

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 8 日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13647

研究課題名(和文) 磁場応答性を有する金属配位多環芳香族電子材料の創製

研究課題名(英文) Design and synthesis of metal coordinating polyaromatic compounds having magnetic response

研究代表者

石川 勇人 (Ishikawa, Hayato)

熊本大学・大学院先端科学研究部(理)・准教授

研究者番号：80453827

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：有機電子材料は一般的に柔軟性に富み、軽量であり、低毒性である。その中でも広い共役系を有する多環芳香族化合物は優れた電気特性を有している。本研究では芳香環がジグザグ型に縮環したフェナセン類にカルボニル基が2つ隣接した官能基であるオルトキノン構造を化学合成により組み込み、本官能基特有の化学的性質を利用した、酸化還元スイッチングを見出した。本スイッチングは水素ガス及び酸素ガスに反応し、明瞭な色や蛍光特性の変化を観測することができる。さらに、オルトキノン構造を還元することで得られるヒドロキノン構造を利用して、磁性を持つ金属との磁場応答性錯体を合成した。

研究成果の概要(英文)：The unique redox-switching system of orthoquinone-containing pentacyclic aromatic compounds using molecular hydrogen and oxygen in the presence of a heterogeneous Pd nano particle catalyst (SAPd) was discovered. These molecules were predicted by in silico screening before synthesis. Efficient synthetic protocols for orthoquinone-containing aromatic compounds via Pd-mediated homocoupling and the benzoin condensation reaction were developed. The obvious switching phenomena in photoluminescence property between orthoquinone and hydroquinone aromatic compounds were observed. In addition, the twist strain of the orthoquinone moiety could induce dramatic changes in color and emission. In addition, these polyaromatic compounds were applied to the ligand of magnetic metal complex.

研究分野：有機材料化学

キーワード：多環芳香族化合物 オルトキノン構造 酸化還元スイッチング 磁性金属錯体 有機電子材料

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

有機電子材料は一般的に柔軟性に富み、軽量であり、低毒性である。その中でも広い $\pi$ 共役系を有する多環芳香族化合物は優れた電気特性を有している。例えば、ベンゼン環がジグザグ型に縮環したフェナセン類は、高い電子移動度を示す事が見出され、有機電界効果トランジスタの活性層として利用できることが報告されている。また、近年、5つのベンゼン環からなるピセンにカリウムをドーピングする事により 18K という非常に高い温度で超伝導を発現する事が確認された。従って、有機合成化学的手法による新たな機能を付加した多環芳香族化合物の創製に大きな期待が寄せられている。しかしながら、自在に、そして大量かつ安価に機能性官能基を導入した多環芳香族化合物を合成する事は、現代の先端有機化学を駆使しても容易ではない。

### 2. 研究の目的

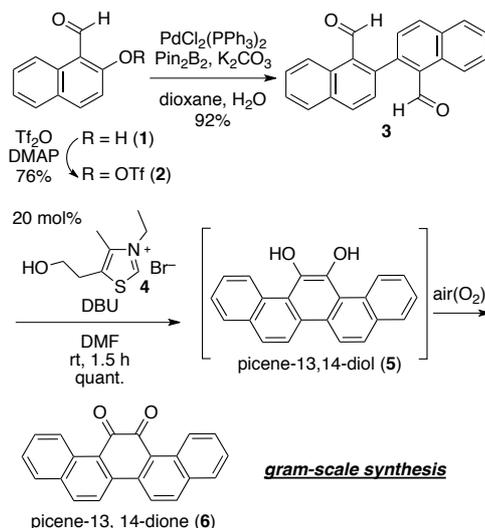
本研究では、フェナセン型多環芳香族化合物にオルトキノン及びヒドロキノン部位を導入した多環芳香族化合物を創製し、それらを配位子とした磁性金属錯体の合成を目指す。この提案する磁場応答性新規電子材料は、多環芳香族化合物の広い $\pi$ 共役系に由来する電場による制御と中心金属に由来する磁場による制御によって、4つの電気信号(00, 01, 10, 11)を生み出す新しい半導体素子として機能する可能性を秘めている。また、5つの環から成るピセンより長い共役を持つオルトキノン含有多環芳香族化合物の合成はほとんど例がないため、合成により得られる新規化合物群の物理特性や化学特性を精査する。

### 3. 研究の方法

オルトキノン及びヒドロキノン含有フェナセン型多環芳香族化合物の化学合成法を確立する。具体的にはPd触媒を用いたクロスカップリング反応、有機触媒を用いたベンゾイン縮合反応、オルト位選択的な酸素官能基導入反応などを駆使し、一般性の高い方法へと昇華する。得られた芳香族化合物の酸化-還元能などの化学特性、及び電子移動度などの物理特性を評価する。合わせて、ヒドロキノン体を配位子として、磁性を有する金属と錯体を形成し、磁場応答性電子材料としての電気特性や磁場応答性を評価する。

### 4. 研究成果

フェナセン型オルトキノン含有多環芳香族化合物の効率的合成法の開発を行った。最初の標的分子には5つの環が連なるピセン-13,14-ジオン(6)を設定した(Scheme 1)。安価に市販されている2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド(1)を原料とし、フェノール性水酸基のトリフラート化により2へ導いた(72%)。鈴木・宮浦カップリングによる二量化反応は、半当量のビスピナコラートジボロン存在下、触媒量の金属パラジウムを用いる



Scheme 1. Large scale synthesis of 6

ことにより達成され、所望のビスアルデヒド体 3 を高収率で得た (92%)。独自に開発した鍵反応となるチアゾリニウム塩触媒 4 を用いたベンゾイン縮合反応は定量的に進行し、目的とするピセン-13, 14-ジオール (5) を与えた。得られた 5 は大気中の酸素により、速やかに酸化され、ピセン 13,14-ジオン (6) へ変換された。以上の手法により、市販品から3段階の化学合成で 6 をグラムスケールで合成することに成功した。

次に、さらに $\pi$ 共役系が拡張した[7]フェナセン7, 8-ジオン (7) の合成に着手した (Figure 1,

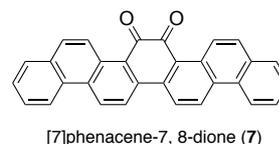
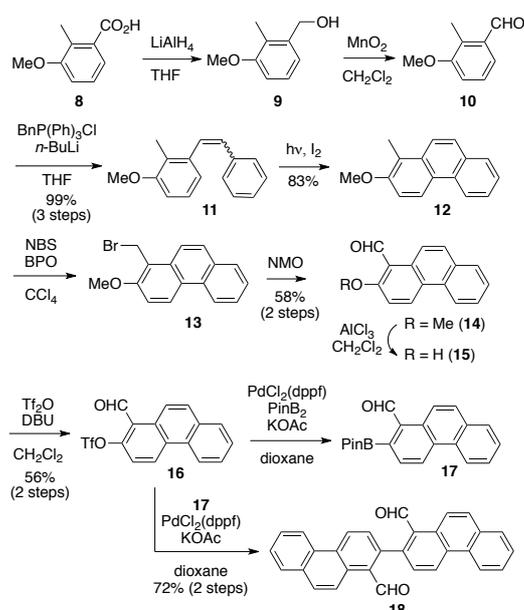


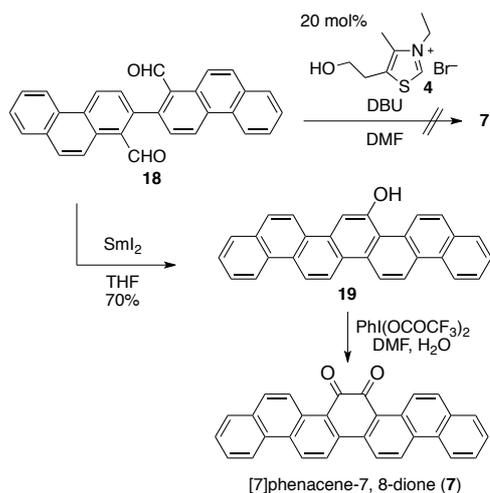
Figure 1

Scheme 2)。市販の安息香酸誘導体 8 を基質とし、水素化リチウムアルミニウムによりカルボン酸部位を還元し、アルコール 9 とした。続いて、二酸化マンガンによりアルデヒド 10 とした後、Wittig 反応により増炭し、11 を E 体、Z 体混合物として単離した。3段階収率 99% である。照射による 6 $\pi$ 電子環状反応は、ヨウ素存在下、E 体から Z 体への異性化反応を伴いながら進行し、目的とする三環性化合物 12 を 83% で得た。引き続き、N-ブロモスクシンイミド (NBS) と過酸化ベンゾイル (BPO) を用いてベンジル位の臭素化を行なった後、N-メチルモルホリン-N-オキシド (NMO) を用いた求核置換反応及び酸化反応によりアルデヒド 14 を2段階収率 58% で得た。14 の脱メチル化により、フェノール 15 とし、続くトリフラート化により、16 へ変換した (56%、2段階)。16 は、パラジウム触媒存在下、当量のビスピナコラートジボロンを用いてボロン化合物 17 とし、16 と改めて鈴木・宮浦カップリング反応を行い、鍵反応前駆体 18 を収率 72% で得た。



Scheme 2. Synthesis of Benzoin condensation precursor

鍵反応であるベンゾイン縮合反応はピセン-13, 14-ジオン (6) の合成の際に開発した条件を応用した (Scheme 3)。しかしながら、合成した 18 は反応溶媒である DMF に対して極めて溶解性が低く、その結果、反応は全く進行しなかった。そこで、比較的高い溶解性を示したテトラヒドロフラン (THF) 溶媒で合成しうる方法を模索することにした。種々検討の結果、最終的に SmI<sub>2</sub> を用いたラジカル環化反応により、アルデヒド同士を結合させることに成功し、七環性化合物 19 を収率 70% で得た。19 から目的とする 7 への変換は、文献既知のオルト位選択的な酸化反応により達成され、所望の [7]フェナセン 7, 8-ジオン (7) を手に入れることができた。



Scheme 3. Synthesis of [7]phenacene-7, 8-dione (7)

上述した化学合成過程において、我々はピセン-13, 14-ジオール (5) が空気中の酸素で容易に酸化され、ピセン 13, 14-ジオン (6) に変換される事実に着目した。オルトキノノン体とヒドロキノノン体では、多環芳香族としての共鳴構造が大きく異なる。したがって、相互の化合物を外部刺激によりスイッチングできれば、異なる 2 つの  $\pi$  電子状態を作り出すこ

とができ、オルトキノノン含有多環芳香族化合物の新たな化学的特性と位置づけることができる (Figure 2)。本スイッチング技術を確認するためには、オルトキノノン体からヒドロキノノン体に還元する必要がある。我々は Pd 触媒存在下、水素ガスを還元剤として用いることを着想した。ただし、一般的にベンジルカルボニル基の還元を用いる Pd-C のような不均一系触媒は、化合物のもつ光学的特性を視覚的に観測する上で不適當である。そこで、有澤らにより開発された SAPd (Sulfur Modified Au Supported Pd Catalyst) を還元反応に採用することとした。この触媒はシート状の金ナノシートに Pd が担持されているため、反応系内の光学特性を明瞭に観測することができる。

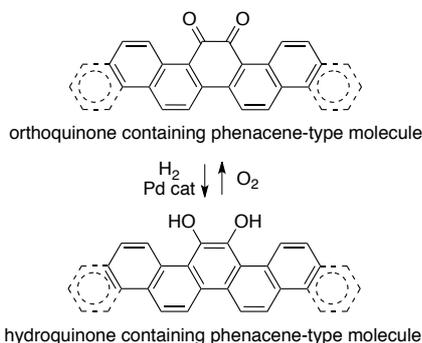


Figure 2. Redox states of orthoquinone-containing phenacenes

以下、今回開発した新規ガス応答性スイッチング技術の実例を述べる。合成したオルトキノノン体 6 をクロロホルムに溶解すると、反応溶液は可視光条件下で黄色に呈色し、また、365nm の UV ランプ照射下、蛍光は観測されない (Figure 3)。そこに、SAPd を加え、水素ガスを反応系内にバブリングすると、還元反応が速やかに進行し、ヒドロキノノン体 5 が定量的に得られた。その際、 $\pi$  共役系が大きく変化するため、黄色の反応溶液は可視光条件下で無色に変化し、さらに、365nm の UV ランプ照射下、明瞭な青色蛍光を示すことが明らかとなった。さらに、吹き込むガスを水素ガスから酸素ガスに変更するだけで、5 から 6 への酸化反応が進行し、初期状態へ戻すことができた。反応系内に生じる副生成物は水のみであり、繰り返しのスイッチングが可能である。加えて、この劇的な光学特性の変化が、オルトキノノン部位のねじれ歪みにより誘引され

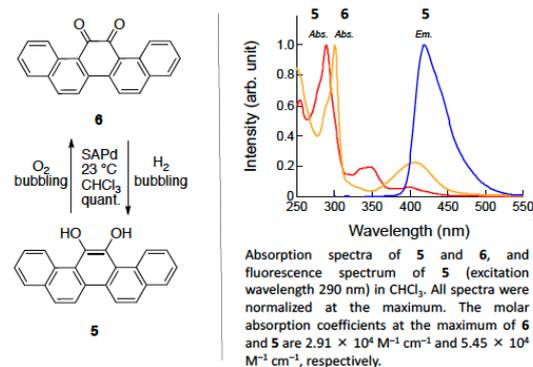
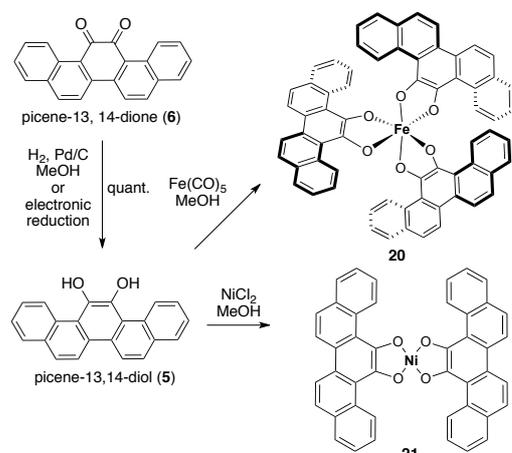


Figure 3. Redox switching of picene derivatives

ていることを、計算化学的手法を用いて明らかにした。

続いて、磁場応答性を持つ金属部位との錯体形成を検討した。すなわち、オルトキノロン部位を還元することにより得られるヒドロキノロン体 **5** を配位子として用い、磁性を有する鉄との錯体形成を試みた (Scheme 4)。まず、ピセン-13, 14-ジオン (**6**) を、水素及びパラジウム触媒を用いる接触還元条件によりピセン-13, 14-ジオール (**5**) に変換した。一方、同様の反応は、白金電極を用いた電気化学的還元反応でも達成された。得られた **5** は鉄錯体を合成するため、直ちにペンタカルボニル鉄を作用させ、六配位鉄錯体と思われる黒色結晶を得た。また、磁性は有していないが平面四配座構造を持つことが予想される Ni 錯体の合成を合わせて検討した。鉄錯体と同様に、直前に合成した **5** を速やかに塩化ニッケルで処理し、黒色固体を得ることに成功した。現在、それぞれの錯体の構造を決定するべく、単結晶 X 線結晶構造解析に向けて、再結晶を検討している。今後、合成した鉄錯体は、電導性と磁性の組み合わせによる新規電子材料創製を目指し、キャリア移動度の測定に加えて、 $\pi$ - $d$ 相互作用に起因する電気特性の変化を調べるため、磁場中での測定を行う。



Scheme 4. Synthesis of metal complex **20** and **21**

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 12 件)

- ① Shinya Shiomi, Erika Sugahara, Hayato Ishikawa, Efficient Organocatalytic Construction of C4-Alkyl Substituted Piperidines and Their Application to the Synthesis of (+)- $\alpha$ -Skytanthine, *Chemistry A European Journal*, 査読あり, 21 巻, 2015 年, pp. 14758-14763.
  - ② Shinji Tadano, Yukihiro Sugimachi, Michinori Sumimoto, Sachiko Tsukamoto, Hayato Ishikawa, Collective Synthesis and Biological Evaluation of Tryptophan-based Dimeric Diketopiperazine Alkaloids, *Chemistry A European Journal*, 査読あり, 22 巻, 2016 年, pp. 1277-1291.
  - ③ Kazuki Urakawa, Michinori Sumimoto, Mitsuhiro Arisawa, Masaki Matsuda, Hayato Ishikawa, Redox Switching of Orthoquinone-Containing Aromatic Compounds with Hydrogen and Oxygen Gas, *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有り, 55 巻, 2016 年, pp. 7432-7436.
  - ④ Hayato Ishikawa, Shinya Shiomi, Alkaloid Synthesis using Chiral Secondary Amine Organocatalysts, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 査読あり, 14 巻, 2016 年, pp. 409-424.
  - ⑤ Shinji Tadano, Hayato Ishikawa, Acid-Mediated Aryl Migration Reaction of C-3 Aryl Substituted Pyrrolidinoindolines, *Tetrahedron Letters*, 査読あり, 58 巻, 2017 年, pp. 5-8.
- 〔学会発表〕 (計 24 件)
- ① 石川 勇人、Synthetic Study of Alkaloids Using Asymmetric Organocatalytic Reactions、第 95 回 日本化学会春季年会、2015 年 3 月 26 日 日本大学
  - ② Hayato Ishikawa, Synthetic Study of Biologically Active Piperidine Alkaloids using Asymmetric Organocatalytic Reactions, Pacificchem 2015, 2015 年 12 月 18 日 Hilton Hawaiian Village (Hawaii, USA)
  - ③ 浦川一樹、隅本倫徳、有澤光弘、松田真生、石川 勇人、Syntheses of Orthoquinone-Containing Aromatic Compounds and Their Redox Chromism、日本化学会第 96 回春期年会、2016 年 3 月 24 日 同志社大学
  - ④ 石川 勇人、有機合成におけるバイオインスパイアード反応と有機触媒反応、第 26 回 万有福岡シンポジウム、2016 年 4 月 23 日 九州大学
  - ⑤ 石川 勇人、水素ガス・酸素ガスで色と蛍光を制御する分子技術の開発、JST 主催 くまもと発新技術説明会、2016 年 8 月 23 日 JST 東京本部別館
  - ⑥ 浦川一樹、隅本倫徳、有澤光弘、松田真生、石川 勇人、オルトキノロン構造を組み込んだ多環芳香族化合物の創製と機能開発、第 27 回 基礎有機化学討論会、2016 年 9 月 1 日、広島国際会議場
  - ⑦ 浦川一樹、川畑佑太、隅本倫徳、有澤光弘、松田真生、石川 勇人、オルトキノロン含有フェナセン型化合物の合成とレドックススイッチングへの応用、第 6 回 CSJ 化学フ

エスタ、2016年11月16日 タワーホール  
船掘

松田真生 (MATSUDA MASAKI)  
熊本大学・大学院先端科学研究部・准教授  
研究者番号：80376649

〔図書〕 (計 2件)

- ① Asymmetric Synthesis II: More Methods and Applications; Edited by Mathias Christmann, Stefan Brase, WILEY-VCH, 2013, Chap. 9, Total Synthesis of Oseltamivir and ABT-341 Using One-Pot Technology, Hayato Ishikawa and Yujiro Hayashi, pp. 61-66.
- ② 有機触媒の化学 (CSJ カレントレビュー 22) 化学同人、2016、Part II 研究最前線、Chapter 18, pp.195、有用物質(医薬品等)への応用、林雄二郎、石川勇人

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2件)

名称: レドックススイッチング材料、並びに、当該レドックススイッチング材料を利用したデバイスおよび当該デバイスの運転方法  
発明者: 石川勇人、松田真生、隅本倫徳  
権利者: 熊本大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2016-139608  
出願年月日: 2016年7月14日  
国内外の別: 国内

名称: 植物成長抑制剤、およびそれを用いた植物成長抑制方法  
発明者: 石川勇人、石田喬志、澤進一郎、谷時雄  
権利者: 熊本大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2017-20616  
出願年月日: 2017年2月7日  
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0件)

〔その他〕  
プレスリリース  
<http://www.kumamoto-u.ac.jp/daigakujouhou/kouhou/pressrelease/2016-file/release160509.pdf>

ホームページ等  
<http://www.sci.kumamoto-u.ac.jp/~ishikawa/ishikawa-lab/Top.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石川勇人 (ISHIKAWA HAYATO)  
熊本大学・大学院先端科学研究部・准教授  
研究者番号: 80453827

### (2) 研究分担者