共役の広がりにはアントラセンとリンカーの配座に依存する。*trans*-ビニレン環状二量体では、リンカーの回転にともなう配座変換が可能で、その障壁と機構を決定した。環状三量体と環状四量体も合成し、立体的な分子構造の特徴を明らかにした。本研究の成果は、アントラセンとビニレンリンカーによる分子設計の基礎となるもので、さらに大きなオリゴマーや機能性物質の合成に向けての展開が期待される。

参考文献：

- 1) J. L. Segura, N. Martín, D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 31-47.
- 2) S. Toyota, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 917-929.
- 3) S. Toyota, M. Kurokawa, M. Araki, K. Nakamura, T. Iwanaga, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3655-3658.
- 4) S. Akiyama, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 3158-3160.
- 5) M. Yoshikawa, S. Imigi, K. Wakamatsu, T. Iwanaga, S. Toyota, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 559-561.

発表論文：

- 1) M. Inoue, T. Iwanaga, S. Toyota,
Structures, Dynamic Behavior, and Spectroscopic Properties of 1,8-Anthrylene-Ethenylene Cyclic Dimers and Their Substituent Effects,
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2015**, *88* (11), 1591-1602. 査読あり
- 2) M. Inoue, T. Iwanaga, S. Toyota,
Nonplanar and Dynamic Structures of 1,8-Anthrylene-Ethenylene Cyclic Dimers,
Chem. Lett. **2013**, *42* (12), 1499-1501. 査読あり

学会発表：

- 1) 井上真隆・岩永哲夫・豊田真司
1,8-アントラセン-ビニレン大環状オリゴマーの合成と構造
日本化学会第97春季年会，横浜，2017年3月（口頭，発表予定）。
- 2) 井上真隆・岩永哲夫・豊田真司
Synthesis of 1,8-Anthracene Cyclic Trimer with Vinylene Linkers.
第48回構造有機化学若手の会夏の学校，高島，2016年8月（ポスター）。
- 3) M. Inoue, T. Iwanaga, S. Toyota,
Synthesis Anthracene-Vinylene Cyclic Dimers and Substituent Effects on Molecular Structures,
16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Madrid, Spain, 2015. 7 (poster).
- 4) 井上真隆・岩永哲夫・豊田真司
ビニレンリンカーで連結した1,8-アントラセン環状三量体の合成
日本化学会第96春季年会，京田辺，2016年3月（ポスター）。
- 5) 井上真隆・岩永哲夫・豊田真司
アントラセンを用いた新規 π 共役環状分子の構造と電子スペクトル
第47回構造有機化学若手の会夏の学校，つくば，2015年8月（ポスター）。
- 6) 井上真隆・岩永哲夫・豊田真司
アントラセンを用いた新規 π 共役環状分子の構造と電子スペクトル
第4回CSJ化学フェスタ2014，東京，2014年10月（ポスター）。
- 7) 井上真隆・岩永哲夫・豊田真司
様々なリンカーで連結した1,8-アントラセン環状二量体の合成と構造
第25回基礎有機化学討論会，仙台，2014年9月（口頭）。
- 8) 井上真隆・岩永哲夫・豊田真司
ビニレン架橋アントラセン環状二量体の合成と分子構造に及ぼす置換基効果
第46回構造有機化学若手の会夏の学校，大阪，2014年8月（ポスター）。

審査結果の要旨

本論文は、新規パイ共役系化合物としてビニレンリンカーで架橋した種々の大環状アントラセンオリゴマーの合成と構造に関する研究の成果を報告したものであり、全四章で構成されている。

第一章は研究全般の導入部で、アントラセン-アセチレン環状オリゴマー、アセチンリンカーとビニレンリンカーの違い、アントラセン-ビニレンオリゴマーの研究の背景を紹介した後、本研究の目的および本論である第二章～第四章の概要を記述している。

第二章では、トランスビニレンリンカーで架橋したアントラセン環状二量体を合成され、構造と動的挙動の研究が報告されている。目的化合物はクロスカップリング反応を繰り返して環化することにより合成した。X線結晶解析および密度汎関数理論 (DFT) 計算により分子構造を調べ、ビニレン部がアントラセンに対してねじれた非平面構造をもつことを明らかにした。また、動的 NMR 法によりビニレン部の回転にともなう配座変換を観測し、その過程の障壁と機構を決定した。ビニレンリンカー部にメチル基およびフェニル基を導入した化合物も合成され、構造と動的挙動に及ぼす置換基効果を明らかにした。

第三章では、シスビニレンリンカーで架橋したアントラセン環状二量体が合成され、構造と分光学的性質の研究が報告されている。目的化合物は Lindlar 触媒を用いて対応するアセチレン環状二量体を接触水素化することにより合成した。X線結晶解析および DFT 計算により、分子は比較的剛直な折れ曲がった構造をもつことが明らかにされた。紫外可視スペクトルと蛍光スペクトルのデータから、向かい合うアントラセン間のスルースペース相互作用の存在が確認された。上記の結果を、アセチレン、トランスビニレンおよびエチレンリンカーをもつ環状二量体のものと比較し、構造と分光学的性質に及ぼすリンカーの効果を調べた。

第四章では、さらに大きい環状オリゴマーとして、ビニレンリンカーで架橋したアントラセン環状三量体および環状四量体の研究が報告されている。二章と三章で報告した前駆体をメタセシスとクロスカップリングにより連結および環化し、目的化合物が合成された。環状化合物の構造は X線結晶解析および DFT 計算により調べ、環状三量体はシスとトランスリンカーが混在したサドル形構造を、環状四量体はすべてトランスリンカーをもつ剛直な立体的な構造をもつことが明らかにされた。これらの構造の特徴が、ビニレンリンカーとアントラセンの立体配座から考察された。

以上のように、本論文では、アントラセンとビニレンリンカーからなる多様な大環状化合物がクロスカップリング反応を用いて合成され、構造、分光学的性質と動的挙動が研究された。これらの結果は、パイ共役系化合物の新しい合成法の開拓、芳香環とビニレンリンカーを用いた分子設計の可能性を示すもので、合成有機化学や構造有機化学の分野において学術的に意義がある。研究成果の一部は論文として査読付きの学術雑誌に公表されている。よって、審査の結果、論文提出者井上真隆は博士 (理学) の学位を受ける資格があるものと認める。