

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 16 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620030

研究課題名(和文)反芳香族スタッキングの解明と反芳香族液晶の創成

研究課題名(英文) Exploration of Antiaromatic Stacking and Preparation of Antiaromatic Liquid Crystals

研究代表者

忍久保 洋 (SHINOKUBO, Hiroshi)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50281100

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ノルコロールニッケル錯体は強い反芳香族性を示しながらも空気中で安定に取り扱うことができる特異なポルフィリン類縁体である。本研究では、様々な置換基をもつノルコロールニッケル錯体の合成を検討し、その構造と物性を探求した。その結果、メゾ位に立体障害の少ない置換基を導入するとノルコロールが固体中で特異なスタッキング構造を示すことを単結晶X線構造解析により明らかにした。この構造について理論計算により解析した。さらに、置換基上に長鎖アルキルを導入した新規ノルコロール誘導体を合成し、これがある特定の温度領域において中間層を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Norcorrole Ni(II) complex is a strongly antiaromatic porphyrin analogue, which is enough stable to handle in air. In this research, we prepared norcorrole Ni(II) complexes with various substituents and investigated their structures in the solid state.

研究分野：有機合成化学

キーワード：反芳香族 ポルフィリン ノルコロール スタッキング 液晶

1. 研究開始当初の背景

反芳香族化合物は一般的に反応性が高く不安定で取り扱いにくいと、その物性について研究が進んでいるとは言い難い。このような状況のもと我々は、金属テンプレートを用いてジピリンをホモカップリング反応により二量化させるという独自の手法を用いてノルコロールニッケル錯体を合成することに成功した(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8542-8545)。このノルコロールニッケル錯体は、その平面構造と 16π 電子系に由来する強い反芳香族性を示す。しかし、空気中でも安定に存在し、容易に取り扱えるポルフィリン類縁体であることが明らかになった。したがって、ノルコロールニッケル錯体は反芳香族化合物独自の物性や機能性を探求するのに適した化合物であると考え本研究を着想するに至った。



2. 研究の目的

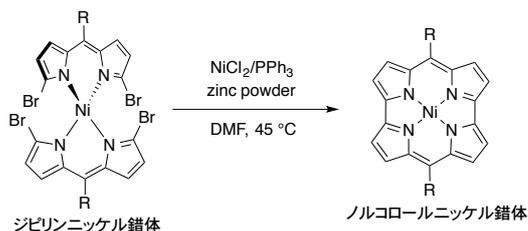
本研究では、安定な反芳香族ポルフィリン類縁体であるノルコロールニッケル錯体を基盤として種々の置換基をもつ化合物を合成し、その結晶中での構造について明らかにすることを目的に研究した。

また、ノルコロールニッケル錯体の機能開発を行った。具体的にはノルコロールニッケル錯体の安定な酸化還元挙動に着目し、ノルコロールニッケル錯体を電極活物質とする二次電池を作成した。その結果、大きな充電容量と有機化合物を用いる電池としては高い繰返し耐久性をもつ二次電池となることが分かった。

3. 研究の方法

ノルコロールニッケル錯体の合成法としては、既開発したジピリンニッケル錯体の低原子価ニッケルによるホモカップリング反応(下図)を用いた。様々なアルデヒドをもとに前駆体となるジピリンニッケル錯体を合成し、種々のノルコロールニッケル錯体の合成を検討した。

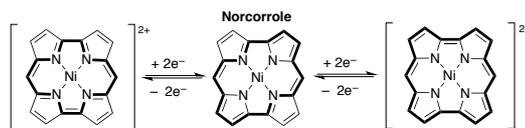
ノルコロールの合成法



4. 研究成果

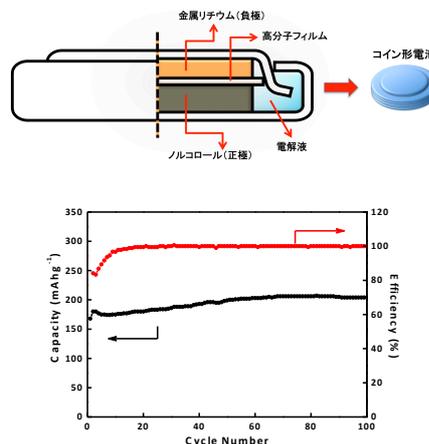
まず、メゾ位にアルキル基をもつノルコロールニッケル錯体の合成について検討した。その結果、低収率ながら目的とするノルコロールが得られたが、不安定であり結晶構造等を解析することには至らなかった。また、メゾ位にフェニル基をもつノルコロールニッケル錯体も低収率で合成することができた。この化合物は、核磁気共鳴スペクトル分析から明確な反芳香族性をもつことが分かった。安定性については、メゾ位にかさ高いメシチル基をもつものに比べて不安定であったものの、単結晶 X 線構造解析に成功した。メシチル基をもつノルコロールニッケル錯体の結晶中においては、 π 電子系の積層構造は見られない。これに対して、フェニル基をもつノルコロールニッケル錯体では、明確な π スタッキングによる構造が見られた。

一方、グラムスケールで合成可能なメシチル基をもつノルコロールニッケル錯体の機能開発を行った。電気化学測定により、この化合物は安定した二電子酸化および二電子還元が可能であることが分かった。これは、反芳香族性をもつ 16π 電子系を二電子酸化することにより、 14π 電子系となる一方、二電子還元により 18π 電子系となり、酸化・還元どちらの場合にも芳香族安定化があるためと考えている。



この優れた酸化還元特性を活かすべく、ノルコロールニッケル錯体を電極活物質として用いる二次電池を開発した。

まず、ノルコロールを正極に、金属リチウムを負極に用いた二次電池を作成した。その結果、従来のリチウム電池を超える高い容量 (200 mAhg^{-1}) を実現し、200 回の充放電を繰り返したあとも最高値の約 80% の性能を維持することが明らかとなった。この充放電サイクル特性は有機化合物を用いた二次電池としては高いもので、耐久性の高い有機化合物二次電池の開発につながる可能性がある。



次に、ノルコロールが電子の放出と電子の受容の両方に優れている点を活用し、正極・負極の両方にノルコロールを用いて、金属リチウムを含まない二次電池を作成した。この電池は、100回の充放電サイクルのあとも約90%の性能を保つことが分かった。

以上の成果は、有機化合物を用いた高性能二次電池の開発につながるだけでなく、これまでほとんど応用的研究が行われてこなかった反芳香族化合物に関する研究を活性化するものと期待している。

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 5 件)

- ① R. Yamaguchi, S. Hiroto, H. Shinokubo
Synthesis of Curved
Hexa-peri-hexabenzocoronenes
Chem. Lett. **2014**, *43*, 1637-1639.
DOI: 10.1246/cl.140577
- ② J. Y. Shin, K. Kim, J. M. Lim, T. Tanaka, D. Kim, K. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka
Photodynamics of [26]- and
[28]Hexaphyrin-Bodipy Hybrids
Chem. Eur. J. **2014**, *20*, 4574-4582.
DOI: 10.1002/chem.201400315
- ③ T. Fukuoka, K. Uchida, Y. M. Sung, J.-Y. Shin, S. Ishida, J. M. Lim, S. Hiroto, K. Furukawa, D. Kim, T. Iwamoto, and H. Shinokubo
Near-IR Absorbing Nickel(II) Porphyrinoids
Prepared by Regioselective Insertion of
Silylenes into Antiaromatic Nickel(II)
Norcorrole
Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, *53*, 1505-1509.
DOI: 10.1002/anie.201309921
- ④ H. Shinokubo, Synthesis of Novel
Porphyrinoids through Organometallic
Means
J. Synth. Org. Chem. Jpn. **2014**, *72*, 149-157.
DOI: 10.5059/yukigoseikyokaishi.72.149
- ⑤ J.-Y. Shin, T. Yamada, H. Yoshikawa, K. Awaga, and H. Shinokubo
An Antiaromatic Electrode-Active Material

Enabling High Capacity and Stable Performance of Rechargeable Batteries

Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, *53*, 3096-3101.

DOI: 10.1002/anie.201310374

[学会発表] (計 15 件)

- ① 野澤 遼, 山本 恵太郎, 辛 知映, 廣戸 聡,
忍久保 洋, 反芳香族ノルコロールニッ
ケルの位置選択的な直接官能基化, 日本
化学会第 95 春季年会, 2015/03/26, 日本大
学 (船橋)
- ② 忍久保 洋, 有機反応化学とポルフィリ
ン化学の接点を求めて, 有機合成化学協
会東海支部総合講演会, 2014/12/13, 静岡
大学 (静岡)
- ③ Hiroshi Shinokubo, Synthesis, Property, and
Reactivity of Norcorrole Ni(II) Complex,
Michinoku International Symposium on
Porphyrins, Phthalocyanines and Functional
 π Molecules, 2014/10/13, Miyagi Zao Royal
Hotel (Miyagi)
- ④ 忍久保 洋, 有機反応化学とポルフィリ
ン化学の接点を求めて, 愛媛大学大学院
理工学研究科講演会, 2014/09/26, 愛媛大
学 (松山)
- ⑤ 野澤 遼, 忍久保 洋, 廣戸 聡, 辛 知映,
福岡 嵩規, 山本 恵太郎, ノルコロール
の反応性に関する研究, 第 25 回基礎有
機化学討論会, 2014/09/08, 東北大学 (仙
台)
- ⑥ 木戸 裕允, 辛 知映, 忍久保 洋, ジピリ
ン金属錯体を用いた[32]オクタフィリン
金属錯体の合成および物性, 第 25 回基
礎有機化学討論会, 2014/09/08, 東北大学
(仙台)
- ⑦ 忍久保 洋, 有機反応化学とポルフィリ
ン化学の接点を求めて, 岡山大学大学院
理学研究科講演会, 2014/07/31, 岡山大学
(岡山)

- ⑧ Hiroshi Shinokubo, Synthesis, Property, Reactivity, and Assembly of Norcorrole Ni(II) Complexes, 8th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-8), 2014/06/27, Istanbul (Turkey)
- ⑨ 山本 恵太郎, 山口 龍一, 辛 知映, 忍久保 洋, 反芳香族性ノルコールニッケル錯体の還元反応に関する研究, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 29 日, 名古屋大学 (名古屋)
- ⑩ 忍久保 洋, ジピリンからポルフィリンへ: ポルフィリン類縁体の新合成法の開発, 九州大学先導物質化学研究所講演会, 2014/01/10, 九州大学 (福岡)
- ⑪ 木戸 裕允, 田中 博子, 辛 知映, 忍久保 洋, meso 置換反芳香族性ノルコロールの合成と物性, 第 28 回基礎有機化学討論会, 2013/09/06, 学習院大学 (東京)
- ⑫ 福岡 嵩規, 辛 知映, 忍久保 洋, 反芳香族性ノルコロールとカルベンの反応, 第 25 回基礎有機化学討論会, 2013/09/05, 学習院大学 (東京)
- ⑬ Hiroshi Shinokubo, Synthesis and Properties of a Stable Antiaromatic Porphyrinoid “Norcorrole”, 15th Asian Chemical Congress (15ACC), 2013/08/23, Singapore
- ⑭ Hiroshi Shinokubo, Organometallic Route to Novel Porphyrins National, Lecture at University of Singapore, 2013/08/21, Singapore
- ⑮ 忍久保 洋, 有機金属化学的手法による新規ポルフィリン類縁体の合成, 第 103 回有機合成シンポジウム, 2013/06/05, 慶応義塾大学 (東京)

[その他]

研究室ホームページ

<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/hshino/top.html>

名古屋大学プレスリリース

http://www.nagoya-u.ac.jp/about-nu/public-relations/researchinfo/upload_images/20140220_eng.pdf

6. 研究組織

(1)研究代表者

忍久保 洋 (SHINOKUBO, Hiroshi)

研究者番号 : 50281100