

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010 ~ 2012

課題番号：22750036

研究課題名（和文）

機能性 π 共役分子の開殻分子への変換および機能性の追究

研究課題名（英文）

Transformation of functional π -conjugated molecules into open-shell state

研究代表者

廣戸 聡 (HIROTO SATORU)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：30547427

研究成果の概要（和文）：

ヘキサベンゾコロネンに対する有効な置換基導入の手法を開発した。次に、安定ラジカルを得る目的でジアミノポルフィリンを酸化したところ、ピラジン環で縮環した生成物を高収率で得られることを発見した。さらにこの反応をアントラセンに適用したところ、ピラジン縮環二量体の他にらせん構造を持つピロール縮環型の二量体を得られることが分かった。また、アントラセンにヒドロキシ基を導入し酸化したところ、歪みを持つシクロファン二量体を得られることを発見した。

研究成果の概要（英文）：

We developed efficient method for introduction of various functionalities toward hexa-peri-hexabenzocoronenes. Second, we discovered that oxidation of amino-substituted porphyrins provided pyrazine-fused dimers in excellent yield with high regioselectivity. The pyrazine-fused dimers were also obtained by oxidation of amino-substituted anthracenes. In this case, pyrrole-fused dimer with helical conformation was obtained. Furthermore, oxidation of dihydroxyanthracenes afforded highly distorted [2.2]metacyclophanes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：構造有機化学、有機化学

科研費の分科・細目：基礎科学・有機化学

キーワード：ラジカル、ポルフィリン、多環芳香族炭化水素、シクロファン

1. 研究開始当初の背景

中性有機ラジカルは古くから研究されており、その範囲は医療技術や分子磁性体、光学材料、有機ラジカル電池や量子コンピューティングと多岐にわたる。しかしながら、このような中性ラジカルで安定なものは限られている。その多くはニトロキシドに代表されるようなスピンの局在化した化合物であ

る。その中で申請者は機能性 π 共役化合物のポルフィリン類縁体であるコロールを最新の有機金属触媒反応を活用して非常に簡単な合成経路で二重縮環コロールを合成した。この化合物は開殻構造と閉殻構造の重ね合わせである特殊な電子構造を持ち、室温空气中で安定な一重項ピラジカルであることを明らかにした。さらにこの化合物を基にい

ゆるケクレ型ピラジカル化合物の特殊な反応性を発見、およびそれを利用した新しい現象の創出にも成功し、一重項ピラジカル化合物のあらたな魅力・可能性を見いだした。最近申請者は通常のポルフィリンに対し修飾を施すことによりシクロファン状のポルフィリン二量体が合成できることも報告している。分子軌道計算の結果、この反応中間体にピラジカル性を示すジケトポルフィリンが関与していることが示唆された。この結果はポルフィリンだけでなくあらゆる π 共役分子から周辺修飾により容易にラジカルを発生する手法を提案しており、これらをもとに新たな非局在型開殻化合物を合成していくことを着想した。

2. 研究の目的

本研究では既存の π 共役分子を修飾することによりラジカルを発生させる手法の開発を目的とした。まずは、ポルフィリンを基質としてジケトポルフィリンを安定に単離する手法を開発する。このことによって π 共役分子を開殻分子へ変換する手法を確立する。次にこれを他の機能性 π 共役分子に適用する。ヘキサベンゾコロネン(HBC)は広い π 共役平面を持ち、 π - π スタッキングにより集合体を形成することが知られている。そこでHBCを中性ラジカルに変換し、安定に単離できるかを検討する。不対電子がHBC上で非局在化するため安定化の可能性が高い。方法は、イリジウム触媒により位置選択的にホウ素置換基を導入し、酸化する。この時、修飾する置換基の位置および数によって導入するスピンの量および状態をコントロールする。ベンゼンにおいてメタおよびパラ・オルトキノジメタン構造でスピンの整列が異なることが知られており、いわゆる”スーパーベンゼン”であるHBCでもその傾向が現れるかを検討したい。そのため、まずは溶解性向上のためにかさ高い置換基を導入し、単分子での物性を明らかにする。次にHBCの置換基に長鎖のアルキル基を導入し集積化について検討を行う。単結晶および超分子集合体についてその磁気挙動および電気伝導性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) ポルフィリンラジカル安定単離

まず、ジケトポルフィリンピラジカル安定単離を検討する。戦略としてカルボニル基の代わりにイミンを導入する(図1)。イミンは置換基をもう一つ擁することができるため、これにより反応点を立体的に保護することにより単離を狙う。導入する置換基を種々検討することによりポルフィリンへの光・電子的影響を調べると共にピラジカル安定化効果の違いを追究する。得られたピラジカル

ル種はマスペクトルやX線結晶構造解析により同定し、ESRおよび磁気測定によって電子構造を解明する。ESR測定では分子化学研究所の古川助教と協力して研究を進める。

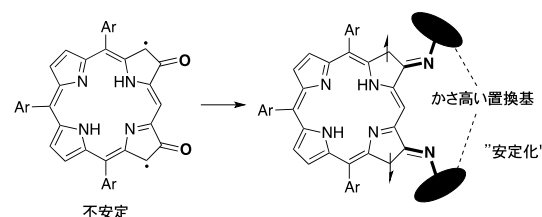


図1. ポルフィリンラジカル安定化の戦略

(2) ヘキサベンゾコロネンの開殻分子への変換

次にヘキサペリヘキサベンゾコロネン(HBC)を開殻分子に変換することを検討する。この化合物は自己集合による電気伝導特性および液晶性を示すため、ラジカルを導入するとどのようになるか興味深い。しかしながら、HBCの有効な修飾方法はない。そこで、まずHBCの遷移金属触媒による修飾方法の開発を行う。現在、イリジウム触媒による直接ホウ素化反応が位置選択的に反応が進行することを予備的に見いだしている。修飾は様々な部位に置換基を有した可溶性のHBCを合成し、ホウ素化反応を行う。また、試薬の量を調節することにより導入する置換基の数を調節することも検討する(図2)。この反応だけでなく、パラジウム触媒による直接アリアル化についても検討を行い、HBCの修飾の幅を広げる。

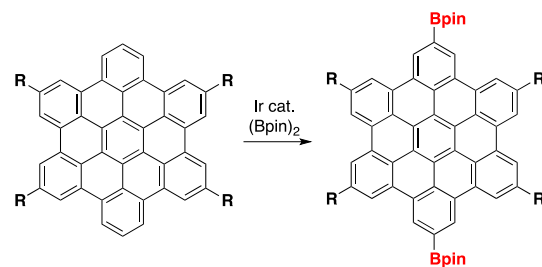


図2. ヘキサベンゾコロネンの修飾反応

4. 研究成果

(1) ヘキサベンゾコロネンの直接修飾反応の開発

ヘキサベンゾコロネンに直接ホウ素化によって位置選択的にホウ素置換基を導入した後、酸化によってヒドロキシ基への変換に成功した。この反応はpara型、meta型において良好に進行し、ヒドロキシ置換HBCを初めて単離することに成功した。さらにpara型について酸化を行ったところ、テトラオキソ体を合成することができた。得られた生成物はX線結晶構造解析により同定し、sym型

に選択的に反応が進行していることが分かった(図3)。以上の結果はHBCの修飾反応として利用でき、HBCの利用価値をさらに高めるものとしてOrg. Lett. 誌に掲載された。

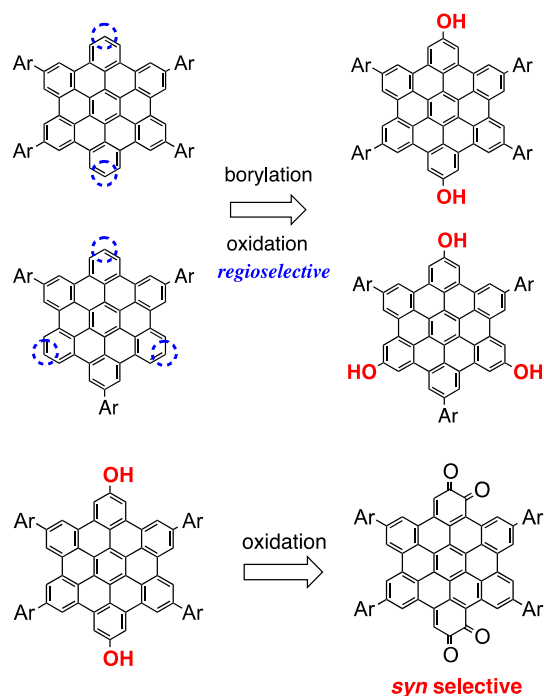


図 3. HBC 修飾反応

(2) アミノ置換ポルフィリンの酸化的二量化反応の開発

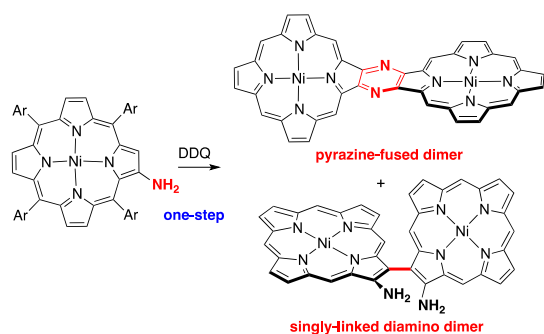


図 4. ピラジン縮環ポルフィリン二量体の簡便合成

ポルフィリンを基質として酸化することにより新たに非局在化型ラジカルが得られるか検討を行った。ポルフィリンのβ位にアミノ基を導入し、酸化を行ったところ、予想外にもピラジン環で結合したポルフィリン二量体を得られることを明らかにした。この反応はモノアミノ体でも進行し、位置選択的に進行することが分かった。さらに、より合成の簡便なテトラフェニルポルフィリンで

も同じ条件で反応を行ったところ、ピラジン縮環のポルフィリン二量体の他に、β結合ジアミノポルフィリン二量体を得られることが分かった(図4)。後者は新しいポルフィリン型キラル配位子としての応用も考えられ、本反応が非常に有用な反応であることが証明できたと言える。現在、他の基質でもこの反応が適用できるか検討を行っており、更なる応用を検討している途中である。この反応を広く発展させることができれば、新しい電子材料および触媒の合成に大きく貢献できると考えている。

(3) アントラセンの二量化反応の開発

トリイソプロピルシリルエチニル基を導入したアントラセンの短軸側にヒドロキシ基を導入した後、酸化を行うとシクロファン型の二量体を得られることを明らかにした。さらに、置換基の大きさの異なるアントラセンを用いて同様の反応を行ったところ、いずれも良好な収率で対応するシクロファンを得た。それぞれの構造はX線結晶構造解析により明らかにし、置換基の立体効果によって分子全体の歪みが大きく変わることが分かった。このように酸化するだけで高い歪みを持つ化合物が得られる結果は希有であり、歪み化合物を簡便に合成できる新たな手法として期待出来る。

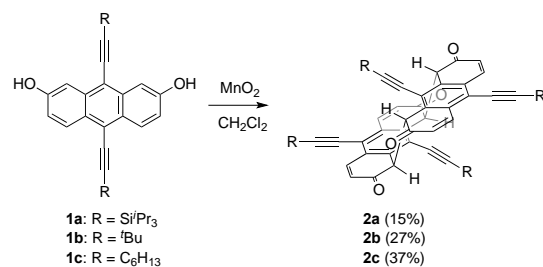


図 5. ジヒドロキシアントラセンの二量化反応

次に、ヒドロキシ基をアミノ基に変えて同様に二量化反応が起こるか検討した。DDQを用いて酸化したところ、ピラジン型とピロール型の二量体が高収率で得られることが分かった。さらに、酸またはアルコールの添加によりこれら生成物の比率が制御できることも明らかにした。特に、後者はX線結晶構造解析の結果よりおおきく歪んだヘリセン型の構造を有することが分かった。これをさらにキラル分割し、CDおよび蛍光を測定したところ、低分子有機物質としては大きい $g=0.003$ の値をもつキラル発光特性があることを明らかにした。いずれの成果もドイツ科学会誌に論文を発表し、また、春および秋にある学会において口頭発表することにより成果を公表した。

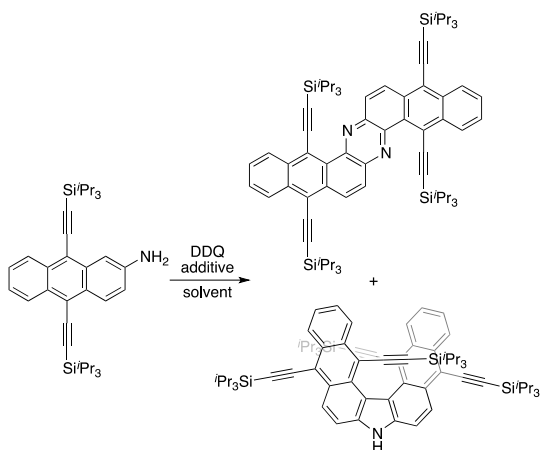


図 6. アミノアントラセンの二量化反応

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 10 件)

- ① R. Yamaguchi, S. Ito, B. S. Lee, S. Hiroto, D. Kim, H. Shinokubo, “Functionalization of Hexa-peri-hexabenzocoronenes: Investigation of Substituent Effects on a Superbenzene”, *Chem. Asian. J.*, 査読有、8, 2013, 178-190. (doi: 10.1002/asia.201200723)
- ② K. Goto, R. Yamaguchi, S. Hiroto, H. Ueno, T. Kawai, H. Shinokubo, “Intermolecular Oxidative Annulation of 2-Aminoanthracenes to Diazaacenes and Aza[7]helicenes”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、51, 2012, 10333-10336. (doi: 10.1002/anie.201204863)
- ③ R. Yamaguchi, S. Hiroto, H. Shinokubo, “Synthesis of Oxygen-Substituted Hexa-peri-hexabenzocoronenes through Ir-Catalyzed Direct Borylation”, *Org. Lett.*, 査読有、14, 2012, 2472-2475. (doi: 10.1021/ol300743f)
- ④ M. Akita, S. Hiroto, H. Shinokubo, “Oxidative Annulation of β -Aminoporphyrins to Provide Pyrazine-Fused Diporphyrins”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、51, 2012, 2894-2897. (doi: 10.1002/anie.201108037)
- ⑤ S. Nakamura, S. Hiroto, H. Shinokubo, “Synthesis and oxidation of cyclic tetraindole”, *Chem. Sci.*, 査読有、3, 2012, 524-527. (doi: 10.1039/C1SC00665G)

⑥ H. Kamiya, S. Yanagisawa, S. Hiroto, K. Itami, H. Shinokubo, “Functionalization of a Simple Dithienylethane via Palladium-Catalyzed Regioselective Direct Arylation”, *Org. Lett.* 査読有、13, 2011, 6394. (doi: 10.1021/ol2026069)

⑦ T. Teraoka, S. Hiroto, H. Shinokubo, “Iridium-Catalyzed Direct Tetraborylation of Perylene Bisimides”, *Org. Lett.* 査読有、13, 2011, 2532. (doi: 10.1021/ol2004534)

⑧ S. Hiroto, K. Suzuki, H. Kamiya, H. Shinokubo, “Synthetic protocol for diarylethenes through Suzuki-Miyaura coupling”, *Chem. Commun.* 査読有、47, 2011, 7149-7151. (doi: 10.1039/C1CC12020D)

[学会発表] (計 32 件)

- ① 廣戸 聡・小山 祐太郎・忍久保 洋 “ヒドロキシオリゴアセンの酸化による二量化反応の研究”, 第 93 日本化学会春季年会、2013 年 3 月 23 日、立命館大学 BKC (滋賀)
- ② Satoru Hiroto, Kiyohiko Goto, Masanari Akita, Hiroshi Shinokubo “Oxidative intermolecular dimerization of amino-substituted π -conjugated aromatic compounds”, IKCOC-12, 2012 年 11 月 15 日、リーガロイヤルホテル (京都)
- ③ Satoru Hiroto, Shoichi Nakamura, Takeshi Kondo, Hiroshi Shinokubo “Synthesis of a Cyclic Tetraindole and Its Derivatives”, ICPOC-21, 2012 年 9 月 12 日、Durham University(UK)
- ④ 小山 祐太郎・廣戸 聡・忍久保 洋 “ π 拡張[2.2]メタシクロフエンの合成”, 高次 π 空間の創発と機能開発第 8 回公開シンポジウム、2012 年 7 月 19 日、ホテルアローレ (石川)
- ⑤ Satoru Hiroto, Masanari Akita, Hiroshi Shinokubo “Synthesis and Oxidative Annulation of β -aminoporphyrins”, ICPP-7, 2012 年 7 月 3 日、Jeju (韓国)
- ⑥ 廣戸 聡、忍久保 洋 “遷移金属触媒によるジアリールエテンの修飾反応の開発”, 科研費特定領域研究「フ

フォトクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出」第8回 最終公開シンポジウム、2011年11月18日、東京大学（東京）

⑦ 廣戸聡・伊藤寛・忍久保洋

“ペリレンビスイミドの直接ホウ素化を利用した窒素含有多環芳香族化合物の合成”、第22回基礎有機化学討論会、2011年9月22日、つくば国際会議場（茨城）

⑧ Satoru Hiroto, Takuro Teraoka, Satoru Ito, Hiroshi Shinokubo

“Iridium-Catalyzed Regioselective Direct Borylation of Perylene Bisimides”, 第58回有機金属化学討論会、2011年9月6日、名古屋大学（愛知）

〔図書〕（計 1 件）

①廣戸聡、忍久保洋、シーエムシー出版、“フォトクロミズムの新展開と光メカニカル機能材料”、2011年、159-167.

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/hshino/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

廣戸 聡 (HIROTO SATORU)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30547427

(2) 研究分担者なし

(3) 連携研究者なし