

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02725

研究課題名(和文) 様々な次元性を有する含窒素ナノカーボンの創出と機能開拓

研究課題名(英文) Construction of nitrogen-containing nanocarbons with various dimensionality and development of their novel functions

研究代表者

高瀬 雅祥 (Takase, Masayoshi)

愛媛大学・理工学研究科(理学系)・准教授

研究者番号：90516121

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：ベンゼンを基軸とする従来の炭化水素系類縁体と比べて、かたち・電子機能発現の開拓を目的とし、ピロールを基軸とする含窒素ナノカーボンの創出とその機能開拓に取り組んだ。五員環であるピロールを用いることで、湾曲構造の実現、可逆な酸化還元特性と高酸化種の単離、環状共役に基づくグローバル芳香族・反芳香族性の発現やジラジカル性の発現、キラリティーを示す新たな物質群を新たに合成した。各種スペクトル測定、単結晶構造解析ならびに計算化学的手法を用いて新規化合物の同定と基礎物性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機エレクトロニクス材料に見られる電子系化合物は、ベンゼンを基軸として構成され、多くの研究例がある。その結果、構造に起因する種々の電子機能が見出され、必然的に次世代エレクトロニクス材料としての展開が期待されている。しかし、特殊な構造(次元性)を有するナノカーボンに関する研究は、まさに端緒に終わったばかりで、更なる研究が必要とされていた。本研究により、物質供給のしやすさ(合成の容易性)を満たし、明確に反芳香族性や開殻性を示す含窒素ナノカーボンを構築することができた。有機エレクトロニクスとしての展開が期待される新たな材料候補を創出することができたと言える。

研究成果の概要(英文)：We have worked on the creation of nitrogen-containing nanocarbons based on pyrrole and their functional exploration, with the aim of pioneering the expression of shape and -electronic functions compared to conventional hydrocarbon analogues based on benzene. By using pyrrole, a five-membered ring, we have newly synthesized a new group of materials that exhibit curved structures, reversible redox properties and isolation of highly oxidized species, expression of global aromatic and anti-aromatic properties based on cyclic conjugation, diradical properties, and chirality. Various spectroscopic measurements, single crystal structure analyses, and computational methods were used to identify the new compounds and elucidate their fundamental properties.

研究分野：構造有機化学

キーワード：含窒素ナノグラフェン 芳香族性 反芳香族性 キラリティー

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機エレクトロニクス材料に見られる電子系化合物は、ベンゼンを基軸として構成され、積層・凝集させた状態で用いられることが多いことから、一次元もしくは二次元に拡張された平面構造化合物として多く研究されてきた。これを受け、反芳香族性や開殻性といった、これまで知られてきた物性とは異なる性質を有する化合物も報告されるようになった。従来かさ高い置換基を導入し、速度論的安定性を確保しなければ単離できなかったが、5員環や7員環などをうまく組み合わせたり、ヘテロ原子を導入するなどして、熱力学的に安定な反芳香族化合物や開殻性化合物が得られるようになってきた。結果、必然的に次世代機能を有するこれら物質のエレクトロニクス材料としての展開が期待されるようになった。しかし、反芳香族性や開殻性といった「新しい」機能を示す安定な電子系化合物の例はまだ少なく、物質創成と機能開拓の点で、さらなる研究が必要な状況にあった。

2. 研究の目的

本研究では、申請者らが確立してきたピロール類を基軸とする合成手法を用いて、特殊な構造、電子状態を有する含窒素ナノカーボン類を創出すると共に、その機能開拓を行うことを目的とした。従来用いられてきたベンゼンと比べて弱い芳香族性を示すピロールを基軸とすることから、縮合に伴う共役の制御(拡張・遮断)が容易になり、光学特性の制御やグローバル芳香族・反芳香族性、ラジカルの性質の獲得といった、新しい電子系を構築する上で合理的かつ特徴的な設計戦略であると考えられた。

3. 研究の方法

これまでに我々は、ピロール類を用いたフッ化アレーンに対する芳香族求核置換(S_NAr)反応により、ピロール縮環アザコロネン類に関する研究を行ってきた。一連の研究で用いてきた合成手法を元に、おもに以下の課題に取り組んだ。(1) 様々な「曲面構造」を有する含窒素ナノカーボンの構築、(2) 様々な「電子状態」を有する含窒素ナノカーボンの構築、(3) 様々な「キラリティー」を有する含窒素ナノカーボンの構築、の三つである。

4. 研究成果

各研究課題に関連したおもな研究成果をまとめる。

(1) 様々な「曲面構造」を有する含窒素ナノカーボンの構築

既報のヘキサピロロヘキサアザコロネン(HPHAC)に関する研究を参考に、ピシクロ[2.2.2]オクタジエンで架橋した HPHAC 二量体を合成した。二つの HPHAC で挟まれた三次元空間の芳香族性について、実験・計算化学的検証を行った結果、増大されていることを明らかにした。さらに、ナフタレンとアセナフチレン縮環ピロールから構成される化合物の合成に成功した。当初期待したキラリティー構造としての単離精製には至らなかったが、ジカチオン種における弱い芳香族性などを明らかにした。

(2) 様々な「電子状態」を有する含窒素ナノカーボンの構築

既報の HPHAC の部分開環体(secoHPHAC)を原料として用い、カルボニル・チオカルボニル基で架橋した拡張 HPHAC(homoHPHAC)を合成した。一般に酸化還元によって実現される「芳香族」「反芳香族」の物性転換を、導入した官能基の極性制御で実現させることを期待した。様々な溶媒やLewis酸との相互作用、芳香族性について評価を行い、メチル化することで明確な反芳香族性の発現が示された。さらに、性質の異なる置換基を導入した homoHPHAC を複数合成し、反芳香族性におよぼす置換基効果について、吸収、NMR、単結晶構造解析ならびに計算化学的手法を用いて検証した。その結果、電子吸引力が強い置換基を導入した homoHPHAC において、反芳香族性が強くなることを明らかにした。

(3) 様々な「キラリティー」を有する含窒素ナノカーボンの構築

キラリティーを有する共役系化合物の一つとして、ピロールを縮環させたヘリセンを合成し、単結晶構造や酸化還元応答性などについて明らかにした。また、キラリカラムを用いた光学分割の後、CD や CPL 測定を行い、キラリな光学特性を調べた。特徴的な物性として、金属イオンを含まない有機化合物として比較的高い異方性因子($|g| = 3.7 \times 10^{-2}$)を有することが CPL スペクトルから分かった。その高い異方性因子について DFT 計算を行ったところ、電気遷移双極子モーメントと磁気遷移双極子モーメントの比率が 38:1 であり、比較的同程度の大きさを有しているためであると考えられた。また二つの遷移双極子モーメントのなす角度は 43 度であり、これら二つの要因によって高い g 値が得られたと言うことが理論計算によって考察された。

また、上記の研究課題と関連し、酸化還元活性な HPHAC 二量体を合成した。参照化合物として全ての外周部をピロールで縮環させていない化合物においても多段階の可逆な酸化還元応答性

を示し、中央のベンゼン環を直接連結させた二量体、ベンゼンで架橋した二量体のいずれの化合物においても同様の結果が得られた。さらに、ジカチオン種の ES スペクトルを調べたところ、ビスラジカルカチオンとして振る舞うことが分かった。これらの結果は、HPHAC の性質が互いに大きな影響を与えることなく、蓄積させることができたことを示している。

さらに、外周部に硫黄原子を挿入した類縁体の合成を行った。硫黄原子上の非共有電子対が外周部の環状共役に組み込まれると、22 電子系の芳香族化合物となる。これまで HPHAC 類に関する大環状共役は、全て酸化種において観測されたため、中性種での発現を期待した。種々検討の結果、中性種では環状共役に基づいた物性発現を明確に観測することができなかった。一方、これまでの類縁体と同様、弱いながらも酸化種(ジカチオン)が環状共役に基づいたグローバル芳香族性が観測された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tanioka, Y.; Mori, S.; Takase, M.; Uno, H.*	4. 巻 97
2. 論文標題 Synthesis of 10H-di(1-benzothiopheno)[2,3-b:3',2'-d]pyrrole: re-investigation of the Cadogan cyclization route	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/bulcsj/uoae010	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 Takase, M.*; Takata, T.; Oki, K.; Mori, S.; Uno, H.*	4. 巻 14
2. 論文標題 Substituent Effects on Paratropicity and Diatropicity in β -Extended Hexapyrrolohexaazacoronene	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chem. Sci.	6. 最初と最後の頁 7036-7043
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2SC07037E	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 Takase, M.*; Sagawa, A.; Mori, S.; Okujima, T.; Uno, H.*	4. 巻 88
2. 論文標題 Pyrrole-Fused Azacoronene Analog with Sulfur Embedded in the Outer Periphery	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 9413- 9418
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.3c00196	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 Narita, T.; Fujiwara, K.; Uno, H.; Asano, M. S.; Nishinaga, T.; Takase, M.*	4. 巻 27
2. 論文標題 Orthogonal and Twisted Dimers of Redox-Active Pyrrole- Fused Pentaazapolycyclic Hydrocarbons	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J. Porphyrins Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 1357-1363
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/ S1088424623500931	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 Takase, M.*; Matsunaga, T.; Oki, K.; Mori, S.; Uno, H.*	4. 巻 27
2. 論文標題 Synthesis of a -Extended Azacoronene Composed of Naphthalene and Acenaphtho[1,2-c]pyrrole toward a Chiral Curved Structure	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J. Porphyrins Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 253-259
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424622500869	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 Takase, M.*; Ueno, A.; Oki, K.; Matsumoto, H.; Mori, S.; Okujima, T.; Uno, H.*	4. 巻 58
2. 論文標題 Tropo(thio)ne-Embedded HomoHPHACs: Does the Tropylium Cation Induce Global Antiaromaticity in Expanded Hexapyrrolohexaazacoronene?	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chem. Comm.	6. 最初と最後の頁 3363-3369
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC07152A	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 Wu, F.; Oki, K.; Xue, J.; Mori, S.; Takase, M.*; Shen, Z.*; Uno, H.*	4. 巻 24
2. 論文標題 Synthesis, Properties, and Packing Structures of Wing-Shaped N-Doped Nanographene in Various Oxidation States	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Org. Lett.	6. 最初と最後の頁 80-84
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c03669	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 Sasaki, Y.; Fujikawa, Y.; Takase, M.*; Uno, H.*	4. 巻 25
2. 論文標題 Black HPHAC: Synthesis and Properties of DinitroHPHAC and Its Reduced Global Aromaticity in the Dication State	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Porphyrins Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 1073-1077
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424621500966	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 Oki, K.; Takase, M.*; Nagao, K.*; Uno, H.*	4. 巻 86
2. 論文標題 Synthesis and Characterization of Peralkylated Pyrrole-Fused Azacoronene	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 5102-5109
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c03042	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 Sasaki, Y.; Takase, M.*; Nagao, K.*; Mori, S.; Ohara, K.; Okujima, T.; Uno, H.*	4. 巻 86
2. 論文標題 Radially -Extended Pyrrole-Fused Azacoronene: A Series of Crystal Structures of HPHAC with Various Oxidation States	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 4290-4295
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c02825	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33件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 和多海斗, 松永昂之, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 高瀬雅祥
2. 発表標題 ガルフ部位に窒素原子を配置したコア拡張アザコロロン類の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 齋藤竜太, 木村悠雅, 石橋千英, 森 重樹, 宇野英満, 高瀬雅祥
2. 発表標題 円環集積型カルバゾールオリゴマーの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 谷岡雄真, 森 重樹, 高瀬雅祥, 宇野英満
2. 発表標題 Cadogan反応を利用したジベンゾチオフェノピロールの合成
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 菅野優海, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 高瀬雅祥
2. 発表標題 プロベラキラリティーを有する 電子系の合成と光学特性
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 高瀬雅祥
2. 発表標題 酸化還元特性を有するピロール縮環 電子系の開発
3. 学会等名 第8回材料相模セミナー
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 和多海斗, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 高瀬雅祥
2. 発表標題 フェナジン・ピロールからなる含窒素拡張 電子系の合成
3. 学会等名 2023年日本化学会中国四国支部大会 山口大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 阿部綾花, 上野 敦, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 高瀬雅祥
2. 発表標題 ニトロ基を導入したピロール縮環アザ[5]ヘリセンの合成
3. 学会等名 2023年日本化学会中国四国支部大会 山口大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高瀬雅祥, 松永昂之, 高田虎之介, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満
2. 発表標題 芳香族求核置換反応を利用したピロール縮環アザコロネン類の合成と物性
3. 学会等名 第46回フッ素化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 谷岡雄真, 高瀬雅祥, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満
2. 発表標題 ジチエノピロールおよびその円環状集積オリゴマーの合成
3. 学会等名 39回有機合成化学セミナー
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masayoshi Takase
2. 発表標題 Pyrrole-Based π -Electron Systems as Redox Active Materials
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Bali, 2023 (ICPAC BALI 2023) (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 齋藤竜太, 高瀬雅祥, 沖 光脩, 木村悠雅, 石橋千英, 森 重樹, 宇野英満
2. 発表標題 円環状カルバゾール集積体の合成と物性
3. 学会等名 第33回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 濱洲真白, 橋本康平, 畑 翔悟, 谷岡雄真, 高瀬雅祥, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満
2. 発表標題 プロペラキラリティーの発現とその光学特性
3. 学会等名 第33回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松永昂之, 沖 光脩, 高瀬雅祥, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満
2. 発表標題 ガルフエッジを内包するコア拡張アザコロネン類の酸化特性
3. 学会等名 第33回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高瀬雅祥
2. 発表標題 円環状集積カルバゾールオリゴマーの合成と光物性
3. 学会等名 2023年光化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masayoshi Takase
2. 発表標題 Pyrrole-containing π -Electron Systems: Design, Synthesis, and Properties
3. 学会等名 NYCU-DyEx Bilateral Symposium on Light Energy Conversion (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高瀬雅祥
2. 発表標題 芳香族求核置換反応を鍵反応とする 電子系の合成と物性
3. 学会等名 第16回動的エキシトンセミナー(オンライン)(招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松永昂之, 沖 光脩, 高瀬雅祥, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満
2. 発表標題 ガルフ部位を有するコア拡張アザコロネン類の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高瀬雅祥・上野 敦・高田虎之介・森 重樹・奥島鉄雄・宇野英満
2. 発表標題 トロポチオン・トロポン内包ホモHPHACの合成と芳香族性
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022)(オンライン)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松永昂之・沖 光脩・高瀬雅祥・森 重樹・奥島鉄雄・宇野英満
2. 発表標題 アセナフトピロールを有する 拡張アザコロネン類の合成
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022)(オンライン)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐川愛輝・高瀬雅祥・森 重樹・奥島鉄雄・宇野英満
2. 発表標題 イソチアナフテン骨格を有するピロール縮環ヘテロアザコロネン類の合成
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022)(オンライン)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masayoshi Takase
2. 発表標題 Pyrrole-based Nanographene: Synthesis and Aromaticity
3. 学会等名 ADVANCES IN PRECISION CARBON NANOSTRUCTURES (Virtual Workshop) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上野 敦・沖 光脩・高瀬雅祥・森 重樹・奥島鉄雄・宇野英満
2. 発表標題 トロポチオン及びトロポンが埋め込まれたホモHPHACの合成と芳香属性
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会 (オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松永昂之・沖 光脩・高瀬雅祥・森 重 樹・奥島鉄雄・宇野英満
2. 発表標題 オクタフルオロナフタレンを原料としたコア拡張アザコロネン類の合成と物性
3. 学会等名 2021 ハロゲン利用ミニシンポジウム (オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤川佳乃・高瀬雅祥・森 重樹・奥島鉄雄・宇野英満
2. 発表標題 位連結型 HPHAC 二量体の合成と物性
3. 学会等名 2021年日本化学会中国四国支部大会 (オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐川愛輝・高瀬雅祥・森 重樹・奥島鉄雄・宇野英満
2. 発表標題 大環状共役に基づく芳香族性の発現を指向した含窒素・硫黄拡張 電子系の合成
3. 学会等名 2021年日本化学会中国四国支部大会 (オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松永昂之・沖 光脩・高瀬雅祥・森 重樹・奥島鉄雄・宇野英満
2. 発表標題 アセナフトピロールを用いたコア拡張アザコロネン類の合成と物性
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 高瀬雅祥・古池啓介・森 重樹・宇野英満
2. 発表標題 選択的な芳香族求核置換反応を鍵とするピロール縮環 [7]ヘリセンの合成と光学特性
3. 学会等名 第37回有機合成化学セミナー (オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高瀬雅祥
2. 発表標題 ピロール縮環アザコロネンの化学
3. 学会等名 先端物質化学研究所・有機化学特別講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐々木良城・高瀬雅祥・宇野英満
2. 発表標題 -モノ・ジニトロ HPHAC の合成と基礎物性
3. 学会等名 2020年 日本化学会中国四国支部大会 (オンライン)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上野敦・沖光脩・高瀬雅祥・森重樹・宇野英満
2. 発表標題 外的刺激による芳香族性の制御を指向した 拡張 HPHAC の合成と物性
3. 学会等名 2020年 日本化学会中国四国支部大会 (オンライン)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高田虎之介・沖光脩・高瀬雅祥・森重樹・宇野英満
2. 発表標題 求電子試薬を用いた 拡張 HPHAC の合成
3. 学会等名 第14回 有機 電子系シンポジウム (オンライン)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高瀬雅祥・古池啓介・森 重樹・宇野英満
2. 発表標題 選択的な芳香族求核置換反応を鍵とするピロール縮環[7]ヘリセンの合成
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会 (2021) (オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上野 敦・沖 光脩・高瀬雅祥・森 重樹・宇野英満
2. 発表標題 芳香族性の制御を指向したカルボニル架橋 HPHAC の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会 (2021) (オンライン)
4. 発表年 2021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
---------------------------	-----------------------	----

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