

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05086

研究課題名(和文) 三次元的に特徴ある 共役系化合物の合成と物性評価

研究課題名(英文) Synthesis of three-dimensionally characteristic pi-conjugated compounds and evaluation of their properties

研究代表者

森 重樹 (Mori, Shigeki)

愛媛大学・学術支援センター・助教

研究者番号：30572028

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：二環性骨格の構造剛直性と反応性に着目し、三次元的に特徴を持った 共役系分子の構築と構造的特徴を活かした機能探索、また構築された化合物を配位子とした積層型錯体の構築、構造解明を実施した。キラル空間の構築を指向し、架橋部位をクリセン構造としたポルフィリン二量体の合成、C60、C70包摂錯体の結晶構造解析、包摂挙動の解明に成功した。またノルボルナジエン型では連続的なペリ環状反応が進行することを明らかとした。ベンゾポルフィリン類を配位子とした三層型金属錯体の合成を達成、さらに共役拡張したポルフィリンを配位子とした多核金属錯体形成も明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新規な共役系化合物の開発は、特徴的な吸収、蛍光、酸化還元特性といった電子構造に起因する特性と非結合性相互作用を活用した包摂能など、分子の立体構造によって決定される特性をいかに発現させるか、が重要である。本研究で得られた成果は、三次元的に特徴を持つピンセット型分子を構築する上で重要な出発物質であり、キラルな微小空間の形成へとつながり、無置換のキラル曲面共役化合物の認識にも展開できる可能性を秘めている。

研究成果の概要(英文)：Focusing on the structural rigidity and reactivity of the bicyclic skeleton, we synthesized a three dimensionally characteristic π -conjugated molecule, and examined the functions utilizing the structural characteristics. We also conducted the formation of multi-decker complexes and elucidated their structures. For the purpose of construction of a chiral space, we synthesized chrysene-bridged porphyrin tweezers, and determined the crystal structure of their C60 and C70 complexes. The binding affinities of the tweezers with C60 and C70 were investigated by UV-Vis and fluorescent spectroscopy measurement. It was clarified that a continuous pericyclic reaction proceeds in the reaction with norbornadiene type compounds. We achieved the synthesis of a triple-decker metal complex using benzoporphyrins as a ligand, and clarified the formation of a multinuclear metal complex using a further conjugation extended porphyrins.

研究分野：構造有機化学

キーワード：ポルフィリン 共役化合物 結晶構造解析 金属錯体

1. 研究開始当初の背景

共役系化合物はその電子構造に起因した吸収帯や酸化還元特性を有し、吸収帯を反映した色素化合物は、有機電界効果トランジスタ・有機太陽電池・有機 EL に代表されるような有機エレクトロニクスへの展開を指向した研究に精力的に用いられている。有機半導体特性の向上、また新物性発現を目標として、より共役系を拓くことで **HOMO-LUMO** ギャップが狭められた分子の開発や、太陽光の波長領域を効率的に活用することを目指し、近赤外領域に吸収を持つ化合物の創成に多くの精力が注がれている状況にある。言い換えると、広い共役系を持つ分子の探求イコール高性能な分子の開発、という側面があるが、その戦略において様々な課題に直面することとなった。すなわち、拓がった電子面同士の強い相互作用のため、溶解性が乏しく精製が困難となり高純度の化合物が得られない、さらには低溶解性故に望みの反応すら進行せず、有機合成上扱いが難しい、といった解決すべき共通の問題が存在する。解決法として分子間相互作用を少なくする目的で、立体的に嵩高い置換基を導入することを計画することとなるが、多くの場合目的の骨格を構築する上で部分骨格の反応性や配向性を利用するため、置換基の種類によっては分子の極性が変わってしまうなどの事態に遭遇し、ターゲットごとに合成戦略を練る必要に迫られることとなる。研究代表者の所属するグループでは、ピロールを基本骨格とした種々の新規共役系分子の開発と基礎物性の解明を進めており、上述の課題に対し解決法の 1 つとして、嵩高く可溶性置換基として振舞う二環性骨格(主としてピシクロ[2.2.2]オクタジエン、**BCOD** と略記)を組み込んだポルフィリンを合成し熱変換(逆 **Diels-Alder** 反応)により芳香環に変換できることを見出している。(*Chem. Commun.*, **1998**, **1661**.) 定量的な反応のため変換後の精製が不要であり、共役化合物で直面する低溶解性の問題を回避出来るため、ベンゾポルフィリンを始めとして、別ルートでは合成の難しい共役拡張化合物群の合成に成功している。本手法の本質はそれぞれの共役系を個別に作り上げた後に、芳香環形成によりそれらを融合させることにある。この手法により、ポルフィリン類や **BODIPY** 類、それらのオリゴマーなど新規共役系化合物の開発を達成している。(*Chem. Eur. J.*, **2007**, **13**, **5773.**, *Chem. Eur. J.*, **2010**, **16**, **4063**. など) 一方で構造的な特徴として適度な剛直性があることに着目し、**BCOD** 部位で連結されたポルフィリン二量体の合成、さらに 2 つの **BCOD** 間にスペーサーを導入することで分子内ポルフィリン間にナノ空間が形成され、フラレーン類の包摂挙動を評価している。(*J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2011**, **15**, **951**.)

2. 研究の目的

研究代表者は **2015-2017** 年度に、若手(B)「二環性骨格の特徴を活かした機能性分子の合成と物性探索」という研究内容で本研究の着想・基礎となる知見、また解決すべき課題を把握している。本研究において、二環性骨格の構造と反応性に着目し、三次元的に特徴を持った共役系化合物の構築と構造的な特徴を活かした機能探索を行う。二環性骨格としてこれまで主体的に進めてきた **BCOD** に加え、二環性骨格のなす角が狭くなるノルボルナジエン骨格を効率的に共役系分子に組み込む手法を探索する。他方、**BCOD** 前駆体法で高純度に得られる縮環型ポルフィリンを配位子とした新規金属錯体の合成と物性発現を目的とする。

3. 研究の方法

目的に従い、以下の項目を同時に進めた。

- (1) 合成法を見出しているジエタノクリセン、ジメタノクリセンを鍵化合物として、新規共役化合物を構築した。その際、以前の検討で見出している本系に特徴的な連続的ペリ環状反応を活用するため、複数のジエン体、親ジエン体との **Diels-Alder** 反応を検討した。
- (2) **BCOD** 前駆体を経由する共役系ポルフィリンオリゴマー(アセン型ポルフィリン)の合理的合成法の確立を試みた。
- (3) キラル色素の構成要素としての活用を念頭に置き、天然由来の購入可能である(-)-フェランドレンをジエン体とした、新規二環性骨格縮環型ピロールの合成法、片方の異性体の精製法の確立を実施した。
- (4) ポルフィリンは、環内部の窒素原子を配位点として多くの金属イオンと錯形成する特徴を有しており、イオン半径の大きな希土類金属などとの反応では二層型または三層型錯体を形成することが知られている。**BCOD** 前駆体を経由することでベンゾ縮環ポルフィリンへ効率的に変換できることに着目し、単量体、二量体を配位子とした積層型錯体の構築を行った

4. 研究成果

- (1) クリセン架橋ピンセット型ポルフィリン二量体の合成とフラレーンとの包摂錯体の形成

市販の **1,5**-ジヒドロキシナフタレンを出発として、系内でナフトジインを発生させ、シクロペンタジエン、**1,3**-シクロヘキサジエンとの **Diels-Alder** 反応により、それぞれジメタノクリセン、ジエタノクリセンを合成し、それらの構造を明らかとした。条件検討の結果、ジメタノクリセンは **90%**、ジエタノクリセンは **9.5%**の収率で得られることを明らかとした。

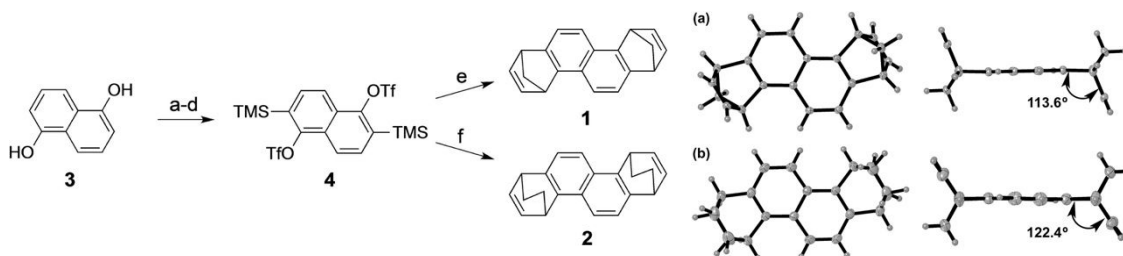


図1 (左) ジメタノクリセン、ジエタノクリセンの合成経路

図2 (右) ジメタノクリセン、ジエタノクリセンの結晶構造

ジエタノクリセンからは確立している合成経路に従いピロールを構築し、**syn/anti** 体を分離したのちにピロール三量体と反応させることでクリセン架橋ピンセット型ポルフィリン二量体の合成を行った。またこのポルフィリン二量体と **C₆₀**、**C₇₀** との包摂挙動を調査し、それぞれ錯形成定数が **K=2.7 (4) × 10⁴**、**8.01 (7) × 10⁴ M⁻¹**であることを明らかとした

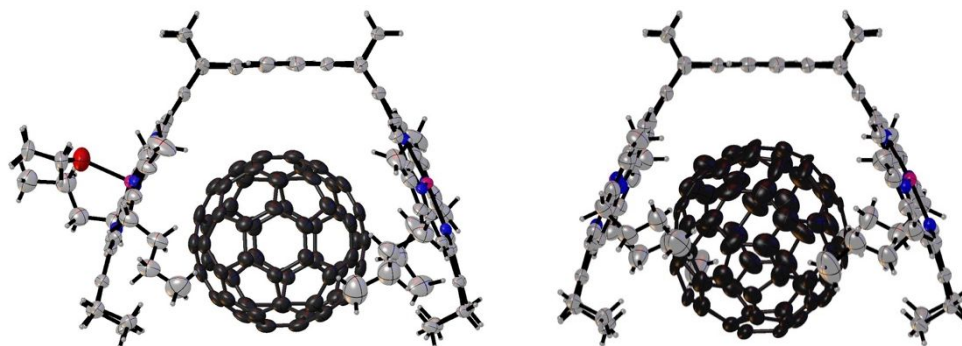


図3 (左) クリセン架橋ピンセット型ポルフィリン二量体 **C₆₀** 包摂錯体の結晶構造

図4 (右) クリセン架橋ピンセット型ポルフィリン二量体 **C₇₀** 包摂錯体の結晶構造

(2) 連続的なペリ環状反応を利用した新規骨格化合物の合成経路探索

ノルボルナジエン骨格が2つ組み込まれた新規なクリセン架橋型化合物を合成すべく、アセシクロン (**7,9-diphenyl-8H-cyclopent[a]acenaphthylene-8-one**) を反応させたところ、連続的なペリ環状反応が進行したと考えられる、蛍光性新規炭化水素化合物の生成、という結果が得られた。

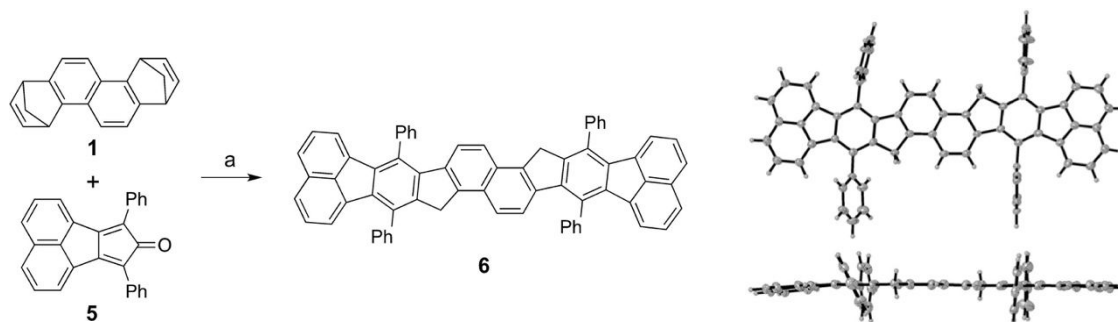


図5 (左) ジメタノクリセンとアセシクロンの反応

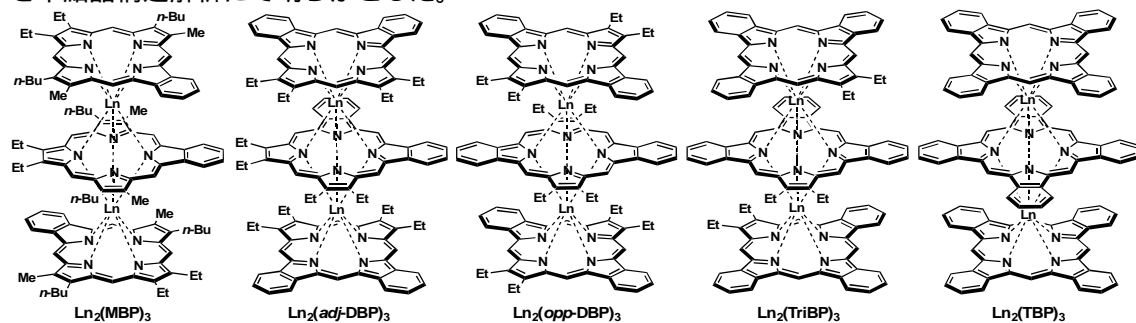
図6 (右) 新規炭化水素化合物の結晶構造

この連続的ペリ環状反応を活用して新規 共役化合物の合成を目指し、ジエン化合物としてベンゾノルボルナジエンを用い、シクロペンタジエン類との反応を調査した。アセナフチレンタイプでは想定どおり、連続的ペリ環状反応が進行した化合物が得られた一方、フェナントレンタイプでは、カルボニルの脱離が起こらず結果として立体的に特徴を持つ構造であることを結晶

構造解析、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルにより明らかとした。

(3) ベンゾポルフィリンを配位子とした三層型金属錯体の合成

ベンゾ縮環部位を **1-4** 個としたそれぞれのベンゾポルフィリンを配位子とし、金属イオンとして **La(III)**, **Tb(III)** を用いた一連の三層型錯体の効率合成を行った。また、すべての構造を単結晶構造解析にて明らかとした。



また、ポルフィリン単量体で得られた知見を基に、ベンゾ架橋型ポルフィリン二量体を配位子とする積層型錯体の構築についても検討し、三層型錯体の構造決定に成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 9件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Muramatsu Kota, Okujima Tetsuo, Mori Shigeki, Takase Masayoshi, Uno Hidemitsu	4. 巻 50
2. 論文標題 Synthesis of C ₄ h Symmetrical Octa(3,5-dimethoxyphenyl)tetrabenzoporphyrins	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 841 ~ 843
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210045	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sasaki Yoshiki, Takase Masayoshi, Kobayashi Nagao, Mori Shigeki, Ohara Keishi, Okujima Tetsuo, Uno Hidemitsu	4. 巻 86
2. 論文標題 Radially -Extended Pyrrole-Fused Azacoronene: A Series of Crystal Structures of HPHAC with Various Oxidation States	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4290 ~ 4295
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c02825	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sasaki Yoshiki, Takase Masayoshi, Mori Shigeki, Uno Hidemitsu	4. 巻 25
2. 論文標題 Synthesis and Properties of NitroHPHAC: The First Example of Substitution Reaction on HPHAC	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 2486 ~ 2486
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules25112486	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Uno Hidemitsu, Muramatsu Kota, Hiraoka Shogo, Tahara Hiroyuki, Hirose Mako, Tamura Eidai, Shiraishi Tatsumi, Mack John, Kobayashi Nagao, Mori Shigeki, Okujima Tetsuo, Takase Masayoshi	4. 巻 26
2. 論文標題 Synthesis and Aromaticity of Benzene Fused Doubly N Confused Porphyrins	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry ? A European Journal	6. 最初と最後の頁 5701 ~ 5708
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.20200339	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Oki Kosuke, Takase Masayoshi, Mori Shigeki, Uno Hidemitsu	4. 巻 141
2. 論文標題 Synthesis and Isolation of Antiaromatic Expanded Azacoronene via Intramolecular Vilsmeier-Type Reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 16255 ~ 16259
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b09260	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mori Shigeki, Kawamoto Naoki, Uno Hidemitsu	4. 巻 84
2. 論文標題 Chrysene Bridged Porphyrin Tweezers: Chiral Receptors for Fullerenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 686 ~ 693
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.201900046	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Okujima Tetsuo, Muramatsu Kota, Mori Shigeki, Takase Masayoshi, Uno Hidemitsu	4. 巻 99
2. 論文標題 Synthesis of Di(3-thienyl)benzoporphyrin	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 HETEROCYCLES	6. 最初と最後の頁 1434 ~ 1434
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-18-S(F)102	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Okujima Tetsuo, Inaba Hayato, Mori Shigeki, Takase Masayoshi, Uno Hidemitsu	4. 巻 24
2. 論文標題 Synthesis of azulitriphyrin(2.1.1)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 394 ~ 400
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S108842461950130X	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Okujima Tetsuo, Abe Toshiki, Mori Shigeki, Nakae Takahiro, Uno Hidemitsu	4. 巻 96
2. 論文標題 Synthesis of Bicyclo[2.2.2]octadiene-Fused Sapphyrins and Their Thermal Conversion	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 HETEROCYCLES	6. 最初と最後の頁 1239 ~ 1239
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-18-13910	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Oki Kosuke, Takase Masayoshi, Mori Shigeki, Shiotari Akitoshi, Sugimoto Yoshiaki, Ohara Keishi, Okujima Tetsuo, Uno Hidemitsu	4. 巻 140
2. 論文標題 Synthesis, Structures, and Properties of Core-Expanded Azacoronene Analogue: A Twisted System with Two N-Doped Heptagons	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 10430 ~ 10434
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b06079	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 大石 一貴, 森 重樹, 高瀬 雅祥, 奥島 鉄雄, 宇野 英満
2. 発表標題 (-)- α -フェランドレンを出発物質としたキラルなテトラベンゾポルフィリンの合成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 白神 七瀬, 森 重樹, 高瀬 雅祥, 奥島 鉄雄, 宇野 英満
2. 発表標題 ノルボルナジエン骨格を有するキラルポルフィリン二量体の合成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 稲田 祥己, 谷 弘幸, 森 重樹, 宇野 英満
2. 発表標題 位置換された新規ベンゾチオフェンの合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石質 陽介, 谷 弘幸, 森 重樹, 宇野 英満
2. 発表標題 ピシクロ[2.2.2]オクタジエンの縮環したテトラチアポルフィリンの合成検討
3. 学会等名 2020年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shigeki Mori, Naoki Kawamoto, Masayoshi Takase, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno
2. 発表標題 Chrysene-Bridged Porphyrin Tweezers
3. 学会等名 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 江本剛史, 森 重樹, 高瀬雅祥, 奥島鉄雄, 宇野英満
2. 発表標題 1つの分子内にジエンとジエノフィルを組み込んだポルフィリンの合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮本 侃, 森 重樹, 高瀬雅祥, 奥島鉄雄, 宇野英満
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Triple-decker Lanthanide Complexes of Porphyrin Dimer
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮本 侃, 森 重樹, 高瀬雅祥, 奥島鉄雄, 宇野英満
2. 発表標題 2種類のポルフィリン2量体を用いた積層型ヘテロポルフィリン希土類金属錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 江本剛史, 森 重樹, 秋成諒哉, 高瀬雅祥, 奥島鉄雄, 宇野英満
2. 発表標題 二環性骨格を組み込んだ炭化水素化合物の合成
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Shigeki Mori (chapter 6)	4. 発行年 2018年
2. 出版社 PAN STANFORD PUBLISHING	5. 総ページ数 479
3. 書名 Functional Materials, Advances and Applications in Energy Storage and Conversion	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------