様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成　２７　年　　６　月　　３　日現在

機関番号：　１３８０１
研究種目：　挑戦的萌芽研究
研究期間：　2013～2014
課題番号：　２５６２００２９

研究課題名（和文）堅固な平面性大環状パイ共役拡張アセンオリゴマーの合成と超分子化学

研究課題名（英文）Synthesis and Supramolecular Chemistry of Rigid and Planar pi-Conjugated Acene Macrocycles

研究代表者

小林　健二（Kobayashi, Kenji）

静岡大学・理学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：４０２２５５０３

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,100,000円

研究成果の概要（和文）：アントラセンはオプトエレクトロニクス材料の主骨格として用いられている。しかし、潜在的機能をもつと考えられる堅固な平面性大環状パイ共役拡張アントラセンオリゴマーは前例がなかった。本研究では、我々の開発した2,7-ジボリルアントラセンを基盤として、2,7-アントラセン-アセチレン-1,3-ベンゼン-アセチレンユニットから成る配座固定された平面性大環状パイ共役３量体の合成に成功した。そして、この化合物は、溶液中でパイスタックし、ドロップキャスト膜中でパイスタックナノファイバーを形成することを見出した。

研究成果の概要（英文）：It is known that anthracene and its derivatives are widely used as building blocks for opto-electronics materials. Rigid and planar π-conjugated anthracene macrocycles, which would possess latent functionality, have been unprecedented. Based on 2,7-diborylanthracene, which we previously developed, we succeeded in the synthesis of a π-conjugated macrocyclic trimer with rigid and planar conformation composed of 2,7-anthrylene-ethynylene-1,3-phenylene-ethynylene unit. We found that this anthracene macrocycle is π-stacked in solution and forms self-assembled π-stacked nanofibers in the drop cast film.

研究分野：　構造有機化学

キーワード：　アントラセン　パイ共役拡張　大環状化合物　超分子化学　パイスタッキング　分子自己集合　ナノワイヤー

１．研究開始当初の背景

アントラセンは、発光材料、OLED、OFET、光導波路等のオプトエレクトロニクス材料の主骨格として用いられている。配座固定された平面性大環状パイ共役アントラセンオリゴマーは、平面構造に基づく高いπスタック性が期待され、また、環内孔を有することから分子包接も期待され、上記機能に加えて潜在的機能を発現すると考えられるが、これまで合成の報告例はなかった。配座固定された平面性大環状パイ共役アントラセンオリゴマーの構築には、分子設計上、2,7-二官能基化アントラセンが必要となる。当研究室では、パイ共役拡張分子素子を構築する目的で、合成鍵中間体として 2,6-および 2,7-ジボリルアントラセンの選択的合成を報告している。

２．研究の目的

（1）以上の背景をもとに、本研究では、我々が開発した 2,7-ジボリルアントラセン **1** を基盤として、2,7-アントラセン-アセチレン-1,3-ベンゼン-アセチレンユニットから成る配座固定された平面性大環状パイ共役３量体 **2** を合成し(図 1)、**2** のπスタック性の検証とπスタックに基づく分子集合体と電子デバイスへの展開を目的とした。

（2）また、アントラセン環とアセチレンのみから成る平面性大環状パイ共役アントラセン６量体 **3** の合成と物性評価を目的とした。

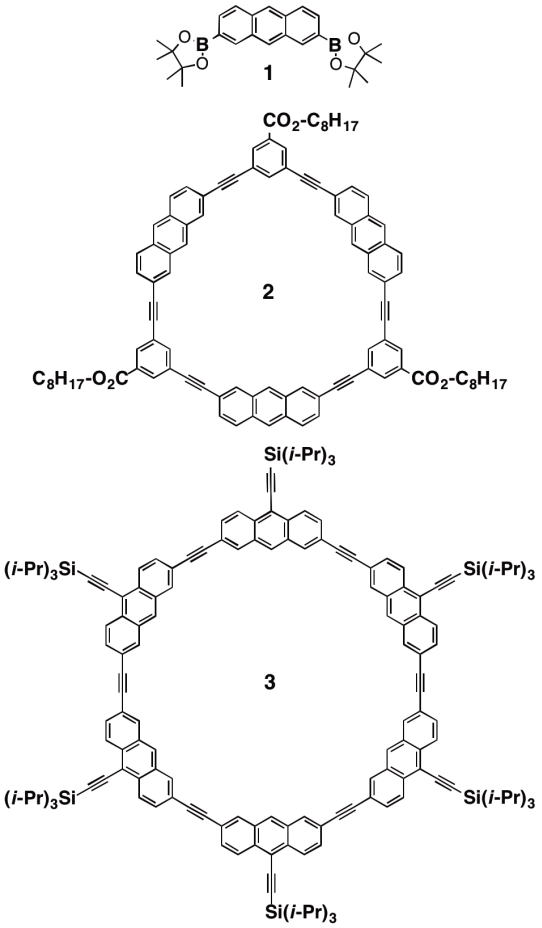


Fig. 1. Structures of 2,7-diborylanthracene **1** and planar π-conjugated anthracene macrocycles **2** and **3**.

３．研究の方法

分子設計：化合物 **2** は、アントラセン環の 2,7-位とベンゼン環のメタ位を３重結合で連結しているため、各部位は３重結合周りで回転できず、配座固定された平面性を有すると考えられる。また、化合物 **3** も同様に配座固定された平面性を有すると考えられる。

化合物 **2** は以下に示すクロスカップリング反応によって合成し、化合物 **2** の会合挙動と分子集合構造を、^{1}H NMR、蛍光スペクトル、SEM、XRD、GIXD 測定によって評価した。

４．研究成果

（1）大環状パイ共役アントラセン **2** の合成

合成スキームを図 2 に示す。**1** と TIPS ブロモアセチレンとの鈴木−宮浦クロスカップリングにより **4** を合成し、続いて、TIPS 基の脱保護により **5** と **6** を得た。次に、**5** と **7** との薗頭クロスカップリング反応と TIPS 基の脱保護により **8** を合成し、また、**6** と過剰の **7** との薗頭クロスカップリング反応により **9** を合成した。そして、**8** と **9** との薗頭クロスカップリング反応により、収率 22%で **2** の合成を達成した。

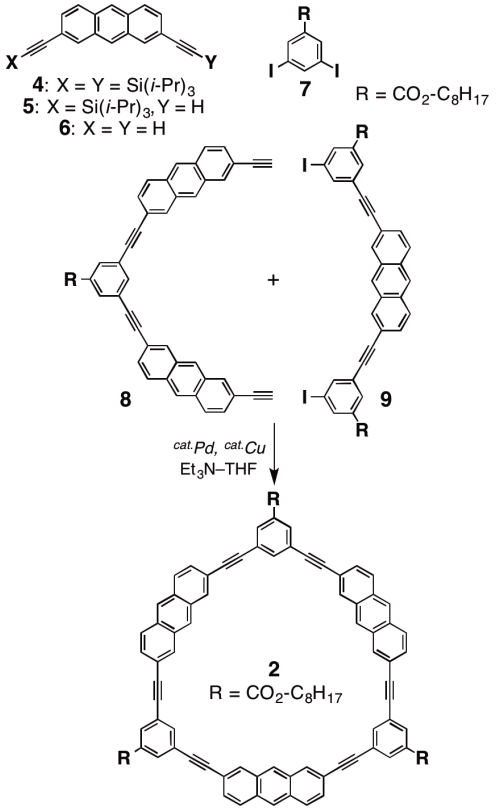


Fig. 2. Synthesis of **2**.

（2）大環状パイ共役アントラセン **3** の検討

化合物 **3** の合成には、合成鍵中間体として 3,6-ジボリル-9-(TIPS エチニル)アントラセン **11** が必要となる。Ir 触媒を用い 9-TIPS エチニルアントラセン **10** とビス(ピナコラート)ジボロンとの直接ホウ素化反応を行い、分取リサイクル HPLC による分離精製によって、目的とする 3,6-ジボリル体 **11** を収率 39%で、位置異性体の 2,6-ジボリル体 **12** を収率 22%

で得た(図 3)。TIPS 基とボリル(Bpin)基との立体障害により、**11** の生成が僅かながら優先した。

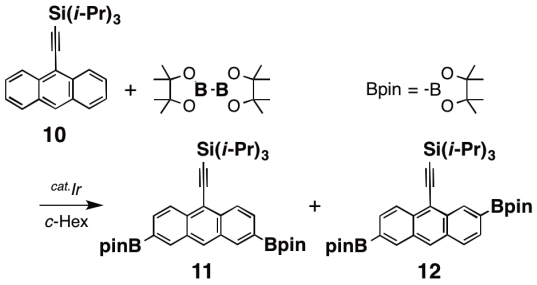


Fig. 3. Synthesis of **11**.

続いて、ジボリル体 **11** の各種官能基変換を検討した。まず、**11** と $CuBr_2$ との反応によりジブロモ体 **13** を得た(図 4a)。そして、**13** と TMS-アセチレンとの薗頭クロスカップリング反応によって TMS-アセチレン体 **14** に変換後、選択的に TMS 基を脱保護してアセチレン体 **15** を得た。一方、**11** を Oxone 酸化によって水酸基体 **16** に変換した後、$PhNTf_2$ によってトリフラート体 **17** を得た。

そして、**13** と **15** との薗頭クロスカップリング反応によって、収率 6%で **3** の合成を達成した(図 4b)。今後は、ステップ数は多くなるが、図 2 に示した **2** の合成ルートを参考に(**13** が **7** に相当)、**3** の収率アップを検討する。

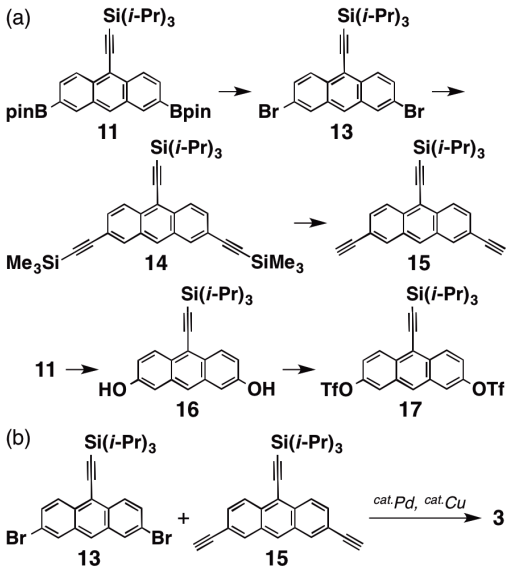


Fig. 4. (a) Syntheses of 3,6-difunctionalized-9-TIPS-ethynylanthracene derivatives **13**–**17**. (b) Synthesis of **3**.

（３）大環状パイ共役アントラセン **2** の会合挙動と分子集合構造

大環状パイ共役アントラセン **2** の $CDCl_3$ 中での ^{1}H NMR を図 5 に示す。化合物 **2** の芳香族水素のシグナルおよびエステル基の付け根の CH_2 シグナルが、濃度増加に伴い遮蔽効果を受けて高磁場シフトし(図 5a)、一方、温度上昇に伴い低磁場シフトした（図 5b)。以上の ^{1}H NMR 結果から、**2** はπスタッキングによって自己会合することがわかった。自己会合定数は K_E = 738 M^{-1} at 303 K in $CDCl_3$ であり、エンタルピー駆動の会合であった(ΔH = –11.0 kcal/mol, ΔS = –23.3 cal/K·mol)。

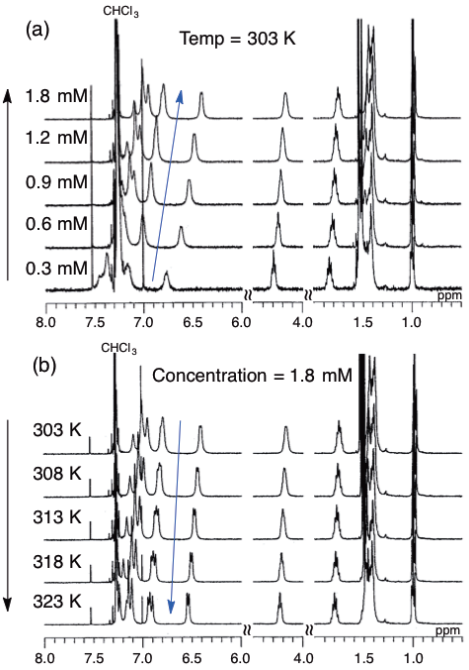


Fig. 5. ^{1}H NMR spectra (400 MHz) of **2** in $CDCl_3$ at (a) various concentrations and (b) various temperatures.

大環状パイ共役アントラセン **2** の CH_2Cl_2 中ならびに $CHCl_3$ 溶液のドロップキャスト膜の蛍光スペクトルを図 6 に示す。**2** は、CH_2Cl_2 中、低濃度(0.001 mM)では 450 nm のモノマー発光のみ観測されたが、濃度増加に伴い 591 nm のエキシマー発光が増大した。また、**2** のドロップキャスト膜は、エキシマー発光のみ観測された。この結果は、**2** は、溶液およびドロップキャスト膜中でπスタッキングによって自己会合していることを支持する。

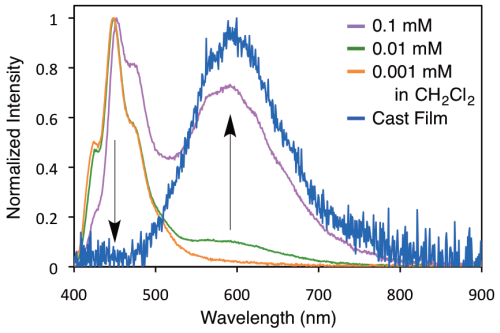


Fig. 6. Fluorescence spectra of **2** at various concentrations in CH_2Cl_2 and in drop cast film.

また、**2** の $CHCl_3$ 溶液からカバーガラス上に作成したドロップキャスト膜の SEM 観察を行ったところ、**2** は、一定方向にある程度配向しながら、直径約 0.2 μm、長さ数 10 μm 以上の分子集合ナノファイバーを形成することがわかった(図 7)。

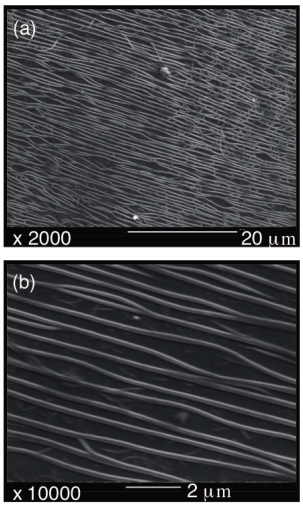
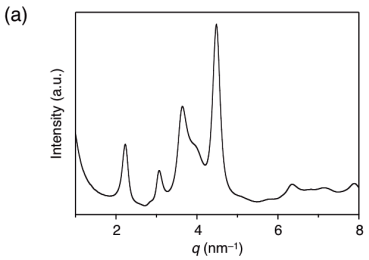


Fig. 7. SEM images of drop cast film of **2**, which was prepared from a $CHCl_3$ solution of **2** (0.5 mg/mL).



q (nm^{-1})	d_{obs} (nm)	d_{cal} (nm)	hkl
2.230	2.817	2.842	100
3.075	2.044	1.918	001
3.637	1.727	1.641	110
3.958	1.587	1.590	101
4.482	1.402	1.421	200
18.257	0.344		π

a = 3.282 nm, c = 1.918 nm

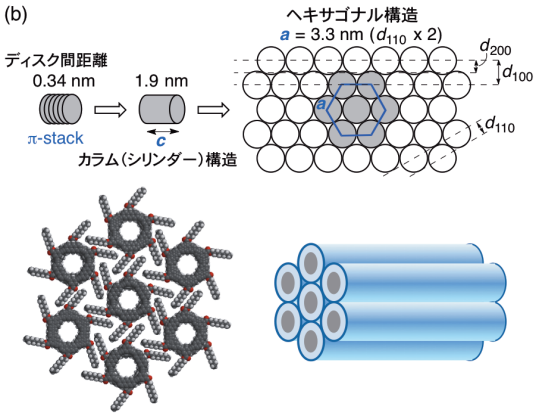


Fig. 8. (a) XRD pattern and data and (b) schematic representation of packing structure of self-assembled π-stacked nanofibers in the drop cast film of **2**.

次に、大環状パイ共役アントラセン **2** の分子集合ナノファイバーのパッキング構造を明らかにすべく、XRD 測定(**2** の $CHCl_3$ 溶液をヘキサン拡散法で再沈殿した試料)と GIXD 測定(**2** の $CHCl_3$ 溶液をサファイア基板上にドロップキャストした試料)を行った(図 8)。XRD 測定からは、**2** は、ヘキサゴナルパッキング構造を形成していること、また、c 軸方向に約 1.9 nm の周期構造を有することがわかった。**2** のπスタックが約 0.34 nm と考えると、**2** は 5~6 分子で 1 周期のラセン状πスタックカラムを形成していると考えられる。GIXD 測定からも、低角領域ではヘキサゴナル構造を示すスポットが観測された。また、広角領域では赤道方向に帯状のスポットが現れたことから、**2** のπスタックカラムは基板平面に対して水平配向していると考えられる。

以上のことから、配座固定された平面性大環状パイ共役アントラセン **2** は、分子集合πスタックナノファイバーを形成することがわかった。今後は、1)大環状パイ共役アントラセン **3** の収率向上、2)**3** の会合挙動と分子集合構造の精査、3)**2** および **3** の分子集合πスタックナノファイバーの電荷移動度等の物性評価ならびにゲスト包接と物性に対する影響を検討していく予定である。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 3 件)

① 高木裕太、小林健二、大環状パイ共役アントラセンを指向した 9-置換-3, 6-ジボリルアントラセンの合成、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 日、日本大学(船橋市)

② 高木裕太、梶谷孝、福島孝典、小林健二、平面性大環状パイ共役アントラセン誘導体の合成と分子自己集合、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 27 日、名古屋大学(名古屋市)

③ 高木裕太、小澤遼太、梶谷孝、福島孝典、小林健二、2, 7-ジボリルアントラセンを鍵中間体とする大環状パイ共役拡張アントラセンの合成と分子自己集合、第 24 回基礎有機化学討論会、2013 年 9 月 6 日、学習院大学(東京都)

6. 研究組織

(1)研究代表者

小林　健二(KOBAYASHI, Kenji)

静岡大学・理学研究科・教授

研究者番号:４０２２５５０３