

令和元年6月10日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19131

研究課題名(和文)ジグザグ型ヘテロカーボンナノベルトの合成

研究課題名(英文)Synthesis of zig-zag type heterocarbon nanobelt

研究代表者

東林 修平(Higashibayashi, Shuhei)

慶應義塾大学・薬学部(芝共立)・准教授

研究者番号：30338264

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：カルバゾール、ジベンゾフラン、フェノチアジンの臭素化体のニッケル(0)によるカップリングによって、環型、おわん型、フレーク型、らせん型の三次元構造を有する新たな分子の合成に成功した。合成した分子は、蛍光、酸化還元などにおいて優れた物性を示すことを明らかにし、その特性を利用して、蛍光物質、リチウム有機二次電池の活物質、蛍光バイオイメージングに応用することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

三次元に湾曲した電子系有機分子は、新たな有機材料として有機エレクトロニクス分野をはじめとするさまざまな分野における応用が期待されており、その合成法の開発、物性の解明、機能性の展開が必要とされている。本課題では、環型、おわん型、フレーク型、らせん型などさまざまな三次元構造を有する有機分子の合成に成功し、蛍光、酸化還元などの物性を明らかにし、有機電池、蛍光バイオイメージングへの応用を実現した。今後、これらの成果を基にさらに実用的な応用への展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Three-dimensional ring-, bowl-, flake-, and helix-shaped molecules were successfully synthesized by N(0)-mediated coupling of bromo derivatives of carbazole, dibenzofuran, and phenothiazine. These synthesized molecules were found to show excellent properties such as fluorescence and redox. They were successfully applied to fluorescence materials, active materials of rechargeable lithium organic battery, and fluorescence bio-imaging.

研究分野：有機合成化学、構造有機化学、天然物化学

キーワード：ヘテロ環 環状多量体

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノベルト (CNB) はカーボンナノチューブ (CNT) の部分構造に相当する曲面環状 π 電子構造を持つ分子である。このような三次元の曲面 π 電子構造を持つ分子は、二次元 π 電子系分子とは異なる物性を持つ革新的分子として基礎・応用の両面から注目されており、CNB も合成・物性・機能性研究が世界的に精力的に行われていた。骨格構造という観点では、CNB には CNT 同様にジグザグ型・アームチェア型・カイラル型の構造があり、構造に依存して物性が全く異なるとされている。ジグザグ形 CNB には、アームチェア型・カイラル型 CNB には無い物性を持つことが予測されているが、アームチェア型、カイラル型は合成されているが、ジグザグ型は合成困難であり、全く研究が進んでいなかった。一方、元素の種類という観点では、炭素のみの構造よりヘテロ原子の骨格への導入によって多様な物性、機能性を実現できるにも関わらず、CNB の研究は炭素骨格のみの CNB に偏重し、ヘテロ元素を含むヘテロ CNB の研究は十分に進んでいなかった。

2. 研究の目的

本研究では、これまで実現されていなかったヘテロ原子を埋め込んだジグザグ型ヘテロカーボンナノベルトの革新的合成を実現し、新たな三次元 π 電子系分子の合成法、三次元曲面 π 電子系分子の新物性・機能性科学、ヘテロ CNB 科学を開拓することを目的とした。

3. 研究の方法

ヘテロ環のカップリング反応によりヘテロ環の環状多量体を合成し、さらにヘテロ原子を導入することによってジグザグ形ヘテロ CNB 構造を構築する方法を検討した。ヘテロ環としては窒素を含むカルバゾール、フェノチアジンなどを用い、ヘテロ環のカップリング反応にはニッケル試薬を用いた方法を用いることとした

4. 研究成果

ジプロモカルバゾールの $\text{Ni}(\text{COD})_2$ を用いたカップリング反応を検討した結果、おわん型二量体、フレーク型環状三量体、環状四量体、環状六量体が生成することがわかった。生成を期待した環状四量体、環状六量体以外にも、歪みを持つおわん型二量体、フレーク型環状三量体が生成したことは予想外であった。最も多く生成した環状三量体は、中心部分に3つの NH 基を有し、機能性分子として知られるポルフィリン、フタロシアンニンなどと同様に、中心部分に元素や金属を導入できるのではないかと期待した。そこで、種々の元素の導入を試みた結果、ホウ素、リン、ケイ素の導入に成功した。予想外のカルバゾールの環状三量体の生成の結果を踏まえ、ジプロモジベンゾフランの $\text{Ni}(\text{COD})_2$ を用いたカップリング反応を試みた結果、カルバゾールと同様にフレーク型環状三量体が生成した一方、環状二量体、環状四量体、環状六量体は生成しないことがわかった。カルバゾール、ジベンゾフランのフレーク型環状三量体はいずれも新規物質であり、今後、新たな機能性分子としての展開が期待される。五員環を含むカルバゾール、ジベンゾフランに代えて、六員環のみで構成されるフェノチアジンをを用いたカップリング反応も検討した。原料となる 1,9-ジプロモフェノチアジンは未知物質であり、フェノチアジンの 1,9 位選択的な臭素化は困難であるため、テトラプロモフェノチアジンの選択的な脱臭素化により 1,9-ジプロモフェノチアジンを調製する方法を新たに開発した。得られた 1,9-ジプロモフェノチアジンの $\text{Ni}(\text{COD})_2$ を用いたカップリング反応を検討した結果、ダブルバタフライ型環状二量体のみが生成した。環状二量体はさらに N-N 結合の連結によってバタフライ型ビフェノチアジン、さらに S を酸化したスルホキシドへと誘導できた。これら二量体の性質を調べた結果、バタフライ型ビフェノチアジンは蛍光を示さないのに対し、S-スルホキシド体は蛍光特性を示した。次に単量体に代えて二量体のカップリング反応について検討することとした。二量体 1,1'-ビフェノチアジンは、1-プロモフェノチアジンの $\text{Ni}(\text{COD})_2$ を用いたカップリングによって合成した。1,1'-ビフェノチアジンの 9,9' 位を臭素化するため、NH と 9,9' 位の CH のリチオ化を試みたが、NH のリチオ化に続いて酸素による酸化的 N-N カップリングを生じ、ヘリセン型ビフェノチアジンが生成した。ヘリセン型ビフェノチアジンは優れた可逆的酸化還元特性を示したことから、リチウム有機二次電池の活物質に応用したところ、優れた性能を示す有機二次電池の開発に成功した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Yasui Masamichi, Kengo Hanaya, Takeshi Sugai, Shuhei Higashibayashi, Dearomative oxidative rearrangement of [3]cyclo-1,8-carbazolylene, Chem. Lett., 査読有, 47 巻, 2018, 95-96
DOI: org/10.1246/cl.180637
- ② Yuri Shindo, Shogo Nomura, Yoko Saikawa, Masaya Nakata, Katsunori Tanaka, Kengo Hanaya, Takeshi Sugai, Shuhei Higashibayashi, Synthesis and properties of hydrazine-embedded

biphenothiazines and application of hydrazine-embedded heterocyclic compounds to fluorescence cell imaging, Asian J. Org. Chem., 査読有, 7 巻, 2018, 1797-1801.

DOI: 10.1002/ajoc.201800364

- ③ Takeshi Shimizu, Koji Yamamoto, Palash Pandit, Hirofumi Yoshikawa, Shuhei Higashibayashi, Application of hydrazine-embedded heterocyclic compounds to high voltage rechargeable lithium organic batteries, Sci. Rep., 査読有, 8 巻, 2018, 579
DOI: 10.1038/s41598-017-19037-8
- ④ Shuhei Higashibayashi, Synthesis of flake-shaped [3]cyclo-4,6-benzofuranylene, Chem. Lett., 査読有, 47 巻, 2018, 95-96
DOI: 10.1246/cl.170925
- ⑤ Koji Yamamoto, Palash Pandit, Shuhei Higashibayashi, Non-planar [n]cyclo-1,8-carbazolylenes ($n=3,4,6$) and [3]cyclo-1,8-carbazolylenyl B, P, PO, SiPh complexes, Chem. Eur. J., 査読有, 23 巻, 2017, 14011-14016
DOI: 10.1002/chem.201702853

[学会発表] (計 12 件)

- ① Shuhei Higashibayashi, Acid-responsive hydrazinohelicene, The 14th Keio LCC-Yonsei CBMH Joint Symposium, 2018 (招待講演)
- ② 清水剛志, 山本浩司, Palash Pandit, 吉川浩史, 東林修平, ヒドラジン含有複素環化合物のリチウム有機二次電池への応用, 第 12 回有機 π 電子系シンポジウム, 2018
- ③ 安井将満, 大津博義, 河野正規, 花屋賢悟, 須貝威, 東林修平, 環状カルバゾール化合物の新規酸化的転位反応, 第 29 回基礎有機化学討論会, 2018
- ④ 清水剛志, 山本浩司, Palash Pandit, 吉川浩史, 東林修平, ヒドラジン含有複素環化合物のリチウム有機二次電池への応用, 第 29 回基礎有機化学討論会, 2018
- ⑤ 進藤 佑理, 野村昌吾, 田中克典, 犀川 陽子, 中田 雅也, 花屋 賢悟, 須貝 威, 東林修平, ヒドラジン構造を有するバタフライ型無置換ビフェノチアジンの合成と性質, 第 29 回基礎有機化学討論会, 2018
- ⑥ 安井将満, 花屋賢悟, 須貝威, 東林修平, 環状カルバゾール化合物の新規酸化的転位反応 第 113 回有機合成シンポジウム, 2018
- ⑦ 安井将満, 花屋賢悟, 須貝威, 東林修平, 環状カルバゾール化合物の新規酸化的転位反応 日本化学会第 98 春季年会, 2018
- ⑧ 進藤 佑理, 犀川 陽子, 中田 雅也, 花屋 賢悟, 須貝 威, 東林修平, ヒドラジン構造を有するバタフライ型無置換ビフェノチアジンの合成と性質, 日本化学会第 98 春季年会, 2018
- ⑨ 安井将満, 花屋賢悟, 須貝威, 東林修平, カルバゾール環化合物の新規酸化的転位反応, 第 11 回有機 π 電子系シンポジウム, 2017
- ⑩ 東林修平, 新規三次元ヘテロ π 電子系分子の創製, 第 11 回有機 π 電子系シンポジウム, 2017 (招待講演)
- ⑪ 山本浩司, Palash Pandit, 東林修平, 1,8-[n]シクロカルバゾリレンの合成, 第 28 回基礎有機化学討論会, 2017
- ⑫ 山本浩司, Palash Pandit, 東林修平, 1,8-[n]シクロカルバゾリレンの合成, 第 111 回有機合成シンポジウム, 2017

[図書] (計 0 件)

〔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：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8 桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。