

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410039

研究課題名(和文) 分子間ラジカル反応による歪曲 共役分子の合成

研究課題名(英文) Synthesis of distorted pi conjugated molecules by intermolecular radical reactions

研究代表者

廣戸 聡 (Hiroto, Satoru)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30547427

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：曲面構造をもつ共役分子は曲面に起因する特異な機能性を発現するため、新たな機能性分子としての応用が期待されている。本研究では、アニリンおよびフェノールの酸化反応をモチーフとした分子間ラジカル反応を用いることで、曲面構造をもつ様々な共役分子を穏和な条件で合成し、その機能性を明らかにした。具体的には、ポルフィリンを縮環構造で多量化することにより、これまで最大のねじれを持つ分子の合成を達成した。また、アントラセンを基質としたヘリセン分子を合成し、優れたキラル発光特性を明らかにした。さらにこれまで合成が不可能とされてきた、窒素を内部に含むバッキーボウルの合成に成功し、その物性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Curved- conjugated molecules have attracted considerable interests for the potential application to novel molecular devices based on the unique properties originating from the curved- surface. In this project, we have achieved novel kinds of curved- molecules with brilliant functions under mild reaction conditions, which are originated in conventional aniline and phenol oxidations. Accordingly, we have succeeded in the synthesis of highly twisted porphyrin oligomers with the largest twisting angle reported before. In addition, we disclosed the high chiral emissive feature of -extended helicenes based on anthracenes. Finally, we have accomplished the synthesis of nitrogen-embedded buckyball, which has been impossible to be synthesized under conventional conditions.

研究分野：構造有機化学

キーワード：ポルフィリン 曲面 ヘリセン バッキーボウル フラーレン包接 キラル誘起 キラル発光

1. 研究開始当初の背景

フラーレンやカーボンナノチューブといった曲面を持つ電子系化合物は、光物性および電気化学特性に優れ、光機能性材料や電気伝導性材料への応用研究が盛んに行われている。さらに、フラーレンの部分構造であるコラヌレンやスマネンは化学合成が達成され、ポウルの反転挙動や金属配位挙動など平面分子にはない、興味深い物性が報告されている。しかしながら、このような歪みを持つ化合物の合成は容易ではない。一般的にこれらの分子はエネルギー的に不利なため、多段階、および高エネルギーが必要である合成経路を経る。特にらせん構造をもつ共役分子であるヘリセンは、分子ソレノイドへの応用が期待されるにもかかわらず、その多量化への展望は未だ開けていない。

2. 研究の目的

本研究では、共役分子にアミノ基を導入して酸化することにより二量化し、それを基に歪みをもつ機能性化合物を合成することを目的とする。目標とする化合物として、お椀型の構造を持つ分子および高次のらせん型構造を持つ分子を目指す。これらは、刺激による反転挙動や新しい錯体形成、分子ソレノイドへの応用が期待できるため、それら機能性も明らかにする。

3. 研究の方法

まずは、光化学特性に優れた分子やグラフェンやフラーレンの部分構造を基質として、アミノ基を適切な位置に導入することにより、二量化反応を選択的に進行させる。それぞれ、アントラセンの場合と同様に、反応条件により生成物を制御する条件を明らかにし、縮環反応の汎用性を示す。次に、生成物の一つであるピロール縮環型二量体を利用して、これまで合成の困難であった歪みを持つ化合物の合成を目指す。ピロール縮環体はすでに歪みを有しているため、穏和な条件下で目的の化合物が合成出来ると考えている。得られる化合物は内部および外周部に窒素原子を含有するため、金属配位挙動や電気化学特性が興味深い。ポウル型化合物では様々な金属と配位させることにより、その構造の変化および物性の変化について関係性を明らかにする。らせん型化合物は、酸化還元など外部からの刺激により、構造の変化が起こるか明らかにする。

4. 研究成果

(1). 大きくねじれたポルフィリン多量体の合成

メゾ4置換ポルフィリンにアミノ基を導入し、酸化することによってピラジン縮環ポルフィリンが得られることを見いだした(図1a)。反応条件を検討した結果、ほぼ定量的に二量体を得ることに成功した。生成物の構造はX線構造解析により明確に同定した(図

1b)。その結果、置換基の立体反発により、分子全体が大きくねじれたらせん型構造をとっていることがわかった。このねじれ角は置換基の大きさにより制御することができ、ねじれによって芳香族性および電子構造が制御できるという知見を得た。さらに、アミノ化・酸化を繰り返すことによって300°というこれまで報告された分子の中で最大のねじれをもつ共役分子の合成に成功した(図1c)。また、溶解性の向上だけでなく、電子物性や非線形光学特性がねじれによって制御できることを見いだした。これらの成果は、分子の「ねじれ」が化合物の物性の制御に有効であることを示すものであり、構造制御による機能性材料の新たな設計指針を与えた点でも極めて重要である。

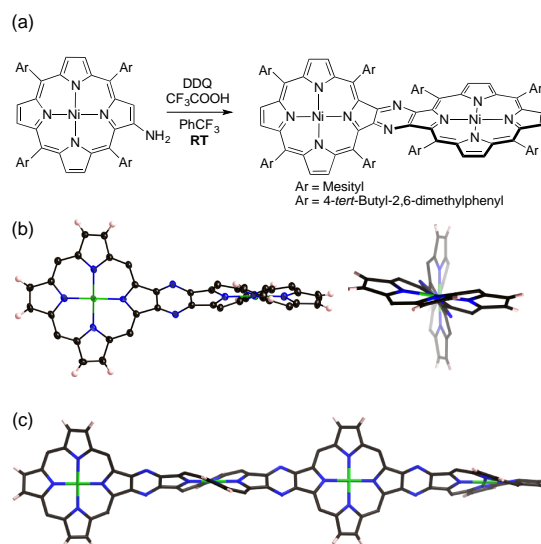


図1. (a) ねじれたポルフィリンの合成, (b) ねじれたポルフィリン二量体の X 線構造, (c) ねじれたポルフィリン四量体の X 線構造

我々はさらに、ねじれたポルフィリン二量体が溶液中でねじれを反転する挙動を示し、ラセミ体として存在することを明らかにした。最近、このねじれの動的挙動を利用し、ポルフィリン二量体のねじれによるキラリティーを、キラルアミンの金属配位を利用することによって制御できることを見いだした。まず、ポルフィリン二量体の中心金属を亜鉛に変えることに成功し、X線結晶構造解析により中心金属によらず、ねじれた構造をもつことを明らかにした。その上で、立体配座のことなる二つの光学異性体アミンの添加により、鏡面对称の明確な CD スペクトルを誘起できることを見いだした。X線構造解析により、キラルアミンの亜鉛金属への配位の形式が異なることにより、ポルフィリンのキラリティーが誘起されたと同定した。この結果により、ねじれた分子多量体のキラリティーを外部刺激により制御できる可能性を示した。

(2). 酸化による BODIPY 多量体の合成

BODIPY は優れた発光特性を示すため、生体イメージング材料や有機 EL 材料への応用が期待されている。この BODIPY を縮環構造で連結した二量体は共役が有効に拡張し、近赤外領域まで達する吸収を示すことが報告されている。今回、BODIPY の 1 位にアミノ基を導入し、酸化すると縮環構造をもつ BODIPY 三量体が選択的に合成できることを見いだした (図 2a)。この三量体の構造は X 線構造解析により明確に同定した。三量体の吸収スペクトルは単量体と比べて大幅に長波長シフトし、近赤外領域まで達することを明らかにした。このことはアミノ基の酸化を用いることで簡単に近赤外吸収色素を構築できる結果であり、本手法の有用性を示した。

さらに、酸化剤を超原子価ヨウ素に変更すると、縮環体ではなくジアゾ架橋二量体が高収率で得られることを見いだした (図 2b)。この反応を繰り返し用いることで、ジアゾ架橋 BODIPY 四量体の合成に成功した。得られた四量体は X 線構造解析によりその構造を明らかにしており、高い平面性をもった構造であることを同定した。吸収スペクトルおよび電気化学測定により、ジアゾ基を介して有効に共役が拡張しており、近赤外吸収色素となることを明らかにした。

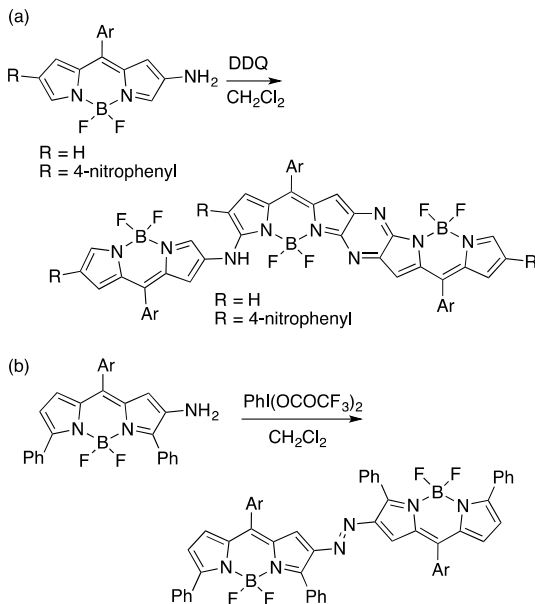


図 2. 酸化による BODIPY 多量体の合成

(3). ヘテロ元素含有バッキーボウルの合成

窒素を骨格内部にもつボウル型分子「アザコラニユレン」の合成に世界で初めて成功した。この分子はヘテロフラーレンの部分構造として注目されているが、反応活性なアミン型窒素と歪み構造をもつため、従来の厳しい条件では合成が不可能であった。一方、同氏は自身の開発した手法であるアミノフェナントレンの酸化反応を利用し、溶液プロセスのみの使用で総収率 10% という高い効率でアザコラニユレンの合成を達成した (図 3a)。さらに、この分子は酸性条件で安定なカチオ

ンラジカルが生成するという、含窒素平面分子には見られない挙動を示すことを見だし、曲面構造に特異的な物性を明らかにした。また、この分子は C_{60} との電荷移動相互作用に基づく強い会合挙動を示すことも突き止めた (図 3c)。さらに、 C_{60} との会合体形成により、電荷移動度が 10 倍に増大することを見いだした (図 3d)。これは、コラニユレンやスマネンなどの従来のポウル型分子には見られない特徴である。これらの結果は含窒素曲面 共役分子が優れた電子材料として有用であることを初めて実証した研究であり、材料化学分野へ極めて大きな波及効果をもたらすものとして一般科学誌 Nat. Commun. 誌に掲載された。

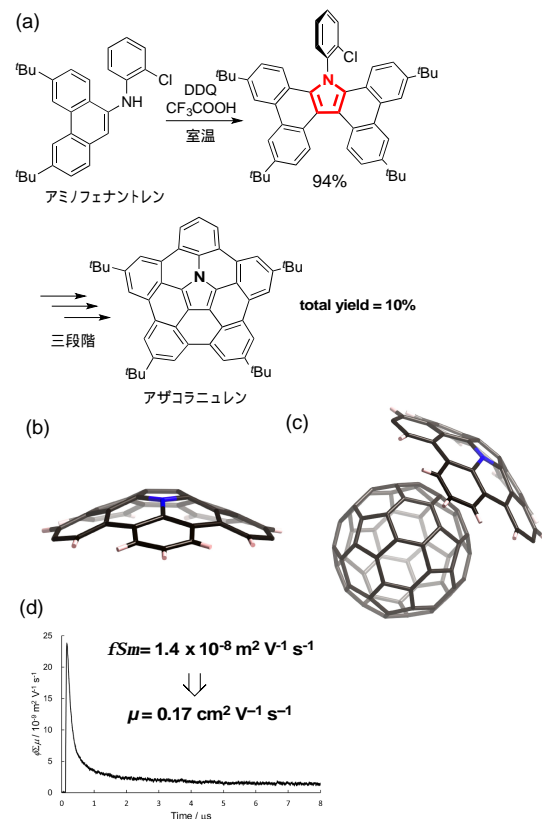


図 3. (a)アザコラニユレンの合成, (b) アザコラニユレンの X 線構造, (c) アザコラニユレントフラーレンの 1:1 会合体の X 線構造, (d) アザコラニユレン/フラーレン会合体の固体中でのキャリア移動度

(4). ヒドロキシオリゴアセンの酸化による高発光性 拡張ヘリセンの合成

オリゴアセンはジグザグ型グラフェンの最小単位の部分モデルである。今回は末端にヒドロキシ基を導入し、酸化することでジケト型の対面型二量体が高収率で得られることを見いだした (図 4)。すなわち、酸化することによって脱芳香族化した生成物が安定に得られたということになる。ベンゼン環の酸化ではこのような生成物は得られないことから、より高次のアセンにおいて特有の反応であることが示唆される。

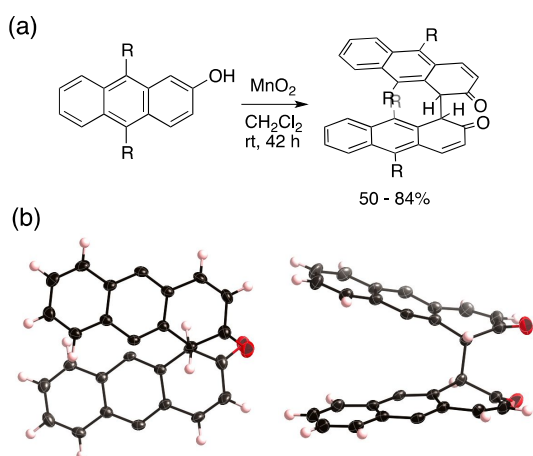


図 4. (a) ヒドロキシアントラセンの酸化反応, (b) ジケト体の X 線構造

さらに、酸による縮環反応を用いることで発光性の歪んだ π 共役分子へ変換することにも成功した。いずれの実験操作も簡便であり、室温で進行する穏和なものであることから、他の基質への展開の可能性も開けた。今後はより大きなモデルを用いることにより、積層型二量体が得られるかを追究する。

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 13 件)

"Control of Conformation and Chirality of Nonplanar π -Conjugated Diporphyrins using Substituents and Axial Ligands"
S. Ito, S. Hiroto, N. Ousaka, E. Yashima, H. Shinokubo, *Chem. Asian J.* **11**, 936-942. (2016), 査読有.

(DOI: 10.1002/asia.201600105)

"Synthesis of Ni^{II} and Al^{III} 10-azacorroles through coordination-induced cyclisation involving 1,2-migration"

H. Omori, S. Hiroto, H. Shinokubo, *Chem. Commun.*, **52**, 3540 (2016), 査読有.

(DOI: 10.1039/C5CC10247B)

"Fully-Substituted 1,3-Butadienes as π -Conjugated Linkers between Pyrenes"

K. Oda, S. Hiroto, D. Sakamaki, S. Shu, H. Shinokubo, *Chem. Lett.* **45**, 403-405 (2016), 査読有.

(DOI: 10.1246/cl.151181)

"Indolyindolinone: Easily Accessible, Tunable, and Wide-Range Absorbing Dyes"

A. Shigeno, T. Matsuno, S. Hiroto, H. Shinokubo, *Chem. Lett.* **44**, 1703-1705 (2015), 査読有.

(DOI: 10.1246/cl.150815)

"Nitrogen-Embedded Buckybowl and Its Assembly with C₆₀",

H. Yokoi, Y. Hiraoka, S. Hiroto, D. Sakamaki, S. Seki, and *H. Shinokubo, *Nat. Commun.*, **6**, 8215 (2015). (査読有)

(DOI: 10.1038/ncomms9215)

"Isolation of a 1,4-Diketone Intermediate in Oxidative Dimerization of 2-Hydroxyanthracene and Its Conversion to Oxahelicene",

T. Matsuno, Y. Koyama, S. Hiroto, J. Kumar, T. Kawai, and H. Shinokubo, *Chem. Commun.*, **51**, 4607-4610 (2015). (査読有)

(DOI: 10.1039/C5CC00764J)

"Synthesis of Highly Twisted and Fully π -Conjugated Porphyrinic Oligomers",

S. Ito, S. Hiroto, S. Lee, M. Son, I. Hisaki, T. Yoshida, D. Kim, N. Kobayashi, and H. Shinokubo,

J. Am. Chem. Soc., **137**, 142-145 (2015).

(査読有)

(DOI: 10.1021/ja511905f)

"Synthesis of Diazo-Bridged BODIPY Dimer and Tetramer by Oxidative Coupling of β -Amino-Substituted BODIPYs",

H. Yokoi, S. Hiroto, and H. Shinokubo, *Org. Lett.*, **16**, 3004-3007 (2014). (査読有)

(DOI: 10.1021/o1501131j)

"Synthesis of Curved Hexa-*peri*-hexabenzocoronenes"

R. Yamaguchi, S. Hiroto, and H. Shinokubo, *Chem. Lett.*, **43**, 1637-1639 (2014). (査読有)

(DOI: 10.1246/cl.140577)

"Synthesis of Regioselective Double Cyclization of

5,15-Bis(trimethylsilylethynyl)porphyrin to Provide Di(oxoethano)porphyrin"

K. Oda, S. Hiroto, and H. Shinokubo, *Chem. Lett.*, **43**, 1444-1446 (2014). (査読有)

(DOI: 10.1246/cl.140470)

"Facile Synthesis of Nitrogen-Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Perylene Bisimides",

S. Ito, S. Hiroto, and H. Shinokubo, *Chem. Lett.*, **43**, 1309-1311 (2014). (査読有)

(DOI: 10.1246/cl.1403302)

"Silylethynyl Substituents as Porphyrin Protecting Groups for Solubilization and Selectivity Control"

K. Oda, M. Akita, S. Hiroto, and H. Shinokubo, *Org. Lett.*, **16**, 1818-1821 (2014). (査読有)

(DOI: 10.1021/o1500569b)

"Oxidation of 2-Amino-Substituted BODIPYs Providing Pyrazine-Fused BODIPY Trimers",

H. Yokoi, N. Wachi, S. Hiroto, and H. Shinokubo, *Chem. Commun.*, **50**, 2715-2717 (2014). (査読有)

(DOI: 10.1039/C3CC48738E)

[学会発表](計 26 件)

Satoru Hiroto, Takashi Matsuno,

Hiroshi Shinokubo
"Synthesis and substituent effect of
-extended helicenes based on
tetracenes"

第63日本化学会春季年会、2016年3月24
日~27日、同志社大学京田辺キャンパス(京
都)

廣戸 聡, 横井 寛生, 酒巻 大輔, 関
修平, 忍久保 洋, "曲面含窒素 共役分子の
合成とフラレン包摂挙動"

第63回応用物理学会春季学術講演会、2016
年3月19日~22日、東工大大岡山キャン
パス(東京)

廣戸 聡, 伊藤 覚, 忍久保 洋, "高度
にねじれたポルフィリン多量体の合成"

第69回有機合成化学協会関東支部シンポジ
ウム、2015年5月16日、横浜国立大学(神
奈川)

廣戸 聡, 後藤 澄光, 忍久保 洋, "ア
ニリンの酸化反応を応用したアントラセン
縮環多量体の合成"

第25回基礎有機化学討論会、2014年9月8
日、東北大学青葉台キャンパス(仙台)

廣戸 聡, 後藤 澄光, 小山 祐太郎,
忍久保 洋, "アントラセンの酸化反応によ
る 拡張ピラジン・ピロールおよびフラン
の合成"

第43回複素環化学討論会、2013年10月
17日、長良川国際会議場(岐阜)

廣戸 聡, 小田 一磨, 忍久保 洋, "ピ
レン含有共役オリゴエンの合成と構造"

第24回基礎有機化学討論会、2013年9
月5日、東京

Satoru Hiroto, Yutaro Koyama, Kiyohiko
Goto, Hiroshi Shinokubo, "Oxidative
Dimerization of Oligoacenes to Construct
Distorted π -Conjugated Molecules", ISNA-15,
2013/7/30, Taipei, Taiwan.

Satoru Hiroto, Ami Shigeno, Hiroshi
Shinokubo, "Synthesis of Porphyrin Analogues
with Indole Units and Their Metal Complexes"
ICPP-8, 2014/6/22, Istanbul, Turkey.

Satoru Hiroto, Yutaro Koyama, Takashi
Matsuno, Tsuyoshi Kawai, Hiroshi Shinokubo,
"Synthesis of oxa[7]helicenes as a highly
emissive helical-shaped molecule"

International Symposium on the Synthesis and
Application of Curved Organic π -molecules
and Materials, 2014/10/22, Uji, Kyoto.

"Room-temperature Synthesis of
Highly-Twisted Porphyrin Oligomers"

Satoru Hiroto, Satoru Ito, Hiroshi Shinokubo
the 9th International Conference on
Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia,
2014/12/1, Petaling Jaya, Malaysia.

"Synthesis of Highly Distorted
 π -Conjugated Functional Molecules "

Satoru Hiroto, Hiroshi Shinokubo,
8th International Conference on Materials for
Advanced Technologies of the Materials

Research Society of Singapore, 2015/7/1,
Singapore.

"Straightforward Synthesis of Highly
Twisted Porphyrin Oligomers"

Satoru Hiroto, Satoru Ito, Hiroshi Shinokubo,
250th ACS Meeting, 2015/8/19, Boston, USA.

Satoru Hiroto, Hiroshi Shinokubo,
"Synthesis of Highly Distorted π -Surfaces by
Oxidation of Functional Molecules" ISNA-16,
2015/7/9, Madrid, Spain.

"Straightforward synthesis of highly
twisted porphyrin oligomers"

Satoru Hiroto, Satoru Ito, Hiroshi Shinokubo
Pacifichem 2015, 2015/12/17, Honolulu,
Hawaii.

廣戸 聡, "高度な歪みを有する π 共役分
子合成法の開発"

大阪大学関研究室, 2014/6/18, 大阪大学吹
田キャンパス(大阪)

廣戸 聡, "高度な歪みを有する π 共役分
子合成法の開発"

第2回構造有機化学若手研究者研究会・ミ
ニシンポジウム, 2014/9/28, 北海道大学(札
幌)

廣戸 聡, " π 共役分子をねじる: ピラジ
ンからの出発"

π 造形若手研究会, 2014/11/22, 熱海(静岡)

廣戸 聡, "Straightforward Approach to 3D
 π -conjugated Molecules from 2D π -conjugated
System"

8th Singapore international Chemistry
Conference, 2014/12/16, Singapore, NUS.

廣戸 聡, "アニリンやフェノールの酸化
反応をベースとした高歪 π 共役分子の合
成"

第95回日本化学会春季年会, 2015/3/27, 日
本大学(千葉)

Satoru Hiroto, "Figuration of
Highly-Distorted π -Surface by Oxidation of
Functional π -Conjugated Molecules", 1st
International Symposium on π -System
Figuration, 2015/4/30, Nakanoshima Center
10F, Keizo Saji Memorial Hall, Japan.

① 廣戸 聡, "歪んだ 平面の新規構築法:
酸化反応による迅速合成"

九州大学 CMS セミナー, 2015/6/5, 九州大
学伊都キャンパス(福岡)

② Satoru Hiroto, "Creation of novel
three-dimensional π -conjugated element blocks
with highly curved surface"

Mini-symposium, 2015/10/26, VCU,
Richmond, USA.

③ Satoru Hiroto, "Creation of novel
three-dimensional π -conjugated element blocks
with highly curved surface"

PPC-14, 2015/12/7, Kauai, Hawaii.

④ Satoru Hiroto, "The synthesis of novel
 π -conjugated molecules with highly distorted
surface"

University of Arizona, 2016/1/7, Tucson, USA.

⑳ Satoru Hiroto, "Straightforward Approach to Novel Curved- π Molecules: Synthesis, Structures and Applications"
University of Virginia, 2016/1/29, Virginia, USA.

㉑ 廣戸 聡, 二次元 共役分子を素材とした新規機能性曲面構造の創出, 超分子創製化学セミナー、2016/2/29, 立命館大学前田研(滋賀).

〔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

<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/hshino/sub/people/hirototo.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

廣戸 聡 (HIROTO, Satoru)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30547427

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：