

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：14603

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600004

研究課題名(和文)アセン類の光二量化反応を活用した結晶性有機ナノ空孔材料の創成

研究課題名(英文) Toward construction of crystalline nanoporous organic frameworks via photodimerization of acenes

研究代表者

鈴木 充朗 (Suzuki, Mitsuharu)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教

研究者番号：20724959

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、化学安定性の高い結晶性多孔質有機材料の創製をめざし、アセンの光二量化を鍵反応とする共有結合性有機構造体の構築に挑むものである。本助成期間中は、構造体の構成要素となる環状化合物の合成に注力した。検討の結果、1ステップでジアミン誘導体とボロン酸誘導体を計6ユニット連結し、環状化合物を効率良く合成できる条件をみいだした。連結ユニットとなるジアザボロール骨格は、可逆的に形成できるとともに加水分解に対して比較的安定であり、本研究の目的に合致する結合モチーフである。今回得た知見は、アセンの光二量化による構造体合成への足場になるとともに、それ自体でも多様な新規構造体合成に応用可能だと考えられる。

研究成果の概要(英文)：This project aims at the construction of chemically stable covalent organic frameworks (COFs) by photo-dimerization of acenes. During this grant period, mainly examined was the synthesis of macrocyclic compounds that can serve as COF monomers. Systematic investigation has led to successful formation of macrocycles through one-step connection of three each of o-phenylenediamine and boronic acid units (six molecular units in total). The diazaborole motif, which is formed by the dehydration condensation between o-phenylenediamine and boronic acid, can be formed under thermodynamic control and relatively stable to hydrolysis, being ideal for the purpose of this project. The present work paves the way toward the synthesis of COFs through photodimerization of acenes. In addition, the reaction conditions optimized for the macrocycle synthesis might be directly applied to the synthesis of a new class of COFs assembled via the diazaborole linkage.

研究分野：有機合成化学，有機材料化学，結晶工学

キーワード：自己組織化 共有結合性有機構造体 結晶性多孔質材料

### 1. 研究開始当初の背景

共有結合性有機構造体 (Covalent Organic Framework, COF) は、有機典型元素間の共有結合で形成された骨格からなる多孔質結晶性ポリマーであり、高い構造秩序と設計自由度をもつ。2005 年に Yaghi らにより初めて設計コンセプトと合成例が報告されて以降、気体の吸着・吸蔵、分子ふるい、触媒などへの応用を志向した研究開発が盛んにおこなわれてきた。しかしながら、従来報告されている COF は、水分や酸・塩基の存在下で不安定で実用化に適さない場合が多い。そのため、化学的に安定な COF の創成が強く求められている。

### 2. 研究の目的

本研究は、化学安定性に優れた COF の合成を目的とする。具体的には、アセン類の [4+4] 二量化を活用した炭素-炭素結合の形成による COF の構築を目指す (図 1)。

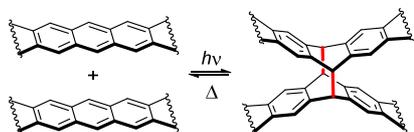


図 1. アセン類の [4+4] 二量化反応。形成される炭素-炭素結合を赤色で示した。

アセン類の [4+4] 二量体は光照射により生成し、加熱により元のアセンに開裂する。従って、適切な条件で光照射と加熱を同時に行えば、COF のような結晶性構造体を構築する場合に必要な、結合形成の可逆性を確保できると考えられる。すなわち、本研究は COF の合成に「炭素-炭素結合の可逆的形成」および「光反応による結晶化」という新たなコンセプトを導入し、これまでにない手法で COF の合成を目指す点で非常に挑戦的であるとともに、合成化学の上有用な知見の獲得にもつながると期待される。

### 3. 研究の方法

#### (1) COF モノマーの合成

本研究では、[4+4] 光二量化反応に供するアセン化合物として、アントラセン (Ant) を検討する (図 2)。Ant は、対応する  $\beta$ -ジケトン型前駆体 (ADK) から、470 nm 程度の可視光を照射することにより、定量的に得ることができる。

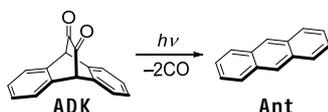


図 2.  $\beta$ -ジケトン型前駆体 (ADK) の光反応による Ant の合成。

ADK の折れ曲がり構造を利用することにより、さまざまな大環状化合物を設計できる。例えば、図 3 に示すように、ADK ユニット

を三つ持つヘキサゴン型の環状化合物を、COF モノマーの前駆体として合成することが可能であろう。この前駆体に対して光を照射することにより、アントラセンユニットを有する COF モノマーを得ることができると考えられる。

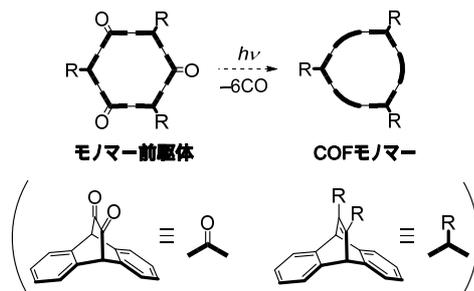


図 3. アントラセンを複数有する大環状 COF モノマーの設計例。(R は、溶解性を確保するための置換基を示す。)

#### (2) COF の合成に向けた予備検討

図 3 に示したような COF モノマーを、適切な条件下で [4+4] 光二量化に供することにより、炭素-炭素結合の形成を介した COF の合成が達成できると期待される (図 4a)。しかしながら、COF を得るためには多数の反応条件を詳細に検討する必要がある。今回のような新規で複雑な系で直接条件検討を行なうには膨大な労力が必要になると予想される。そこで、まず図 4b に示す二量化のような、比較的単純な系で反応条件の検討を行なうのがよいと考えられる。

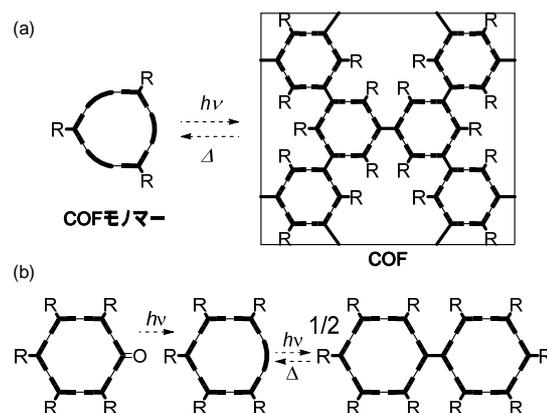


図 4. (a) [4+4] 光二量化反応による COF の合成計画。(b) 予備検討に用いるモデル反応。(R は、溶解性を確保するための置換基を示す。)

### 4. 研究成果

本研究で合成を目指す化合物は、最終目的物である COF のみならず、COF モノマーとして用いる大環状化合物も、これまでにない新たな設計に基づくものである。そこで、本助成期間中は、以下に述べる二つのアプローチで、COF モノマーのモデルとなる大環状化合物の合成を検討した。

#### (1) ビベンゾイミダゾール型 COF モノマー

一の合成

初めに、ピベンゾイミダゾールの形成による大環状化合物の構築を検討した。ピベンゾイミダゾールは、図 5 に示すように、オルトフェニレンジアミンとトリクロロアセトイミド酸メチルとを反応させることにより、高収率で得られることが知られている。

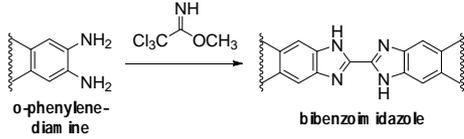


図 5. オルトフェニレンジアミンとトリクロロアセトイミド酸メチルの反応によるピベンゾイミダゾールの合成。

図 6 に示すスキームに従い、ヘキサゴン型環状化合物 5 の合成を検討した。鍵となるビルディングユニット 1 はアントラセンから 4

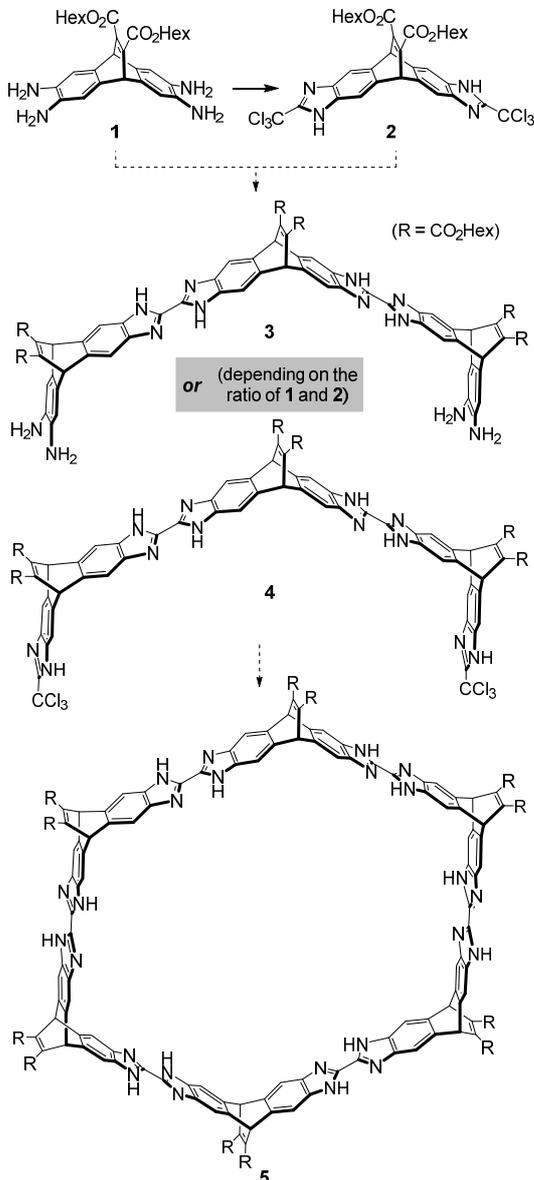


図 6. ピベンゾイミダゾールを連結モチーフとする大環状化合物の合成計画。

ステップで合成し、対応するトリクロロメチルイミダゾール 2 への変換も効率良く進行した。しかしながら、化合物 1 と 2 の連結によって得られる半環化合物 3 および 4 の合成では複雑な反応混合物が生成し、目的化合物の形成は示唆されたものの、大環状化合物 5 の合成に適用可能な純度での単離には至らなかった。

(2) ジアザボロール型 COF モノマーの合成

次に、ジアザボロール(diazaborole, DAB)の形成による大環状化合物の構築を検討した。ホウ素-窒素結合を有する五員環モチーフである DAB は、対応するホウ素-酸素結合を含む五員環モチーフであるジアザボロール(DOB)よりも、加水分解に対する安定性が高いことが知られている。特に、塩基性条件下では、その差が顕著である。DOB は COF の構築で最も一般的に用いられる連結モチーフの一つであり、それを DAB に置き換えることができれば、化学的安定性が向上した化合物を、COF の構造多様性を損なうことなく提供することができる。

また、ジアザボロールは、図 7 に示すように、オルトフェニレンジアミンとボロン酸の脱水縮合により得られる。この反応は、前述のピベンゾイミダゾールの場合とは異なり、反応条件によっては可逆的に進行する。従って、目的とする大環状化合物の形成が反応系中で熱力学的に有利な場合、高い選択性で効率的に目的化合物が得られると期待される。

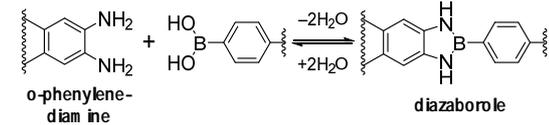


図 7. オルトフェニレンジアミンとボロン酸の脱水縮合による DAB の合成。

本研究では、テトラアミン 1 と 1,3-ベンゼンジボロン酸 (6) を 3 ユニットずつ連結した 3+3 型環状化合物 7 の合成を検討した(図 8)。反応は、化合物 1 と 6 をいずれもよく溶解し、かつ高沸点な DMF-トルエン(1:1)混合溶媒中で行った。原料を反応量論比(1:1, mol)で混合して 48 時間還流後、反応混合物を MALDI-TOF MS で分析したところ、想定した 3+3 型化合物に対応するイオンピークはほとんど観測されず、化合物 1 が 2 ユニットと化合物 5 が 1 ユニットの計 3 ユニットが連結した化合物(2+1 体)に対応するイオンピークが、比較的強く観測された。尚、この MALDI-TOF MS 測定は、高分子量の化合物をフラグメンテーションが少ない条件で検出できるよう、リニアモードで trans-2-[3-(4-tert-ブチルフェニル)-2-メチル-2-プロペニリデン]マロノニトリル(DCTB)をマトリックスとし、可能な限り低いレーザーパワーで積算を多く重ねることにより行なった。反応時間を延ばしても分析結果には

とんど変化がなかったことから、この条件では連結度が小さい化合物しか生成しない状態で平衡に達したものと推測される。

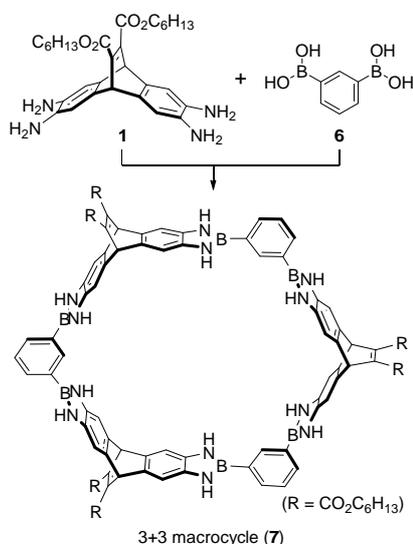


図 8. ジアザポロールを連結モチーフとする大環状化合物の合成。

そこで、原料の混合比を変更した。ジボロン酸 **6** をテトラアミン **1** に対して 2~5 等量加えた条件を検討したところ、4 等量までは **6** が増えるにつれて 3+3 型化合物 **7** が効率的に形成されることが示唆された。(ジボロン酸が 4 等量の場合に得られた MALDI-TOF MS を図 9a に示した。) 一方、ジボロン酸 **6** を 5 等量まで増やした場合は、4 等量の場合とほとんど変わらない結果となった。また、1:4 および 1:5 の条件では、4+4 型環状化合物に対応するイオンピークも比較的強く観測された。ジボロン酸が多い条件で 3+3 型および 4+4 型が効率良く生成する理由は現

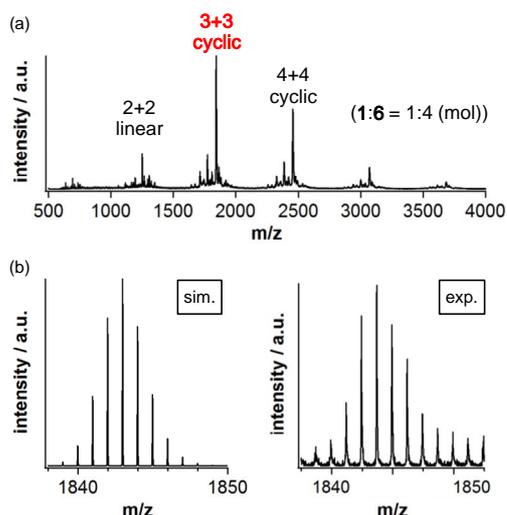


図 9. (a) 化合物 **1** と **6** を 1:4 のモル比で反応した場合の、反応混合物の MALDI-TOF 質量分析結果。(b) 3+3 型環状化合物 **7** に対応すると考えられる成分の高分解質量分析結果(左がシミュレーション, 右が実験データ)。

時点で明らかでないが、それより大きなサイズの化合物がほとんど検出されていないことから、可逆的な DAB の形成により、熱力学的に有利な低分子量の環状化合物が選択的に生成していることが推測される。さらに、上記の質量分析で 3+3 型環状化合物に帰属したピークについて、高分解質量分析をおこなったところ、実験結果とシミュレーションが良く一致し、目的化合物の生成が強く示唆された(図 9b)。

ここで検討した DAB の形成による環状構造体の構築は、COF の合成にも応用可能と推測され、本研究の目的である「化学的に安定な COF の構築」につながる有意義な結果である。今後、本助成研究で得られた成果を発展させ、実用上有用な材料の開発を目指す。

## 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)

M. Suzuki, Y. Yamaguchi, K. Takahashi, K. Takahira, T. Koganezawa, S. Masuo, K. Nakayama, H. Yamada “Photoprecursor approach enables preparation of well-performing bulk-heterojunction layers comprising a highly aggregating molecular semiconductor” *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 8644–8651 (2016), DOI: 10.1021/acsami.6b00345. (査読有)

C. Quinton, M. Suzuki, Y. Kaneshige, Y. Tatenaka, C. Katagiri, Y. Yamaguchi, D. Kuzuhara, N. Aratani, K. Nakayama, H. Yamada “Evaluation of semiconducting molecular thin films solution-processed via the photoprecursor approach: the case of hexyl-substituted thienoanthracenes” *J. Mater. Chem. C* **3**, 5995–6005 (2016), DOI: 10.1039/C5TC00794A. (査読有)

Y. Yamaguchi, M. Suzuki, T. Motoyama, S. Sugii, C. Katagiri, K. Takahira, S. Ikeda, H. Yamada, K. Nakayama “Photoprecursor approach as an effective means for preparing multilayer organic semiconducting thin films by solution processes” *Sci. Rep.* **4**, 7151 (2015), DOI:10.1038/srep07151. (査読有)

[学会発表](計 7 件)

M. Suzuki, Y. Yamaguchi, K. Nakayama, H. Yamada “Photoprecursor approach towards efficient solution-processed organic solar cells” *Pacificchem* 2015, Dec. 15–20, 2015 (Honolulu, HI, USA).

M. Suzuki, Y. Yamaguchi, K. Nakayama, H. Yamada “Controlling vertical composition profile in organic photovoltaic active layers through the photoprecursor approach” 2015 MRS Fall Meeting & Exhibit, Nov. 30–Dec. 4, 2015 (Boston, MA, USA).

M. Suzuki, Y. Yamaguchi, K. Nakayama, H. Yamada “Solution-processable photoprecursors of narrow band gap molecular semiconductors for organic photovoltaic applications” International symposium for photo-and electro-molecular machines Oct. 6–7, 2015 (Toulouse, France).

鈴木 充朗, 山口 裕二, 中山 健一, 山田 容子 「光前駆体法を用いた積層型有機光電変換層の構築」 光化学討論会 2015年9月9–11日 (大阪市立大学, 大阪府大阪市)

M. Suzuki, Y. Yamaguchi, K. Nakayama, H. Yamada “Photoprecursor approach for preparation of organic thin films: The case of  $\alpha$ -diketone-type precursors of acenes in fabrication of organic solar cells” The XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry Jul. 13–18, 2014 (Bordeaux, France)

M. Suzuki, Y. Yamaguchi, S. Yamamoto, K. Takahira, K. Nakayama, H. Yamada “Photovoltaic performance of bulk heterojunction thin films prepared via the photoprecursor approach” NIMS Conference 2014, Jul. 1–3, 2014 (EPOCAL Tsukuba, 茨城県つくば市).

M. Suzuki, Y. Yamaguchi, K. Uchinaga, S. Yamamoto, K. Nakayama, H. Yamada “Solution-processed organic photovoltaic cells fabricated via the photoprecursor approach using  $\alpha$ -diketone derivatives of acenes” The 225th ECS meeting, May 11–15, 2014 (Orland, FL, USA).

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

鈴木 充朗 (SUZUKI, Mitsuharu)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教

研究者番号 : 20724959