

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810023

研究課題名(和文) 特異な分極構造を有する新規 電子系の設計と機能開拓

研究課題名(英文) Molecular design of pi-electron systems with peculiar polarized structures and development of their novel functions

研究代表者

高瀬 雅祥 (TAKASE, Masayoshi)

愛媛大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：90516121

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では既報の我々の研究成果を元に、主に二種類の 電子の偏り(分極構造)に着目した新しい 電子系の設計と合成を行った。(1)ピロール縮環アザコロンンにカルボニル基を導入した分子を合成したところ、近赤外領域まで伸びた吸収スペクトルが得られ、各種測定・計算結果から、中性状態において開殻系の化学種が安定化学種である珍しい 共役系化合物であることが示唆された。(2)ナフトビピロールをドナー、フルオロベンゼンをアクセプターとする 電子分離型共役オリゴマーの合成を行ったところ、低温にするにつれ、各共役系の伸長が顕著になることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have mainly studied on the molecular design and physical properties of two novel pi-electron systems with peculiar electron structures. (1) Pyrrole-fused azacoronenes with directly attached carbonyl groups were newly synthesized and they showed characteristic NIR absorption in the spectra. Combined with other measurements and calculations, it is suggested that new pi-systems had stable open-shell character in their neutral states. (2) pi-electron donor and acceptor segregated pi-conjugated oligomers were synthesized with naphthobipyrrole as a donor and fluorobenzene as an acceptor. In the lower temperature the segregated structures became clearly.

研究分野：構造有機化学

キーワード：酸化還元 ドナー・アクセプター 拡張 電子系 ピロール ジラジカル

1. 研究開始当初の背景

π 電子系化合物は、 π 電子の非局在化によって電気・磁気・光学的に特徴的な性質を示す事から、新たな物質科学を切り拓くため、世界中で新規化合物探索が行われている。このような背景のもと、研究代表者らは新規 π 電子系化合物の合成とその基礎物性評価 (吸収・発光・芳香族性・酸化還元・超分子形成など) に取り組んできた。なかでもピロールの基本的な性質に着目し、含ピロール拡張 π 電子系分子 1-4、ならびにピロールの芳香族求核置換 (S_NAr) 反応を利用したシクロファン分子 5 といったオリジナルな π 電子系化合物の合成に成功している (図 1)。

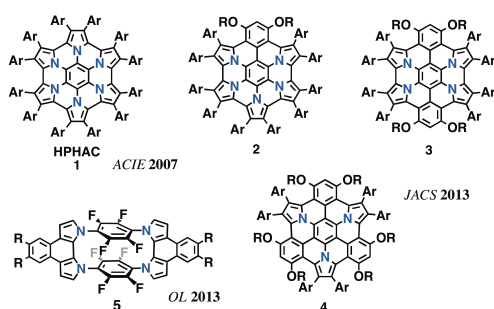


図 1 研究代表者らが過去に報告している化合物 1-5

その興味深い結果の一つとして、ピロール縮環アザコロネン類の酸化種の電子状態を調査したところ、ヘキサアザコロネンジカチオン 1^{2+} 、ペンタアザコロネンジカチオン 2^{2+} が通常の π 電子系化合物に見られる閉殻系の電子構造を有しているのに対して、テトラアザコロネンジカチオン 3^{2+} 、トリアザコロネンジカチオン 4^{2+} が開殻系の電子構造を有していることが明らかになった。このようなジカチオン (酸化) 種に見られた物性を中性種で実現させることは、興味深い研究対象であると考えられる。一方、ヘキサフルオロベンゼンに対するピロールの S_NAr 反応が、パラ位選択的に進行する事を利用し、 π 電子ドナー、アクセプター部位が直交して分離したシクロファン構造が得られている。このシクロファンには、オリゴマー化が可能な反応部位を有しているため、このような構造体をオリゴマー (ポリマー) 化させ、電荷分離型の積層構造が構築可能となれば、単一分子による導電体としての応用展開が期待される。

ピロールを含む π 電子系に関する研究は、ポルフィリンやフタロシアニン類を中心に、色素や半導体材料としての応用展開も行われている。また、近年インディゴやジケトピロロピロール、BODIPY 類に関する研究が見られるようになってきたが、概念的に新しい π 電子系の創出という点で進展があるとは言いがたく、ピロールを基本骨格に用いた新しい π 電子系化合物の創出は、まだまだ研究の余地があると言った状況にある。

2. 研究の目的

そこで本研究では、研究代表者らが合成・物性評価してきた化合物の中でもピロールを基本骨格に用いた新しい分子群の合成に着手した。新規に合成される化合物の構造を明らかにすると共に、光学特性や酸化還元特性、電子状態解明を行い、新奇機能の開拓を目的とした。また、構造と物性との相関を明らかにすることで新機能創出に向けた新たな分子設計指針に関する知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、既報の研究成果を元に、主に二種類の π 電子系化合物の開発に取り組んだ。(1)ピロール環、ならびにベンゼン環をディスク状に縮環させた拡張 π 電子系化合物、(2) π 電子ドナー部位とアクセプター部位を分離して集積させた一次元集積体の構築。前者の系においては、上述の化合物 3 の合成に従って行った。すなわち、一つのベンゼン環に導入された二つのアルコキシル基のうち、片方のみを選択的に水酸基へと変換し、これをカルボニル基へと変換することで、 π 骨格に直接カルボニル基を導入した化合物の合成を検討した。こうすることで、3 の酸化種においてみられた物性発現が、新たな分子においては中性種で見られることが期待された。一方、後者の系においては、上述の化合物 5 の部分構造を新たに合成し、この化合物のオリゴマー化を検討した。

4. 研究成果

(1)ピロール環、ならびにベンゼン環をディスク状に縮環させた拡張 π 電子系化合物の合成と機能開拓

上述のピロール環、ベンゼン環からなるアザコロネンに関する研究成果を元に、 π 電子系に直接カルボニル基を導入した分子 6a,b の合成に取り組んだ (図 2 a)。化合物の合成は、ベンゼン環に導入した二つのアルコキシル基のうち、片方にベンジルオキシ基を導入した前駆体を用いることで達成した。この際、

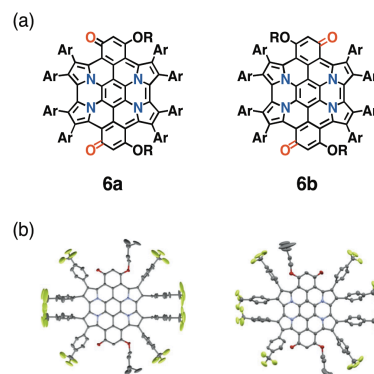


図 2 (a)カルボニル基を π 電子系に直接導入した 6a, b の構造式と (b) その単結晶構造

カルボニル基の方向が同じ向きをした擬シス体 **6a**、ならびに擬トランス体 **6b** が得られるが、わずかながらも極性が異なるために、カラムクロマトグラフィーで分離精製することが可能であった。これらの構造は単結晶 X 線結晶構造解析により明らかにした(図 2 b)。

吸収スペクトルを測定したところ、既報の **3** が約 570 nm の吸収末端 (2.18 eV) を有しているのに対し、**6a,b** の吸収端は約 1590 nm まで伸びることが明らかとなった。また、サイクリックボルタモメトリー (CV) を測定したところ、**3** が酸化波しか検出されないのに対し、**6a,b** は可逆的な酸化波と還元波が観測された(表 1)。

| | $E^{1/2}_{ox4}$ | $E^{1/2}_{ox3}$ | $E^{1/2}_{ox2}$ | $E^{1/2}_{ox1}$ | $E^{1/2}_{red1}$ | $E^{1/2}_{red2}$ | $E^{CV}(eV)$ | $E^{Abs}(eV)$ |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|--------------|---------------|
| 6a | - | - | 0.48 | 0.22 | -0.58 | -0.87 | 0.80 | 0.78 |
| 6b | - | - | 0.45 | 0.20 | -0.60 | -0.89 | 0.80 | 0.75 |
| 3 | 0.76 | 0.54 | 0.21 | 0.00 | - | - | - | 2.18 |

表 1 **6a, b** ならびに **3** の酸化還元電位とバンドギャップ

一方、**6a,b** の NMR を測定したところ、ブロードニングしたスペクトルしか得られず、粉末固体の ESR を測定したところ、ブロードではあるがフラットなシグナルを与えた。この結果は、**6a,b** が中性状態において開殻系の寄与を有している事を示している。DFT 計算からも開殻一重項種が開殻種や開殻三重項種よりも安定化学種であることが示唆されている。これらの結果は、**6a,b** が非常に珍しい熱力学的に安定化された非局在型の中性ジラジカル種であることを意味する。

(2) π 電子ドナー部位とアクセプター部位を分離して集積させた一次元集積体の合成と機能開拓

近年、積み重なった π 電子系を導電パスとする研究が盛んに行われてきており、中でも、 π 電子ドナーとアクセプター部位が分離して積層した構造は、有機薄膜太陽電池としての応用展開から、興味深い研究対象である。

このような背景のもと我々は、ジピロールナフタレン部位を π 電子ドナー、フルオロベンゼン部位を π 電子アクセプターとするシクロファン **5** の効率的な合成手法を報告している。そこで、本骨格のオリゴマー化に取り組んだ(図 3)。

7a を出発原料に用い、酸化的渡環反応を行うと共に、ピロールのあるファイ同士での分子間カップリング反応が進行し、単量体 **8** から、二量体 **9b**、三量体 **10b** まで得ることが出来た(図 3 a)。**8a** ならびに **9a** については単結晶構造解析にも成功し、その構造を確認することが出来たが、二量体 **9a** の結晶構造においては、二つのスタックしたフルオロベンゼン部位同士は積み重なっていなかった(図

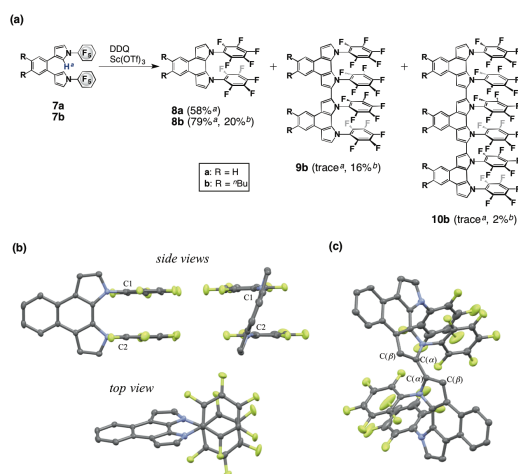


図 3 (a)分離積層型 π 共役オリゴマー-8-10 の合成と、(b)単量体 **8a** ならびに (c)二量体 **9a** の単結晶構造

3b, c)。そこで、分子の動的挙動を明らかにするために、温度可変 ¹⁹F-NMR を測定したところ、-15 度以下においてピークの分裂が観測された。DFT 計算を用いて安定構造検索の結果と併せ、低温下においてはフロオロベンゼン部位がずれて重なった構造を有していることが示唆された。さらにこのような構造体の分子軌道を確認したところ、HOMO は拡張されたナフトビピロール部位に、LUMO は積み重なったフルオロベンゼン部位の中央部付近に位置することが示唆された。これらの結果は、溶液中低温下においては、期待した分離積層型の π 電子構造が形成されていることを意味している。今後、ナフトビピロール外周置換基、ならびにフルオロアレン部位を変換することで、温度以外によるコンフォメーション変化などを詳細に検討していく予定である。

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 2 件)

- (1) M. Takase, A. Inabe, Y. Sugawara, W. Fujita, T. Nishinaga, K. Nomura, Donor-acceptor Segregated Paracyclophanes Composed of Naphthobipyrrole and Stacked Fluoroarenes, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3202-3205 (査読有り). ¹⁹F- DOI: 10.1021/ol400882q
- (2) M. Takase, T. Narita, W. Fujita, M. S. Asano, T. Nishinaga, H. Benten, K. Yoza, K. Müllen, Pyrrole-fused Azacoronene Family: The Influence of Replacement with Dialkoxybenzenes on the Optical and Electronic Properties in Neutral and Oxidized States,

J. Am. Chem. Soc. **2013**, *135*, 8031-8040
(査読有り) . DOI: 10.1021/ja402371f

[学会発表] (計 12 件)

- (1) M. Takase,
Synthesis and Physical Properties of
Pyrrole-fused Azacoronenes,
8th Singapore International Chemistry
Conference, 2014, 12, 16, Singapore
(Singapore).
- (2) M. Takase, T. Narita, T. Nishinaga, K.
Nomura,
Pyrrole-fused Azacoronenes with Various
Redox States,
International Conference of Science and
Technology of Synthetic Metals (ICSM
2014), 2014, 7, 2, Turku (Finland).
- (3) M. Takase, T. Narita, T. Nishinaga, K.
Nomura,
Pyrrole-fused Azacoronenes with Various
Redox States,
Eighth International Conference on
Porphyrin and Phthalocyanines (ICPP-8),
2014, 6, 27, Istanbul (Turkey).
- (4) 高瀬雅祥, 成田智幸, 藤田 渉, 西長
亨, 野村琴広,
非局在型ピラジカル構造を有するピロ
ール縮環アザコロンンの合成と物性,
日本化学会第94春季年会, 2014, 3, 27,
名古屋大学 (愛知, 名古屋市) .
- (5) 高瀬雅祥, 吉田尚史, 成田智幸, 西長
亨, 伊與田正彦,
ピロールを用いた芳香族求核置換反応
を鍵とする機能性分子の合成と物性,
第24回基礎有機化学討論会, 2013, 9,
5, 学習院大学 (東京, 豊島区) .
- (6) M. Takase, T. Narita, T. Nishinaga, K.
Müllen,
Pyrrole-fused Azacoronenes: Synthesis and
Optical and Electronic Properties in Neutral
and Oxidized States,
15th International Symposium on Novel
Aromatic Compounds (ISNA-15), 2013, 7,
30, 台北 (中国).
- (7) Y. Sugawara, A. Inabe, M. Takase, T.
Nishinaga, K. Momura,
Conjugated Oligomers with Donor-acceptor
Sgregation Composed of Naphthobipyrrole
and Stacked Fluoroarenes,
15th International Symposium on Novel
Aromatic Compounds (ISNA-15), 2013, 7,
30, 台北 (中国).
その他、5 件.

[図書] (計 1 件)

- (1) M. Takase,
Oligopyrroles and Related Compounds,
Organic Redox Systems: Synthesis,
Properties, and Applications (Ed. T.
Nishinaga), Wiley-VCH Verlag GmbH &

KGaA, *in press*.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高瀬 雅祥 (MASAYOSHI TAKASE)

愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号 : 90516121

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし