

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21190

研究課題名（和文）反芳香族分子の高分子化による安定化とその機能開発

研究課題名（英文）Stabilization of antiaromatic molecules by polymerization

研究代表者

忍久保 洋（Shinokubo, Hiroshi）

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：50281100

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）：反芳香族ポルフィリンであるノルコロールの側鎖に水素結合部位を導入し、超分子重合させることによって高分子を構築することに取り組んだ。水素結合部位としてアミド基を有するノルコロールを設計・合成した。検討の結果、このノルコロール溶液を冷却することにより、超分子重合が進行することを見いだした。得られた重合体の電荷輸送特性を芳香族性のポルフィリンからなる類似の超分子重合体と比較したところ、ノルコロールからなる超分子ポリマーがポルフィリンからなる超分子ポリマーに比べ4倍程度高い電荷輸送特性を示すことが明らかになった。反芳香族分子の近接積層が優れた電子物性につながる可能性を示唆するものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、反芳香族ポルフィリンであるノルコロールの側鎖に水素結合部位を導入することにより超分子ポリマーを形成できることを明らかにした。反芳香族分子を構成単位とする超分子ポリマーは芳香族分子を構成単位とする超分子ポリマーよりも優れた電荷輸送特性を示すことが分かった。反芳香族分子の積層が優れた電子機能の発現につながる可能性を示す結果である。

研究成果の概要（英文）：In this research, we demonstrated the construction of a supramolecular polymer consisting of an antiaromatic π -system. An amide-functionalized Ni(II) norcorrole derivative formed a one-dimensional supramolecular polymer through π -stacking and hydrogen-bonding interactions. The antiaromatic supramolecular polymer exhibited higher charge mobility than that of the aromatic analogue composed of Zn(II) porphyrins.

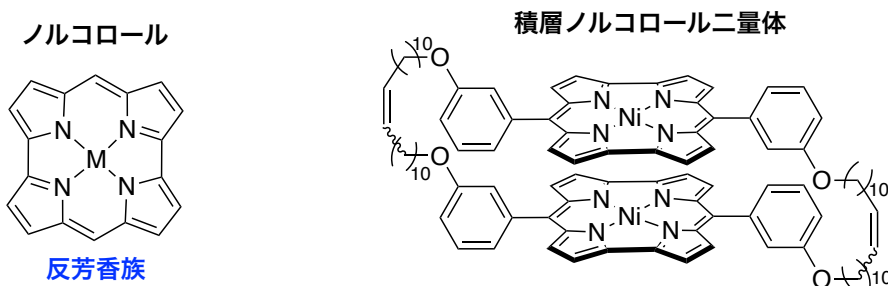
研究分野：構造有機化学

キーワード：ノルコロール 反芳香族性 重合 水素結合 超分子 有機半導体 電荷輸送特性

1. 研究開始当初の背景

π 共役化合物は、次世代有機電子材料を実現する上で必須の物質群である。このため、多様な π 共役化合物の合成と機能開発が活発に行われているが、ほとんどが芳香族化合物に関するものである。一方、反芳香族化合物は不安定な分子であり合成・単離が難しい。そのため、その物性や機能には未解明な点が残されており、その応用も進んでいない。しかし、高い酸化還元活性など芳香族化合物にはない魅力的な性質がある。反芳香族化合物の研究においてハードルになっているのはその不安定性である。

我々は、2つの反芳香族性をもつノルコロールが近接して積層すると、分子間で π 電子が非局在化し、安定化することを明らかにした(Shinokubo *et al.*, *Nature Commun.* **2016**, *7*, 13620; *Nature Commun.* **2019**, *10*, 3576, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 10676)。そこで、反芳香族化合物を高分子化することで近接積層状態へと誘導することができるのではないかと考え、本研究を着想した。



2. 研究の目的

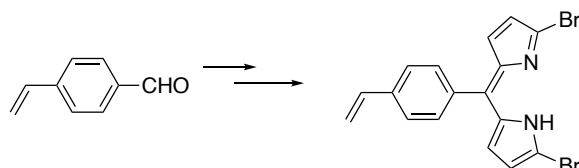
最近、反芳香族 π 電子系化合物であるノルコロールが固体中で極めて近接した距離で積層し、安定化することを見いだした。そこで、本質的に不安定な電子状態をもつ反芳香族化合物を高分子化することで格段の安定化を実現することを目的として研究を行った。反芳香族化合物を主鎖や側鎖にもつ高分子はこれまでに前例がなく、未踏の物質群である。単に前例がないだけではなく、反芳香族化合物を高分子化することにより近接させて積層化させ、安定化しようという挑戦は学術的に独創性が高い。さらに、近接積層した π 電子系においては、高い電荷移動度が達成されると期待される。反芳香族化合物の安定な酸化還元特性を二次電池（蓄電池）へ応用することも想定される。そこで、合成法した高分子の物性や機能について検討することも視野に入れて、研究を進めた。

3. 研究の方法

反芳香族化合物にスチレンまたはアクリル酸エステルなどの重合可能なユニットを導入し、各種重合反応により高分子化する。まず、合成のノウハウが豊富に蓄積されているノルコロールを用いて重合法などを詳細に検討し知見を蓄えた後、他の反芳香族化合物へと展開し、一般化を目指す。得られた反芳香族高分子は、空気下で加熱することで酸化に対する安定性を評価する。分子間での π 電子の非局在化については、紫外可視近赤外スペクトル測定により評価する。また、XRD 測定により積層距離などの構造情報を得ることとした。さらに、得られた高分子についてマイクロ波を用いて電荷移動特性を評価する計画とした。

4. 研究成果

反芳香族ユニットを側鎖にもつモノマーとしてスチリル基を置換基としてもつノルコロールを設計・合成した。ビニル基をもつベンズアルデヒドを出発原料として用いてスチリル基をもつジプロモジピリンを合成し、酢酸ニッケルと錯化させることによりジピリンニッケル錯体をノルコロール前駆体として合成した。これに対して低原子価ニッケルを用いた分子内カップリング反応を施すことで、目的とするスチリル基を置換基としてもつノルコロールを合成することに成功した。

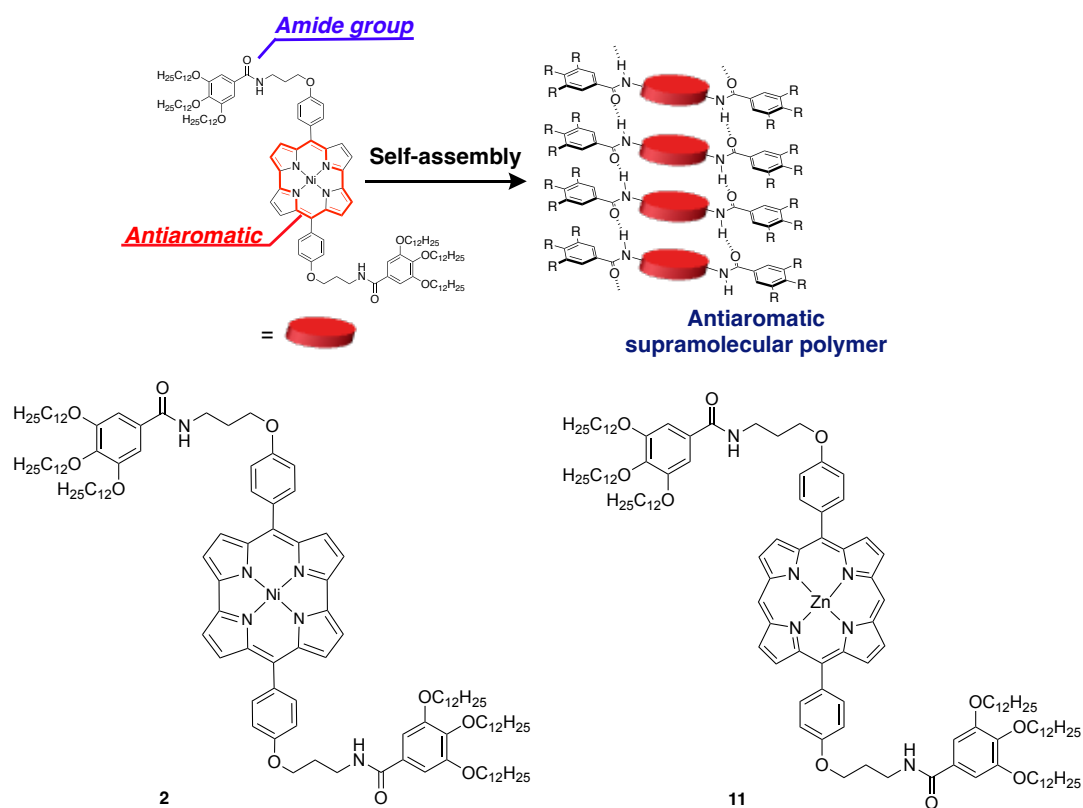


重合条件について知見を得るため、スチリル基を持たない単純なノルコロールの反応性を調

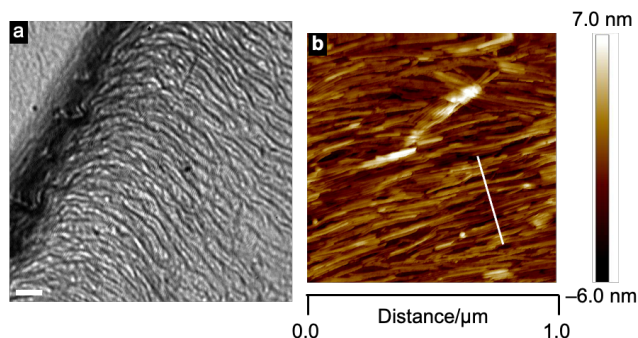
査した。その結果、ノルコロールをラジカル開始剤である AIBN 共存下で加熱したところ、ノルコロールの分解反応が確認された。このことから、ラジカル重合条件はノルコロールポリマーを得るためには適していないと判断した。一方、ノルコロールは低温での Lewis 酸共存下であれば十分安定であることが明らかになった。

そこで、カチオン重合条件下でスチリル基をもつノルコロールの重合を試みたところ、ジクロロメタンに可溶性の比較的低分子量の重合体とジクロロメタンに不溶性の高分子量の重合体を得られることが明らかになった。生成物の MALDI-TOF-MS 分析を行ったところ、スチリルノルコロールニッケル錯体を繰り返し単位としていることが判明した。さらに、得られた重合体は大気下でも十分な安定性を示した。ジクロロメタンに可溶性の重合体について、紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定したところ近接積層構造をもつノルコロール二量体に特徴的な吸収帯を近赤外領域に示した。このことから、得られた高分子では側鎖置換基である反芳香族性のノルコロールユニットが積層した構造をとっていることが示唆された。得られたノルコロールポリマーの構造および機能性については現在も調査を継続している。

一方、ノルコロールの側鎖に水素結合部位を導入することによって超分子ポリマーを構築することにも取り組んだ。超分子ポリマーは水素結合・配位結合・ π - π 積層などの動的な非共有結合から形成される周期的巨大構造体である。超分子ポリマーは共有結合性ポリマーと異なり、重合・解重合を可逆的に制御できることから、自己修復材料などの画期的な機能材料の開発を可能とする。反芳香族化合物を構成ユニットとする超分子ポリマーは前例がない。そこで、積層したノルコロールからなる超分子ポリマーの物性を探求することを目指した。

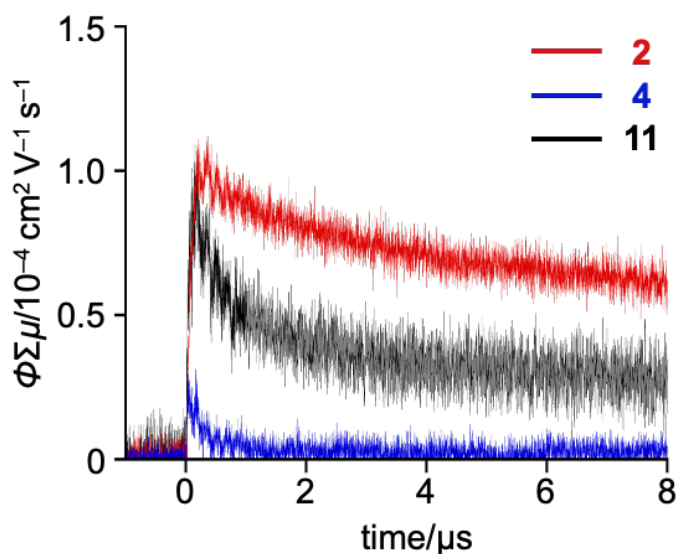


これまで、ポルフィリンなどの芳香族化合物をユニットとする超分子ポリマー形成は数多く研究されてきたが反芳香族分子の超分子ポリマーは報告例がない。そこで、水素結合部位としてアミド基を有するノルコロール **2** を設計・合成した。アミド基を有するポルフィリン誘導体 **11** の合成を参考にして、アミド基をもつノルコロールを合成した。得られたノルコロール **2** を高温で溶液中に溶解させ、温度を徐々に低下させることによって超分子重合を試みたところ、集合体と思われる黒色物質の沈殿が生成した。この沈殿物を電子顕微鏡により観察したところ、ノルコロールが一次元に集積したと思われる繊維状の集合体が観測された。



この溶液を再加熱したところ、溶液の色が変化し、電子構造の変化が観測された。このノルコロールニッケル錯体が分子間水素結合によって一次元積層体を形成する様子を分光測定および電子顕微鏡によって詳細に解析し、ポリマー形成の熱力学パラメータを求めることができた。また、得られた会合体が加熱により可逆的にモノマーへ戻ることを明らかにし、ノルコロールニッケル錯体が高い安定性を保ちながら溶液中で会合できることを見いだした。

得られた集合体について TRMC 法による電荷輸送特性調査を行なった。電荷輸送特性については、比較対象として芳香族性を持つ同一のアミド置換基をもつポルフィリン **11** も合成し、超分子重合により同様にファイバー状の集合体を合成した。これらの反芳香族および芳香族超分子ポリマーを比較したところ、ノルコロールからなる超分子ポリマーがポルフィリンからなる超分子ポリマーに比べ4倍程度高い電荷輸送特性を示すことが明らかになった(Shinokubo *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202114230)。加熱に伴い電荷輸送能力の減衰が観測されたことから積層体中でノルコロールニッケル錯体の π 平面どうしが電荷の輸送を可能にするほど接近していることが明らかとなった。以上の結果は、反芳香族分子の近接積層が優れた電子物性につながる可能性を示唆するものである。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Ukai Shusaku, Takamatsu Aiko, Nobuoka Masaki, Tsutsui Yusuke, Fukui Norihito, Ogi Soichiro, Seki Shu, Yamaguchi Shigehiro, Shinokubo Hiroshi	4. 巻 61
2. 論文標題 A Supramolecular Polymer Constituted of Antiaromatic Ni(II) Norcorroles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202112456
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202114230	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ukai Shusaku, Fukui Norihito, Ikeue Takahisa, Shinokubo Hiroshi	4. 巻 51
2. 論文標題 Isolation and Structure Analysis of a Ni(II) Norcorrole Radical Anion	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 182 ~ 184
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210715	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Hanida Kensuke, Kim Jinseok, Fukui Norihito, Tsutsui Yusuke, Seki Shu, Kim Dongho, Shinokubo Hiroshi	4. 巻 60
2. 論文標題 Antiaromatic 1,5 Diazasindacenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 20765 ~ 20770
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202109003	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 Kawashima Hiroyuki, Ukai Shusaku, Nozawa Ryo, Fukui Norihito, Fitzsimmons Garrett, Kowalczyk Tim, Fliegl Heike, Shinokubo Hiroshi	4. 巻 143
2. 論文標題 Determinant Factors of Three-Dimensional Aromaticity in Antiaromatic Cyclophanes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 10676 ~ 10685
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c04348	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Ukai Shusaku, Koo Yun Hee, Fukui Norihito, Seki Shu, Shinokubo Hiroshi	4. 巻 49
2. 論文標題 Synthesis and electron-transport properties of a stable antiaromatic NiII norcorrole with the smallest meso-substituent	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 14383 ~ 14387
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0DT03143G	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 Miyagawa Kazuya, Hisaki Ichiro, Fukui Norihito, Shinokubo Hiroshi	4. 巻 12
2. 論文標題 Redox-induced reversible [2 + 2] cycloaddition of an etheno-fused diporphyrin	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 5224 ~ 5229
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SC00438G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計18件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 鶴飼 修作, 高松 愛子, 信岡 正樹, 筒井 祐介, 大城 宗一郎, 福井 識人, 関 修平, 山口 茂弘, 忍久保 洋
2. 発表標題 一次元積層したノルコロール超分子ポリマーの形成および機能
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 劉 思雨, 岸田 夏月, 福井 識人, 吉沢 道人, 忍久保 洋
2. 発表標題 Encapsulation of Antiaromatic Norcorrole Ni(II) Complexes in a Water-Soluble Micellar Capsule
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 忍久保 洋
2. 発表標題 Three-Dimensional Aromaticity of Closely Stacked Norcorrole Dimers
3. 学会等名 11th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-11) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 飼 修作, Yun Hee Koob, 福井 識人, 関 修平, 忍久保 洋
2. 発表標題 Investigation of Kinetic Stabilization Effect at meso-Positions of Norcorrole Ni(II) Complexes
3. 学会等名 11th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-11) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 劉 思雨, 鶴飼 修作, 福井 識人, 忍久保 洋
2. 発表標題 Synthesis of Covalently Linked Norcorrole Dimers and Their Association Behavior
3. 学会等名 11th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-11) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 忍久保 洋
2. 発表標題 反芳香族分子の近接積層による高密度共役
3. 学会等名 CSJ化学フェスタ2021_ (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 忍久保 洋
2. 発表標題 反芳香族ポルフィリン：ノルコロールの化学
3. 学会等名 東北大学大学院理学研究科講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木野 翔太・鶴飼 修作・福井 識人・忍久保 洋
2. 発表標題 ジメチルシロキサンで架橋されたノルコロール二量体の合成と物性
3. 学会等名 第52回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 忍久保 洋
2. 発表標題 Three-dimensional aromaticity of closely stacked antiaromatic porphyrins
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮川 和弥, 福井 識人, 忍久保 洋
2. 発表標題 Redox-Induced Reversible [2+2] Cycloaddition of Etheno-Fused Diporphyrin
3. 学会等名 11th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-11)（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 劉 思雨, 岸田 夏月, 福井 識人, 吉沢 道人, 忍久保 洋
2. 発表標題 水溶性ミセル型カプセルによる積層反芳香族ノルコロールの内包
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 木野 翔太・鶴飼 修作・福井 識人・忍久保 洋
2. 発表標題 ペンタフルオロフェニル基をもつノルコロールニッケル錯体の合成と物性
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 Si-Yu Liu, Hiroyuki Kawashima, Norihito Fukui, Hiroshi Shinokubo
2. 発表標題 A 2-to-2' 18-to-18' Doubly Linked Ni(II) Norcorrole Dimer: An Effectively Conjugated Antiaromatic Dyad
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kensuke Hanida, Norihito Fukui, Hiroshi Shinokubo
2. 発表標題 ジアザ-s-インダセンの合成と物性
3. 学会等名 若手オンラインシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shusaku Ukai, Aiko Takamatsu, Soichiro Ogi, Norihito Fukui, Shu Seki, Shigehiro Yamaguchi, Hiroshi Shinokubo
2. 発表標題 超分子のアプローチによる反芳香族ノルコロールの一次元積層体形
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Si-Yu Liu, Shusaku Ukai, Norihito Fukui, Hiroshi Shinokubo
2. 発表標題 Synthesis of Covalently Linked Norcorrole Dimers and Their Association Behavior
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shusaku Ukai, Aiko Takamatsu, Soichiro Ogi, Norihito Fukui, Shu Seki, Shigehiro Yamaguchi, Hiroshi Shinokubo
2. 発表標題 Supramolecular assembly of antiaromatic norcorrole
3. 学会等名 GTR年次報告会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shusaku Ukai, Aiko Takamatsu, Soichiro Ogi, Norihito Fukui, Shu Seki, Shigehiro Yamaguchi, Hiroshi Shinokubo
2. 発表標題 Supramolecular assembly of antiaromatic norcorrole
3. 学会等名 GTR年次報告会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

忍久保研究室ホームページ
<http://www.chembio.nagoya-u.ac.jp/labhp/organic1/index.html>
忍久保研究室
<http://www.chembio.nagoya-u.ac.jp/labhp/organic1/index.html>

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------