

# 環状 $\pi$ 共役分子の新しい有機化学

京都大学 化学研究所

山子 茂

はじめに

$\pi$  共役分子は電気を通す、光を吸収する、発光する等の機能の宝庫であることから、有機エレクトロニクス材料を初めとする機能性材料創製における鍵分子である<sup>1</sup>。その機能や物性の向上のために、様々な官能基の導入や異なる置換様式を持つ小分子、あるいは高分子の  $\pi$  共役分子が合成されてきている。このような研究において、既存の母骨格の修飾は大変重要な研究課題であるが、新しい骨格・構造を持つ  $\pi$  共役分子の創製は、より大きな可能性を持つ基礎科学的な課題である。我々のグループでは、アームチェアカーボンナノチューブ (CNT) の最小構造単位を持つシクロパラフェニレン (CPP, 図 1) を中心とした環状、あるいは籠状構造を持つ  $\pi$  共役分子に着目し、その合成と機能の開発について検討してきている。フラーレンや CNT が現在アーク放電などの物理的手法を用いて混合物で得られているのに対し、有機合成によるボトムアップ合成は、構造が明確で単一の化合物を供給する可能性を持つ。さらに、物理的方法では得られない新しい骨格を持つ化合物の合成も可能となる。

我々がこの分野に参入するきっかけは、自身が開発してきた有機テルル化合物を用いるラジカル重合反応にある<sup>2</sup>。重合後の変換反応の検討中に、有機テルル化合物の構造的特徴を活かすことで、テルルを用いた平面状  $\pi$  共役分子、例えばオリゴパラフェニレンの環状集積化と、テルルの還元的脱離による CPP の合成を発想した (図 1.  $X = \text{Te}$ )。実際には  $\text{Te}$  では難しかったが、白金錯体 ( $X = \text{Pt}$ ) を用いることで、[8]CPP ([ ]内の数字は CPP を構成するパラフェニレン単位の数) の合成に成功した<sup>3</sup>。これを契機に、様々なサイズの CPP の合成と光物性、酸化還元特性、CPP とフラーレンとのホストゲスト化学等、CPP の基礎的物性の解明に成功した。これらの初期の成果については総説にまとめているので、興味ある方は参照頂きたい<sup>4</sup>。現在は、特に CPP の基礎物性の解明と材料への応用を目指した研究を行っており、その成果について紹介する。

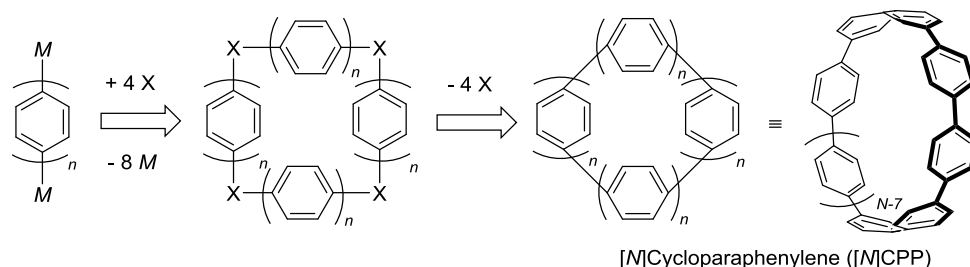


図 1. CPP 合成の想定 ( $X = \text{Te}$ ) および実際の合成ルート ( $X = \text{Pt}$ )

なお、CPP を代表とする環状  $\pi$  共役分子の研究は、2008 年の Jasti、Bertozzi らによる最初の合成以降<sup>5</sup>、Jasti<sup>6</sup>、伊丹<sup>7</sup>、磯部ら<sup>8</sup>の研究グループでも活発に研究が行われている。多くの総説も発表されているので、そちらも参照されたい<sup>9</sup>。

## 1. CPP の大量合成法の開発

CPP を材料科学のステージへ展開するためには、少なくともグラムスケールで合成できる方法の確立が重要である。そこで、我々はもう一度、自身の研究プログラムの再構築を行った。我々は CPP の軌道エネルギーの興味深いサイズ依存性を既に報告していた (図 2)。<sup>10</sup> すなわち、鎖状の  $\pi$  共役分子ではパラフェニレン単位の増加に伴い、HOMO の上昇と LUMO の低下による HOMO-LUMO ギャップの低下が起こる。それに対し、CPP では逆のサイズ選択性を示す。さらに興味深いことに、フラレン C<sub>60</sub> の構成単位である [5]CPP の計算から求められる HOMO-LUMO ギャップは 2.71 eV であり、その値は C<sub>60</sub> の実験値 2.88 eV と良い一致を示している。このことは、[5]CPP が材料開発における新しいリード化合物となる可能性を示している。

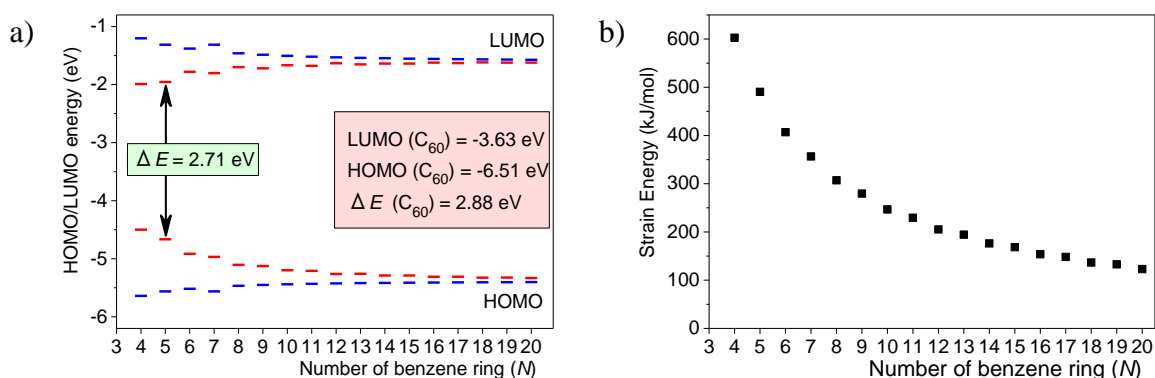


図 2. a) [N]パラフェニレン (赤) と [N]CPP (青) の軌道エネルギーと、b) [N]CPP の歪みエネルギーのサイズ依存性。B3LYP/6-31G\*を用いた計算値。

### 1-1. [5]CPP のグラムスケール合成

我々は、[5]CPP 合成の前駆体として、Jasti らが [6]CPP の合成に用いた 5 環性ユニット **1a** (R = Me)<sup>11</sup> に着目した (図 3)。図 1 の結果は、還元的脱離反応が歪み化合物の合成に優れていることを示してもいる。そこで、**1a** を遷移金属錯体により分子内環化反応を行なうことで、[5]CPP 前駆体 **2a** が得られると考えた。さらに、**2a** が得られれば、還元的に芳香族化により [5]CPP が得られると考えた。

実際、**1a** から **2a** への変換は容易であったが、予期に反し **2a** から [5]CPP への変換反応は困難であった (図 3)<sup>12</sup>。最終的には、Et<sub>3</sub>Si 基で保護された **1b** を出発基質として用い、得られた **2b** の Et<sub>3</sub>Si 基を脱保護してテトラオール **2c** へと変換した後、SnCl<sub>2</sub> を用いて還元することで数 mg の [5]CPP を得た。

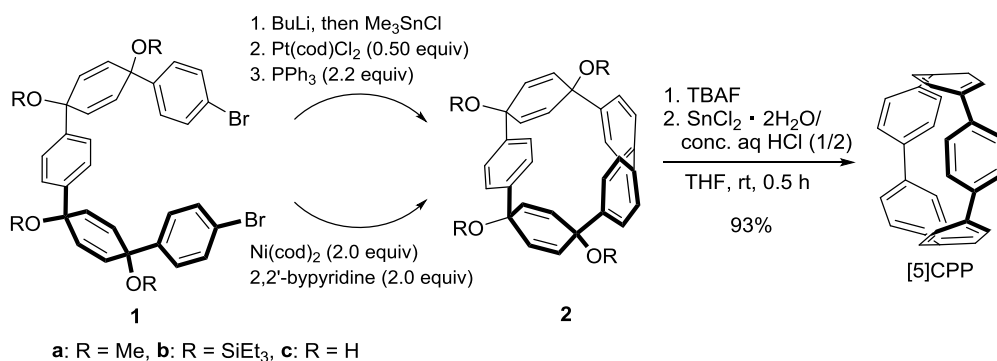


図 3. [5]CPP のグラムスケール合成

しかし、この最終ステップはスケールアップを行うと再現性が悪かった。検討の結果、 $\text{SnCl}_2$ に2当量の  $\text{HCl}$  を加えることで生成する $^{\text{H}_2}\text{SnCl}_4$ が極めて高い活性を示し、これを用いることで、室温でほぼ定量的に **2c** から[5]CPP へと変換できた。<sup>13</sup> この反応はグラムスケールでも再現性良く進行した。現在では、この方法を用いて合成した[5]CPP が TCI 社から市販されている。さらに、シクロヘキサジエンジオール部位を持つ種々の CPP 前駆体をこの条件で還元的に芳香族化することで、[7]~[12]CPP もグラムスケールで合成できた。

## 1-2. [6]および[10]CPP のグラムスケール合成

図 2a の軌道エネルギーにもみられるように、CPP は原理的に環サイズの奇偶効果を持つ。これは、偶数の環サイズの CPP の安定構造は、すべてのパラフェニレン単位が交互になっているのに対し、奇数環サイズの CPP では、らせん構造が生じるためである。その点で、偶数 CPP で現在までに合成された最小の[6]CPP も興味深い。Jasti ら<sup>11</sup>と我々<sup>14</sup>とが既に合成には成功していたが、mg での合成であった。

大量合成に向けて、我々は三環性ユニット **3d** ( $m = 1$ )に着目した(図 4)。<sup>15</sup> これは、Jasti らが報告している CPP 前駆体のトリエチルシリル保護バージョンである。これを二量化することで[6]CPP 前駆体 **4** が得られることを期待した。しかし、Ni(0)を用いた山本カップリング条件では **4** は少量であり、環状多量体 **5** が主生成物であった。

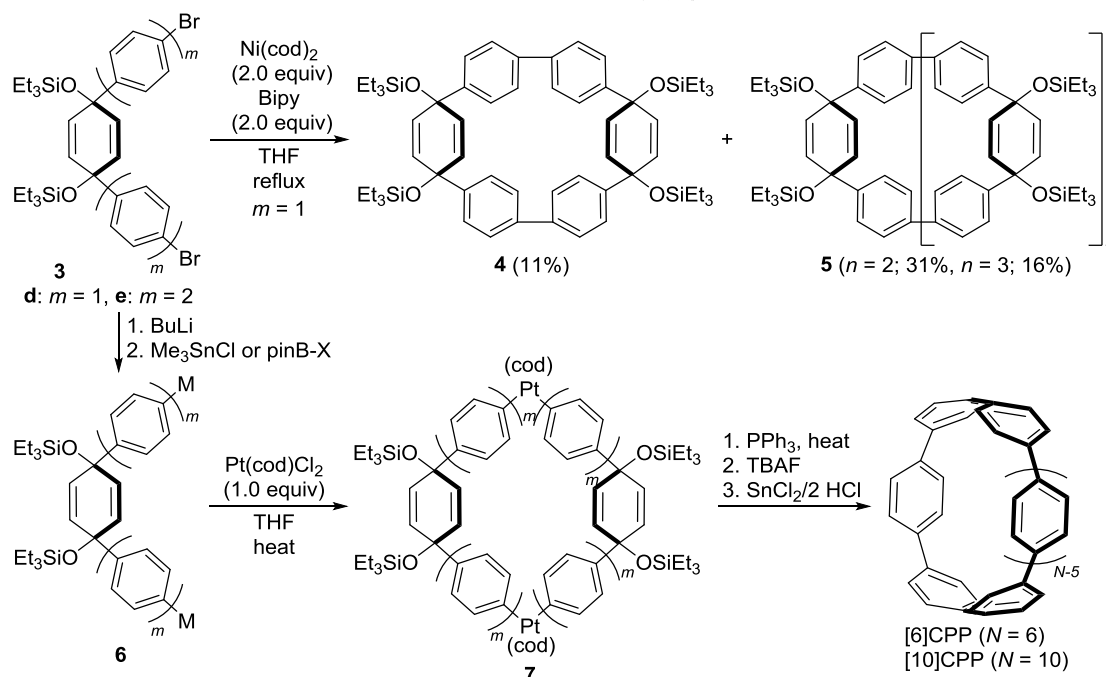


図 4. [6]および[10]CPP のグラムスケール合成

そこで図 1 と同様に、Pt を用いた集積化を検討した。まず、**3d** を Me<sub>3</sub>Sn 体 **6d** に変換後、Pt(cod)Cl<sub>2</sub> と作用させることで、環状二量体 **7d** が収率よく得られた (78%)。PPh<sub>3</sub> 添加条件による Pt の還元的脱離、TBAF による Et<sub>3</sub>Si 基の脱保護、SnCl<sub>2</sub>/2 HCl による芳香族化により、1 g を超える[6]CPP が得られた。市販の出発原料から 7 ステップ、合計収率 23%であった。なお、**6** の金属種としてはスズである必要はなく、ホウ素やケイ素化合物でも利用可能である。

この合成法の応用として、1,4-ベンゾキノンより容易に合成できる **3e** ( $m = 2$ )を用いると、[10]CPP もグラムスケールで容易に合成できた。<sup>16</sup> さらに、出発基質として

2,5-ジアルコキシベンゾキノンを用いることで、テトラアルコキシ[10]CPP (図 5a) もグラムスケールで合成できた。

テトラアルコキシ体の多くは[10]CPP よりも溶解性が高い。このことを利用することで、ウェットプロセスを用いた CPP 薄膜の作成に成功し、CPP の電荷移動特性を初めて明らかにした。図 5b には[10]CPP と合成したテトラアルコキシ体のひとつである(BuO)<sub>4</sub>[10]CPP の薄膜の UV-vis 吸収および蛍光スペクトルを示した。吸収及び発光スペクトル共に、いずれも溶液中と同じであった。さらに、薄膜の光電子分光により電子親和力 (EA) を求めると共に、計算で得られた HOMO-LUMO ギャップからイオン化ポテンシャル (IP) を求めると、それぞれ IP = 6.0、EA = 3.3 eV であった。この値は、有機太陽電池の電子受容体として用いられている methyl phenyl-C<sub>61</sub>-butylate の値 (IP = 6.1、EA = 3.9 eV) と同程度であり、[10]CPP 誘導体の電子受容性が優れていることが示唆された。さらに、electron-only デバイスを作成して電荷移動度を測定したところ、0.7 MV cm<sup>-1</sup>において  $4.5 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>であった (図 5c)。移動度の値としては特筆する点はないが、CPP および類縁化合物のベンチマークとなるデータである。

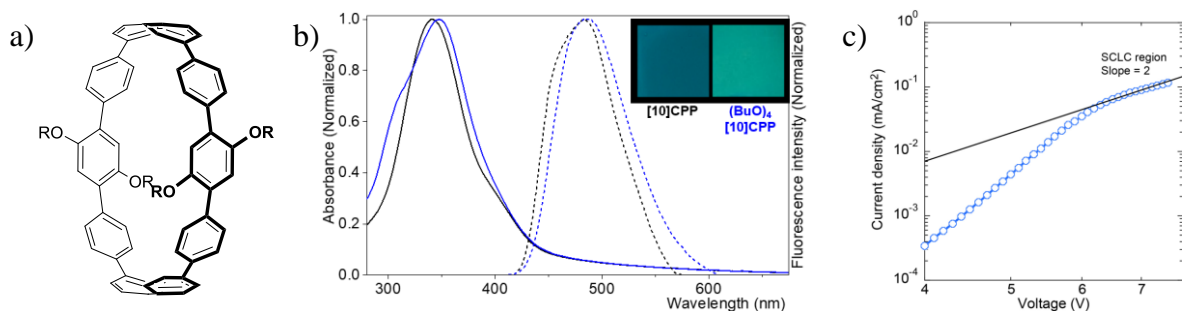


図 5. a) テトラアルコキシ[10]CPP の構造と、b) [10]CPP (黒) と テトラブトキシ体、(BuO)<sub>4</sub>[10]CPP (青) 薄膜における紫外-可視吸収と蛍光スペクトル、c) (BuO)<sub>4</sub>[10]CPP デバイスの電流密度-電圧特性

## 2. CPP の反応性

CPP の大量合成に成功したことから、CPP の化学反応性を解明すると共に、それを利用した CPP の変換反応による誘導体合成も可能になった。例えば、[5]CPP に対して二当量の CpRu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub> 錯体を作用させると、位置選択的に錯形成が進行し、対応する二核錯体 **8** を高収率で与えた (図 6)。<sup>17</sup> 一方、臭素との反応では、置換反応ではなく付加反応が位置選択的に進行し、テトラブromo体 **9** が単一の生成物として定量的に得られた。<sup>18</sup> さらに、**9** の臭素の熱的異性化の後、フォスファゼン塩基 *t*-BuP<sub>4</sub> による処理により、モノブromo[5]CPP が 6 割程度の収率で得られた。さらに、この臭素の金属交換反応を利用することで、様々な置換基を持つ[5]CPP が得られた。

臭素化反応の反応性は、CPP の歪みエネルギーの開放による発熱性と、ベンゼン環の脱芳香族化による吸熱性の二つの相反する因子により決まっている。このことから、小さな CPP に特有の反応である。さらに、反応の位置選択性も熱力学的要因により決まっていることが理論計算より示唆されている。シンポジウムにおいては、これ以外の CPP の変換反応に関する最新の成果についても併せて報告する。

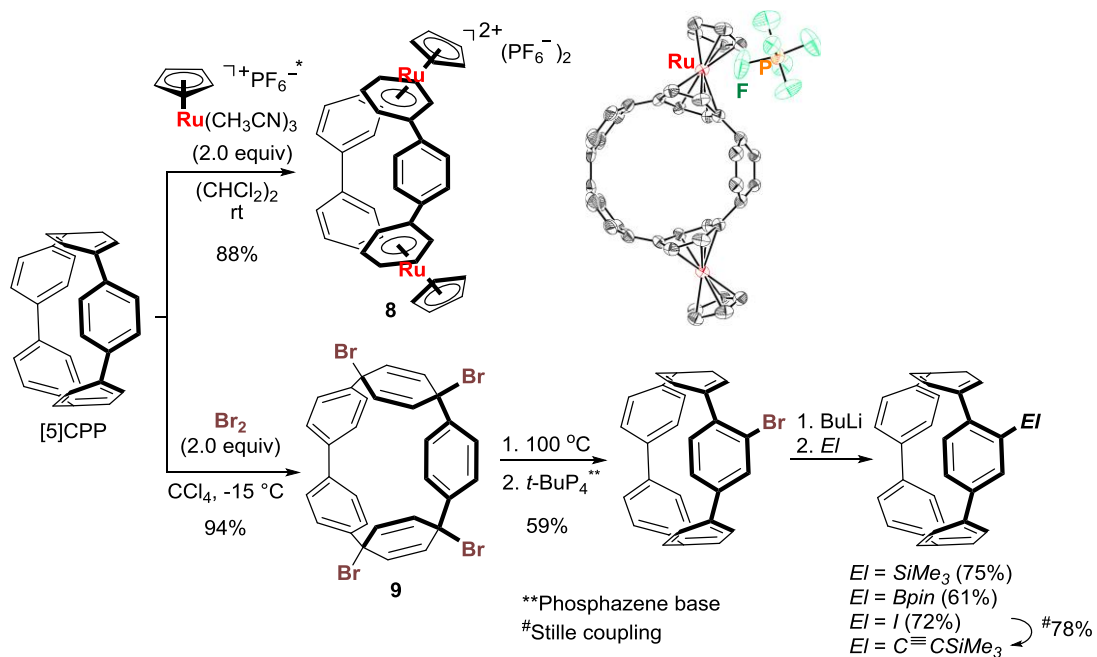


図 6. [5]CPP と Ru 錯体および臭素との反応

### 3. CPP のラジカルカチオンとジカチオン

$\pi$  共役分子のラジカルカチオンやジカチオンは、p 型半導体における電荷移動の鍵中間体であることから、分子中におけるラジカルやカチオンの局在化／非局在化は電荷移動機構との関係から長らく興味を集めている。しかし、鎖状の分子では末端効果のために、明確な答えは出ていない。演者らは CPP に末端構造が無いことに着目すると共に、すでに CPP が可逆的に酸化反応を起こすことを電気化学的に明らかにしていたことから、<sup>10</sup> 酸化種の単離と物性の解明について取り組んだ。<sup>19</sup>

[8]CPP に対して当量の  $\text{NOSbF}_6$  を加えると、選択的に対応するラジカルカチオンが生成した (図 7)。さらに、同じ酸化剤を過剰に加えると、ジカチオンが生成した。さらに、ジカチオンに当量の [8]CPP を加えると、いずれの化合物もラジカルカチオンへ変換された。さらに、酸化条件を工夫することで、[5]～[12]CPP のラジカルカチオンとジカチオンとを単離できた。

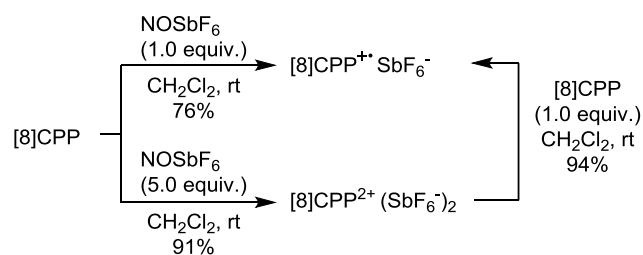


図 7. [8]CPP ラジカルカチオン、ジカチオンの合成

ラジカルカチオンとジカチオンの同定は ESR と NMR により行った (図 8)。ラジカルカチオンは NMR には不活性であるが ESR には活性であり、そのスペクトルは CPP の水素がすべて等価であると仮定したシミュレーション結果と良い一致を示した。このことは、測定したすべての CPP ラジカルカチオンにおいて、ESR 測定の時間スケールにおいて、スピンのすべてのパラフェニレン単位に等価に非局在化して

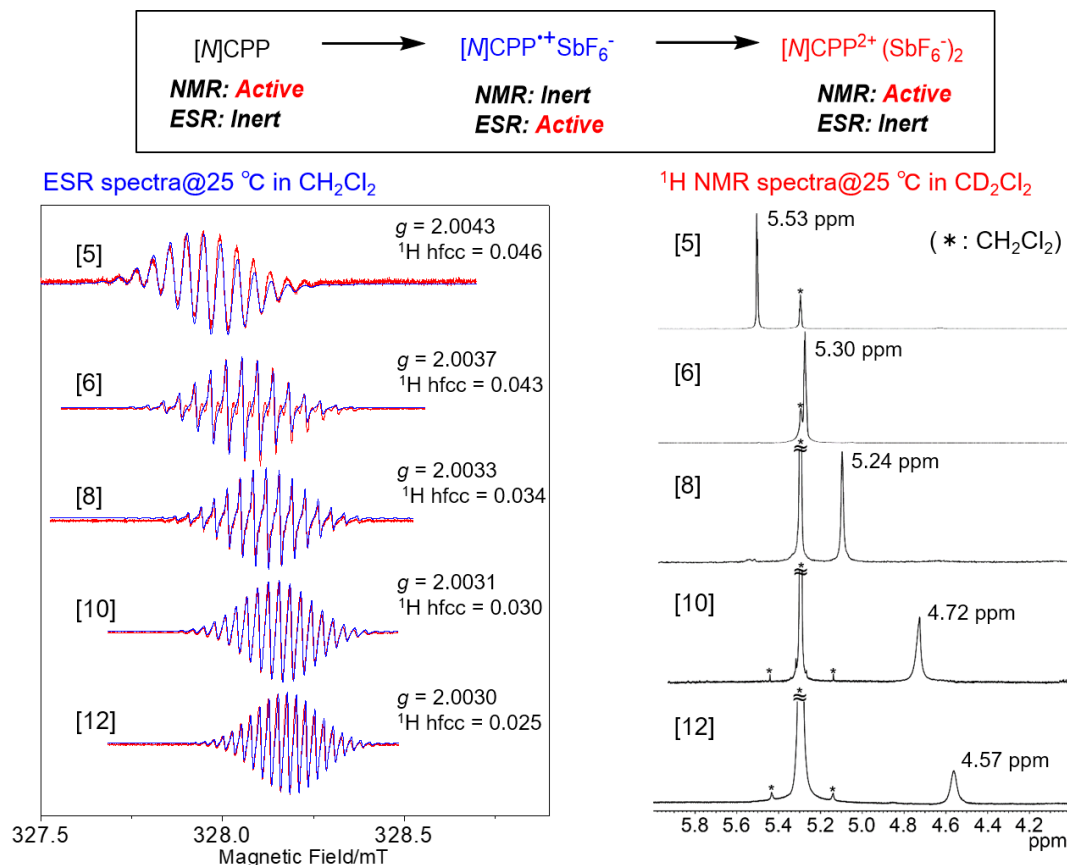


図 8. [M]CPP ( $N = 5, 6, 8, 10,$  and  $12$ )ラジカルカチオンの ESR とジカチオンの  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

いることを示している。一方、ジカチオンは ESR 不活性であるが、NMR には活性であり、いずれもシングレットのシグナルが観察された。このことから、ジカチオンの電荷が NMR 測定的时间スケールにおいて、すべてのパラフェニレン単位に等価に非局在化していることが示された。なお、[10]および[12]CPP ジカチオンの  $^1\text{H}$  NMR の強度は温度依存性を示し、これは熱励起によるビラジカル種の寄与と考えている。[9]CPP のジカチオンからビラジカル性が発現しており、このあたりが電荷の非局在かと局在化の安定性がせめぎ合う共役長であることが示唆された。

また、ジカチオンは  $^1\text{H}$  NMR は中性の CPP に比べいずれも低磁場に共鳴している。これは、ジカチオン画面内芳香族性を持つため、水素が大きく非遮蔽を受けているためであることが示唆された。さらに、この面内芳香族性によりジカチオンが大きく安定化されていることも示唆された。<sup>20</sup> 時間が許せば、ジカチオンの興味深い光物性や、<sup>21</sup>CPP 酸化反応の動力学<sup>22</sup>についても紹介する。

最後に

CNT の最小構造単位である CPP の合成により、有機化学と材料科学を中心とした様々な新しい分野が拓けてきた。伊丹らが最近 CNT の軸方向に  $\pi$  拡張を行ったベルト分子の合成を報告したが、<sup>23</sup> 我々のグループも構造の異なるベルト分子の合成に挑戦している。新しい骨格が合成されることで、この分野がますます発展していくものと期待している。

ここで紹介した我々のグループの研究成果は、茅原栄一助教、橋本志雄磨助教を

リーダーとし、一緒に実験を行った学生諸君の献身的な研究の賜物である。さらに、梶弘典先生（京大化研：デバイス作成）、加藤立久先生（京大人環：ESR）、内山真伸・村中厚哉先生（理研・東大薬：ジカチオン面内芳香族性・光物性）、真嶋哲郎・藤塚守先生（阪大産研：光励起状態）、西長亨先生（首都大：電気化学測定）、Juan Casado 先生 (Malaga U, Spain: ラマン分光)、Ramesh Jasti 先生 (Oregon U., USA: 合成)、Peter E. Kündig 先生 (U. Geneva, Switzerland: 合成) グループとの共同研究により大きく展開した。さらに、JST CREST、科研費のサポートを受けた。これらの方々及び機関に深謝する。

#### 参考文献

1. a) Watson, M. D.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267. b) Bendikov, M.; Wudl, F.; Perepichka, D. F. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891. c) Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028.
2. Yamago, S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5051.
3. Yamago, S.; Watanabe, Y.; Iwamoto, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 757.
4. Yamago, S.; Kayahara, E.; Iwamoto, T. *Chem. Rec.* **2014**, *14*, 84.
5. Jasti, R.; Bhattacharjee, J.; Neaton, J. B.; Bertozzi, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17646.
6. Golder, M. R.; Jasti, R. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 557.
7. Segawa, Y.; Ito, H.; Itami, K. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 15002.
8. Sun, Z.; Matsuno, T.; Isobe, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 907.
9. a) Tran-Van, A.-F.; Wegner, H. A. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 1320. b) Lewis, S. E. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2221.
10. Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Yamago, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8354.
11. Xia, J.; Jasti, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2474.
12. Kayahara, E.; Patel, V. K.; Yamago, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2284.
13. Patel, V. K.; Kayahara, E.; Yamago, S. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5742.
14. Kayahara, E.; Iwamoto, T.; Suzuki, T.; Yamago, S. *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 621.
15. Kayahara, E.; Patel, V. K.; Xia, J.; Jasti, R.; Yamago, S. *Synlett* **2015**, *26*, 1615.
16. Kayahara, E.; Sun, L.; Onishi, H.; Suzuki, K.; Fukushima, T.; Sawada, A.; Kaji, H.; Yamago, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18480.
17. Kayahara, E.; Patel, V. K.; Mercier, A.; Kündig, E. P.; Yamago, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 302.
18. Kayahara, E.; Qu, R.; Yamago, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10428.
19. a) Kayahara, E.; Kouyama, T.; Kato, T.; Takaya, H.; Yasuda, N.; Yamago, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13722. b) Kayahara, E.; Kouyama, T.; Kato, T.; Yamago, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 338.
20. Toriumi, N.; Muranaka, A.; Kayahara, E.; Yamago, S.; Uchiyama, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 82.
21. Masumoto, Y.; Toriumi, N.; Muranaka, A.; Kayahara, E.; Yamago, S.; Uchiyama, M. *J. Phys. Chem.* accepted.
22. Kayahara, E.; Fukayama, K.; Nishinaga, T.; Yamago, S. *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 1793.
23. Povie, G.; Segawa, Y.; Nishihara, T.; Miyauchi, Y.; Itami, K. *Science* **2017**, *356*, 172.