

氏 名 長瀬 真依

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 2472 号

学位授与の日付 2024 年 3 月 22 日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Study on the Nonplanar π -Conjugated Molecules Fused by
Multiple Thiophene Rings

論文審査委員 主 査 山本 浩史
分子科学コース 教授
瀬川 泰知
分子科学コース 准教授
魚住 泰広
分子科学コース 教授
倉持 光
分子科学コース 准教授
草本 哲郎
大阪大学 大学院基礎工学研究科 教授

博士論文の要旨

氏 名：長瀬 真依

論文題目：Study on the Nonplanar π -Conjugated Molecules Fused by Multiple Thiophene Rings

チオフェン環は6 π 電子環状系の五員環芳香族化合物であり、ベンゼン環と同様に π 電子は非局在化している。 π 電子が非局在化した分子を縮環することで π 電子が連なり、より広がった π 共役分子を構築できる。 π 共役分子内のベンゼン環をチオフェン環に置き換えることで、電子的・光学的特性の変調、分子間の硫黄原子間相互作用に由来する正孔輸送特性の向上、チオフェン環の立体障害の小ささによる分子構造の変化、チオフェン環の芳香族性の低さに起因する反応性の創出といった特徴が引き出される。これらの特徴からチオフェン環は有機電子材料の開発において重要な役割を果たしており、チオフェン環の導入により魅力的な性質をもつ新たな π 共役分子の創出が期待されている。

これまで多くのチオフェン環を含む π 共役分子が合成されてきたなかで、近年はひずみをもつ非平面 π 共役分子の合成に注目が集まっている。しかし非平面分子は一般的にひずみエネルギーにより不安定であり、またその合成法が限られているため、非平面 π 共役分子の合成例は平面 π 共役分子に比べて未だ少ない。非平面性は、芳香族性や電子的・光学的特性、動的挙動、溶解性、パッキング構造に影響を与えるため、非平面 π 共役分子の研究は新しい有機電子材料の設計に貢献することが期待される。したがって、チオフェン環が縮環した新たな非平面 π 共役分子の構築は、個々の分子で異なる電子的・光学的・物理的性質を明らかにするだけでなく、有機電子材料の開発において適切な分子設計を行うために必要な知見をもたらす重要な課題である。

第1章の序論を踏まえて、本博士論文の第2章では、7員環または8員環のねじれ構造をもつ非平面 π 共役分子の合成研究について報告している。ねじれ構造をもつ分子の三次元的なスタックが報告されているように、非平面 π 共役分子は平面分子では達成することが難しいパッキング構造を形成し、効果的な電荷輸送を実現できる可能性をもつため魅力的である。本研究では7員環の形成において効果的な合成ルートを見出し、また8員環でねじれた非平面 π 共役分子の合成に成功した。後者の分子のパッキング構造では、複数の分子間相互作用がみられ、非平面にすることでパッキング構造を大きく変えられることが確かめられた。さらに、より大きな π 平面をもつ分子の合成に取り組み、その生成は質量分析により示唆された。

第3章では、5つおよび6つのチオフェン環が全て3,4位(β 位)で10員環または12員環に縮環した分子であるチオフェン環状5量体およびチオフェン環状6量体の合成とその性質について報告している。芳香環を環状に結合させた分子は、その構造に由来した電子的・光学的に多彩な性質を示す興味深い物質である。しかし、大環状構造の形成に伴いひずみがかかるために合成は困難であることが多い。本研究ではNi触媒を用いたホウ素化反応、Pd触媒を用いた鈴木-宮浦クロスカップリング反応、およびNi錯体を用いたホモカップリング反応を巧みに活用し、高い反応性をもつ α 位を保持しながらも環状構造を構築することに成

功した。特に鈴木-宮浦クロスカップリング反応においては、過剰量の有機ハロゲン化物の使用により、ポリマーの生成を効果的に抑制できたと考えている。単結晶X線構造解析より、チオフェン環状5量体は C_2 対称であり、一方でチオフェン環状6量体は D_2 対称の構造であることを確認した。また、チオフェン環状4量体を含めて分子の固体中の立体構造を比較した結果、3,3'-ピチオフェン部位の最小二面角がチオフェン環の数の増加に伴い減少することが明らかになった。新たに合成した2つの分子の ^1H NMRスペクトルは興味深いことに大きく異なり、チオフェン環状5量体では1本のシングレットが観測された一方で、チオフェン環状6量体では3種類のシグナルが観測され、これらは低温および高温において変化はなかった。量子化学計算によって異性化障壁を算出したところ、チオフェン環状5量体は5.0 kcal/mol、チオフェン環状6量体は26.5 kcal/molであり、この異性化障壁の差がNMRスペクトルの違いとして現れていることを明らかにした。さらに、サイズ依存性は吸収スペクトルにおいて観測され、チオフェン環状4量体からチオフェン環状6量体へ最長吸収極大波長が長波長側に13 nmシフトした。量子化学計算の結果から、チオフェン環の数が增えるにつれて、最高被占軌道エネルギーが上がり、最低空軌道エネルギーが下がることがわかり、これは光物性測定の結果と一致している。得られたチオフェン環状5量体およびチオフェン環状6量体は、大環状の非平面構造と反応活性な α 位を活用した新たな縮環 π 共役化合物合成のプラットフォームとして有望であると考えている。

第4章では、第3章で得られたチオフェン環状5量体に対するデカブロモ化反応およびデカメチル化反応、それらを利用した縮環 π 共役分子の合成研究について報告している。中心に10員環および反応活性な α 位を有するチオフェン環状5量体は、架橋反応により縮環 π 共役分子であるヘテロ[10]サーキュレンを形成する前駆体とみなすことができる。しかし[10]サーキュレンの合成例はなく、またヘテロ[10]サーキュレンの報告例はわずか1例にとどまっており、一般的に合成は困難である。本研究では、脱プロトン化反応またはリチウムハロゲン交換反応に続く硫黄架橋反応を行う合成ルートについて議論している。リチウムハロゲン交換反応を行うための10箇所のブロモ化に成功し、構造は単結晶X線構造解析より確認した。 ^{13}C NMRスペクトルを測定したところ10種類のシグナルが観測され、量子化学計算により算出した異性化障壁の高さ(27.8 kcal/mol)から、ブロモ基によって構造変化が遅くなったことが示唆された。また脱プロトン化反応の高効率化を達成した。リチオ化体の発生効率はメチル化により評価し、得られたデカメチル化体は単結晶X線構造解析より構造を確認した。 ^1H NMRスペクトルでは、5種類のシグナルが観測され、デカブロモ化体と同様にデカメチル化体が高い異性化障壁をもつことが示唆された。さらに、見出した2つの条件に続いて硫黄架橋反応を行い、目的のデカチア[10]サーキュレンの生成を示唆する質量分析の結果を得た。

以上、本研究では複数のチオフェン環が縮環した非平面 π 共役分子の合成研究を行った。7員環をもつ分子の効果的な合成ルート、および8員環と比較的大きな π 平面をもつ分子の合成可能性を見出した。また8員環でねじれた非平面 π 共役分子およびチオフェン環状5量体、6量体の合成に成功し、光学的・物理的性質を明らかにした。さらにチオフェン環状5量体に対する置換反応に成功し、質量分析により非平面 π 共役分子の生成を示唆する結果を得た。本研究で得られた一連の有機合成化学的・構造有機化学的知見は、今後の非平面 π 共役分子の合成研究の進展に寄与する重要なものである。

博士論文審査結果

Name in Full
氏名 長瀬 真依

Title
論文題目 Study on the Nonplanar π -Conjugated Molecules Fused by Multiple Thiophene Rings

本論文の内容は、複数のチオフェン環が縮環した非平面 π 共役分子に関する合成研究である。本文は4章からなる。

第1章では研究の背景と目的を述べている。チオフェン環は 6π 電子環状系の五員環芳香族化合物であり、ベンゼン環と同様に π 電子は非局在化している。 π 電子が非局在化した分子を縮環することで π 電子が連なり、より広がった π 共役分子を構築できる。 π 共役分子内のベンゼン環をチオフェン環に置き換えることで、電子的・光学的特性の変調、分子間の硫黄原子間相互作用に由来する正孔輸送特性の向上、チオフェン環の立体障害の小ささによる分子構造の変化、チオフェン環の芳香族性の低さに起因する反応性の創出といった特徴が引き出される。これらの特徴からチオフェン環は有機電子材料の開発において重要な役割を果たしており、チオフェン環の導入により魅力的な性質をもつ新たな π 共役分子の創出が期待されている。これまで多くのチオフェン環を含む π 共役分子が合成されてきたなかで、近年はひずみをもつ非平面 π 共役分子の合成に注目が集まっている。しかし非平面分子は一般的にひずみエネルギーにより不安定であり、またその合成法が限られているため、非平面 π 共役分子の合成例は平面 π 共役分子に比べて未だ少ない。非平面性は、芳香族性や電子的・光学的特性、動的挙動、溶解性、パッキング構造に影響を与えるため、非平面 π 共役分子の研究は新しい有機電子材料の設計に貢献することが期待される。したがって、チオフェン環が縮環した新たな非平面 π 共役分子の構築は、個々の分子で異なる電子的・光学的・物理的性質を明らかにするだけでなく、有機電子材料の開発において適切な分子設計を行うために必要な知見をもたらす重要な課題である。

第2章では、7員環または8員環のねじれ構造をもつ非平面 π 共役分子の合成研究について報告している。ねじれ構造をもつ分子の三次元的なスタックが報告されているように、非平面 π 共役分子は平面分子では達成することが難しいパッキング構造を形成し、効果的な電荷輸送を実現できる可能性をもつため魅力的である。出願者は7員環の形成において効果的な合成ルートを見出し、また8員環および小さな π 平面をもつ非平面分子の合成に成功した。後者の分子のパッキング構造では、複数の分子間相互作用がみられ、非平面にすることでパッキング構造を大きく変えられることが確かめられた。さらに、より大きな π 平面をもつ分子の合成に取り組み、その生成は質量分析により示唆された。

第3章では、5つおよび6つのチオフェン環が全て3,4位(β 位)で連結した分子、チオフェン環状5量体およびチオフェン環状6量体の合成とその性質について報告している。芳香環を環状に結合させた分子は、その構造に由来した電子的・光学的に多彩な性質を示す興味深い物質である。しかし、大環状構造の形成に伴いひずみがかかるために合成は困難である

ことが多い。出願者はNi触媒を用いたホウ素化反応、Pd触媒を用いた鈴木-宮浦クロスカップリング反応、およびNi錯体を用いたホモカップリング反応を巧みに活用し、高い反応性をもつ α 位を保持しながらも環状構造を構築することに成功した。特に鈴木-宮浦クロスカップリング反応においては、過剰量の有機ハロゲン化物の使用により、ポリマーの生成を効果的に抑制できたと考えている。単結晶X線構造解析より、チオフェン環状5量体は C_2 対称であり、一方でチオフェン環状6量体は D_2 対称の構造であることを確認した。また、チオフェン環状4量体を含めて分子の固体中の立体構造を比較した結果、3,3'-ビチオフェン部位の最小二面角がチオフェン環の数の増加に伴い減少することが明らかになった。新たに合成した2つの分子の ^1H NMRスペクトルは興味深いことに大きく異なり、チオフェン環状5量体では1本のシングレットが観測された一方で、チオフェン環状6量体では3種類のシグナルが観測され、これらは低温および高温においても変化はなかった。量子化学計算によって異性化障壁を算出したところ、チオフェン環状5量体は5.0 kcal/mol、チオフェン環状6量体は26.5 kcal/molであり、この異性化障壁の差がNMRスペクトルの違いとして現れていることを明らかにした。さらに、サイズ依存性は吸収スペクトルにも現れ、チオフェン環状4量体からチオフェン環状6量体へと分子のサイズが大きくなるにつれ最長吸収極大波長が長波長側に13 nmシフトした。量子化学計算の結果から、チオフェン環の数が増えるにつれて、最高被占軌道エネルギーが増加し、最低空軌道エネルギーが減少することがわかり、これは光物性測定の結果と一致している。得られたチオフェン環状5量体およびチオフェン環状6量体は、大環状の非平面構造と反応活性な α 位を活用した新たな縮環 π 共役化合物合成のプラットフォームとして有望である。

第4章では、第3章で得られたチオフェン環状5量体に対するデカブロモ化反応およびデカメチル化反応、それらを利用した縮環 π 共役分子の合成研究について報告している。中心に10員環および反応活性な α 位を有するチオフェン環状5量体は、架橋反応により縮環 π 共役分子であるヘテロ[10]サーキュレンを形成する前駆体とみなすことができる。しかし[10]サーキュレンの合成例はなく、またヘテロ[10]サーキュレンの報告例はわずか1例にとどまっており、一般的に合成は困難である。出願者は、脱プロトン化反応またはリチウムハロゲン交換反応に続く硫黄架橋反応を行う合成ルートについて議論している。リチウムハロゲン交換反応を行うための10箇所のプロモ化に成功し、構造は単結晶X線構造解析より確認した。 ^{13}C NMRスペクトルを測定したところ10種類の分裂したシグナルが観測され、量子化学計算により算出した異性化障壁の高さ(27.8 kcal/mol)から、プロモ基によって構造変化が遅くなったことが示唆された。また脱プロトン化反応の高効率化を達成した。リチオ化体の発生効率をメチル化により評価し、得られたデカメチル化体は単結晶X線構造解析より構造を確認した。 ^1H NMRスペクトルでは、5種類の分裂したシグナルが観測され、デカブロモ化体と同様にデカメチル化体が高い異性化障壁をもつことが示唆された。さらに、見出した2つの条件に続いて硫黄架橋反応を行い、目的のデカチア[10]サーキュレンの生成を示唆する質量分析の結果を得た。

最後に、以上の結果を総括し、将来への展望が述べられている。出願者が得た一連の有機合成化学的・構造有機化学的知見は、今後の非平面 π 共役分子の合成研究の進展に寄与する重要なものである。これらの成果の一部はすでに査読付き国際学術誌に掲載されている。これらのことから、本博士論文は学位授与に値すると審査委員の合議のもとに判断した。