

平成 30 年 9 月 6 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13951

研究課題名(和文) 共役らせん不斉オリゴピリンの合成と単分子エレクトロニクス材料への展開

研究課題名(英文) Synthesis and functions of chiral helix origo-pyrin

研究代表者

倉橋 拓也 (Kurahashi, Takuya)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50432365

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：分子デバイスを設計する際には、能動素子と受動素子の組合せにより回路を設計する必要があるが、従来の単分子エレクトロニクス材料を考えた場合に、重要な受動素子のひとつである「ソレノイド型コイル」として機能する分子が未だ開発されていないといえる。これは、3次元的に共役した「らせん」分子の設計・合成の難しさ、光学活性体として合成・単離してくる必要性、電気伝導の異方性制御など、他の単分子エレクトロニクス材料にはない課題を有しているからである。そこで本課題研究では、共役らせん不斉オリゴピリンに着目し、その合成を検討した。

研究成果の概要(英文)：In designing a electronic circuit with molecular device, it is necessary to combine active elements and passive elements. However, when considering a conventional molecular electronics material, it is necessary to develop a solenoid type electronics material, which is a molecule that functions as a "coil", has not yet been developed. This is probably due to the difficulty of three reasons; 1) designing and synthesizing three-dimensionally conjugated "helical" molecules, 2) the necessity to synthesize and isolate as an optically active substance, 3) the anisotropy control of electric conduction. Therefore, in this study, we focused on the development of π -conjugated helical asymmetric oligopyrrole for molecular solenoid coil as a molecular electronics material.

研究分野：有機化学

キーワード：ソレノイドコイル オリゴピリン 電気伝導 らせん不斉 共役系分子 らせん分子 非平面 共役系分子 導電性分子

1. 研究開始当初の背景

近年、分子デバイスにおいて能動素子として作用する分子トランジスタなどが開発されており、単分子エレクトロニクスへの道が拓けてきた。本課題研究では、電子回路設計において能動素子と同様に重要な受動素子であるが、未だ達成されていないインダクタンス特性を有する単分子エレクトロニクス材料の開発を志向した研究を実施した。

2. 研究の目的

これまでに、有機分子をダイオードやトランジスタなどの能動素子として応用する研究が盛んにされてきたが、分子デバイスを実現するためには未だ解決が必要な課題もある。例えば、分子デバイスを設計する際には、能動素子と受動素子の組合せにより回路を設計する必要があると言えるが、従来の単分子エレクトロニクス材料を考えた場合に、重要な受動素子のひとつである「ソレノイド型コイル」として機能する分子が未だ開発されていない。それは、3次元的に共役した「らせん」分子の設計・合成の難しさ、光学活性体として合成・単離してくる必要性、電気伝導の異方性制御など、他の単分子エレクトロニクス材料にはない合成的な解決が必要な課題を有しているからである。そこで、導電性 π 共役らせん不斉オリゴピリンを設計・合成して、単分子エレクトロニクス材料における分子物性を明らかにすることを目的に研究を実施した。

3. 研究の方法

これまでに π 共役らせん不斉ポリアセチレンの合成(トポロジー観察)が達成されている(赤木和夫・白川英樹 *Science* **1998**, 282, 1683.、八島栄次・岡本佳男 *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8895.)。しかし、分子デバイスへの応用は実現していない。これは柔軟すぎる分子構造に起因すると考えられる。また、構造的に剛直なオリゴヘリセンは、分子デバイスへの応用が期待されているが、構造伸長にはベンゼン環構築が必要であり、合成化学的な工夫が不可欠なためにソレノイド型コイルとしての物性研究は未だない。一方、DNA二重らせん構造体における電荷移動が見出されており(Jacqueline Barton *Science* **1997**, 283, 375)、単一分子分光により電荷移動が主鎖ではなく π - π 相互作用により連続して隣り合う塩基対間で生じていることが明らかにされている(真嶋哲朗 *Proc. Natl. Acad. Sci., USA* **2007**, 104, 11179.)。しかし、DNAの隣り

合う塩基対間の π - π 空間距離および方向の調整・制御は困難であることから、ソレノイド型コイル特性の実現は難しい。本課題研究では π 共役らせん不斉オリゴピリンに着目した。 π 共役らせん不斉オリゴピリンが有する分子内水素結合により「らせんトポロジー」を形成するため、剛直性と柔軟性を兼ね備えている。さらに合成法に由来する分子設計の高い自由度により、らせん状 π 共役系の空間的・電子的な微調整が可能である。平面性の低い π 共役系の分子内ホッピング伝導を設計できれば、伝導異方性制御により、単分子デバイスとして前例のないソレノイド型コイルの作製が実現できると考えた。

4. 研究成果

(1) ペンタピリン合成法

導電性を示すオリゴピロールは分子デバイスの有力候補として研究の対象とされてきた。しかしながら、従来、物性研究が行われてきたのはトロイダル型コイルあるいはランダム型コイルに関するものである。一方、ソレノイド型コイルである π 共役らせんオリゴピロールは、その構造に起因する合成および設計の難しさから、分子デバイスとして物性研究がなされていない。本課題研究では、申請者がこれまで行ってきた、金属ポルフィリン錯体やマイクロリアクターを用いた合成反応に関する知見に基づき、 π 共役らせんオリゴピロールの精密かつ効率的合成法の開発に挑戦した。すなわち、アルデヒドとピロールの縮合反応を反応場において制御することで、ポルフィリンなどトロイダル型あるいはランダム型コイルの副生成を抑制し、効率的・選択的らせんオリゴピロールの合成の実現を検討した。その結果、アルデヒドとピロールが交互に縮合したペンタピリン(5量体オリゴピリン)が、酸触媒による縮合反応と続く高希釈条件下での酸化反応により、高い収率および安定した再現性で合成できることが判った。開発した手法を用いることで、様々な置換様式の π 共役らせんペンタピリンの合成が可能となった。なお、X線単結晶構造解析により、らせん構造を有していることを確認した。開発した合成方法では、ペンタピリンのみならず、トリピリンやテトラピリン、ヘキサピリンが副生成物として得られるが、酸触媒を変えることなどにより、その生成比率を制御できることを明らかにした。したがって、適切な反応条件を選択することにより、比較的高収率でペンタピリンを合成することが可能となった。

(2) ペンタピリンの分子物性

合成したペンタピリンの UV-vis 測定と TD-DFT 計算(PBE1PBE/6-31++g(d,p))により、長波長領域(800 nm)の吸収が HOMO から LUMO への遷移に由来するものであり、そのエネルギー差が小さいことがわかった。すなわち、電気伝導におけるトンネル減衰定数が小さく、分子内のトンネル障壁が低いことを示唆する結果を得た。多環芳香族炭化水素である[6]ヘリセンとの、電気・磁氣的性質を比較するために、時間依存密度汎関数法 TD-DFT 計算(PBE1PBE/6-31++ g(d,p))による旋光度 $[\alpha]_D$ および円偏光二色性(異方性因子 g 値)を求めた。その結果、 π 共役らせんペンタピリンは同じ C_2 対称性を有する π 共役らせん不斉分子である[6]ヘリセンよりも、いずれも一桁程度大きいことが判った。すなわち、異方性因子 g 値が 0.04 であり、一般的な π 共役系有機分子の π - π^* 遷移に基づく g 値 (10^{-5} ~ 10^{-3}) よりも大きく、比旋光度 $[\alpha]_D$ (45596°)も[6]ヘリセン(計算値 3762° 測定値 3640°)より一桁以上大きいことが判った。この結果は、 π 共役らせん不斉ペンタピリン (5 量体オリゴピリン)、またはよりらせんが伸長した多量体の電子・光学材料としての応用が期待できることを示唆している。

(3) ペンタピリンの光学分割

開発した方法で得たラセミ体の π 共役らせんペンタピリンを光学分割することにより、光学活性体の π 共役らせん不斉ペンタピリンを実際に単離して、その電氣的・磁氣的性質を明らかにすることにした。その方法として、まず初めに不斉官能基修飾に基づくジアステレオマー分割法による光学分割を検討した。その具体的な方法は、ラセミ体の π 共役らせんペンタピリンの末端ピロール β 位における位置選択的臭素化反応、臭素を手掛かりとする不斉補助基の導入によるジアステレオマー化、ジアステレオマー分割、不斉補助基の除去に基づく。検討の結果、 π 共役らせんペンタピリンのジアステレオマー分割法における鍵反応である位置選択的臭素化、さらに複数種類生成する臭素化物の単離精製が極めて困難であることが判った。また、酸性または塩基性の反応条件下において、溶液状態のペンタピリンは分子内水素結合が切断することで、可逆的にらせん構造が鎖状構造に異性化するため、光学分割を行うためには、らせん構造の安定化が必要不可欠であるとの知見を得た。

(4) ペンタピリン鉄錯体の合成

ラセミ体の π 共役らせんペンタピリンの内側に金属を配位させることで、らせん構造を固定化した後に、光学活性カラムにより直接的に光学分割することを検討した。 π 共役らせんペンタピリンに対して金属塩として臭化鉄を無水条件下で反応させることにより、 π 共役らせんペンタピリン鉄錯体を得られることを見出した。その構造に関して情報を得るべく、X 線吸収微細構造解析 (BL14B2@Spring-8)、磁化率測定、および密度汎関数法 (DFT) による理論化学計算を実施した。鉄 K 端 XAFS 測定によって得られた XANES 領域の吸収端エネルギーから、 π 共役らせんペンタピリン鉄錯体の鉄原子が三価であることが明らかとなった。また、吸収端よりも低エネルギー側に現れるプレエッジピークの形状からは、 π 共役らせんペンタピリン鉄錯体が五配位型錯体であることが判った。さらに、核磁気共鳴装置 (NMR) を用いた溶液状態の磁化率測定 (Evans 法) により、室温から 50°C の測定範囲において π 共役らせんペンタピリン鉄錯体は四重項状態であり、温度による電子配置および構造的変化がないことが判った。磁化率測定と鉄 K 端 XAFS 測定の結果から、 π 共役らせんペンタピリン鉄錯体において鉄原子に対して五つの窒素原子が三方両錘形の配位構造を有していることが明らかとなった。これらの構造情報を基にして、密度汎関数法 (DFT) による最安定構造を探索したところ、 π 共役らせんペンタピリンの窒素原子が鉄原子に対して三方両錘形に配位した構造が最安定構造として得られた。電子配置に関しても、四重項状態が最も安定であり、二重項または六重項状態ではエネルギー的に不安定であることが明らかとなり、分光測定と理論計算による結果に矛盾がないことがわかった。今後は、このラセミ体ペンタピリン鉄錯体の光学活性カラムを用いた光学分割により、 π 共役らせん不斉オリゴピリンを単離・精製し、電氣的・磁氣的性質を明らかにしたいと考えている。その上で、ソレノイドコイルとして機能する分子デバイスへの応用の基礎を築きたいと考えている。

(5) ペンタピリンアルミ錯体の合成

新たに開発した合成法に基づけば、ペンタピリンの置換基を調節することで、らせん構造の電子的特性を容易にできる。このようならせん構造はピロールの N-H 結合による分子内水素結合によって構築されているという

ことが、X線単結晶構造解析の結果から明らかとなった。そこで、この分子内結合の結合様式を変化させることで、具体的には水素結合を金属への配位結合に変えることにより、ペントピリン分子全体の電子的特性をさらに変化させることができるのではないかと考え、ペントピリン分子に対する金属挿入反応を試みた。種々の金属について検討を行ったところ、前述の鉄に加えてペントピリンへの Al 挿入反応を新たに見出した。ペントピリンに対する金属挿入反応について検討を行ったところ、アルミニウムを反応させることにより、ペントピリン分子内に Al が挿入されたペントピリンアルミ錯体が収率よく得られた。このペントピリンアルミ錯体については、MALDI 測定に加えて、²⁷Al-NMR 測定によっても Al が挿入されているということを確認した。すなわち、五配位アルミに由来する領域である 58 ppm 付近にピークを観測した。Al 挿入反応は Ph 基以外の置換基を有するペントピリンにおいても反応が進行し、4-Me、4-Br のものでも収率よく対応するペントピリンアルミ錯体が得られた。また、4-MeO のような配位性の置換基を有するものでは、反応温度を 50 °C まで昇温した実施したところ、高収率でペントピリンアルミ錯体が得られた。ペントピリンアルミ錯体の UV-Vis 測定を行ったところ、Al 挿入前のペントピリンに比べ、ペントピリンアルミ錯体では 500 nm 付近と 800 nm 付近のピークがそれぞれ長波長側にシフトしていることが明らかになった。特に HOMO から LUMO への遷移に相当すると考えられる 800 nm 付近のピークは顕著な長波長シフトを見せており、HOMO-LUMO 間のエネルギー差が、ペントピリンよりも小さくなっていることが判った。この HOMO-LUMO 間エネルギー差の減少は CV・DPV 測定によっても確かめた。ペントピリンアルミ錯体ではペントピリンと比べた場合、初めの酸化側の電位は変化していない一方、初めの還元が起こりやすくなっている、つまり HOMO の順位はそのまま LUMO エネルギー順位が下がったため HOMO-LUMO ギャップが小さくなったということが明らかになった。

(6) まとめ

従来のオリゴピロールに関する研究では π 共役環拡張ポルフィリン (トロイダル型コイル) や π 共役ポリマー (ランダム型コイル) が主な物性研究の対象であった。いずれも、特異な環電流効果や導電性を示すなど、分子

構造に由来する特徴的な物性を示すことが明らかにされている。しかし、ソレノイド型コイルである π 共役らせんオリゴピリンを分子デバイスの研究対象として着目し、電気伝導度などの物性を精査した研究例はこれまでにない。単分子エレクトロニクス材料は次世代の分子デバイスを実現する鍵として国内外で精力的に研究されているが、コイル型受動素子として機能するための 3 つの条件「らせん不斉・電気伝導性・伝導異方性制御」を満たす単分子エレクトロニクス材料の合成・開発は前例がない。本課題研究では π 共役らせんオリゴピリンの合成法を開発したことにより、多様な電子・立体構造を有するソレノイド型コイルが作製できることになった。具体的には、ペントピリンの効率的合成法を開発し、さらにこれを利用して、ペントピリン鉄錯体やペントピリンアルミ錯体の合成を実施した。本研究は単分子エレクトロニクス材料や分子デバイスの開発に貢献するものである。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- (1) Maeda Kazuki、Takahashi Toshifumi、Tomifuji Rei、Hirao Naoya、Kurahashi Takuya、Matsubara Seijiro
“Ligand-controlled Behavior of Ag(I)- π Complex as σ -Lewis Acid” *Chemistry Letters* 2018 年 532 ~ 535 頁 (10.1246/cl.180052)

[学会発表] (計 2 件)

- (1) 前田和輝 (京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也 (京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎 (京都大学大学院工学研究科)
「金属ポルフィリンを配位子とする Ag 触媒の開発」
第 97 春季年会 慶應義塾大学 日吉キャンパス 2017 年 3 月 16 日
- (2) 富藤玲 (京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也 (京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎 (京都大学大学院工学研究科)
「鉄触媒を用いるヘテロ-ディールスアルダー反応の開発」
第 97 春季年会 慶應義塾大学 日吉キャンパス 2017 年 3 月 16 日
- (3) 高橋俊文 (京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也 (京都大学大学院工学研究科)

松原誠二郎(京都大学大学院工学研究科)
「ニッケル触媒を用いるアルキンのカル
ボハロゲン化」
第 98 春季年会 日本大学理工学部 船
橋キャンパス 2018 年 3 月 20 日

(4) 富藤 玲(京都大学大学院工学研究科) 倉
橋 拓也(京都大学大学院工学研究科) 松
原 誠二郎(京都大学大学院工学研究科)
「カチオン性鉄(III)ルイス酸の発生を鍵
とするイミンとジエンの不斉 aza-Diels-
Alder 反応」
第 98 春季年会 日本大学理工学部 船
橋キャンパス 2018 年 3 月 20 日

(5) 富藤 玲(京都大学大学院工学研究科) 倉
橋 拓也(京都大学大学院工学研究科) 松
原 誠二郎(京都大学大学院工学研究
科)
「カチオン種の発生を利用した強ルイス
酸触媒によるアルデヒドと非活性型ジエ
ンの不斉ヘテロディールスアルダー反
応」
第 64 回有機金属化学討論会 2017 年 9
月 7 日

(6) 高橋 俊文・倉橋 拓也・松原 誠二郎
「ニッケル触媒を用いるアルキンのカル
ボハロゲン化」
第 64 回有機金属化学討論会 2017 年 9
月 7 日

〔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：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：

番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等：該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

倉橋拓也(KURAHASHI, Takuya)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：50432365

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 研究分担者

()

研究者番号：