

令和 2 年 4 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14199

研究課題名(和文) 含窒素多環芳香族化合物の高次機能化

研究課題名(英文) Functionalizations of Nitrogen-doped Polycyclic Aromatic Compounds

研究代表者

田中 隆行 (Tanaka, Takayuki)

京都大学・理学研究科・助教

研究者番号：20705446

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)：窒素原子を含む多環芳香族炭化水素化合物を開拓し、湾曲した構造に起因する新規物性の発現や分子の集合挙動の変化を明らかにした。この目的のため、求核置換反応を用いた新規ヘテロ[8]サーキュレン合成法やコラニユレンの周辺部アミノ化反応を新規開発し、得られた化合物の立体構造はX線結晶構造解析で明らかにした。溶解性や光物性に関する詳細な検討もおこなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

湾曲した構造をもつ分子の合成は一般に難しく、自らが開発したオリジナル分子を非平面構造に展開した意義は大きい。さらに、そうした非平面構造の含窒素多環芳香族炭化水素化合物に特有の物性の解明にも挑み、ラジカルカチオンの安定化や溶解性の高さなど、有機電子材料や有機磁性材料として有用な性質を見出した。

研究成果の概要(英文)：I have explored novel polycyclic aromatic hydrocarbons containing nitrogen atoms in the core. Particular focus has been provided to their distorted structures induced by peripheral functionalization, and molecular assembly. For this purpose, I developed new reactions such as nucleophilic aromatic substitution reaction to form diazadithia[8]circulene and palladium-catalyzed amination reaction on corannulene. The structures of new products were revealed by X-ray diffraction analysis. Studies on their solubility in organic solvents and photophysical properties have been also conducted.

研究分野：有機化学

キーワード：サーキュレン 求核置換反応 蛍光 非平面構造 溶解性 ラジカルカチオン コロール 反芳香族性

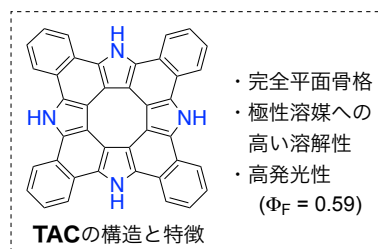
科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

精密有機合成を用いたナノカーボン分子の開拓は、構造制御されたナノカーボンのフラグメントを多種多様に作り出し、体系的な学理の構築に寄与している。また、炭素以外の元素を分子骨格内に精確にドープレし、その物性を変化させることもできる。その結果、窒素やホウ素や他の典型元素、また六員環以外の大員環骨格を組み込んだ、ヘテロナノカーボンともいべき化合物群が無数に報告され、開拓が進められてきた。しかしながら、真に有用な構造および新概念の定着には至っておらず、オリジナル骨格をさらに深化させた新たな高次機能の開拓が必要と考えられる。

テトラアザ[8]サーキュレン (TAC) は、4回対称性を有する平面芳香族化合物であり 2016 年に初めて合成された。青色発光を示すことや、光物性を外周部の NH サイトの段階的アルキル化でチューニングできることなどがわかっており、さらなる応用が期待できる化合物であった。この化合物の積層化やさらなる周辺部修飾と縮環による湾曲化ができれば高次構造機能の実現に極めて有用であることから、テトラアザ[8]サーキュレンやその類縁体の開拓は重要な課題であった。

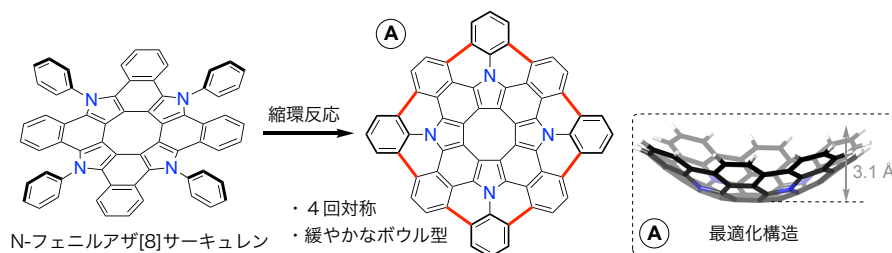


### 2. 研究の目的

これまでの研究で開拓してきたピロール骨格を含む多環芳香族化合物の構造をさらに拡張し、分子の湾曲化や集積化に伴う物性変化を明らかにする。加えて、精密有機合成をベースとした魅力的な新規化合物群を開拓する。具体的には以下のようなテーマを遂行した。

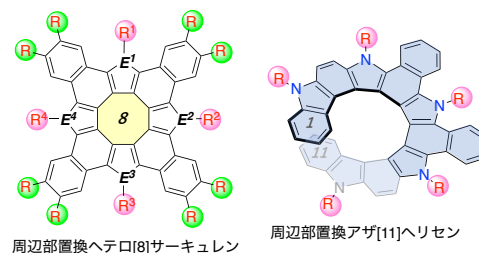
#### (1) テトラアザ[8]サーキュレンの周辺部修飾・縮環反応による分子骨格の湾曲化

テトラアザ[8]サーキュレンの窒素上にアリール基を導入し、酸化的縮環反応や遷移金属触媒反応を用いて緩やかなボウル型構造をもつ化合物 **A** を合成する。得られた化合物の構造解析や、球状分子との相互作用、レドックス特性などの性質を解明する。



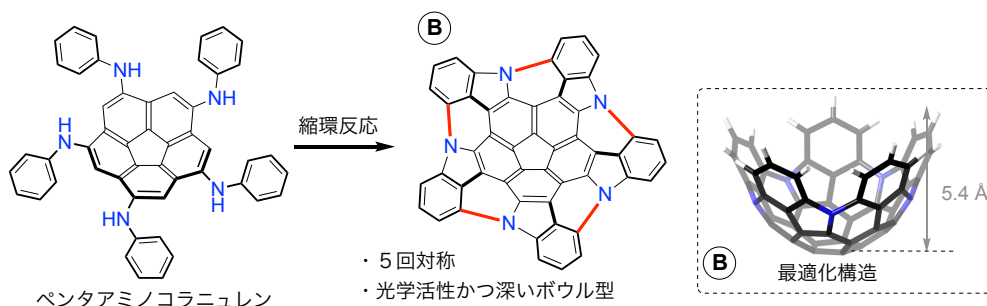
#### (2) ヘテロ[8]サーキュレン類縁体の開拓

[8]サーキュレン骨格の周辺部のヘテロ芳香環に窒素以外の元素や置換基を導入したヘテロ[8]サーキュレン類縁体やアザヘリセンを合成する。合成法として、非環状の前駆体を出発物に用いた酸化反応を検討する。得られた化合物の構造・電子状態・光物性・集合挙動などを各種測定により解析する。外周部に水溶性の置換基を導入して水溶性  $\pi$  共役分子を合成する。



#### (3) 新規合成法による魅力的な $\pi$ 電子系化合物の合成と物性解明

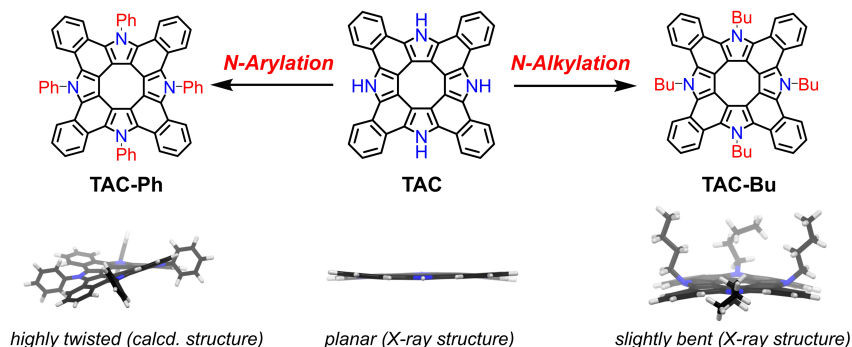
サーキュレンの一種であるコラニユレンを用いて外周部に窒素原子を導入し、縮環反応を用いて深いボウル型の化合物 **B** を合成する。得られた化合物の構造・物性解明に加えて、キラルカラムを用いた光学分割に挑戦する。



### 3. 研究の方法

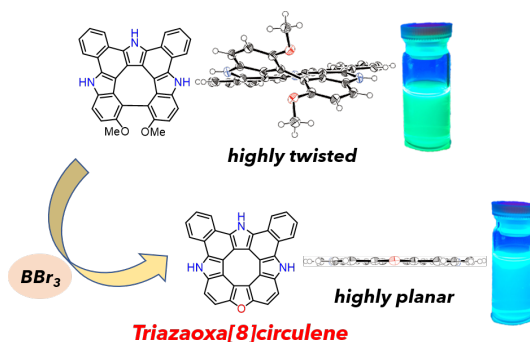
#### (1) テトラアザ[8]サーキュレンの周辺部修飾・縮環反応による分子骨格の湾曲化

テトラアザ[8]サーキュレンに対し、塩基存在下ヨードブタンを作用させることで窒素上を段階的にブチル化できることがわかっていたが、同手法を用いた N-アリール化は成功していなかった。アルキル化では母核がわずかに歪んだ構造が誘起されることがわかっているが、N-アリール化の場合には大きく環構造が歪むことが理論計算により予想されている。そこで、新たにジアザジチア[8]サーキュレンを合成し、酸化によりチオフェン S, S'-ジオキシドへと変換したのちに、求核置換反応を行うことで N, N'-ジアリールテトラアザ[8]サーキュレンを合成した。この際、求核剤として、2,6-ジクロロフェニルアニリンを用いて周辺部を縮環した化合物の合成にも挑戦した。



#### (2) ヘテロ[8]サーキュレン類縁体の開拓

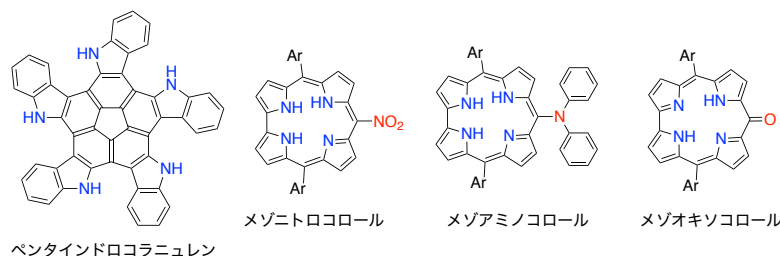
アザ[8]サーキュレン類縁体の合成には、非環状前駆体である 2,5-ビス(2-インドリル)フェニルピロールを用いる方法が効率的であることがわかっていた。今回、メトキシ基を有する前駆体を合成し、その酸化反応をおこなうことで、大きく湾曲したアザ擬[8]サーキュレンの合成をおこなった。またその脱メチル化によりフラン環を形成し、トリアザオキサ[8]サーキュレンを合成した。これらの化合物の溶解性や光物性について調査した。



#### (3) 新規合成法による魅力的な π 電子系化合物の合成と物性解明

[5]サーキュレン (コラニユレン) に対し、ペンタヨード化と遷移金属触媒を用いたアミノ化反応により、ペンタアミノコラニユレンを合成した。さらに、遷移金属触媒を用いた分子内炭素-炭素結合生成反応により、インドール環が5つ縮環したペンタインドロコラニユレンを合成した。これらの化合物は全て、NMR, HR-MS, UV/Vis スペクトル, および単結晶 X 線構造解析で同定し、その物性を明らかにした。ペンタインドロコラニユレンに対し、酸化反応や高温反応を用いてさらなる縮環反応を検討した。

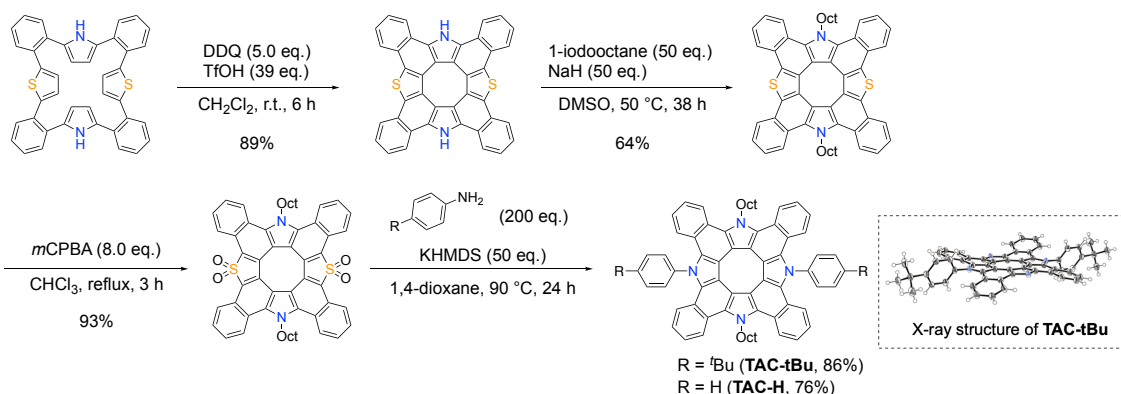
また、芳香族化合物であるコロールについて、ニトロ化、アミノ化、酸素化などの周辺部修飾により物性変化を検討した。



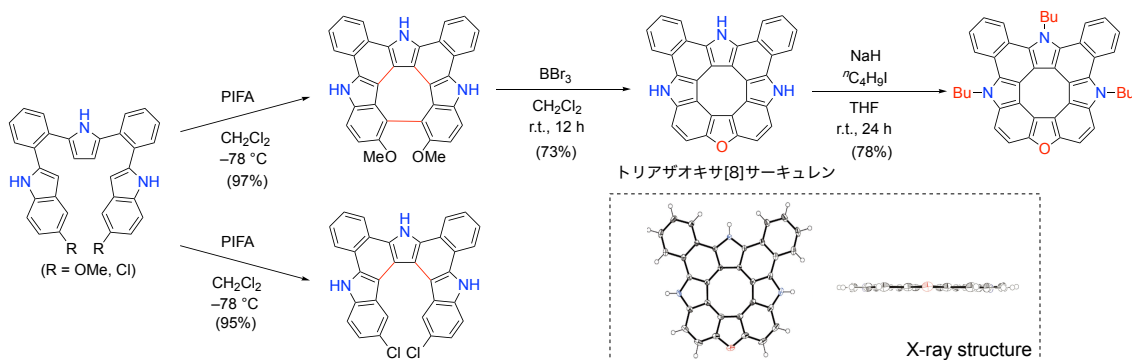
### 4. 研究成果

外周部修飾した TAC を合成するため、新たな合成法を検討した。チオフェンとピロールから成る環状化合物を出発原料とし、酸化的縮環反応でジアザジチア[8]サーキュレンを合成した。溶解性を高めるために窒素上をオクチル化し、チオフェン部分を酸化してチオフェン S, S'-ジオキシドへと変換したのちに、アニリンによる求核置換反応で N, N'-ジアリールテトラベンゾテトラアザ[8]サーキュレン TAC-tBu および TAC-H を合成した。これらの化合物は N-アルキル化体よりも平面から大きく歪んだ構造を有していた。さらに、TAC-tBu および TAC-H は一電子酸化により速やかにラジカルカチオンを与えた。それらのラジカルカチオン種は空気中でも安定に取り扱う

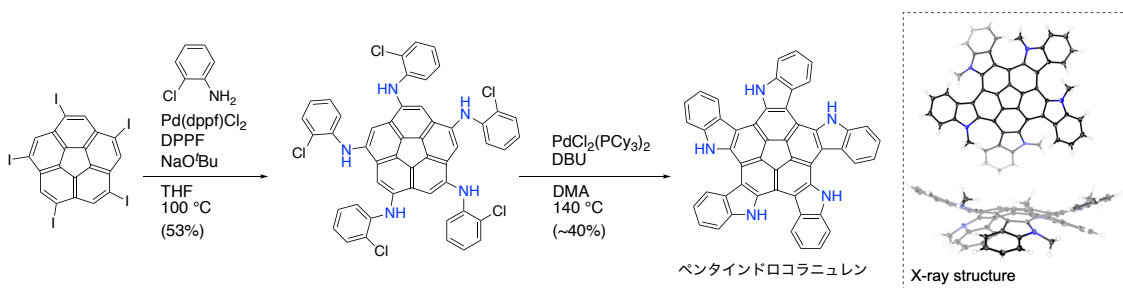
ことができ、単結晶 X 線結晶構造解析や詳細な磁気物性の測定が可能であった。求核剤として 2,6-ジクロロアニリンを用いると置換反応が進行せず、テトラアザ[8]サーキュレン骨格が得られなかった。



非環状前駆体に対して酸化反応をおこなうと、クロロ化体からはアザヘリセンが得られるのに対し、メトキシ化体からは擬アザ[8]サーキュレンが得られた。メトキシ基を脱メチル化すると、自発的にフラン環を生成し、トリアザオキサ[8]サーキュレンが得られた。この化合物は完全な平面構造を有するが、THF やアセトンへの溶解性が TAC よりもさらに高いことがわかった。溶解性は、N-ブチル化体でさらに向上した。これらの化合物は高い発光量子収率を示し、低極性溶媒存在化でも凝集しないことがわかった。また DMSO 中では発光量子収率が大きく向上することもわかった。

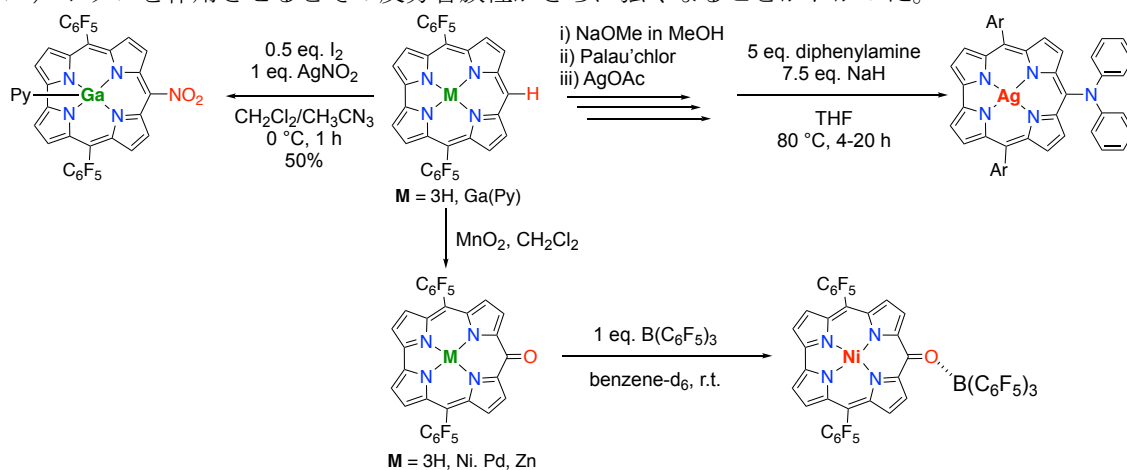


ペンタヨードコラニユレンに対して、パラジウム触媒下でオルトクロロアニリンを作用させるとペンタアミノコラニユレンが得られた。さらに、パラジウム触媒下高温で反応をおこなうと、五箇所の炭素—炭素結合が新たに生成し、ペンタインドロコラニユレンが高収率で得られた。その N-メチル化体の X 線結晶構造解析に成功し、インドール間の立体反発によりバタフライ型に曲がった構造を有していることが明らかになった。さらにペンタインドロコラニユレンに対して高温での窒素—炭素結合生成反応を試しているが、生成物の同定には至っていない。



メゾフリーコロールの周辺部修飾反応の開拓では、メゾニトロ化、クロロ化、オキシ化体を得ることに成功した。ニトロ化はガリウム錯体においても進行した。クロロ化体に対し、ペンタフルオロフェニル基のパラ位をメトキシ化した後に銀錯化し、そこにジフェニルアミンを加えると求核置換反応が進行してメゾジフェニルアミノコロールが得られた。このコロールを DDQ で酸化するとイソコロールが得られた。メゾオキシ化体は弱い反芳香族性が見られ、その強さは錯体にするほど大きくなった。ニッケル錯体に対し、ルイス酸であるトリス（ペンタフルオロフェニル）

ル) ボランを作用させるとその反芳香族性がさらに強くなることがわかった。



これらの研究成果はいずれも、研究代表者自らが開拓してきた分子群をさらに発展させた結果であり、独創性の高い研究である。その多くが海外の出版社の査読付き論文として発表されており、高い評価を受けている。今後は、今回うまくいかなかった反応について、分子デザインの再構築を含めて再検討していきたい。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 K. Ueta, T. Tanaka, and A. Osuka	4. 巻 47
2. 論文標題 Synthesis and Characterizations of meso-Nitrocorroles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 916-919
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180309	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 Masataka Umetani, Takayuki Tanaka, and Atsuhiko Osuka	4. 巻 9
2. 論文標題 Conjugated double helices via self-dimerization of , ' -Dianilinothiopyrins	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 6853-6859
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8SC02739K	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 Shota Ooi, Daiki Shimizu, Ko Furukawa, Takayuki Tanaka, and Atsuhiko Osuka	4. 巻 57
2. 論文標題 Stable Face-to-Face Singlet Diradicaloids: Triply-Linked Corrole Dimer Gallium(III) Complexes with Two u-Hydroxo-Bridges	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemistry International Edition	6. 最初と最後の頁 14916-14920
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201810200	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 Shota Ooi, Takayuki Tanaka, Takahisa Ikeue, Kazuhisa Yamasumi, Kento Ueta, Daiki Shimizu, Masatoshi Ishida, Hiroyuki Furuta, and Atsuhiko Osuka	4. 巻 N/A
2. 論文標題 Bis-copper(II) Complex of Triply-linked Corrole Dimer and Its Dication	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 N/A
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201801467	査読の有無 無
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 Kento Ueta, Takayuki Tanaka, and Atsuhiko Osuka	4. 巻 24
2. 論文標題 Synthesis of meso-Diarylaminocorroles via SNAr Reactions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 642
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules24030642	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 Fengkun Chen, Yongseok Hong, Yusuke Matsuo, Dongho Kim, Takayuki Tanaka, and Atsuhiko Osuka	4. 巻 N/A
2. 論文標題 ortho-Phenylene Bridged Hybrid Nanorings of 2,5-Pyrrolylenes and 2,5-Thienylenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 N/A
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.201900168	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

[学会発表] 計13件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Takayuki Tanaka
2. 発表標題 Aza[8]circulenes: Novel Fluorescent Hetero-PAHs
3. 学会等名 10th Singapore International Chemistry Conference (SICC10) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takayuki Tanaka, Kento Ueta, Shota Ooi, Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 u-Oxo-Bridged Dimers of Metallocorroles
3. 学会等名 ICPP10 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中隆行・植田賢人・大井翔太・大須賀篤弘
2. 発表標題 コロール典型元素錯体2018
3. 学会等名 第45回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中隆行・植田賢人・梅谷将隆・大須賀篤弘
2. 発表標題 ジアミノトリピリンの自己二量化による共役二重らせん形成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masataka Umetani, Takayuki Tanaka, Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 Synthesis of Novel Heteroporphyrinoids Using Dibromotripyrrin as a Precursor
3. 学会等名 ICPP10 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kento Ueta, Masaya Fukuda, Gakhyun Kim, Soji Shimizu, Takayuki Tanaka, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 meso-Aryl Corrole Silicon( )Complexes
3. 学会等名 ICPP10 (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 大井翔太・田中隆行・大須賀篤弘
2. 発表標題 メゾ-メゾ結合コロール二量体の酸化反応機構
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 梅谷将隆・田中隆行・大須賀篤弘
2. 発表標題 ジプロモトリピリンを前駆体を用いた新しいヘテロポルフィリノイド合成
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 植田賢人・田中隆行・大須賀篤弘
2. 発表標題 メゾ-ニトロコロールの合成と物性
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 梅谷将隆・田中隆行・大須賀篤弘
2. 発表標題 求核置換反応を用いた5,10-ジアザポルフィリンの合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 植田賢人・田中隆行・大須賀篤弘
2. 発表標題 メゾ位にジフェニルアミノ基を有するコロール誘導体の合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松尾悠佑・黄瀬光稀・田中隆行・大須賀篤弘
2. 発表標題 新規ヘテロ[8]サーキュレン分子の合成とその物性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水藤泰介・井澤主水・清水大貴・田中隆行・大須賀篤弘
2. 発表標題 8の字型オクタフィリンGe二核錯体の合成とそのキラリティ
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
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
---------------------------	-----------------------	----