

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410096

研究課題名(和文) アズレンの特性を有する芳香族多環式構造の構築とその物性研究

研究課題名(英文) Synthesis and Characterization of Azulene-fused helicenes

研究代表者

末宗 洋 (Suemune, Hiroshi)

九州大学・薬学研究科(研究院)・教授

研究者番号：20095897

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、塩化白金触媒による芳香族環変換反応を基軸としたらせん形のアズレン縮環型ヘリセン類(AZH)を創製し、その物理化学的諸性質の解明と有機薄膜太陽電池としての応用研究を行った。具体的な研究項目としては、1)置換アズレン誘導体の効率的合成法の開発、2)AZH誘導体の合成とその物性評価、および3)アズレンの電子受容体材料としての応用研究の3つである。

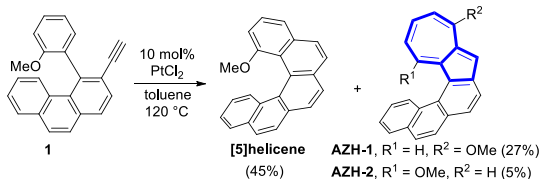
研究成果の概要(英文)：In this study, azulene-fused helicenes (AZHs) possessing a nonplanar helical-conjugated architecture have been synthesized and characterized, and their electrochemical properties were studied. Our research project consists of the following three parts; 1) Development of new synthetic method for substituted azulenes via Pt(II)-catalyzed intramolecular ring expanding cycloisomerization. 2) Synthesis of AZHs and evaluation of its physical properties and self-assembly. 3) The study as an n-type electron acceptor in organic photovoltaic (OPV) applications.

研究分野：有機合成化学

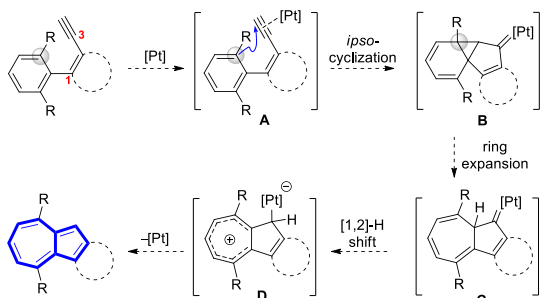
キーワード：アズレン ヘリセン 有機薄膜太陽電池 塩化白金触媒 環化異性化反応

1. 研究開始当初の背景

申請者は、らせん内部に置換基を有する [5]ヘリセン化合物の合成手法の開発過程で、アズレンがフェナントレンに縮環したアズレノヘリセン (AZH-1, AZH-2) の形成反応を見出した (Scheme 1) (*Org. Lett.* 2013, 15, 1806)。本反応は金属との π 錯体形成によって活性化されたアルキン(A) に対しイプソ位炭素からの環化反応が進行しシクロプロパベンゼン中間体 (B) を形成後、Büchner 型環拡大反応が生起し (B→C)、続く [1,2]-水素移動 (C→D) を経由していると考えられる (Scheme 2)。この作業仮説に基づき、優先的にイプソ位で反応が進行する系を構築することで特異的にアズレン骨格を構築する技術に繋がることを期待される。



Scheme 1

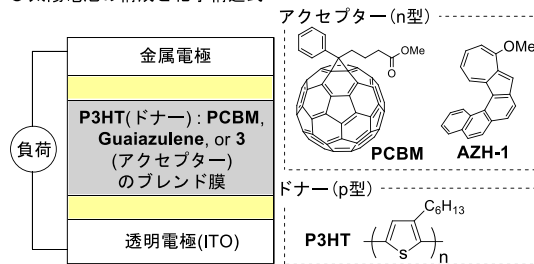


Scheme 2

アズレン分子は新規薬理効果を持つ医薬品、及び機能性有機材料として注目を集めており、応用領域を更に拡張するための新規骨格の設計・合成が望まれている。一方、AZH-1 はアズレンに特徴的な高い電子受容能とヘリセンの曲面構造に基づく自己組織化能を併せ持つ分子であることが想起され、有機薄膜太陽電池 (OPV) の n 型有機半導体材料の有力な候補となると考えられる。OPV は主に電子供与体 (P 型半導体) と受容体 (n 型半導体) より構成されており、AZH-1 の LUMO 準位 (3.8 eV) は、n 型半導体として使われるフラーレン (PCBM 類) の LUMO 準位 (4.3 eV) に匹敵することから高い開放電圧 (V_{oc}) を与えることも期待された。

p 型材料 (P3HT) と n 型材料 (標品; PCBM、評価対象; AZH-1) の混合薄膜からなるバルクヘテロ接合層を作成して機能評価を行った結果 (Figure 1)、PCBM よりも電流効率において低い値を示したが、AZH-1 が n 型材料として機能することを発見したことは特筆すべき成果と言える。

●太陽電池の構成と化学構造式



●評価結果

	C ₆₀ -PCBM		
	基準化合物	評価化合物	P3HT
HOMO	-6.1	-5.42	-4.8
LUMO	-4.3	-3.75	-2.7
Jsc [mA/cm ²]	9.089	0.016	—
V _{oc} [V]	0.617	0.596	—
FF [-]	0.44	0.31	—
η [%]	2.466	0.0030	—
薄膜 [nm]	96	79.6	—

Figure 1

2. 研究の目的

本研究課題は、塩化白金触媒による環化異性化反応を基軸としたアズレン誘導体を創製し、その物理化学的諸性質の解明と新規材料としての応用研究を目指す。

具体的な研究項目としては、①アズレン誘導体の効率的合成法の開発、②AZH 誘導体の合成とその物性評価、および③AZH 誘導体の n 型材料としての評価の 3 項目とする。

3. 研究の方法

(1) アズレン誘導体の効率的合成法の開発; Scheme 2 の反応機構で示したように、アズレン形成には反応初期段階でのイプソ位での反応が鍵となる。この作業仮説に基づき、アズレン骨格形成反応を誘導する上で“1-エン-3-エンイン”に“ortho-二置換ベンゼン”を有する化合物 2 を設計・合成し、これを基質としたアズレン骨格形成反応を検討した (Table 1)。

(2) AZH 誘導体の合成とその物性評価; これまで合成に成功している各種 AZH 誘導体 (AZH-1 ~ 5) に加え、AZH-1 の Vilsmeier-Haack ホルミル化反応により AZH-6 の合成も行った (Figure 2)。

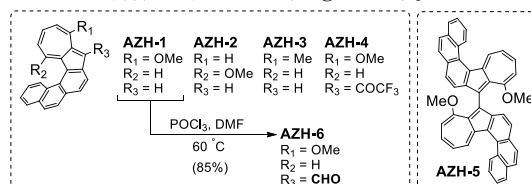


Figure 2

これら合成した AZH 誘導体の HOMO/LUMO エネルギー準位を、紫外・可視吸収スペクトル

測定並びに CV 測定により求めた。

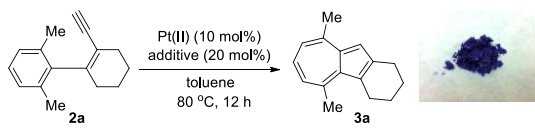
(3) AZH 誘導体の n 型材料としての評価；各種 AZH 誘導体の n 型有機半導体材料としての機能評価を実施した。

4. 研究成果

(1) アズレン誘導体の効率的合成法の開発；

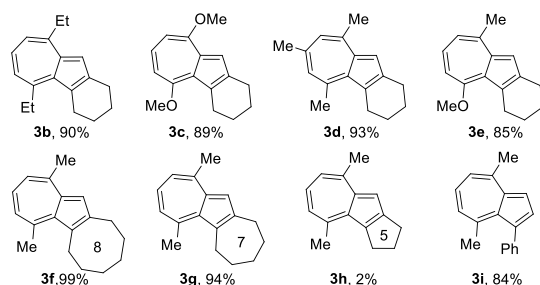
基質 **2a** を用いて、種々反応条件を検討した結果 (Table 1)、10 mol % の PtCl₂ と P(C₆F₅)₃ 配位子の共存下、トルエン中 80 °C で加熱することで、目的の置換アズレン **3a** が 93% の高収率で得られた (entry 6)。続いて、本最適条件を用いて基質一般性を検討した (Scheme 3)。芳香環の両オルト位に各種置換基を有する対称型誘導体を用いた場合、いずれも良好な結果を与えた (**3b-d**)。興味深いことに、両オルト位に異なる置換基 (Me 基、OMe 基) をもつ非対称型二置換誘導体では、Me 基が結合したイプソ位炭素 (C2') から高位置選択的に反応が進行することが明らかとなった (**3e**)。また、環サイズの異なる各種シクロアルケン体を用いて反応性を検討したところ、その反応性が環サイズに大きく依存することも見出した (**3a**, **3f-h**)。更に、非環状アルケン基質においても反応性を損なうことなく反応は進行し、対応する置換アズレン **3i** を与えることが分かった。以上、申請者は白金触媒を用いた基質 **2** の環化異性化反応が置換アズレン体の構築に有用であることを見出すことに成功した (業績 8)。

Table 1^a



entry	catalyst	additive	isolated yield (%)	
			3a	2a
1	PtCl ₂	none	17	—
2	PtCl ₂	CO (1 atm)	56	—
3	PtCl ₂	PPh ₃	5	45
4	PtCl ₂	P ^t Bu ₃	16	—
5	PtCl ₂	P(OPh) ₃	trace	84
6	PtCl ₂	P(C ₆ F ₅) ₃	93	—
7 ^b	PtCl ₂	COD	37	< 1
8 ^c	[PtCl ₂ (C ₂ H ₄) ₂]	none	23	46
9 ^c	[PtCl ₂ (C ₂ H ₄) ₂]	P(C ₆ F ₅) ₃	47	19

^a Reaction was performed with **2a** (0.38 mmol) and Pt catalyst (10 mol%) in toluene (1.5 mL) at 80 °C for 12 h. ^b Reaction carried out for 12 h at room temperature. ^c The catalyst loading was 5 mol%. Reaction carried out for 1 h at room temperature. COD = 1,5-cyclooctadiene.



Scheme 3

(2) AZH 誘導体の合成とその物性評価；新たに AZH-1 を基質として、Vilsmeier-Haack 反応によりホルミル体である AZH-6 の合成にも成功した。

AZH 誘導体の HOMO/LUMO エネルギー準位を算出した結果、9 位への修飾は LUMO レベルよりも HOMO レベルが僅かに強く影響を受けていること、さらに電子吸引性基の導入によりバンドギャップが広がる傾向を示すことがわかった (Figure 3)。

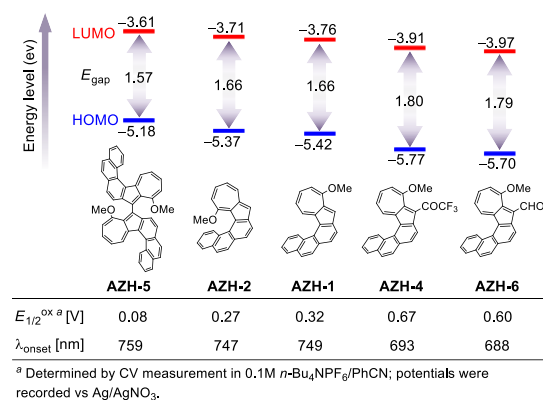


Figure 3

続いて、AZH 誘導体の X 線結晶構造解析を行った結果、AZH-1 は CH/π 相互作用によりヘリンボーン型充填構造を、AZH-4 は右巻き (P 体) と左巻き (M 体) の Head-to-Tail 型の積層様式を、AZH-6 に関しては P 体と M 体同士で積層カラム構造を形成していることが分かった (Figure 4)。この結果から、AZH 類は有機薄膜内でも自己組織化ナノ構造を形成する可能性が高いと考えられた。

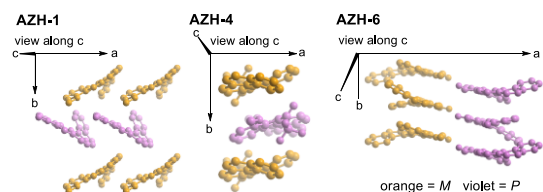


Figure 4

(3) AZH 誘導体の n 型有機半導体材料としての機能評価

n 型有機半導体材料としての機能評価を行った。ドナー材料としてポリ-3-ヘキシルチオフェン (P3HT) を用いて、それとの混合薄膜からなるバルクヘテロ構造を作成して評価した結果、AZh-1 よりも AZh-4 は短絡電流密度が優れていたが、変換効率が低く、優位な差を与えなかった (Table 2)。

	n型					p型
	AZH-1	AZH-2	AZH-4	AZH-5	AZH-6	P3HT
HOMO	-5.4	-5.4	-5.8	-5.2	-5.2	-4.8
LUMO	-3.8	-3.7	-3.9	-3.6	-3.6	-2.7
短絡電流 [mA/cm ²]	0.016	0.007	0.051	0.010	0.001	—
開放電圧 [V]	0.596	0.499	0.196	0.463	0.287	—
曲率因子	0.31	0.30	0.26	0.34	0.63	—
変換効率 [%]	0.0030	0.0011	0.0026	0.0016	0.0003	—

Table 2

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9件)

- ① Karasawa, S.; Todo, J.; Usui, K.; Harada, N.; Yoza, K.; Suemune, H.; Koga, N. Regioselective Photocyclizations of Di(quinolinyl)arylamines and Tri(quinolinyl)amine with Emission Color Changes and Photo reaction-induced Self-assemblies, *Chem. Eur. J.* accepted.
査読有
- ② Yang, B.; Jinnouchi, A.; Usui, K.; Katayama, Y.; Fujii, T.; Suemune, H.; Aso, M. Bioconjugation of Oligodeoxy-nucleotides Carrying 1,4-Dicarbonyl Groups via Reductive Amination with Lysine Residues, *Bioconjugate Chem.* **2015**, *26*, 1830-1838.
DOI:10.1021/acs.bioconjchem.5b00361
査読有
- ③ Aso, M.; Matsui, Y.; Yang, Bo.; Sasagaki, M.; Okado, D.; Usui, K.; Koga, N.; Suemune, H. Synthesis of 5-*N*-*tert*-butylaminoxylcytidine and EPR studies on its base pairing properties, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 5414-5419.
DOI: 10.1016/j.tet.2015.05.080
査読有
- ④ Usui, K.; Yamamoto, K.; Shimizu, T.; Okazumi, M.; Mei, B.; Demizu, Y.; Kurihara, M.; Suemune, H. Synthesis and Resolution of Substituted [5]Carbohelicenes, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 6502-6508.
DOI: 10.1021/acs.joc.5b00759
査読有
- ⑤ Yamamoto, K.; Nakamae, R.; Suemune, H.; Usui, K. 10,10'-Dimethoxy-9,9'-biazuleno[2,1-c]phenanthrene, *Molbank* **2015**, *1*, M843.
DOI: 10.3390/M84
査読有
- ⑥ Hirata, T.; Ueda, A.; Oba, M.; Doi, M.; Demizu, Y.; Kurihara, M.; Nagano, M.; Suemune, H.; Tanaka, M. Amino equatorial effect of a six-membered

ring amino acid on its peptide 3₁₀- and α -helices, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 2409-2420.

DOI: 10.1016/j.tet.2015.02.075

査読有

- ⑦ Oba, M.; Takazaki, H.; Kawabe, N.; Doi, M.; Demizu, Y.; Kurihara, M.; Kawakubo, H.; Nagano, M.; Suemune, H.; Tanaka, M. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 9125-9140.
DOI: 10.1021/jo501493x
査読有
- ⑧ Usui, K.; Tanoue, K.; Yamamoto, K.; Shimizu, T.; Suemune, H.; Synthesis of Substituted Azulenes via Pt(II)-Catalyzed Ring-Expanding Cycloisomerization, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4662-4665. (Highlighted in *SYNFACTS* **2014**, *10*, 1155.)
DOI: 10.1021/o1502270q
査読有
- ⑨ Oba, M.; Ishikawa, N.; Demizu, Y.; Kurihara, M.; Suemune, H.; Tanaka M. Helical Oligomers with a Changeable Chiral Acetal Moiety, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *34*, 7679-7682.
DOI: 10.1002/ejoc.201301450
査読有

[学会発表] (計 件)

- ① 臼井一晃、清水貴士、山本耕介、井川和宣、友岡克彦、末宗 洋、らせん性配位子の開発とその応用、日本薬学会第136年会、横浜、2016年3月29日
- ② 上野祐平、山本耕介、王子田彰夫、増田寿伸、末宗 洋、臼井一晃、動的速度論的光学分割に基づくクマリン縮環型ヘリセン類の不斉合成、日本薬学会第136年会、横浜、2016年3月29日
- ③ Usui, K.; Yamamoto, K.; Shimizu, T.; Suemune, H. Synthesis of 7,8-dihydro[5]helicenyl phosphines and their application to asymmetric Suzuki-Miyaura coupling, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu (USA), December 19, 2015.
- ④ Karasawa, S.; Todo, J.; Usui, K.; Suemune, H.; Koga, N. Photoreaction of push-pull type diquinolinylamine derivatives and alteration of emission and morphology in solution, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu (USA), December 17, 2015.
- ⑤ 清水貴士、山本耕介、井川和宣、友岡克彦、末宗 洋、臼井一晃、らせん性配位子を用いる不斉鈴木-宮浦カップリング、第32回日本薬学会九州支部大会、延岡、2015年11月28日

- ⑥ 上野祐平、山本耕介、王子田彰夫、増田寿伸、末宗 洋、臼井一晃、 π ルイス酸性金属触媒を用いたクマリン縮環型ヘセ類の不斉合成、第 32 回日本薬学会九州支部大会、延岡、2015 年 11 月 28 日
- ⑦ 臼井一晃、山本耕介、末宗 洋、ヘリセン型モノホスフィン配位子の合成と不斉鈴木-宮浦反応への応用研究、日本薬学会第 135 年会、神戸、2015 年 3 月 28 日
- ⑧ 清水貴士、山本耕介、梅森、出水庸介、栗原正明、末宗 洋、臼井一晃、リパーゼ触媒を用いた [5]ヘリセン類の速度論的光学分割、日本薬学会第 135 年会、神戸、2015 年 3 月 27 日
- ⑨ 笹垣みどり、楊波、尾門大樹、臼井一晃、麻生真理子、末宗 洋、ESR を用いた *N-tert*-ブチルアミノキシリンジンの塩基対形成能評価、日本薬学会第 135 年会、神戸、2015 年 3 月 27 日
- ⑩ 山本耕介、臼井一晃、末宗 洋、ヘリセン型モノホスフィンリガンドの合成と不斉反応場としての展開、第 106 回有機合成シンポジウム、東京、2014 年 11 月 6 日
- ⑪ 臼井一晃、山本耕介、末宗 洋、[5]ヘリセン型モノホスフィン配位子の合成と不斉触媒への利用、福岡、第 31 回有機合成化学、2014 年 9 月 17 日
- ⑫ 清水貴士、田上兼輔、山本耕介、末宗 洋、臼井一晃、白金 (II) 触媒による置換アズレン類の新規合成法の開発、第 51 回化学関連支部合同九州大会、北九州、2014 年 6 月 28 日
- ⑬ 山本耕介、梅森、王子田彰夫、増田寿伸、末宗 洋、臼井一晃、動的速度論的光学分割を活用した α -ピロン縮環型ヘリセン類の不斉合成、第 51 回化学関連支部合同九州大会、2014 年 6 月 28 日
- ⑭ 山本耕介、末宗 洋、臼井一晃、らせん構造内部置換型 [5]ヘリセン骨格を活用した新規リガンド分子の開発研究、日本薬学会第 134 年会、熊本、2016 年 3 月 28 日
- ⑮ 田上兼輔、山本耕介、末宗 洋、臼井一晃、白金 (II) 触媒による骨格変換反応を利用した置換アズレン類の合成、日本薬学会第 134 年会、熊本、2016 年 3 月 28 日
- ⑯ 梅森、山本耕介、岡住三枝子、出水庸介、栗原正明、末宗 洋、臼井一晃、生体触媒を利用したアセトキ [5]ヘリセン類の速度論的光学分割、第 30 回日本薬学会九州支部大会、長崎、2013 年 12 月 7 日
- ⑰ 山本耕介、末宗 洋、臼井一晃、1 位置置換型 [5]ヘリセンを基盤とした新規触媒分子の開発研究、第 30 回日本薬学会九州支部大会、長崎、2013 年 12 月 7 日
- ⑱ 田上兼輔、山本耕介、末宗 洋、臼井一晃、触媒的骨格変換反応による置換アズ

レン類の合成、第 30 回日本薬学会九州支部大会、長崎、2013 年 12 月 7 日

- ⑲ Usui, K.; Yamamoto, K.; Suemune, H. The Synthesis of [5]Helicenes with a Substituent on the Interior Side of the Helix by Metal-Catalyzed Cycloisomerization, The International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-8), Osaka, November 27, 2013.
- ⑳ 山本耕介、臼井一晃、中前諒大、末宗 洋、アズレン縮環型ヘリセン誘導体の合成及び物性研究、第 50 回化学関連支部合同九州大会、北九州、2013 年 7 月 6 日

[その他]

ホームページ等

<http://sekkei.phar.kyushu-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

末宗 洋 (SUEMUNE HIROSHI)

九州大学・大学院薬学研究院・教授

研究者番号：20095897