

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 17 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23750045

研究課題名（和文）特異な分極構造を有する新規  $\pi$  共役系化合物の創出研究課題名（英文）Creation of novel  $\pi$ -electron materials with peculiar polarized structures

研究代表者

高瀬 雅祥 (TAKASE MASAYOSHI)

首都大学東京・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：90516121

研究成果の概要（和文）：本研究では、中性および酸化還元状態において特殊な電子構造を有する新しい  $\pi$  電子系化合物の合成とその基礎物性解明に取り組んだ。その結果、(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一連の拡張  $\pi$  電子系化合物の合成とその中性・酸化種の物性評価、ならびに、(2)  $\pi$  電子ドナー部位とアクセプター部位をそれぞれ直交させて集積化した新しいシクロファン化合物の合成と物性評価に成功した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have studied on the synthesis and physical characterization of novel  $\pi$ -electron materials with peculiar electron structures in their neutral and redox states. As the results, (1) a series of extended disk-shaped  $\pi$ -system composed of pyrroles and benzenes were synthesized and characterized, and (2) conceptually new donor-acceptor segregated cyclophanes were developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード： $\pi$  電子共役系、ピロール、シクロファン、ドナー・アクセプター

## 1. 研究開始当初の背景

有機  $\pi$  ドナー (D) とアクセプター (A) から生じる「分極」した  $\pi$  電子構造を有する  $\pi$  共役系化合物は、その電荷移動相互作用に由来した近赤外領域の光吸収や高い非線形光学特性を有することなどが期待され、バイオイメージングやエレクトロニクス材料として近年注目を集めている。このような背景から、合成化学的に容易な直鎖状にアレンジされた D-A 型分子や D-A-D 型分子(もしくは、A-D-A 型)は数多く報告されている。一方、放射状に D/A ユニットの配置させた分子の二光

子吸収(2PA)特性が、直鎖状のもの比べてユニット辺りの特性が大きくなることなども知られており、複数の部分的な双極子モーメントを内包させた新しい  $\pi$  システムは、従来にない物性発現に繋がるのが期待される。さらに、ドナー分子は正孔輸送、アクセプター分子は電子輸送媒体として用いることが可能なため、D/A 各ユニットを機能的にアレンジした分子は、両極性半導体や、バルクヘテロジャンクション型の有機薄膜太陽電池等にも応用可能である。

このような背景のもと研究代表者は、種々の  $\pi$  電子系化合物の合成とその物性評価に関する研究を行ってきた。その中でも、ピロールをサブユニットに用いた新規  $\pi$  システム HPHAC (hexapyrrolohexaazacoronene, Scheme 1) は、結合に関与しない不対電子対を  $\pi$  システム内部にある窒素原子上に有する新規な骨格であり、比較的低い酸化電位を有しながら、安定で可逆に酸化還元が行えることなどを各種測定により明らかにしてきた。



**Scheme 1.** HPHAC structure and its possible resonance structures for the oxidized states.

## 2. 研究の目的

本研究課題では、「特異な分極」をキーワードに、新奇物性発現を期待した新しい  $\pi$  共役系分子の構築とその物性評価を行うことを目的とした。新しく合成される化合物群の構造を明らかにすると共に、 $\pi$  電子の分極に伴う光学特性や酸化還元特性、その電子状態などを解明し、その構造と物性との相関について新たな知見を見出すことを期待した。

## 3. 研究の方法

上述の研究目的の下、これまでの我々の研究成果に基づき、類似化合物の報告例が限られている主に二つの  $\pi$  共役系分子群の開発に取り組んだ。(1) ヒ・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一連の拡張  $\pi$  電子系化合物に関する研究、(2)  $\pi$  電子ドナー部位とアクセプター部位を分離して集積化させたシクロファンに関する研究。前者の系においては、2つの異なる芳香環を数や対称性を変えて導入した化合物を複数合成し、分子内に内包された局所的な分極が及ぼす光学特性や酸化還元特性における構造物性相関を明らかにした。一方、後者の系においては、一次元に電荷分離した構造体の構築が可能となるドナー・アクセプター分離型のシクロファン骨格の構築に取り組んだ。

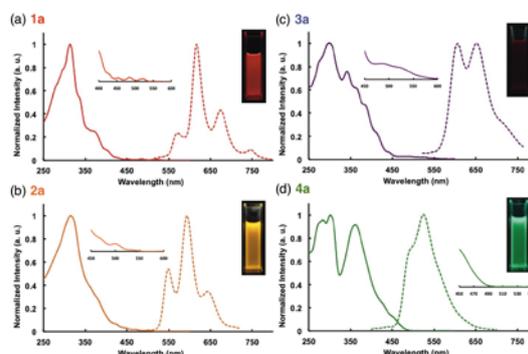
## 4. 研究成果

(1) ピロール、ベンゼン環からなるディスク状分子の構築と物性解明

周辺部がピロール環のみから構成される HPHAC **1** に関する研究を元に、いくつかのピロール環をベンゼン環に置き換えた分子 **2-4** を合成した (Figure 1)。このうち、**3b** と **4a**



**Figure 1.** Structures of pyrrole-fused azacorones 1-4.



**Figure 2.** Absorption and emission spectra of **1a-4a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

に関しては結晶構造解析にも成功し、中央の

$\pi$  骨格はほぼ平面であることが確認された。一方、吸収・発光スペクトルについて調査したところ、特に蛍光スペクトルにおいて化合物間に大きな差が見られ、赤から緑色の発光を示す事が分かった (Figure 2)。さらに、メチルテトラヒドロフラン中 77 K にて測定を行ったところ、**1a**, **2a**, **4a** において燐光発光が確認された。励起一重項と三重項とのエネルギーギャップ ( $\Delta E_{S-T}$ ) を見積もったところ、それぞれ、0.35, 0.26, 0.35 eV であり、これらの値は同様の大きさの  $\pi$  共役系を有するヘキサベンゾコロネンの 0.5 eV と比べてもかなり小さいことが分かった。このように小さな  $\Delta E_{S-T}$  を有する化合物は、効率的な励起三重項種の発生が期待され、希少金属元素を用いない有機エレクトロニクス材料の一つの設計指針になる可能性を秘めている。

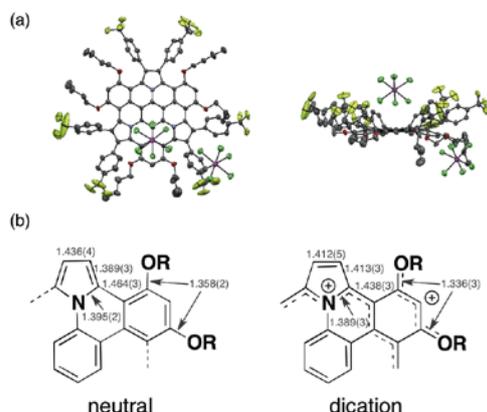
サイクリックボルタモメトリー (CV) 法を用いて酸化還元特性の調査を行った。その結果、第 1、第 2 酸化電位はほぼ同じであるのに対して、第 3 酸化電位が大きく異なることが分かった (Table 1)。第 2、第 3 酸化電位の差を比べたところ、ピロール環の数が減るにつれてその差が小さくなることが明らかになった。DFT 計算を用いた考察から、**1a** と **2a** のジカチオン種が環状共役により安定化され (芳香族性)、このために第 3 酸化電位が上

**Table 1.** Oxidation potentials of **1a-4a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

	$E^{\text{ox}1}_{1/2}$ (V)	$E^{\text{ox}2}_{1/2}$ (V)	$E^{\text{ox}3}_{1/2}$ (V)	$E^{\text{ox}4}_{1/2}$ (V)	$\Delta E^{\text{ox}3-\text{ox}2}$ (V)
<b>1a</b>	0.04	0.23	1.23	1.80 (p.a.) <sup>b</sup>	1.00
<b>2a</b>	0.03	0.22	0.88	1.17	0.66
<b>3a</b>	0.00	0.21	0.54	0.76	0.33
<b>4a</b>	0.00	0.25	0.56	0.77	0.31

昇したと考えられる。

酸化種の電子状態を検討するために、酸化剤を用いて発生させたジカチオン種の各種測定を行った。その結果、室温付近のNMRスペクトルにおいて **1a<sup>2+</sup>**と **2a<sup>2+</sup>**は活性であるのに対し、**3a<sup>2+</sup>**と **4a<sup>2+</sup>**は不活性であった。一方、同様の条件下でESRスペクトルを測定したところ、全てのサンプルにおいて不活性であった。これらの結果から、**1a<sup>2+</sup>**と **2a<sup>2+</sup>**が閉殻構造、**3a<sup>2+</sup>**と **4a<sup>2+</sup>**が開殻構造を有していることが示唆された。単結晶が得られた **4b<sup>2+</sup>** (Figure 3a)の粉末を用いて磁化率測定を行ったところ、100–300 Kの温度領域で常磁性種に由来する磁化は観測されなかった。このことから、**4b<sup>2+</sup>**は300 K以下の温度でシングレットピラジカル状態になっていることが示唆された。一連の化合物のジカチオン種に見られるスピン多重度の違いは、Figure 3bに示す共鳴構造と大きく関係していると考えられるが、その明確な理由については現在までに明確になっていない。しかしながら、異なる芳香環を縮環させることで開殻系の寄与が大きくなることが一連の研究から示唆され、今後類似のπ共役系を用いた有機エレクトロニクスやスピントロニクスを展望する上で設計指針の一つになると期待される。

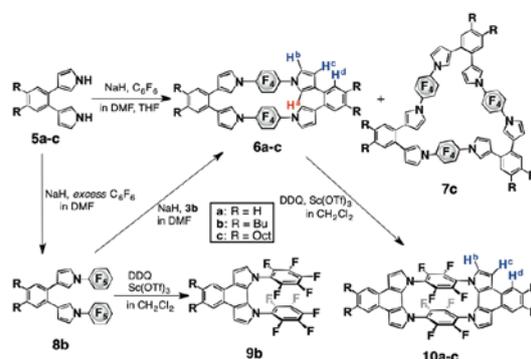


**Figure 3.** (a) Crystal structure of **4b<sup>2+</sup>**(SbCl<sub>6</sub>)<sub>2</sub> and possible resonance forms of the partial triazacoronene neutral **4** and dication **4<sup>2+</sup>**.

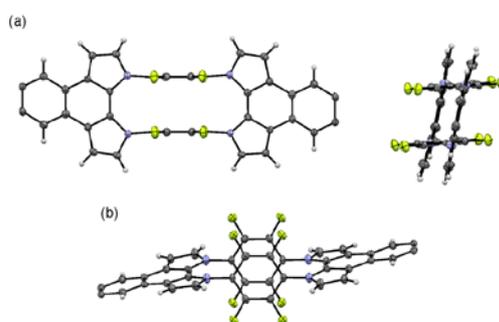
## (2) ドナー・アクセプター分離型シクロファンの構築と物性解明

[2,2]パラシクロファンに代表されるシクロファンは、π共役系化合物が強くスタックした構造を有しているため、その基礎物性解明のために多くの研究がされてきた。一方、このような積み重なったπ電子系を導電パスとする研究が近年盛んに行われており、その中でもドナー部位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展望から、非常に興味深い構造であ

る。本研究では、二枚のフルオロベンゼンが架橋するナフトビピロール部位をドナーとし、スタックしたフルオロベンゼン部位をアクセプターとする電荷分離型のシクロファン **10**の合成に取り組んだ。



**Scheme 2.** Synthesis of cyclophane **1** and clipped structure **9**.



**Figure 4.** Crystal structure of cyclophane **10b**. Alkyl chain are omitted for clarity.

化合物の合成は、ヘキサフルオロベンゼンに対するピロールのpara位選択的芳香族求核置換反応(S<sub>N</sub>Ar)を用いて行い、前駆体である環状構造体 **6**、ならびに **7**がそれぞれ17%、25%で得られた(Scheme 2)。さらに本前駆体を酸化的渡環反応させることで目的とするシクロファン **10**を得ることに成功した。また参照化合物としてクリップ型分子 **9b**の合成も行った。化合物の同定はNMR、質量分析等を用いて行い、NMRスペクトルにおける **H<sub>b,c,d</sub>**ピークの低磁場シフトのみならず、二枚のフルオロベンゼンがスタックしたことに起因するフッ素NMRピークの低磁場シフトが観測された。さらに、**10b**の単結晶構造解析にも成功し、強くスタックしたフルオロベンゼン、ならびにドナー部位とアクセプター部位がほぼ直交した形の構造を有していることを明らかにした。

シクロファン **10**ならびにクリップ型分子 **9**の吸収スペクトル、CV、DFT計算結果から、直交したドナー・アクセプター部位に起因すると考えられる電荷移動相互作用が確認され、その効果はそれぞれの前駆体と比べてよ

り顕著になっていることが分かり、当初の目的通りの電荷分離構造が達成されていることが示された。さらに興味深いことに、シクロファン **10** の片方のナフトピピロール部位で二量化させた構造体の合成にも成功しており、酸化電位の低下と電荷移動相互作用に起因した吸収ピークの長波長化が観測された。温度可変 NMR 測定ならびに DFT 計算を用いた最適化構造から、アクセプター部位が一次元に集積化された構造が安定であることが示されており、本研究で合成したシクロファンをオリゴマー (ポリマー) 化することで、分子レベルで構造が明確な電荷分離型一次元集積体の構築が可能になることが示唆された。

#### 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)

- (1) 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**, 印刷中(査読有り)
- (2) M. Takase, N. Yoshida, T. Narita, T. Fujio, T. Nishinaga, M. Iyoda, Sterically Congested Pyrrole-fused Tetrathiafulvalene Decamers as Highly Conductive Amorphous Molecular Materials, *RSC Adv.* **2012**, 2, 3221-3224. (査読有り)
- (3) M. Takase, N. Yoshida, T. Nishinaga, M. Iyoda, Star-shaped Pyrrole-fused Tetrathiafulvalene Oligomers: Synthesis and Redox, Self-assembling, and Conductive Properties, *Org. Lett.* **2011**, 13, 3896-3899. (査読有り)

[学会発表] (計 53 件)

- (1) M. Takase, T. Narita, T. Nishinaga, K. Nomura, K. Müllen, Synthesis and Properties of Donor-Acceptor Segregated Cyclophanes, 14<sup>th</sup> International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-14), 2011, 7, Eugene, USA.
- (2) 高瀬雅祥, 吉田尚史, 西長 亨, 野村琴広, ピロール縮環テトラチアフルバレンオリゴマーの合成と物性,

第 22 回基礎有機化学討論会, 2011. 9, 筑波.

- (3) 成田智幸, 高瀬雅祥, 西長 亨, 野村琴広, Klaus Müllen, ピロール縮環アザコロネン類の構造物性相関, 第 22 回基礎有機化学討論会, 2011. 9, 筑波.
- (4) 長谷山かほり, 高瀬雅祥, 西長 亨, 伊與田正彦, Bergman 環化反応を利用したジチエノ [a, c] アントラセン誘導体の合成と物性, 第 22 回基礎有機化学討論会, 2011. 9, 筑波.
- (5) 稲邊あゆみ, 高瀬雅祥, 西長 亨, 野村琴広, S<sub>N</sub>Ar 反応を利用したドナー・アクセプター分離型シクロファンの合成と物性, 第 22 回基礎有機化学討論会, 2011. 9, 筑波.
- (6) T. Narita, M. Takase, T. Nishinaga, K. Nomura, K. Müllen, Synthesis and properties of nitrogen-incorporated large  $\pi$ -systems, International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems (F $\pi$ -10), 2011, 10. Beijing, China.
- (7) M. Takase, N. Yoshida, T. Nishinaga, M. Iyoda, Pyrrole-Fused Tetrathiafulvalene Oligomers: Synthesis and Properties, International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems (F $\pi$ -10), 2011, 10. Beijing, China.
- (8) 藤尾隆史, 高瀬雅祥, 西長 亨, 伊與田正彦, ドナー・アクセプター界面を有する含窒素縮合ヘテロ環の合成と物性, 第 38 回有機典型元素化学討論会, 2011, 12. 金沢.
- (9) M. Takase, T. Narita, T. Nishinaga, K. Nomura, K. Müllen, Synthesis and properties of pyrrole-fused azacoronene family in neutral and oxidation states, International Symposium on Electronic/Optic Functional Molecules (ISEOFM2012), 2012, 3. Shanghai, China.
- (10) 成田智幸, 高瀬雅祥, 西長 亨, 野村琴広, Klaus Müllen, 内部窒素原子に由来したピロール縮環アザコロネン類の物性変化, 日本化学会第 92 春季年会, 2012. 3, 横浜.
- (11) 稲邊あゆみ, 高瀬雅祥, 西長 亨, 野村琴広,

- ドナー・アクセプター分離型シクロファン類の合成と物性,  
日本化学会第 92 春季年会, 2012. 3, 横浜.
- (12) 菅原由紀, 稲邊あゆみ, 高瀬雅祥, 西長亨, 野村琴広,  
ナフトビピロールで架橋されたクリップ型分子の合成,  
日本化学会第 92 春季年会, 2012. 3, 横浜.
- (13) M. Takase,  
Pyrrole-containing functional  $\pi$ -electron materials,  
7th International Symposium on High-Tech Polymer Materials (HTPM-VII) (招待講演), 2012. 3, Shaanxi, China.
- (14) M. Takase, T. Narita, T. Nishinaga, K. Nomura, K. Müllen,  
Pyrrole-fused azacoronenes: influence of dialkoxyphenyl rings on optical and electronic properties in neutral and oxidation states,  
IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), 2012. 9, 横浜.
- (15) 成田智幸, 高瀬雅祥, 西長亨, 野村琴広, Klaus Müllen,  
酸化還元特性を有するピロール縮環アザコロネン類の合成と性質,  
第 23 回基礎有機化学討論会, 2012. 9, 京都.
- (16) M. Takase,  
Synthesis and properties of pyrrole-fused azacoronenes in neutral and oxidation states,  
International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN-2012) (招待講演), 2012. 10, Brisbane, Australia.
- (17) 高瀬雅祥, 成田智幸, 西長亨, 野村琴広, Klaus Müllen,  
ピロール縮環アザコロネン類の合成と物性,  
第 39 回有機典型元素化学討論会, 2012. 12, 盛岡.
- (18) 菅原由紀, 稲邊あゆみ, 高瀬雅祥, 西長亨, 野村琴広,  
ドナー・アクセプター部位を有するナフトビピロール類の合成,  
第 6 回有機  $\pi$  電子系シンポジウム, 2012. 12, 松山.
- (19) 成田智幸, 高瀬雅祥, 西長亨, 野村琴広, Klaus Müllen,  
ピロール縮環アザコロネン類縁体の構造物性相関,  
日本化学会第 93 回春季年会, 2013. 3, 草津.
- (20) 菅原由紀, 稲邊あゆみ, 高瀬雅祥, 西長

亨, 野村琴広,  
スタックしたフルオロアレーン部位を有するドナー・アクセプター分離型  $\pi$  電子系の合成と物性,  
日本化学会第 93 回春季年会, 2013. 3, 草津.  
その他, 33 件。

[図書] (計 1 件)

- (1) M. Iyoda, Y. Kuwatani, T. Nishinaga, M. Takase, T. Nishiuchi,  
Conjugated Molecular Belts Based on 3-D Benzannulene Systems,  
*Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Designed Synthesis, Unusual Reactions, and Coordination Chemistry* (Eds. Petrukhina, M. A. and Scott, L. T.), John Wiley & Sons, Inc. NJ, 2011, 311-342.

[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)

首都大学東京・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号: 90516121

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし