

報告番号

甲 第 1144 号

主 論 文 の 要 旨

論文題目

Creation of functional molecules based on

π -extended perylenes and porphyrins

(π 拡張ペリレンおよびポルフィリンを基盤とした機能性分子の創出)

氏 名 伊藤 覚

論 文 内 容 の 要 旨

1. Introduction

π 共役分子は導電性や光物性に優れるため、有機トランジスタや有機太陽電池などへの応用へ向けてさかんに研究が行われている。一般に、 π 共役分子の共役を拡張することにより物性の変化が期待できる。特に縮環による π 拡張は物性の変化が大きく、非常に有効な手法である。しかし、縮環構造の構築は必ずしも容易ではない。既存の π 共役分子に対して自在に縮環反応を行うことができれば有用であるが、利用できる反応は限られている。そこで、本研究では優れた光物性・電気化学特性をもつペリレンビスイミドとポルフィリンの縮環反応を開拓するとともに、合成された π 共役分子の構造と物性・機能に関する研究を行うこととした。

ペリレンビスイミド(以下 PBI)は、オルト位とベイエリアという修飾可能な 2 種類の部位をもつ(Figure 1 左)。また、ポルフィリンも β 位と meso 位に 2 種類の修飾部位をもつ(Figure 1 右)。これらの位置の修飾反応を足がかりとして縮環反応を行うことにより新規 π 骨格を構築できる。しかし、従来は利用できる修飾反応が限定的であり、 π 拡張を簡便かつ自在に行うことは現在でも容易ではない。過去にも π 拡張 PBI や π 拡張ポルフィリンが合成されているが、PBI ではオルト位選択性な π 拡張の例はほとんどない。また、ポルフィリンでは β 位で縮環した二量体が報告されているが合成が多段階であることや厳しい反応条件が必要になるため改善の余地がある。本研究では、PBI のオルト位選択性のボリル化反応を足がかりとする新規 π 拡張ペリレンビスイミドの開発を行った。また、 β -アミノポルフィリンの酸化的縮環反

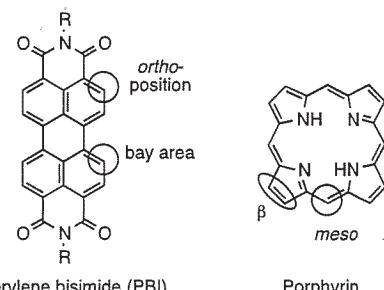
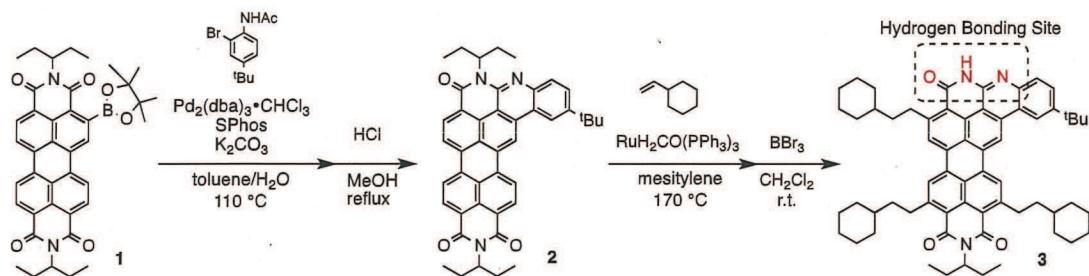


Figure 1. Perylene bisimide and porphyrin

応を用いた簡便な縮環的2量化反応の開発を行った。さらに、これらの反応を用いることによって水素結合能をもつπ拡張ペリレンイミドやねじれという特性を付与したπ拡張ポルフィリンといった新規機能性π共役分子の創成に成功した。

2. Synthesis of Pyridine-Fused Perylene Imides with an Amidine Moiety for Hydrogen Bonding

PBIは高い蛍光量子収率、優れた電子受容性、光安定性を持つことから有機電子材料として応用が期待されている。PBIにはオルト位とベイエリアの2種類の修飾可能な部位があるが、従来はベイエリアでのπ拡張に限られてきた。しかし、最近、遷移金属触媒を用いたオルト位選択性の修飾反応が報告されている。そこでこの修飾反応を足がかりに、これまで合成例のないオルト位でπ拡張したPBIの開発を行った。オルト位とイミド部位でπ拡張することで、ピリジン部位を導入し、新たな水素結合部位として利用することを期待して研究を行った。



Scheme 1. Synthesis of pyridine-fused perylene imides with amidine moiety

オルト位選択性のボリル化反応を用いて合成したモノホウ素化PBI **1**の鈴木-宮浦クロスカップリングと脱水縮合により、新規π拡張PBI **2**を合成することに成功した。さらにRu触媒を用いたアルキル化により溶解性を向上させ、三臭化ホウ素を用いた選択性的脱アルキル化により水素結合部位をもつπ拡張PBI **3**の合成に成功した(Scheme 1)。PBI **3**は期待通りの水素結合能をもち、ペンタフルオロ安息香酸とのアミジニウムカルボキシレート形成により、蛍光強度が大きく増大することを明らかにした(Figure 2)。

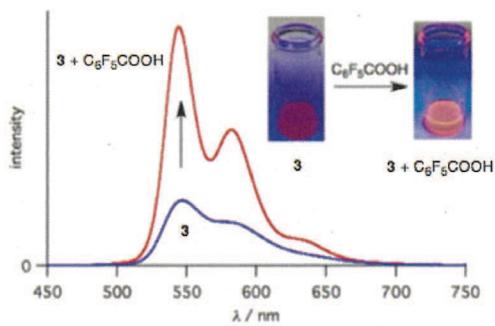


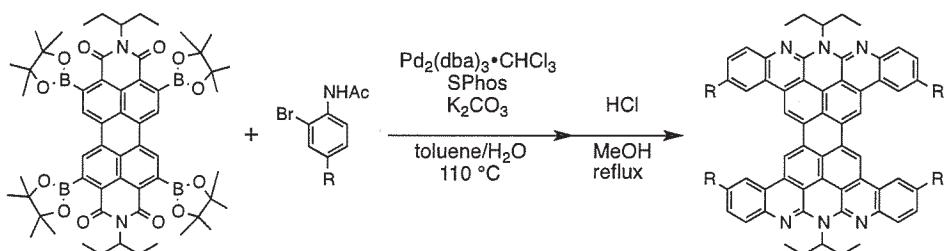
Figure 2. Change of emission spectra of 3

3. π-Extended Fluorubins: Facile Synthesis of Nitrogen-Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Perylene Bisimides

窒素を含む多環芳香族炭化水素は、n型半導体として有機エレクトロニクス分野での応用

が期待されている。しかし、広い π 共役平面をもつ含窒素多環芳香族炭化水素は合成困難であり報告例が少ない。そこで前章で開発した合成法を応用し、含窒素多環芳香族炭化水素の合成を試みた。

テトラホウ素化PBIとブロモアセトアニリドとのクロスカップリング、続く脱水縮合により、様々な置換基をもつ含窒素多環芳香族炭化水素を短工程で合成することに成功した(Scheme 2)。X線結晶構造解析により、合成した化合物は高い平面性をもつことが分かった。さらに、紫外可視吸収スペクトルにおいてソルバトクロミズムを示すことを明らかにした。本研究は広い π 共役平面を持つ含窒素多環芳香族炭化水素を短工程で簡便に合成できるため有用であり、イミド部位をもつ他の系への応用が期待できる。

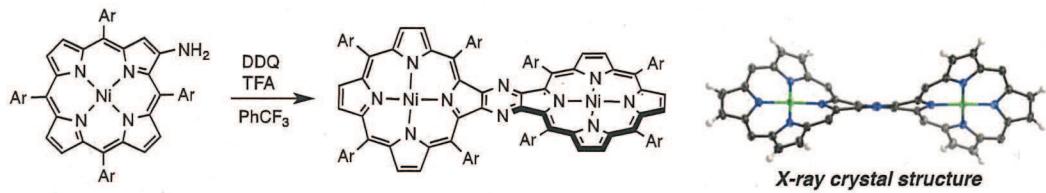


Scheme 2. Synthesis of π -extended fluorobine from perylene bisimides

4. Synthesis of Highly Twisted and Fully π -Conjugated Oligoporphyrins

曲面 π 共役系をもつフラーレンやカーボンナノチューブはユニークな物性を示すため、分子エレクトロニクスの分野で注目が集まっている。しかし、 π 共役化合物は通常は平面構造をもっており、曲面 π 共役系をもつ分子の合成は非常に困難である。曲面 π 共役系の構造として主に「湾曲構造」と「ねじれ構造」に分けることができる。湾曲構造はバッキー・ボウルやシクロパラフェニレンなどが代表的であり、近年の盛んに研究されているため、多様な合成法が報告されている。一方、ねじれ構造は過去にツイステットアセンと呼ばれるねじれた π 共役化合物が合成されているが、合成条件が厳しくポルフィリンなどの機能性分子への適応は困難であった。このため、ねじれが分子の性質に与える影響については未解明な点が多い。本章ではポルフィリンを連結する酸化的縮環反応を立体的にかさ高い置換基をもつポルフィリンに適用することで大きなねじれをもつ π 拡張ポルフィリンを簡便に合成することを目指した。

β 位にアミノ基を導入したポルフィリンをトリフルオロ酢酸存在下DDQで酸化すると、効率よく二分子のポルフィリンがつながることを見いだした(Scheme 3)。さらに、この反応を繰り返すことによって4つのポルフィリンを連結し、今までで最大のねじれをもつ π 共役分子を合成することに成功した(Figure 3)。また、この反応を様々な置換基を持つポルフィリンへ適応することでねじれ角が異なるポルフィリン二量体の合成に成功した。そしてそれらの物性を比較することにより、光吸収波長や電子的性質に対するねじれ影響を明らかにした。



Scheme 3. Synthesis of highly twisted diporphyrins

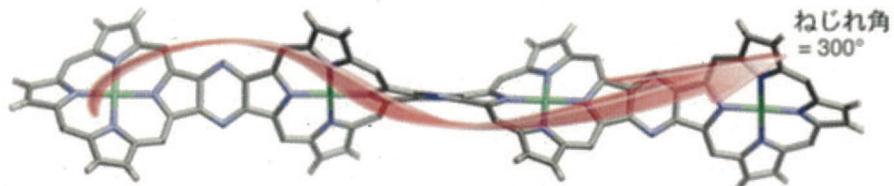
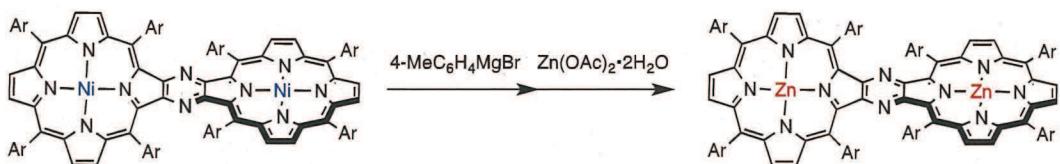


Figure 3. X-ray crystal structure of twisted tetraporphyrin

5. Control of Conformation and Chirality of Nonplanar π -Conjugated Diporphyrins using Substituents and Axial Ligands

ポルフィリンのコンフォメーションは置換基や軸配位子の影響を大きく受けるため、それらを用いてコンフォメーションを制御することができる。前章で合成に成功したねじれたポルフィリン二量体には右巻きと左巻きの光学異性体が存在し、室温溶液中で速い平衡にあることをNMR測定から明らかにしている。一方、ねじれた π 共役分子の合成の報告が近年増えてきてはいるが、その巻き方向を制御した例はない。本章では、ポルフィリン中心金属への軸配位を利用してねじれた π 共役分子の巻き方向の制御を試みた。まず、軸配位を可能にするため、ねじれたポルフィリン二量体の中心金属として亜鉛を導入した(Scheme 4)。亜鉛ポルフィリン二量体に対して光学活性な1-フェニルエチルアミンを添加したところ、CDスペクトルにおいて明確なコットン効果が観測された(Figure 4)。この際、NMR測定からねじれた二量体の巻き方向が一方へ偏っていることを明らかにした。さらに、X線結晶構造解析およびDFT計算からこのキラル誘起の機構を明らかにした。



Scheme 4. Synthesis of highly twisted Zn(II) diporphyrins

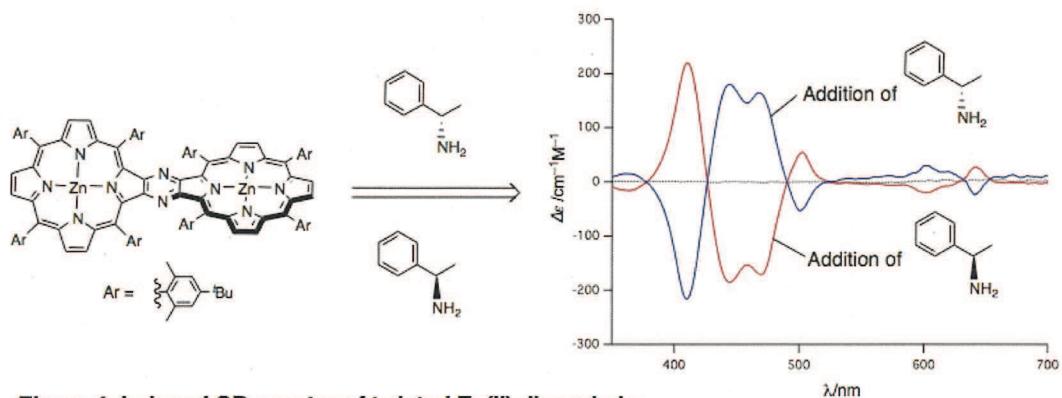


Figure 4. Induced CD spectra of twisted Zn(II) diporphyrin

6. Conclusion

本研究では、PBI やポルフィリンの π 共役を拡張するあらたな手法を開発することに成功し、新規機能性分子の創出に成功した。さらに合成された機能性 π 共役分子の構造と物性・機能に関する研究を行うことにより、水素結合能やねじれによる物性変調といった特性を明らかにした。本手法を他の π 共役分子へ応用することで様々な新規機能性分子の創出が期待される。