

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26860005

研究課題名(和文) 合成ヘリセンオリゴマーによる金表面二重ラセンの形成と刺激応答性機能性物質の開発

研究課題名(英文) Formation of Double Helix on Gold Surfaces and Development of Stimulus-Responsive Functional Materials Using Synthetic Helicene Oligomers

研究代表者

山本 浩司 (YAMAMOTO, Koji)

分子科学研究所・協奏分子システム研究センター・特別協力研究員

研究者番号：80725557

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)：本研究では、外部刺激応答性固体表面の開発を目的として、外部刺激に対して可逆的応答を示す分子骨格の構築に成功した。

ヒドラジノヘリセン型ビアカリジン誘導体TBAの酸塩基刺激による可逆的電子移動不均化反応を見出し、その詳細を明らかにした。また、ジプロモアザアントラセンの一段階環化二量化により、スリット構造という新規三次元パイ電子系分子シクロビスアザアントラセンを高収率で得た。分子内N-N結合形成によりヒドラジノビスアンテン類に変換した。ヒドラジノビスアンテン類が良好な電子ドナー骨格であることも見出した。

研究成果の概要(英文)：Novel molecular skeletons possessing reversible response to external stimulus have been developed for the purpose of the development of functional solid surfaces.

The novel biacridine derivatives (TBA) undergo reversible electron transfer disproportionation reaction regulated by acidification/neutralization. In addition, novel 3D⁻conjugated cyclobisazaanthracenes consisting of butterfly-shaped azaanthracene derivatives (dimethylacridine, phenothiazine, and acridone) featuring a slit structure were formed via one-step cyclodimerization of dibromoazaanthracene derivatives. Furthermore, closing the slit via N-N bond formation afforded hydrazinobisanthenes, containing an embedded hydrazine structure in a fully fused bisanthene skeleton with a flexible 3D butterfly or 2D plane structure depending on the nature of the heterocycle. Hydrazinobisanthenes exhibited strong electron donor character.

研究分野：物理有機化学

キーワード：外部刺激応答性 酸応答性 可逆的電子移動反応 安定ラジカル 三次元パイ電子骨格 電子ドナー

1. 研究開始当初の背景

生体膜を化学的視点からみると、機能発現部位である膜タンパクが適切な位置および向きで配置されており、外部刺激に応じて構造変化と化学反応を起こすことでイオンチャンネルの開閉や触媒活性といった多彩な機能を示す。このような刺激応答性を持つ機能性固体表面の構築には、まず分子の反応性を理解して制御する必要がある。しかし、固体表面が分子の近傍に存在することで、分子の運動性の低下、拡散方向と接近方向の制限されることで、その反応性は溶液中に比べて複雑なものになると考えられる。

単分子膜を用いて表面構造および性質の制御がよく行われる。光照射によるシストランス異性化を示すアゾベンゼンのような単純な小分子の単分子膜を用いて、外部刺激により表面の性質を可逆的に変化させた例はあるが、ほとんどは濡れ性である。表面の構造と性質を大きく変化させるためには、構造変化により分子の性質と形状が大きく変化する多官能基性化合物が望ましい。

ここで、二重ラセンに着目した。二重ラセンは外部刺激を与えることで、ランダムコイルとの間で可逆的構造変化を起こし、構造と性質が大きく変化する。単分子膜形成を利用して、二重ラセンを固体表面上に密に配列することで外部刺激応答性を示す機能性単分子膜を得られると期待される。二重ラセン化合物として DNA がよく知られているが、DNA 分子の密な単分子膜は分子間静電反発により得られない。

申請者は、金表面に合成二重ラセン単分子膜分子を形成に着目した。合成二重ラセン分子は、側鎖や官能基を変えることで様々な性質の二重ラセンを提供できる。また、二重ラセン間に特徴的な相互作用が働くことで、固体表面特有の現象発現が期待でき、機能としての活用が期待できる。固体表面において、二重ラセン-ランダムコイル間の可逆的構造変化を行うことで、それぞれの表面が示す性質を外部刺激により可逆的に切り替えることができる。これと合わせて、二重ラセンの形成と解離の両反応について、同時に溶液中と比較できるので、固体表面の反応性も同時に知見を得ることができる。

2. 研究の目的

化学合成したヘリセンオリゴマーが形成する二重ラセンを固体表面上に担持して、その構造変化を溶液中と比較することで固体表面の化学反応の特徴を明らかにする。固体表面における可逆的な二重ラセン-ランダムコイル構造変化を行う。二重ラセン表面またはランダムコイル表面に特有の現象・性質を、構造変化に連動させることで、外部刺激に応答する機能性固体表面を開発する。金表面-ジスルフィドゲル複合体を合成して、この性

質と特徴的現象について調べる。加えて、異なるパイ電子系分子を用いたオリゴマーを合成して、外部刺激に応答する新規二重ラセン分子の合成を図る。具体的には、ラセン不斉分子であるビス(ジメチルジヒドロアクリジン)およびお椀型芳香族分子スマネンを用いる。

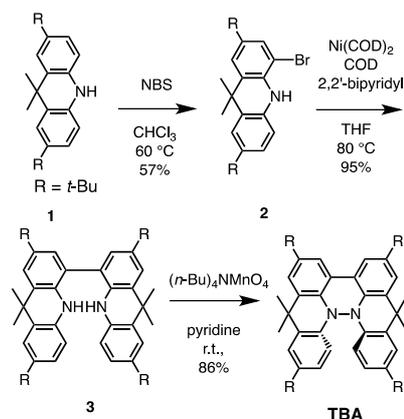
3. 研究の方法

本研究の目的は外部刺激応答性固体表面の開発である。その達成には外部刺激に対して可逆的応答を示す分子骨格の構築も重要な課題である。まず外部刺激応答性を示す分子骨格の探索を行った。酸塩基刺激を示す化合物を見出し、この現象の詳細を実験・理論の両面から明らかにした。さらに、この結果をもとに、化合物を合成し、新奇な物性・機能を探査した。

4. 研究成果

(1) ヒドラジノヘリセン型ピアクリジン誘導体 TBA の酸塩基刺激による可逆的電子移動不均化反応

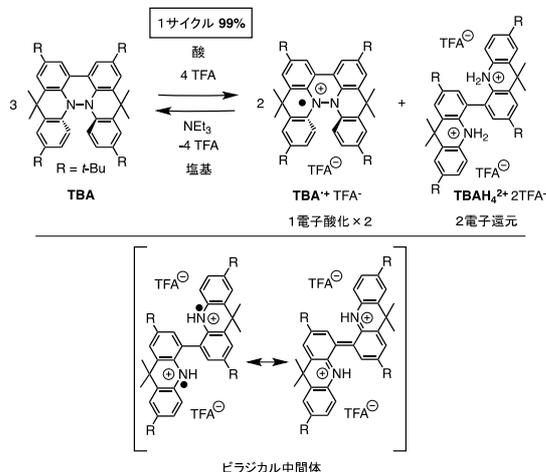
2,7-ジ tBu-ジメチルアクリジン(C-Cおよび N-N 結合で連結したヘリセン型のテトラメチルピアクリジン誘導体 TBA を合成し、酸塩基という化学的刺激に応答して可逆的な電子移動反応を起こすことを見出した。すなわち、新規刺激応答性分子の開発に成功した。



酸性条件下では、TBA の N-N 結合開裂が起こりピラジカル中間体を経て、2 分子の 1 電子酸化体のラジカルカチオンおよび 1 分子の 2 電子還元体のジアミン塩を与える。トリエチルアミンで中和することで逆反応が進行し、ジアミンからラジカルカチオンへの選択的な逆電子移動反応が起こる。再び生じたピラジカル中間体の N-N 結合形成反応が進行し、原料の TBA を定量的に再生することで反応が完結する。この特異な可逆的電子移動反応の実現の要因として、1) N-N 結合切断/形成反応の酸によるスイッチング、2) TBA の多電子供与・受容能、3) 極めて安定なラジカルカチオンの生成、4) 高選択的な電子移動反応が重要であった。

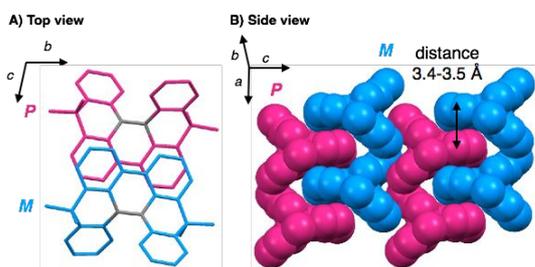
この成果は、有機分子を用いる酸塩基刺激に応答する電子移動系の開発および制御において重要な知見である。機能性有機電子材

料分野を主として、基礎・応用科学技術においても重要な成果である。



(2) 嵩高い置換基を持たない TBA の合成と酸塩基刺激による電子移動不均化反応

(1) で合成した tBu 基置換 TBA の脱 tBu 化を行い、嵩高い置換基を持たない TBA の合成にも成功した。構造は X 線結晶構造解析により確認した。結晶中では鏡像体の関係にある P 体と M 体が交互に積層した 1 次元カラム構造を形成した。



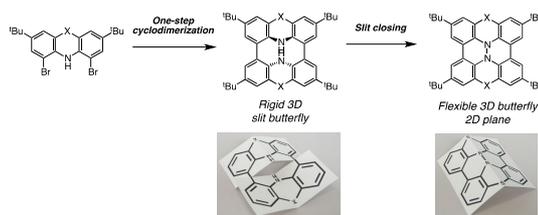
酸存在下、この化合物も(1)と同様の電子移動反応が進行した。このとき生じたラジカルカチオンは溶液中分解せず、極めて安定であったことから、嵩高い置換基による速度論的安定化を必要としないことがわかった。安定ラジカル有機物の骨格として、有用である。

(3) 一段階環化二量化反応に基づく新規三次元パイ電子系分子シクロビスアザアントラセンとヒドラジノビスアンテンの合成と性質

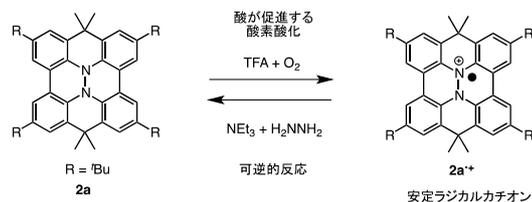
(1) の成果より、ヘリセン型の TBA が酸塩基という化学的刺激に応答することを示した。これは、ヘテロ原子を導入した三次元電子系ヘテロ環化合物が外部刺激応答性分子として有望であることを示している。そこで、新たな三次元ヘテロ環電子系ヘテロ環化合物を合成し、物性および機能について調べた。

分子中央部にスリット構造を有する新奇な構造である三次元ダブルバタフライ型のシクロビスアザアントラセン類が対応するジプロモ単量体の C-C 結合形成を経る環化二量化によって高収率で得られることを見出

した。さらに分子内 N-N 結合形成によりスリットを閉環し、三次元バタフライ型または二次元平面の電子構造を有するヒドラジノアンテン類を得た。様々なヘテロ環について、適用可能である。これらの構造はすべて X 線結晶構造解析により、確認した。



特徴的な性質として、ヒドラジノアンテン類は低い酸化電位を示し、可逆的な 2 電子酸化が可能であった。すなわち良好な電子ドナー骨格であることがわかった。さらに酸化電位は、ヘテロ環の種類によって調整可能である。中でも、ジヒドロアクリジン骨格では、-0.44 V と低い酸化電位を示し、酸存在下で容易に空気酸化を起こし、一電子酸化されたラジカルカチオンを与えた。これは安定ラジカルであり、空气中溶液状態でも分解しない生じたラジカルをトリエチルアミンおよびヒドラジンで処理することで、原料を定量的に再生できた。



以上、本研究では、外部刺激応答性固体表面の開発を目的として、外部刺激に対して可逆的の応答を示す分子骨格の構築に成功した。

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 3 件)

K. Yamamoto, S. Higashibayashi, Synthesis of Three-Dimensional Butterfly Slit-Cyclobisazaanthracenes and Hydrazinobisanthenes through One-Strp Cyclodimerization and Their Properties, Chemistry - A European Journal, 査読有, 22 巻, 2016 年, 663-671.

DOI: 10.1002/chem.201504144

K. Yamamoto, T. Nakamura, S. Higashibayashi, Acid-regulated Electron-transfer Disproportionation of a Nonsubstituted Tetramethyl-biacridine Derivatives, Chemistry Letters, 査読有, 44 巻, 2015 年, 1229-1231.

DOI: 10.1246/cl.150498

P. Pandit,‡ K. Yamamoto,‡ (‡: equally contributed) T. Nakamura, K. Nishimura, Y.

Kurashige, T. Yanai, G. Nakamura, S. Masaoka, K. Furukawa, Y. Yakiyama, M. Kawano, S. Higashibayashi, Acid/Base-Regulated Reversible Electron Transfer Disproportionation of N-N linked Bicarbazole and Biacridine Derivatives, Chemical Science, 査読有, 6 巻, 2015 年, 4160-4173.

DOI: 10.1039/c5sc00946d

〔学会発表〕(計 10 件)

K. Yamamoto, S. Higashibayashi, Butterfly-Shaped Slit-Cyclobisazaanthracenes and Hydrazinobisanthrenes, 2nd International Symposium on π -System Figuration, 2016 年 4 月 14 日~15 日, 埼玉県浦和市 浦和コミュニティセンター

山本浩司, 東林修平, 剛直なスリットバタフライ型シクロビスアザアントラセン類と柔軟なヒドラジノビスアンテン類の合成, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24 日~27 日, 京都府京田辺市 同志社大学京田辺キャンパス

山本浩司, Palash Pandit, 中村敏和, 西村勝之, 倉重佑輝, 柳井毅, 中村豪, 正岡重行, 古川貢, 焼山佑美, 河野正規, 東林修平, ヒドラジノヘリセン型ビアカリジン誘導体の酸塩基刺激による可逆的電子移動不均化反応, 第 2 回パイ造形科学若手研究会, 2015 年 11 月 21 日~22 日, 大阪府池田市 不死王閣

山本浩司, 東林修平, 三次元スリットシクロビスアザアントラセン類と三次元, 二次元ヒドラジノビスアンテン類の合成と性質, 2 回パイ造形科学若手研究会, 2015 年 11 月 21 日~22 日, 大阪府池田市 不死王閣

山本浩司, 東林修平, 三次元スリットシクロビスアザセン類と三次元, 二次元ヒドラジノペリアセン類の合成, 第 108 回有機合成シンポジウム, 2015 年 11 月 5 日~6 日, 東京都新宿区 早稲田大学国際会議場

山本浩司, Palash Pandit, 中村敏和, 西村勝之, 倉重佑輝, 柳井毅, 中村豪, 正岡重行, 古川貢, 焼山佑美, 河野正規, 東林修平, ヒドラジノヘリセン型ビアカリジン誘導体の酸塩基刺激による可逆的電子移動不均化反応, 第 26 回基礎有機化学討論会, 2015 年 9 月 24 日~26 日, 愛媛県松山市 愛媛大学城北キャンパス

山本浩司, 東林修平, 三次元スリットシクロビスアザアントラセン類と三次元または二次元ヒドラジノビスアンテン類の合成と性質, 第 26 回基礎有機化学討論会, 2015 年 9 月 24 日~26 日, 愛媛県松山市 愛媛大学城北キャンパス

K. Yamamoto, P. Pandit, T. Nakamura, Y. Kurashige, T. Yanai, G. Nakamura, S. Masaoka, S. Higashibayashi, Acid/Base-Regulated Reversible Electron Transfer Disproportionation of N-N linked Biacridine Derivatives, 16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA16), 2015 年 7 月 5 日~10 日, Universidad

Complutense de Madrid, Madrid, Spain

山本浩司, Palash Pandit, 中村敏和, 西村勝之, 倉重佑輝, 柳井毅, 中村豪, 正岡重行, 古川貢, 焼山佑美, 河野正規, 東林修平, N-N 結合を有するヘリセン型新規ビアカリジン誘導体の酸塩基刺激による可逆的電子移動反応, パイ造形科学第 2 回公開シンポジウム, 2015 年 6 月 8 日~9 日, 大阪府大阪市 大阪市中央公会堂

山本浩司, Palash Pandit, 中村敏和, 倉重佑輝, 柳井毅, 中村豪, 正岡重行, 東林修平, 酸応答性ビアカリジン誘導体, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日~29 日, 千葉県船橋市 日本大学理工学部船橋キャンパス・薬学部

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 4,4',10,10'-ビジヒドロアクリジン類及びその製造方法

発明者: 東林修平, 山本浩司

権利者: 自然科学研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2014-226660

出願年月日: 2014 年 11 月 7 日

国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

高効率に電子を受け渡すらせん型有機分子を発見~弱い酸刺激でも反応し, 塩基で中和すれば元通り~

<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20150522-2/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 浩司 (YAMAMOTO, Koji)

分子科学研究所・協奏分子システム研究センター・特別協力研究員

研究者番号: 80725557