

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05418

研究課題名(和文)新規環集合型巨大環状 共役系分子の創製

研究課題名(英文)Creation of a new ring-assembled giant cyclic pi-conjugated molecules

研究代表者

大谷 裕之(Otani, Hiroyuki)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・教授

研究者番号：30213763

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：巨大分子の構造と物性とを制御しながら、ナノ構造を組み立ててその機能を調べることは大変困難な研究で例はほとんどありません。今回の研究課題では、複素環式芳香族のチオフェン環6枚を4つの炭素-炭素三重結合と2つの二重結合とで連結した対称性の高い大環状 拡張共役分子を設計・合成して、その構造を解明しそれらの分子集合体としての性質を調査しました。

また、代表的な非ベンゼン芳香族化合物のトロポロンの同族体である2-モノアルキルアミノトロポンの二価遷移金属錯体(トロポン：遷移金属イオン=2:1)を縺み込んだ剛直な三次元構造を有する新規オリゴフェニレン分子を設計・合成してその機能を調査しました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで合成が困難であるために研究が進んでいなかった 共役巨大環状分子の新たな構築手法を開発し、いくつかの新規 共役巨大環状分子を創製し、それらの構造と単分子としての基本物性を解明した。さらに、単分子としての性質を基に、超分子集積体を創製し、その物性・機能を解明することを達成することができた。本課題研究において、構造有機化学および超分子化学の分野において新たな成果を幾つか明らかにすることができた。さらにそれらの成果は、機能性分子化学や材料化学に幅広い知見を提供でき、本課題で研究した 拡張巨大環状共役系分子類で得られた成果は学術的にも科学・技術の発展にも寄与するものである。

研究成果の概要(英文)：It is a very difficult study to assemble nanostructures and investigate their functions while controlling the structure and physical properties of macromolecules, and there are few examples. In this research project, several highly symmetrical large cyclic extended molecules, in which six thiophene rings are linked by four acetylene bonds and two ethylene bonds, were designed and synthesized, clarified their structures, and investigated their properties as molecular aggregates in detail.

In addition, designed and synthesized a novel oligophenylene molecule with a rigid three-dimensional structure incorporating a divalent transition metal complex of 2-monoalkylaminotropone investigated its function.

研究分野：構造有機化学

キーワード：環集合型巨大環状 共役系分子 拡張大環状オリゴチオフェン ベイポクロミズム現象 モルフォロジーの多様性 2核環状錯体 酸化成績体

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

近年、比較的大きな空孔を有する環状 π 共役系分子の設計・合成、物性調査、ならびにそれらの分子の会合挙動や包接挙動など π 電子系特有の電子状態を活用した分子集合体の創出、超分子構造の解析、およびその機能に関する研究が国内外で活発に行われていた。本研究では、今まで環状 π 共役系分子の設計にあまり活用されていない非ベンゼン系芳香族化合物群のチオフェン環やトロポノイド環を繰り込んだ新規 π 拡張環状共役系分子を設計・合成し、 π 拡張環状共役系分子の固体物性や超分子集合体の物性なども精力的に研究することを計画した。具体的には、1として巨大リング構造2、箱型分子3、三角形分子4を分子設計し合成する。2-4のような構造をもつ分子は、環内と環外部分のナノ相分離を示すと考えられる。例えば2では容易にカラム構造5、二次元配列6およびラメラ配列7を形成するので、超分子集合体の物性を研究するのに最も適した系の一つであるものと考えた。



また、剛直な三次元構造をもつ1の創製と物性に関する研究にもチャレンジすることとした。このような分子は、 π 電子に囲まれた空孔を有しカチオン- π 相互作用によりカチオン錯体を生成することや、適切な空孔サイズを有する4はC₆₀などと包接錯体を形成することが期待される。さらに、剛直な三次元構造をもつ1は非常に安定であり、大きな蛍光量子収率を示すのでその光学特性などの基礎物性に興味を持たれる。さらに、それらの光特性は単分子素子およびスイッチ素子として利用可能であるものと考えた。

2. 研究の目的

本研究課題は、これまで合成が困難であるために研究が進んでいなかった π 共役巨大環状分子を構築する新たな方法論を開発し、その構造と基本物性を解明した後、それらの超分子集積体を創製し、物性と機能を解明することを最終目標として実施した。本研究は学術的な特徴を有し、構造有機化学や超分子化学の分野における大きな成果が期待できるばかりでなく、機能性分子化学や材料化学などの関連分野の発展にも寄与する研究を確立することができると考えた。

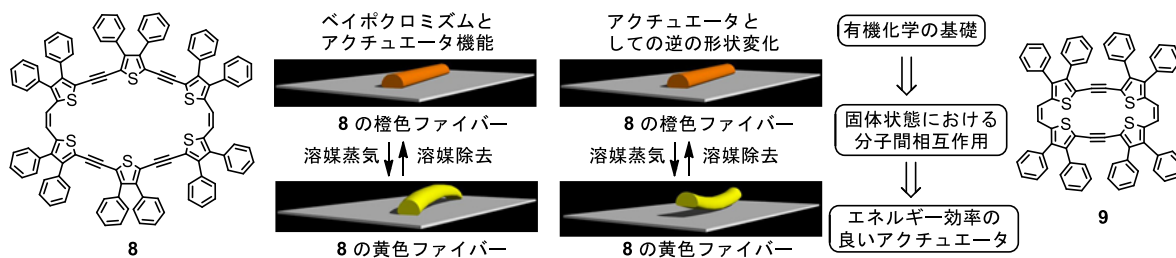
3. 研究の方法

① ヘテロ芳香環を含む巨大環状共役系の合成とその機能に関する研究

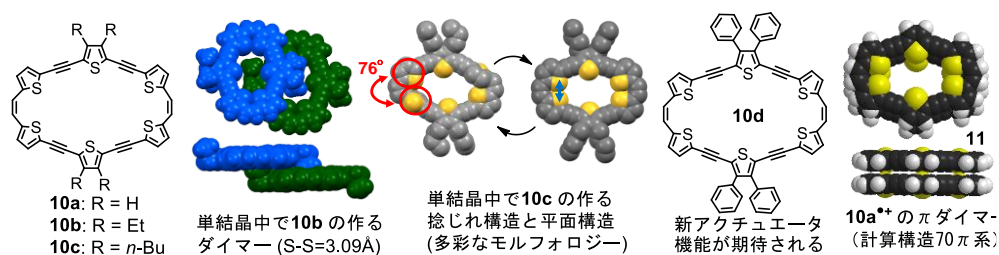
我々は、 π 拡張大環状オリゴチオフェンに関する研究を行ってきた。そこで、本研究課題ではこの研究をさらに進めることとし、(a) かさ高い置換基の導入によってポリモルフィズムを起こしやすくして、ナノ集積体に新機能を付与する。(b) 置換基のかさ高さを減らして、分子の自己集積化を促進する系を創出する。さらに、(c) 高いHOMOを持ちかつ安定な酸化種を形成する巨大環状共役系分子を構築する、という3課題の研究を計画した。(a)に関しては、フェニル置換体8のアクチュエータ機能のについて詳細に調査し、8のファイバーのマイクロサイズの構造を制御して分子運動を操ることにより、低いエネルギー刺激によって駆動するアクチュエータの実現を目指した(下図の中央のファイバーの可逆な形状変化)。また、 π アクセプターを組み合わせて、アクチュエータ機能が酸化還元によって起こる系を創出し、さらに大環状オリゴチオ

エン 9 を合成して 8 と比較することにより、構造とその活性の相関を調べることを計画した。

(b) については、当研究室で既にテトラアルキル置換基 10 を合成して、テトラエチル体のもつ高い FET 特性、およびテトラブチル体 10c の多様なモルフォロジーを解析すると共に、テトラフェニル体 10d を合成して、その固体構造の多様性について調査し、新規なアクチュエータの実現を目指した。10 では、僅かなアルキル基の違いによってその固体物性が大きく変化し（下図）、固体状態における分子間相互作用とナノ相分離の関係を研究する非常に良いモデルであると考えた〔10b は分子間 S···S 接触を持ち、高い FET 特性を示す。10b は単結晶中に 2 種類の構造を持ち、容易なモルフォロジー変化を示すので、スイッチ機能をもつ〕。



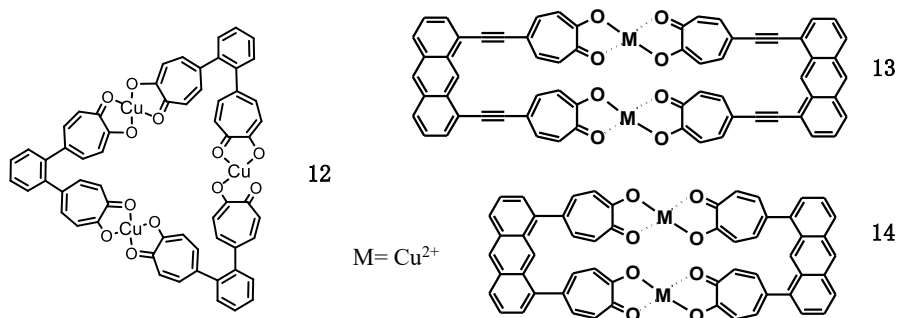
(c) に関しては、10c のラジカル・カチオンが非常に大きな π ダイマー 11（70 π 電子系）を形成について調査し、より高い HOMO を持ちかつ安定な酸化種の生成について詳細に調査した。



上記の大環状オリゴチオフェン 6 量体を用いる研究において、大環状分子を用いる研究を基礎とした固体構造と物性の相関関係をもとに新規機能の発現を目指した。

② 剛直な三次元構造を有する新規 π 拡張環状共役系分子の合成とその機能に関する研究

このテーマは、剛直な三次元構造を有する新規 π 拡張環状共役系分子の合成と物性の探索およびそれらの分子集合体としての機能に関する調査を目的としている。このテーマの標的分子は、その合成手段が未解決である場合が多く、かなりの部分は合成に注力することとなった。標的分子として、トロポノイド分子の錯形成能を活用した機能性分子に関する研究を展開し、既に 3 核錯体 12 について発表している (*Chem. Lett.*, 2014, 43, 1710, *Chem. Commun.* 2008, 6167)。その研究で得た知見を活かして 2 核錯体 13, 14 を設計・合成して銅(II) - 銅(II) 間のスピン相互作用およびイオンや小分子の取り込みを調べることを目的として研究を行った。



剛直な三次元構造を有する新規 π 拡張環状共役系分子としては、シクロパラフェニレンの化

学が急速に進展しているが、本研究ではトロポノイド錯体を組み込んだ大環状共役系分子の創出とその特異な π 共役錯体としての性質や、分子集合体としての包摂挙動などに興味をもって研究することとした。なお、これらのトロポノイド系標的分子は我々が開発してきたトロポノド分子を用いた反応に基づいて合成できるものと考えた。

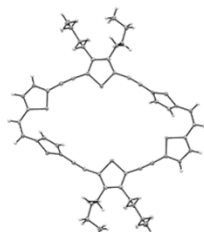
4. 研究成果

2019年度から2021年度の3年間に本研究課題に関して、「ヘテロ芳香環を含む巨大環状共役系の合成とその機能に関する研究」においては、外国の化学系雑誌に4報の論文を発表することができた。その成果は以下の通りである。

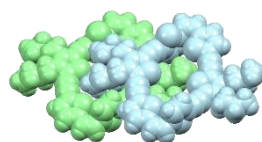
標的分子**8**, **9**, **10a**, **10b**, **10c**, および**10d**の効率的な合成法を開発することに成功し、それらの合成法, 単分子としての基本的物性, 並びに分子集合体としての色調変化を伴うモルフォロジー変化や FET 特性のスイッチングについてまとめて報告した (Fujiwara, Toshihiro; Takashika, Masataka; Hasegawa, Masashi; Ie, Yutaka; Aso, Yoshio; Aoyagi, Shinobu; Otani, Hiroyuki; Iyoda, Masahiko, “Small Structural Changes in the Alkyl Substituents of Macrocyclic π -Extended Thiophene Oligomers Causes a Key Effect on Their Stacking and Functional Properties”, *ChemPlusChem*, **2019**, 84, 694-703.)。



10c の多結晶



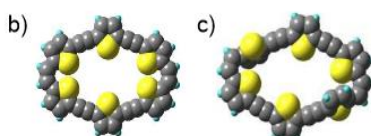
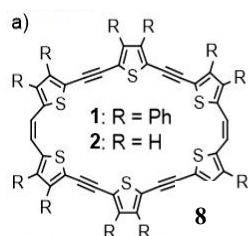
10c の分子構造



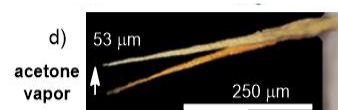
10c の分子会合状態

標的分子**8**(6T4A-Ph)については、ファイバーを作成する条件を見出し、そのファイバーの構造と新規なアクチュエータ挙動について詳細に調査した。その結果、ファイバーを形成する分子間にアセトンなどの溶媒分子が吸着と脱着を繰り返すことにより、ファイバー分子の長軸方向での長さ変化が駆動力となってアクチュエータ挙動を示すことを明らかにして報告した

(Iyoda Masahiko, Takashika Masataka, Hasegawa Masashi, Otani Hiroyuki, Mizuno Saori, Miwa Kazuhira, Kariya Wakana, Fujiwara Toshihiro, Shimizu Hideyuki, Aoyagi Shinobu, “Reversible Color and Shape Changes of Nanostructured Fibers of a Macrocyclic π -Extended Thiophene Hexamer Promoted by Adsorption and Desorption of Organic Vapor” *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 13662-13666.)。



分子**8**の安定構造

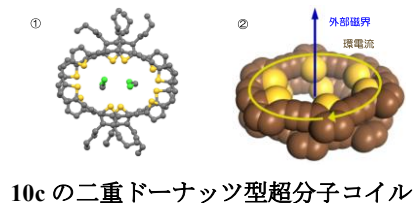


ファイバー**8**の動的挙動

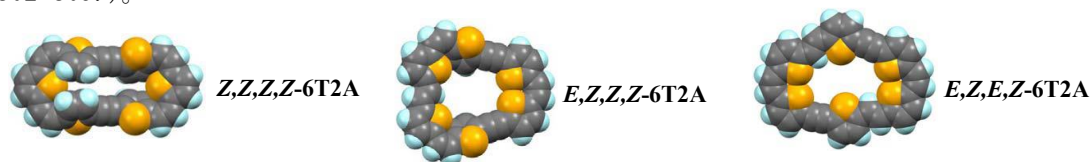
また、標的分子**10c**のラジカル・カチオン体が溶液中で π ダイマーを形成し、その π ダイマーが非常に稀な3次元的な70 π 芳香族系分子の「二重ドーナツ型超分子コイル」として振舞うことを見出し報告した (Iyoda Masahiko, Takashika Masataka, Hasegawa Masashi, Otani Hiroyuki, Mizuno Saori, Miwa Kazuhira, Kariya Wakana, Fujiwara Toshihiro, Shimizu Hideyuki, Aoyagi Shinobu, “Reversible Color and Shape Changes of Nanostructured Fibers of a Macrocyclic π -Extended Thiophene Hexamer Promoted by Adsorption and

Desorption of Organic Vapor” *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142, 13662-13666.)。

この研究結果は基礎化学として大変重要な成果であると共に、磁気に応答する単分子素子として各種の応用開発が期待できる。



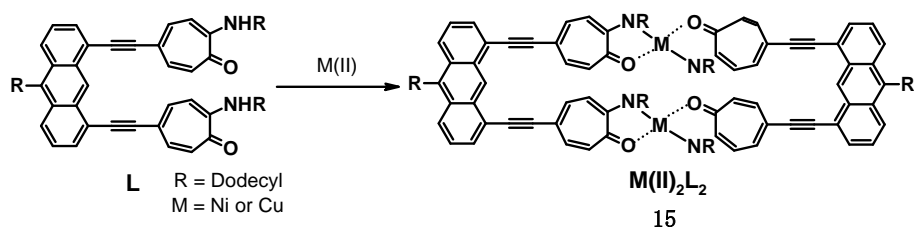
さらに、標的分子**10a**の合成反応条件を検討した結果、チオフェン環6枚をアセチレン結合4つとエチレン結合2つとで連結した**10a**ばかりではなく、チオフェン環6枚をアセチレン結合2つとエチレン結合4つとで連結した3種類の新たな構造異性体(*Z, Z, Z, Z*-**6T2A**, *E, Z, Z, Z*-**6T2A**, および *E, Z, E, Z*-**6T2A**)が生成することを見出し、困難な単離精製に成功しそれらの構造を明かにすると共に、そのれらの基本物性並びにFET特性を明らかにし報告した (Shirahata Keigo, Takashika Masataka, Hirabayashi Kazunori, Hasegawa Masashi, Otani Hiroyuki, Yamamoto Keitaro, Ie Yutaka, Shimizu Toshio, Aoyagi Shinobu, Iyoda Masahiko, “Reduction of Ethynylenes to Vinylenes in a Macrocyclic π -Extended Thiophene Skeleton Under McMurry Coupling Conditions”, *J. Org. Chem.*, 2021, 86, 302-309.)。



なお、標的分子**9**は、合成できることを明らかにできたが、種々の有機溶媒に難溶性であることが判り、その分子集合体としての物性を評価することは困難であった。よって、残念ながらその研究は中断せざるを得ない状況となった。

「剛直な三次元構造を有する新規 π 拡張環状共役系分子の合成とその機能に関する研究」については、標的分子**13**の合成ルートの開発途上において、生成した2核錯体の溶解性の問題が生じ、その構造の最適化から検討することとなった。その結果、アントラセン環10位にドデシル基を導入するとともに、7員環部位をトロポロンから2-*N*-ドデシルアミノトロポン環に変換することが溶解性の向上には必要であった。その結果、種々の有機溶媒に可溶性銅(II)イオンとニッケル(II)イオンとの2核錯体**15**の調整に成功し、それらの構造と単分子として物性を調査することができた。加えて、種々の低分子イオンや金属イオンとの包摂挙動についても調査したが、環状分子内にも分子間にも包摂されないことが判った。しかしながら、ニッケル2核錯体**15** ($M = Ni^{2+}$)は比較的安定なカチオン・ラジカルを生成することが明らかとなり、銅2核錯体**15** ($M = Cu^{2+}$)のラジカル・カチオン種との比較検討により、大変興味深い新規ラジカル・カチオン種の知見を得ることができた。本研究成果は2021年度中に投稿することが叶わなかったが、2022年度中には投稿できるよう準備中である。

なお、標的分子**14**については2020年度からその合成に着手したが、2021年度内で合成を完了することはできなかった。よって、標的分子**14**の研究の完成は今後の課題である。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shirahata Keigo, Takashika Masataka, Hirabayashi Kazunori, Hasegawa Masashi, Otani Hiroyuki, Yamamoto Keitaro, Ie Yutaka, Shimizu Toshio, Aoyagi Shinobu, Iyoda Masahiko	4. 巻 86
2. 論文標題 Reduction of Ethynylenes to Vinylenes in a Macrocyclic pi-Extended Thiophene Skeleton Under McMurry Coupling Conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY	6. 最初と最後の頁 302-309
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c02080	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Iyoda Masahiko, Takashika Masataka, Hasegawa Masashi, Otani Hiroyuki, Mizuno Saori, Miwa Kazuhira, Kariya Wakana, Fujiwara Toshihiro, Shimizu Hideyuki, Aoyagi Shinobu	4. 巻 142
2. 論文標題 Reversible Color and Shape Changes of Nanostructured Fibers of a Macrocyclic pi-Extended Thiophene Hexamer Promoted by Adsorption and Desorption of Organic Vapor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY	6. 最初と最後の頁 13662-13666
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c05340	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Fujiwara, Toshihiro; Muranaka, Atsuya; Nishinaga, Tohru; Aoyagi, Shinobu; Kobayashi, Nagao; Uchiyama, Masanobu; Otani, Hiroyuki; Iyoda, Masahiko	4. 巻 142
2. 論文標題 Preparation, Spectroscopic Characterization and Theoretical Study of a Three-Dimensional Conjugated 70 ⁻ -Electron Thiophene 6-mer Radical Cation ⁻ -Dimer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 5933-5937
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b13573	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Fujiwara, Toshihiro; Takashika, Masataka; Hasegawa, Masashi; Ie, Yutaka; Aso, Yoshio; Aoyagi, Shinobu; Otani, Hiroyuki; Iyoda, Masahiko	4. 巻 84
2. 論文標題 Small Structural Changes in the Alkyl Substituents of Macrocyclic pi-Extended Thiophene Oligomers Causes a Key Effect on Their Stacking and Functional Properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 694-703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.201900062	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Keigo Shirahata, Masataka Takashika, Hiroyuki Otani, Masashi Hasegawa, and Masahiko Iyod
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Macrocyclic pai-Extended Thiophene 6-Mer with Four Vinylene and Two Ethynylene Bonds
3. 学会等名 ISNA-18 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田 大雅、西長 亨、伊與田 正彦、大谷 裕之
2. 発表標題 1,8-ビス[(2-ドデシルアミノトロポン-5-イル)エチニル]-10-ドデシルアントラセンの錯体形成 - 二量化による 環状共役系の合成、構造および性質
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会 (オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡部 裕太、大谷 裕之、伊與田 正彦
2. 発表標題 フェニル置換 拡張環状チオフェン4量体および6量体の構造と性質
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会 (オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡部 裕太、大谷 裕之、青柳 忍、伊與田 正彦
2. 発表標題 新規フェニル置換 拡張環状チオフェン6 量体の合成と炭化水素 の取り込み現象
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田大雅, 松原康太, 西長亨, 伊與田正彦, 大谷裕之
2. 発表標題 8,8-ビス[(2-ドデシルアミノトロポン-5-イル)エチニル]-10-ドデシルアントラセン環状二核錯体の合成と酸化挙動
3. 学会等名 第101春季年会 (オンライン開催) 主催: 日本化学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡部裕太, 高鹿聖崇, 大谷裕之, 伊與田正彦
2. 発表標題 フェニル置換大環状オリゴチオフエン4量体および6量体の合成と固体状態の構造
3. 学会等名 第101春季年会 (オンライン開催) 主催: 日本化学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大窪啓高, 大谷裕之, 伊與田正彦
2. 発表標題 環状(ピニレン-チエニレン)4量体の合成とそのカチオン種の性質
3. 学会等名 第101春季年会 (オンライン開催) 主催: 日本化学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 白畑圭悟, 大谷裕之, 山本恵太郎, 家裕隆, 伊與田正彦
2. 発表標題 ピニレンとエチニレンで 拡張した新規環状チオフエン6量体の光学特性とOFET挙動
3. 学会等名 第101春季年会 (オンライン開催) 主催: 日本化学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大谷裕之
2. 発表標題 非ベンゼン系芳香族化合物を組み込んだ新規 拡張大環状共役系分子の合成と機能に関する研究
3. 学会等名 第14回有機 電子系シンポジウム (オンライン開催) 主催: 有機 電子系学会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 白畑圭悟, 平林一徳, 長谷川真士, 大谷裕之, 伊與田正彦
2. 発表標題 McMurryカップリング条件下でのエチニレンからビニレンへの還元を用いる新規大環状オリゴチオフェンの 合成
3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会 (オンライン開催) 主催: 第47回有機典型元素化学討論
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kota Matsubara, Yuki Nakamura, Hiroaki Takashima,
2. 発表標題 Synthesis, Structure, and Properties of Dimeric Complexes of 1,8-Bis[(2-alkylaminotropon-5-yl)ethynyl]-9-dodecylanthracene
3. 学会等名 ISNA-18 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshihiro Fujiwara, Hiroyuki Otani, and Masahiko Iyoda
2. 発表標題 The Effect of Alkyl Substituents on the Structure and Functional Properties of Macrocyclic pi-Extended Thiophene 6-mers
3. 学会等名 ISNA-18 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Saori Mizuno, Masataka Takashika, Hiroyuki Otani, Shinobu Aoyagi, and Masahiko Iyoda
2. 発表標題 Vapochromism and Vapor-Induced Shape Changes of Macrocyclic π -Extended Thiophene Oligomers
3. 学会等名 ISNA-18 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤原稔大・村中厚哉・西長亨・青柳忍・大谷裕之・小林長夫・伊與田正彦
2. 発表標題 大環状 拡張チオフェン6量体の酸化種の示す特異な光学および電子物性
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤原稔大・村中厚哉・西長亨・青柳忍・大谷裕之・小林長夫・伊與田正彦
2. 発表標題 大環状チオフェン 6 量体 ダイマーの作る 3 次元共役 70 電子系の構造と物性
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	伊與田 正彦 (iyoda Masahiko) (50115995)	東京都立大学・理学研究科・客員教授 (22604)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------