

PRESS RELEASE (2022/03/02)

酸を用いて、プロペラ型分子トリプチセンの開環に成功！

～有機半導体などに利用されるアセンの新しい合成法として期待～

ポイント

- ① ベンゼン環が連なった構造をもつアセン(※1)は有機半導体などの有機電子材料として有用だが、合成法が限られている
- ② 3枚羽根のプロペラ型分子であるトリプチセンを酸と混ぜるだけで、その羽根の継ぎ目を1か所だけ外す反応を発見し、これをアセンの合成へと利用することに成功した
- ③ トリプチセンがアセンの原料として有用であることがわかり、本法が様々な置換基を持たせたアセンの合成に有効活用されると期待できる

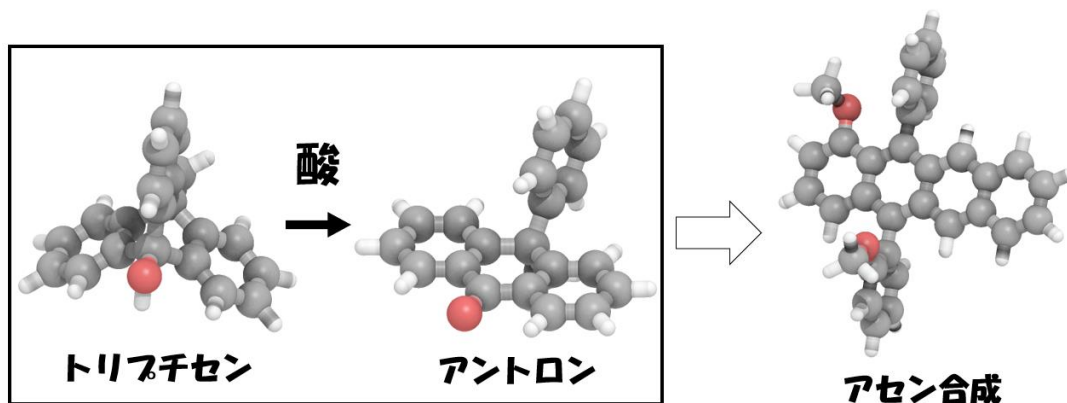
概要

アセンはベンゼン環が連なった構造をもつ芳香族化合物で、有機半導体や色素などの有機電子材料としての有用性が注目されています。しかし、これらは一般に不安定な分子であることから合成が難しく、入手法が限られています。そのため、安定な前駆体(原料)および簡単な合成法の開発が求められてきました。

九州大学先端物質化学研究所の新藤充教授、岩田隆幸助教、同大学大学院総合理工学府修士課程の川野隆生大学院生、深見拓人大学院生(当時)の研究グループは、ベンゼン環を3枚羽根としたプロペラ型分子であるトリプチセンを酸と混ぜるだけで、3つある羽根のうち1つの継ぎ目だけを外す反応を見つけ、これをアセンの合成へと応用することに成功しました。トリプチセンは機能材料の部品としてよく使われていますが、従来ではその歪んだ分子骨格を「解体」したり、別の骨格に変換したりする有用な方法は知られていませんでした。今回発見した反応を用いると、トリプチセンをアセンへと変換可能なアントロン誘導体へと効率的に導けます。そこで、羽根にナフタレン環をもつトリプチセンを開いた後、さらなる変換を行うことでテトラセンというベンゼン環が4枚連なったアセンを合成しました。

本研究から、トリプチセンがアセンの原料として有用であることがわかりました。そのため、機能的置換基を持つトリプチセンを合成できれば、簡単に機能的アセンに導けるようになります。近い将来、様々な置換基を持たせたアセンの合成に有効活用されるものと期待できます。

本研究成果は2022年2月3日にヨーロッパ化学会(Chemistry Europe)の国際誌である *Chemistry - A European Journal* にオンライン掲載されるとともに、表紙に採用されました。



【研究の背景と経緯】

アセン(図1)はベンゼン環がいくつも連なった(縮環した)構造をもつ芳香族化合物で、有機半導体や色素などの有機電子材料としての有用性が注目されています。しかし不安定なこともあり合成が難しいため、入手法が限られています。そのため安定な前駆体(原料)および簡便な合成法の開発が求められています。一方、ベンゼン環を3枚羽根としたプロペラ型分子であるトリプチセンは歪みを持ちながら安定であり、機能材料の部品として使われていますが、逆にこの安定なプロペラ型分子を「解体」したり別の骨格に変換したりする有用な方法は知られていませんでした。

九州大学先導物質化学研究所の新藤充教授、岩田隆幸助教らは近年、トリプチセンの簡単な合成法(※2)を開発し、その合成と変換について検討してきました。今回、トリプチセンの羽根を簡単に1か所だけ外す反応を見つけ、それがアセンの合成に応用できることを見つけました。

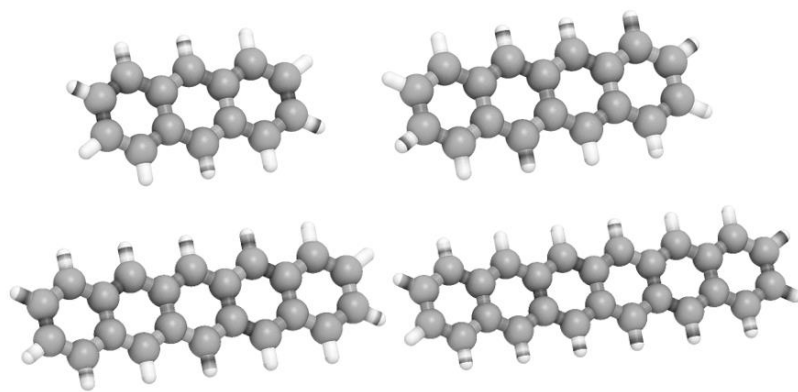


図1 代表的なアセン

【研究の内容と成果】

プロペラの中央(9位)にヒドロキシ基を持つトリプチセンを、トリフルオロメチル酢酸やトリフルオロメタンスルホン酸のような酸と混ぜるだけで、「逆フリーデル-クラフツ反応(※3)」という珍しい反応が進行し、プロペラの羽根が1か所だけ切れ、アントロン誘導体が高収率で得られました(図2)。得られたアントロンは簡単な反応でアセンの一つであるアントラセンに変換できます。そこで、羽根にナフタレン環をもつトリプチセンに同様の操作を仕掛けたところ、テトラセンというベンゼン環が4枚連なったアセンが得られました。本成果はヨーロッパの国際化学誌である *Chemistry - A European Journal* (2月3日オンライン掲載) に受理され、表紙に採用されました。

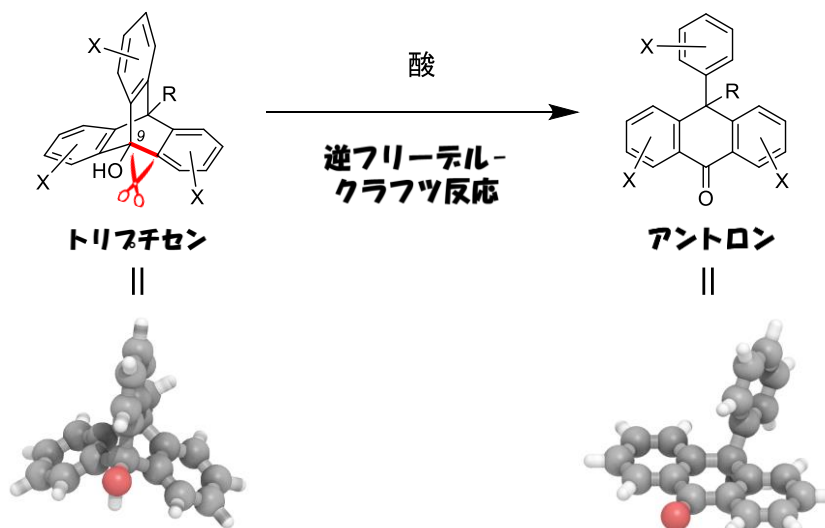


図2 トリプチセンの逆フリーデル-クラフツ反応

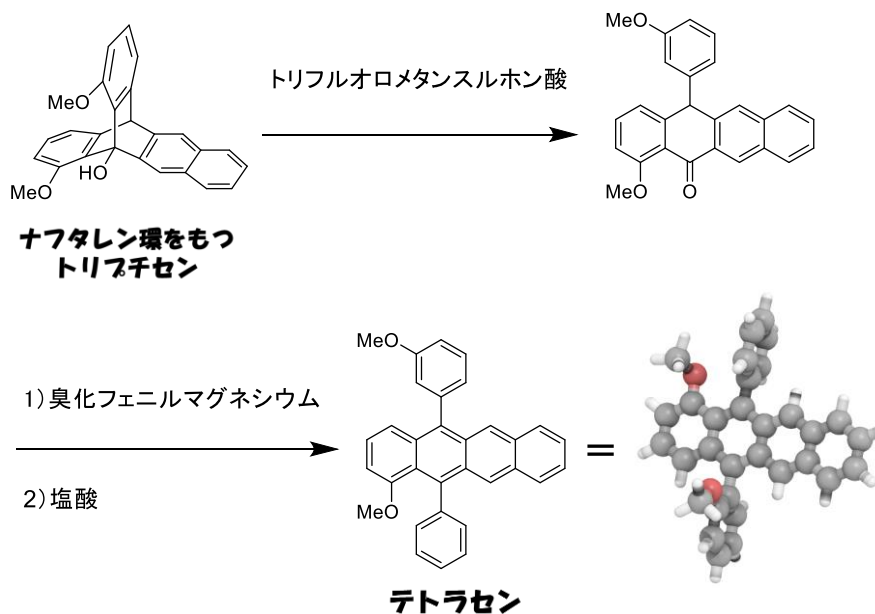


図3 テトラセンの合成

【今後の展開】

5つのベンゼン環をもつペンタセンよりも大きいアセンは不安定で単離に特殊な方法が必要とされています。それに機能性置換基を持たせたアセンはより合成が困難です。今回の成果からトリプチセンがアセンの原料として有用であることがわかりました。すなわち、機能性置換基を持つトリプチセンを合成できれば、簡単に機能性アセンに導けるようになります。近い将来、様々な置換基を持たせたアセンの合成に有効活用されるものと期待できます。

【用語解説】

(※1) アセン

アセンはベンゼン環が直線上に連なった多環芳香族分子である。二環性のナフタレンをはじめとして、三環性のアントラセン、四環性のテトラセン、五環性のペンタセンなどがある。これらは優れた電気特性から有機半導体として注目されており、有機太陽電池や有機EL等への応用が盛んに検討されている。

(※2) トリプチセンの簡便合成法

九州大学先端物質化学研究所の新藤充教授、岩田隆幸助教らは、電子豊富な三重結合をもつイノラートと、歪んだ三重結合をもつベンザインを反応させるだけでトリプル環化反応が進行し、トリプチセンが簡便に合成できる方法を開発した(図4、*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1298.)。この方法には、わずか1工程でトリプチセンが得られる、さらに置換基の向きが一方向に揃えられる、という特徴がある。たとえば3-メトキシベンザイン(X=OMe)もしくは3-シリルベンザイン(X=SiR₃)を用いると、3つの置換基とOH基が同じ側に揃ったトリプチセンだけが得られる。このようなトリプチセンを別法で作るのは難しい。

また、この反応をもとに、アントロンから生じる電子豊富なアントラセンとベンザインとの環化付加を用いて、トリプチセンを効率的に得る手法も報告している(図5、*Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 13855.)。

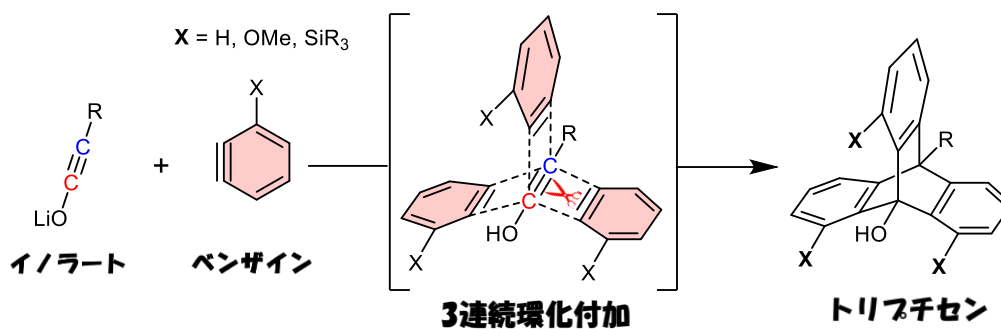


図4 トリプチセンの簡便合成法1

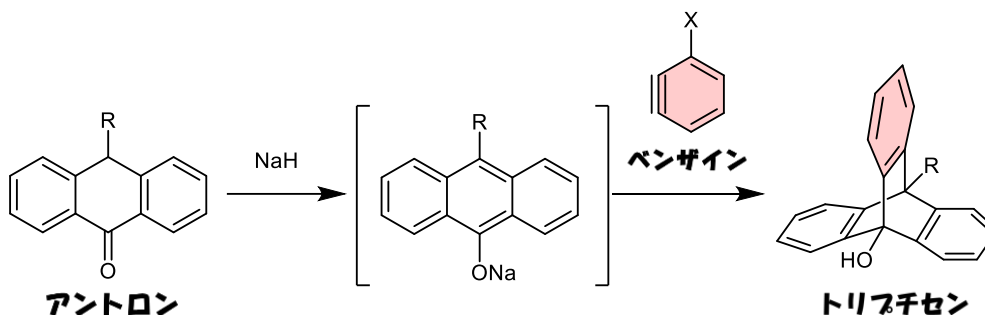


図5 トリプチセンの簡便合成法2

(※3) 逆フリーデル-クラフツ反応

「フリーデル-クラフツ反応」とは、ベンゼン環が酸塩化物などの活性なカルボニル化合物と反応して、ベンゼン環上の炭素-水素結合が炭素-炭素結合に入れ換わる古典的反応をいう。今回発見した反応は、この反応の逆反応である。すなわち、トリプチセンのベンゼン環がもつ炭素-炭素結合が切断され、炭素-水素結合に置き換わると同時に、カルボニル化合物が生じる反応である。この形式の反応は珍しい。

【謝辞】

本研究は JSPS 科研費 (JP18H02557, JP18H04418, JP18H04624, JP20H04780, JP20K21198, JP20K15283)、長瀬科学技術振興財団、旭硝子財団、九州大学Q Rプログラムわかばチャレンジ、先端物質科学研究所若手支援プログラムの助成および物質・デバイス領域共同研究拠点の支援を受けたものです。

【論文情報】

掲載誌： Chemistry - A European Journal

タイトル： Retro-Friedel-Crafts-Type Acidic Ring-Opening of Triptycenes: A New Synthetic Approach to Acenes

著者名： Takayuki Iwata, Ryusei Kawano, Takuto Fukami, Mitsuru Shindo

D O I : 10.1002/chem.202104160

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学 先導物質化学研究所 助教 岩田隆幸 (イワタ タカユキ)

TEL : 092-583-7805 FAX : 092-583-7803

Mail : iwata@cm.kyushu-u.ac.jp

九州大学 先導物質化学研究所 教授 新藤充 (シンドウ ミツル)

TEL : 092-583-7802 FAX : 092-583-7803

Mail : shindo@cm.kyushu-u.ac.jp

<報道に関すること>

九州大学 広報室

TEL : 092-802-2130 FAX : 092-802-2139

Mail : koho@jimu.kyushu-u.ac.jp