

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22184

研究課題名(和文) ボロンドープバッキーボウルの合成

研究課題名(英文) Synthesis of boron-containing buckyowl

研究代表者

廣戸 聡 (Hiroto, Satoru)

京都大学・人間・環境学研究所・准教授

研究者番号：30547427

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：通常 共役分子は平面構造をもつ。我々は、曲面構造をもちヘテロ元素を内部に含む新たな 共役分子アザバッキーボウルの合成を報告している。この合成で得られた知見を元に、これまで最難関とされてきたボラバッキーボウルの合成に挑んだ。その過程で、分子内電荷移動を示すアザバッキーボウル-PBI 錯体の合成に成功し、曲面と曲面、平面と平面同士が互いに積み重なる特異な積層構造の構築を示唆する結果を見出した。さらに、ボラバッキーボウル合成前駆体である terphenyl 誘導体の新規合成法の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

曲面構造をもつ 共役分子は古くから合成が行われているが、多くは炭素または水素原子のみで構成されており、ヘテロ元素を含むものはほとんどない。合成において、ヘテロ元素が脱離しやすい、空気酸化や水分の影響を受けて壊れてしまう点が問題であった。今回、その中で最難関のホウ素を含む曲面分子の合成に挑んだ。その結果、有用な前駆体の合成に成功した。さらに、目的化合物の機能発現のモデルとなる分子を合成し、有機エレクトロニクスデバイスに応用可能な新規な知見を得ることに成功した。これらの成果はこれまで応用が不明瞭であった曲面分子の可能性を広げるものであり、新たな有機材料の創出につながる重要な成果である。

研究成果の概要(英文)：  $\pi$ -conjugated molecules usually have a planar structure. We have reported the synthesis of a new  $\pi$ -conjugated molecule, azabuckybowl, which has a curved structure and contains a hetero atom inside. Based on the knowledge obtained from its synthesis, we attempted to synthesize a borabuckybowl, which has been considered to be the most difficult to synthesize. In the process, they succeeded in synthesizing azabuckybowl-PBI complexes that exhibit intramolecular charge transfer, and found results suggesting the construction of an unusual stacking structure in which curved surfaces and planes are stacked on top of each other. Furthermore, a novel synthetic method for terphenyl derivatives, which are precursors for borabuckybowl synthesis, was successfully developed.

研究分野：構造有機化学

キーワード：アザバッキーボウル 曲面 共役分子 ホウ素

### 1. 研究開始当初の背景

申請者はこれまでの研究で、世界初の窒素原子が内部に導入されたバッキーボール「アザバッキーボール」の合成に成功した (*Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8215)。この合成では、構造の歪みの解消を駆動力とし、共役・結合形成による安定化を考慮することで、穏和な条件での合成および化合物の単離を実現した。本研究では**ホウ素元素を骨格内部に含むバッキーボール「ボラバッキーボール」の世界初の合成を目指す** (図 1)。バッキーボールはフラーレンやカーボンナノチューブの部分構造であり、その物性解明・精密合成の達成に重要な化合物である。バッキーボールへのヘテロ元素導入により、電気化学・光化学特性の付与が期待できる。しかしながら、合成法の欠如によりその報告はほとんどない。特に、導入により優れた発光特性、電子受容性を付与できる、ホウ素元素をもつバッキーボール「ボラバッキーボール」の合成は未だ達成されていない。

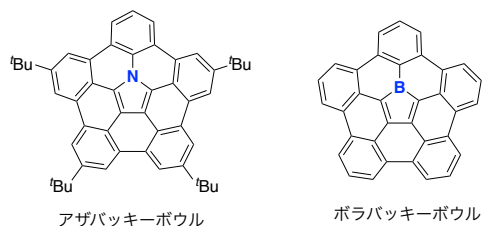


図1. ヘテロ元素含有バッキーボール

### 2. 研究の目的

本研究ではアザバッキーボールの合成で見出した段階的歪曲という戦略に則り、ボラバッキーボールの合成を実現する。これにより、この戦略の有効性を示し、汎用的にヘテロ元素を曲面に導入する手法を確立する。さらに、合成したボラバッキーボールの機能性・物性を解明する。特に、ルイス酸性を明らかにし、平面分子と比較することで曲面におけるヘテロ元素の性質変化を解明する。また、ホウ素導入による発光特性、電子受容性を明らかにする。その上で電子受容性と曲面構造を活かした、ホウ素元素と曲面の融合による新たな機能創出を目指す。また、アザバッキーボールとボラバッキーボールの混合により新たな電荷移動錯体が構築できると期待できる。まず既に合成しているアザバッキーボールと既知の電子受容性分子の組み合わせによりモデル分子を合成し、この性質を明らかにする。以上の研究を進めることにより、窒素元素と全く異なる性質・機能を示すヘテロバッキーボールを創製することで、新たな有機分子群「ヘテロバッキーボール」の化学創成の道を拓く。

### 3. 研究の方法

本研究は申請者と修士課程学生 1 名の体制でスタートし、3 年間遂行する。1, 2 年目はボラバッキーボールの合成経路の探索、3 年目に合成したボラバッキーボールの物性解明を行う。ボラバッキーボールの合成には、中心の不安定な反芳香族性を示すボロール形成が必須である。これを歪み構造構築と両立させることが鍵となる。そこで、(1) 湾曲アルキンの平面化を駆動力としたボロール形成、(2) 最終ステップでのボロール環形成、の 2 つの合成ルートを考案した。まずは、それぞれのルートを並行して検討する。

(1) 湾曲アルキンへのホウ素付加、続くクロスカップリング反応により合成する。湾曲アルキンは既報に則り合成する。これにホウ素試薬を反応させることで前駆体が合成できると考えた。この生成物はさらに置換可能なハロゲン基をもつ。そこで、クロスカップリングによりアリアル基を導入し、分子間結合生成反応を経由することで目的のボラバッキーボールを得る。この手法は、野崎らによって歪み構造を構築できることが報告されており、ボラバッキーボール合成でもうまく作用すると考えている。

(2) まずホウ素元素以外の骨格をもつ枠型前駆体を合成し、最後にホウ素試薬を反応させることにより、ボロールを形成する。クロスカップリング反応と Wittig 反応を経由することで枠型分子前駆体を合成する。さらに分子内クロスカップリング反応を行うことで目的の枠型分子を合成する。この枠型分子は理論計算により大きく歪んだ構造をしていることを予測している。これにホウ素試薬を作用させることで目的のボラバッキーボールを得る。

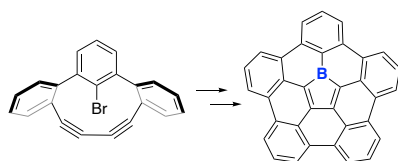


図2. 湾曲アルキンの平面化による合成

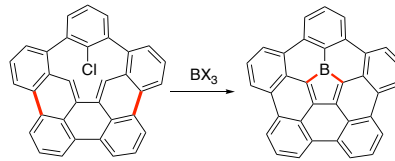


図3. 枠型分子のホウ素化による合成

いずれのルートにおいても、各合成ステップにおける反応条件を詳細に検討し、収率よくかつ再現性に優れた合成経路を確立する。

#### 4. 研究成果

##### (1) ヘテロ元素含有曲面 $\pi$ 共役分子の積層構造構築制御

アザバッキーボウルと代表的な電子受容体であるペリレンビスイミド (PBI) を用いて、アザバッキーボウルとボラバッキーボウル混合体のモデル分子を設計した。具体的にはエチニル基を連結部位とし、アザバッキーボウルの連結位置が異なる化合物 **1** および **2** を合成した (図 4)。それぞれの吸収スペクトルは、ペリレンビスイミドとアザバッキーボウル由来の吸収の他、長波長領域に幅広い吸収が観測された。この吸収帯は極性溶媒中では強度の減少および短波長シフトが観測されたことから、電荷移動吸収帯であると示唆された。さらに、吸収スペクトルが濃度によって変化することも明らかにした。特に PBI 由来の吸収帯がブロード化したことから、高濃度条件では PBI 同士が会合していることが示唆された (図 5)。さらにこの現象について、NMR スペクトルにより更なる解析を行ったところ、高濃度条件でアザバッキーボウル由来のシグナルが高磁場シフトすることが分かった。以上の結果より、化合物 **1** および **2** は高濃度、低極性溶媒中で会合し、アザバッキーボウル同士がスタックした様式をとることを明らかにした。一方、単結晶 X 線構造解析では化合物 **1** の場合は *b* 軸に沿ってそれぞれが積み重なった、分離積層構造をとるのに対し、化合物 **2** では交互に積み重なった構造をとることを予備的に見出した。この結果が溶液中と異なることについては現在、置換基の立体的な効果によるものと考えており、検証中である。

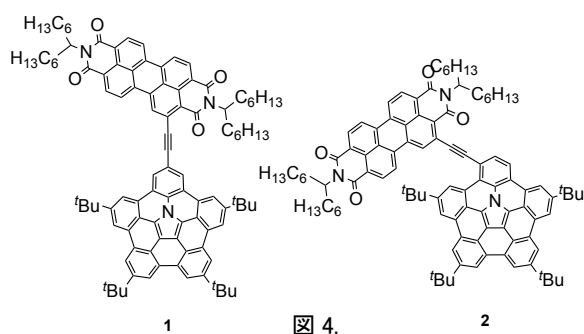


図 4.

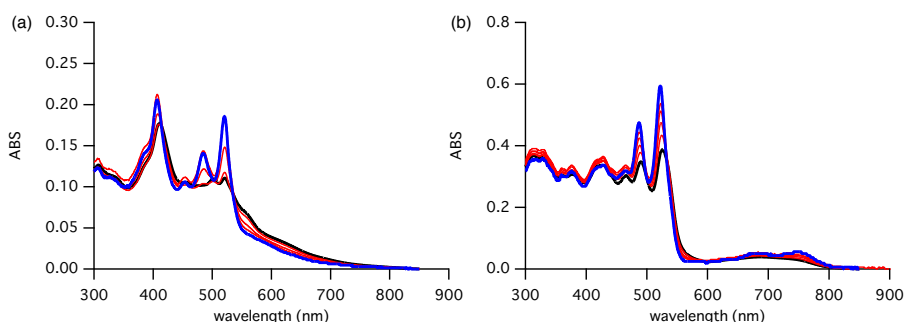
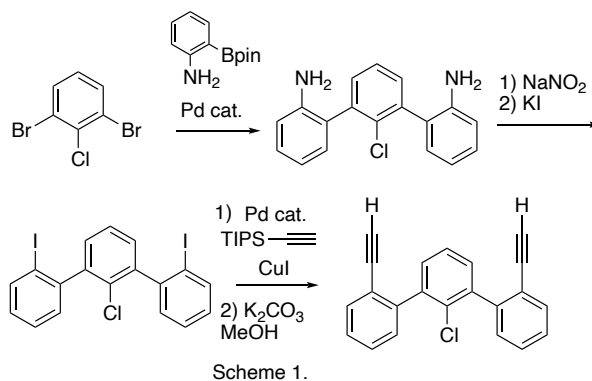


図 5. (a) 化合物 1 および (b) 化合物 2 の吸収スペクトルの濃度依存性

##### (2) ヘテロ元素含有バッキーボウルの新規合成経路の検討

ボラバッキーボウルの新規合成経路の開発を検討した。まず、当初の研究計画での鍵出発物質である湾曲アルキンの合成を行った。種々検討を行ったが、ジハロアニリンに対するクロスカップリングの収率が低く、さらなる合成が困難とわかった。そこで、ハロゲン置換基をもつ湾曲アルキンを合成した後、ヘテロ元素を導入する戦略に変更した。この戦略では、同一の出発原料から様々なヘテロ元素埋め込み型バッキーボウルの合成に繋がれると期待できる。種々検討した結果、ジハロアルキンから三段階を得て、前駆体の合成に成功した (Scheme 1)。前駆体はビフェニル骨格の軸周りの回転が立体障害により阻害され、*syn* 体と *anti* 体の回転異性体が存在することを NMR より明らかにした。この前駆体から湾曲アルキンの合成を検討したが、Cu および Pd による分子内ホモカップリング反応ではいずれも多量化が進行し、目的のアルキンは得られなかった。そこで反応経路を変更し、湾曲アルキンを経路しない新たな合成経路を考案した。この合成経路の前駆体では Scheme 1 の最終生成物のクロロ基がブロモ基である必要がある。そこでブロモ基の導入検討を行った。種々検討の結果、terphenyl 基の中央のベンゼン環に電子供与基を導入した後、NBS を反応させることで臭素化体が得られることを見出した。これにさらにクロスカップリング反応を行うことで目的のアリール置換 terphenyl の合成に成功した。本研究期間内では、もう一つのルートを検証できなかったが、前駆体合成の有力な知見を得ることができた。今後さらに検討をすすめ目的化合物の合成を目指す予定である。



Scheme 1.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Satoru Hiroto	4. 巻 93
2. 論文標題 Helical Pitch Dependent Optical Properties of $\pi$ -Extended Aza[5]helicene Radical Cations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 1334-1339
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20200181	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 Ushiyama, Ayako; Shinokubo, Hiroshi; Hiroto, Satoru	4. 巻 48
2. 論文標題 Regioselective Desilylation of a $\pi$ -Extended Aza[5]helicene Web of Science	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1069
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/CL.190369	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 C. DeRosa, S. Hiroto, C. L. Fraser	4. 巻 123
2. 論文標題 Amplified Heavy-Atom Free Phosphorescence from Meta-Dimethoxy Difluoroboron $\pi$ -Diketonate Charge-Transfer Materials	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 20488-20496
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/ACS.JPCC.9B05736	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

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 5件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Satoru Hiroto
2. 発表標題 Regioselective functionalizations and properties of $\pi$ -extended aza[5]helicenes
3. 学会等名 the 12th Japan-Taiwan Bilateral Symposium on "Architecture of Functional Organic Molecules"（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoru Hiroto
2. 発表標題 Synthesis and redox switching properties of nitrogen-containing three-dimensional $\pi$ -conjugated molecules
3. 学会等名 IUPAC 15th International Conference on Novel Materials and their Synthesis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoru Hiroto
2. 発表標題 Effect of nitrogen atom on curved $\pi$ -surface: Synthesis, supramolecular and redox properties
3. 学会等名 Academia Sinica (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoru Hiroto
2. 発表標題 Synthesis and redox properties of heteroatom containing helical $\pi$ -conjugated molecules
3. 学会等名 The 18th Asian Chemical Congress (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoru Hiroto
2. 発表標題 Twisted porphyrin oligomers: Beta-substituents and metal effect on their structures and electrochemical properties
3. 学会等名 239th ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takumi Yoshioka, Satoru Hiroto
2. 発表標題 Synthesis and reactions of mono-substituted dihydroxyanthracene derivatives
3. 学会等名 第100回日本化学会春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔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
---------	---------