

7. π 電子系化合物合成の新しい世界を拓く

研究代表者 高橋 保

[1] 研究の目標

新しい研究の展開は新しい概念とそれに基づく詳細な検討から生まれると信じ、私のグループでは「炭素-炭素結合の切断と選択的再結合に基づく新しい有機合成手法の開発」という新しい提案をして、遷移金属上で分子の結合と切断を繰り返しながら新しい合成手法の開発を行っている。具体的には前周期遷移金属を用い、金属を含む5員環化合物であるメタラサイクルが、その β 、 γ -炭素-炭素結合を選択的に切断することを主として利用するもので、これまで従来の有機化学ではできない高選択的な反応を数多く見い出してきた。

このような炭素-炭素結合切断と選択的再結合は有機化学の分野ではまだ未開拓の分野であり、私どもはこのような炭素-炭素結合切断を利用した有機合成は21世紀の有機化学の大きな分野として発展すべきものであると考えて、本研究題目を「次世代物質変換プロセスの開拓」とし、新しい世界へのチャレンジを行った。今回は、これまで開発してきた手法をベースにした新しい π 電子系化合物群への応用展開としてアセン類の合成法の開発を行ったので最近2年間の成果として報告する。

[2] 研究の内容

(1) はじめに

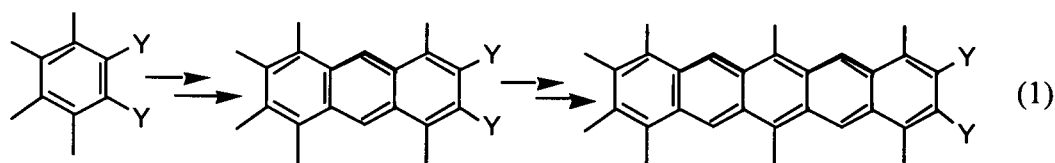
π 電子系高分子はその期待される導電性のため、例えばポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリフェニレンなどの高分子はその合成法を含めて盛んに研究がなされている。この導電性はこれら高分子化合物のバンドギャップと相関性があり、一般にバンドギャップが小さい程優れた導電性が期待できることが知られている。これら高分子のバンドギャップは理論的に、あるいは実験的に求められており、その値は例えば、ポリアセチレンでは1.4 eV、ポリチオフェンでは1.71 eVとなっている。これに対してアセン類はバンドギャップが0.1 - 0.5 eVと従来の π 電子系高分子にくらべて非常に小さなバンドギャップであるにも関わらずアセンの研究はほとんどなされていない。これが本研究の出発点である。

アセン類とはナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペンタセンなどの芳香環が縮合して鎖状に連なったものであるが、4つの環以上になるとその化合物の種類が極端に減り、5つの環が直鎖状に結合しているペンタセン類では知られているその誘導

体は数える程しかない。また8つの環以上をもつものはこれまで知られていない。この理由として、芳香環がいくつも縮合してくると溶解性が非常に悪くなり、単離精製が困難になることが挙げられる。これらを解決し、非常に小さなバンドギャップを活用するにはアセン類にアルキル基などの置換基を導入し、溶解性の良いアセン類を合成する手法を開発することである。また溶解性を持つようになれば材料の加工、ポリマーへの変換、反応による修飾等、メリットが大きく、新しい機能性が見い出されれば、実用化が容易になると考えられる。本研究ではアルキル基などの置換基をもつアセン類、特に環を4つ、あるいは5つ直鎖状にもつ置換ナフタセン、置換ペンタセンの合成法の開発を行った。

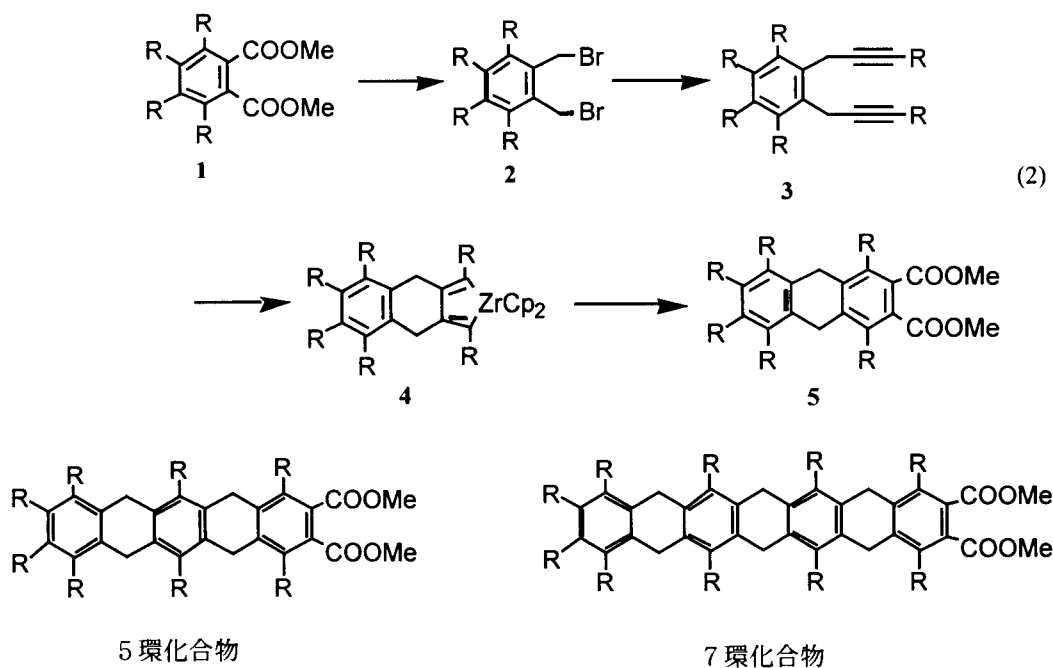
(2) 戦略：ホモロゲーション法の開発

従来の多環芳香族化合物の合成ではディールス・アルダー反応による環の構築が主であるが、この方法では生成物ひとつひとつにそれぞれ個別の合成法が必要であり、環が長くなると原料の合成がまた困難になる。これに対してもし、一度合成した多環芳香族化合物がまた出発物質として利用でき、同じ操作により次の多環芳香族化合物が合成できれば、ひとつひとつ個別の合成法を用意する必要もなくなると考えた。そこで式1に示すように手がかりとなる官能基を持つ芳香族化合物を出発物質として、その出発物質に芳香環を増環し、同じ官能基をもつ芳香族化合物に導く方法、すなわちホモロゲーション法の開発を行った。(式1)

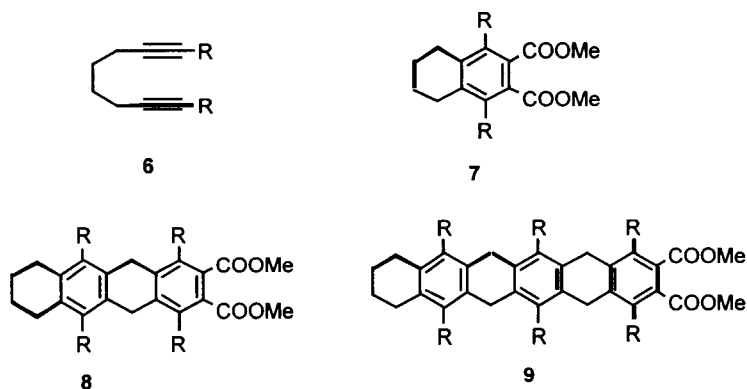


(3) 増環反応

まず初めに我々が最近開発したジルコニウムを用いる方法で、多置換フタル酸エステル1を合成する。このエステル部分を還元、臭素化し、アルキル基を導入して再びジルコノセンとカップリングさせて多置換多環芳香族エステル誘導体5に増環する。このとき、1つの環からは3つの環が生成するが、この操作をくり返すと、さらに3つの環から5つの環、5つの環から7つの環というように、奇数個の環を持つ直線状多環式化合物を合成することができた。



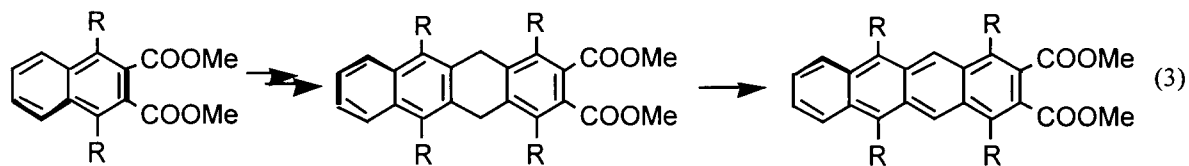
出発物質として 2 環化合物を用いると、同様に 4 つの環、6 つの環を持つ化合物が下式に示すように容易に得られた。



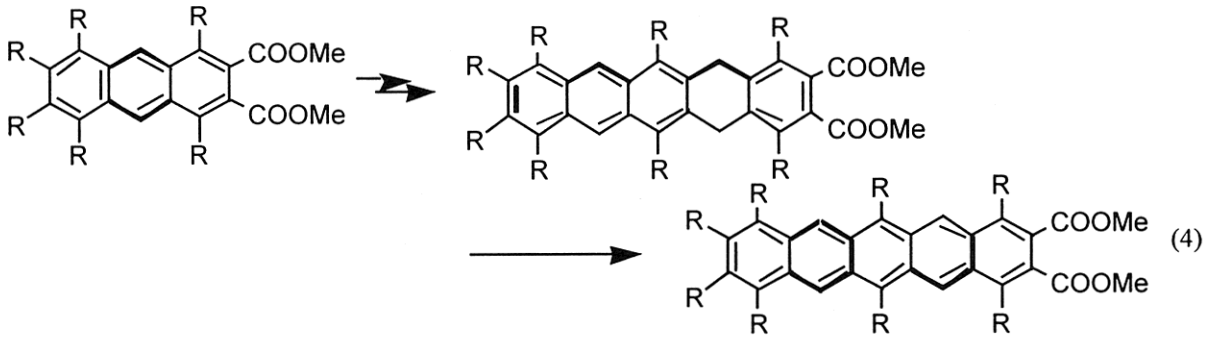
(4) ナフタセン、ペンタセンの合成

上述した増環反応を用いて 4 環化合物、5 環化合物を合成し、多置換ナフタセンと多置換ペンタセンへの誘導を試みたところ、下式に示すように置換基をもつナフタセン、ペンタセンを合成することに成功した。

Naphthalene formation

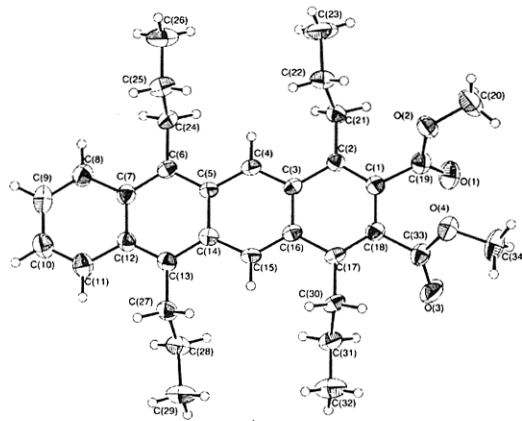


Pentacene formation



(5) 構造の決定

多置換ナフタセンの構造、多置換ジヒドロペンタセンの構造は結晶の X 線解析を用いて確認した。これらナフタセン、ペンタセンは様々な有機溶媒に可溶で、置換基をうまく選ぶとナフタセンなどはきれいな結晶として得られる。



多置換ナフタセンの構造

(6) ナフタセン、ペンタセンの機能

本研究を開始して1年程経過した今年に入って、米国のベル研究所が真空蒸着法を利用して置換基をもたないペンタセン類の単結晶を合成し、これらペンタセン類が太陽電池としての機能をもつこと、またナフタセン類がレーザー発振をすること、さらには2、3ヶ月前にはついに有機物超伝導体なることを相次いで Nature, Science に報告した。はじめに述べたように通常の導電性高分子より非常に小さいバンドギャップを持つアセン類が特異な機能をもつであろうと予測して2年前から本研究を開始したが、ナフタセン、ペンタセンが優れた機能をもつことが証明された今、本研究において合成法の開発に成功した多置換アセン類が溶解性、加工性、機能のチューニングなどが可能であるため、非常に重要な意味をもつ物質群になってきたと考えている。