

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05463

研究課題名(和文) 共役二重らせん分子の開拓：動的構造変化に基づく光物性制御

研究課題名(英文) Exploration on conjugated double helix molecules: control of the photophysical properties and dynamics

研究代表者

田中 隆行 (Tanaka, Takayuki)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20705446

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、二分子間水素結合によりパイ共役二重らせん構造を形成する鎖状パイ共役化合物ジアニリノトリピリンに関して、その置換基効果を中心に会合挙動・電子状態に関する考察を深め、新たな光機能材料として展開することを目的とした。具体的には末端アニリン部分及びメソ置換基を変えた種々の化合物の合成とその溶液及び固体状態での構造解析により、二量体化定数の変化を調べた。小さな会合定数を示した場合には、かさ高い置換基の影響やトリピリン骨格の平面性によりパイ-パイ相互作用に不利な構造が得られていることがわかった。また、不斉誘起現象や置換基を非対称化したトリピリンにおける二量体化挙動についても調査した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ジアニリノトリピリンは、超分子相互作用によりパイ共役二重らせんを形成する珍しいモチーフであるが、その置換基効果を詳細に検討可能であるという点で学術的に価値がある。溶液中での会合定数の決定に加え、X線結晶構造解析を用いた固体状態の解析により、二量体の形成に本質的に重要な要素を見出すことができた。こういった知見を生かしてジアニリノトリピリン特有の物性を見出しそれをセンサーやホストゲスト化学に用いることで、さらに社会的意義が高まることであろう。分子の非対称化や金属イオン認識などの研究にも展開可能であり、今後ますます魅力的な成果が期待できる研究領域であると考えている。

研究成果の概要(英文)：Dianilino tripyrrins are linear conjugated chains composed of terminal aniline moiety and tripyrrin core. This molecule can form a double helical structure by interstrand hydrogen bonding in non-polar solvent or in the solid state.

We have investigated the substituent effects on their dimerization association constant.

Benzylamino-substituted tripyrrin showed smaller association constant, but accidentally a co-crystal of single and double strand molecules was obtained. Further, Induced CD spectra were observed with chiral amine-substituted tripyrrins. Dianilino tripyrrins bearing various meso-aryl substituents were studied. Introduction of methoxy or trifluoromethyl groups on the meso-aryl groups did not strongly affect the association constant, while tripyrrins bearing bulky meso-aryl substituents was prone to show smaller association constant. In addition, pentafluorophenyl substituted dianilino tripyrrin displayed different dimerization aptitude with longer pi-pi distances.

研究分野：有機化学

キーワード：二重らせん分子 動的平衡 X線結晶構造解析 置換基効果 互変異性 錯体 溶媒効果 近赤外光吸収

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

人工的に構築した二重らせん分子は、魅力的な三次元構造と動的挙動を併せ持つことから新規機能性材料として興味もたれる。しかしながら、これまでに報告のある二重らせん分子はその合成法が限られており、特に可視光や近赤外光を吸収するといった色素としての性質をもつ二重らせん分子の例はほとんどなく、光機能性をもたらす新規分子骨格としての展開には至っていなかった。光操作が可能な超分子化合物はドラッグデリバリー、センシングといったホスト-ゲスト化学への応用や、 π - π スタックや水素結合などの分子間相互作用の基礎的理解の上でも重要な化合物群と言える。

我々は鎖状 π 共役化合物であるトリピリンの末端をアニリンで修飾した分子「ジアニリノトリピリン」が、シクロヘキサンなどの低極性溶媒中で水素結合による自己二量化を起こし、それが π 共役二重らせん構造を形成することを報告した。末端の置換基効果により会合定数が大きく変化することや、異なる置換基の化合物間で異種二量体(ヘテロダイマー)を優先的に形成することなどがわかっていたが、トリピリンを二量体にした上で自己二量化により超分子ポリマーを形成することや、近赤外領域にまで及ぶ光吸収特性を生かした応用展開には至っていなかった。また、ジアニリノトリピリンを配位子として用いた金属錯体の合成は未開拓だった。

2. 研究の目的

ジアニリノトリピリンの自己二量化が高い会合定数で進行すれば、あらかじめトリピリンが共有結合で結ばれた二量体を合成し、それぞれが分子間で二量体形成することで超分子ポリマーが得られる。この時、二重らせん構造のキラリティを制御しておくことで、得られる超分子ポリマーにもキラリティが伝播するため、らせんポリマーとしての機能が見出される。

さらに、超分子重合を外部刺激により制御することができれば、らせんポリマーの重合・解重合のスイッチングや、キラリティの反転、分子情報記憶などの応用が可能である。

以上のことから、本研究では、

1. ジアニリノトリピリンの二量化会合定数の向上とその熱力学的安定性の評価
 2. 共有結合で結ばれたジアニリノトリピリン二量体の合成と構造解析
 3. 二重らせん構造のキラリティ制御を指向した金属錯体合成
- を目的として研究をおこなった。

3. 研究の方法

まず、ジアニリノトリピリンにおける置換基効果を明確にし、二量化会合定数の高い分子デザインを模索した。末端の置換基をアニリン以外に変えることや、トリピリンのメゾ位部分の置換基を変更することが可能であるため、それらを合成し、温度可変 NMR 測定により会合定数を算出し、二種類の置換基効果を系統的に調べた。

共有結合で結ばれたジアニリノトリピリンの二量体を合成するため、まず片側のみがアニリンによってキャップされた分子を合成し、それに対する求核置換反応を検討した。得られた非対称ジアニリノトリピリンはその二量化においてシン型及びアンチ型をとりうるため、その構造を X 線結晶構造解析で確認し、DFT 計算を用いて解釈した。その合成法を拡張し、アルキル鎖で繋がれたジアニリンとの反応によりジアニリノトリピリン二量体を合成し、その構造を解析した。二重らせん構造が確認できなかったため、金属錯化を用いた構造の固定化についても検討した。

ジアニリノトリピリンの末端部分に不斉炭素中心を導入するため、アルキルアミンとの反応を検討した。得られたジベンジルアミノトリピリンの二量化会合定数を算出し、その構造を X 線結晶構造解析により確認した。(+) or (-)-2-フェニルエチルアミンの置換によって得られたトリピリンの不斉転写について CD スペクトルの測定をおこなった。その他、キラルな溶媒による不斉転写や金属錯体で固定化した化合物の光学分割についても検討した。

4. 研究成果

(1) ジアニリノトリピリンにおける置換基効果の検討

過去の報告において、ジプロモトリピリンに対して THF 中室温でアニリン(4等量)を加えるだけでジアニリノトリピリンが高収率で得られることがわかっていた。また、アニリンの代わりに 3,5-ジ(*t*-ブチル)アニリンや 3,5-ビス(トリフルオロメチル)アニリンを加えた場合に、その二量化会合定数が 10 倍以上に向上することがわかっていた。今回はまず、ベンジルアミンを加えた場合の会合定数の変化を検討した。ジプロモトリピリンに対してベンジルアミンを加えた場合、対応する一置換体のみが高収率で得られ、二置換体は得られなかった。一置換体においてベンジルアミン部分からの電子供与が強すぎるために二つ目の求核置換反応が進行しなかったと考え、メゾ置換基を 4-トリフルオロメチルフェニル基に変更したところ、対応する二置換体

が得られた。温度可変 NMR 測定の結果から、会合定数は $K_{dim} = 6.7 \text{ M}^{-1}$ と算出され、ジアニリノトリピリン ($K_{dim} = 270 \text{ M}^{-1}$) に比べて小さな値となることがわかった。

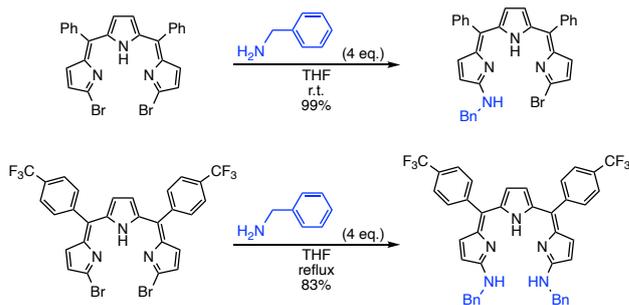


図1 ジベンジルアミノトリピリンの合成

トリピリンのメゾ位部分の置換基を 4-メトキシフェニル、3-メトキシフェニル、4-トリフルオロメチルフェニル、3,5-ジ (t-ブチル) フェニル、ペンタフルオロフェニルに変えた化合物を合成し、それに対するアニリンの求核置換反応をおこなった。いずれも、THF 中で室温もしくは加熱条件で対応する二置換体が得られた。会合定数はクロロホルム中室温で 280–310 M^{-1} 程度とそれほど向上せず、またペンタフルオロフェニル置換体はクロロホルム中での会合が見られず、シクロヘキサン中でのみ二量化平衡が見られた。X 線結晶構造解析によりその二重らせん構造を確認すると、3,5-ジ (t-ブチル) フェニル置換体は π - π スタック距離の僅かな伸長が見られ、ペンタフルオロフェニル基はトリピリン骨格の平面化に伴う二分子の相互作用の変化が見られた。以上のことからメゾ位の置換基のパラ位の効果は反応性に影響を与えるものの、二量化には大きな効果がないことがわかった。

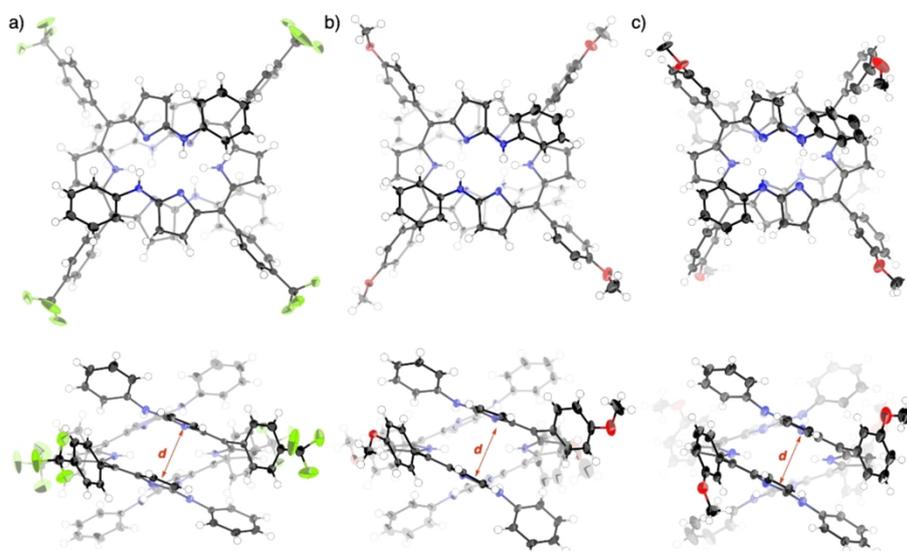


図2 メゾ-4-トリフルオロメチルフェニルジアニリノトリピリン(a)、メゾ-4-メトキシフェニルジアニリノトリピリン (b) およびメゾ-3-メトキシフェニルジアニリノトリピリン (c) の単結晶 X 線構造

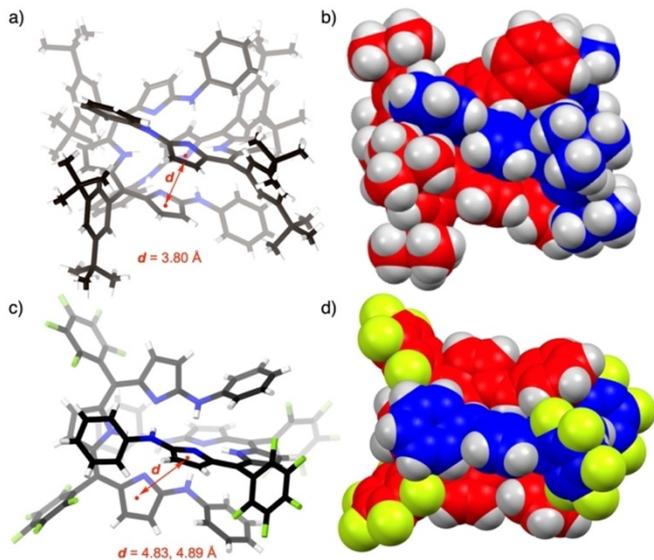


図3 メゾ-3,5-ジ(*tert*-ブチル)フェニルジアニリノトリピリン(a, b)およびメゾ-ペンタフルオロフェニルジアニリノトリピリン(c, d)のX線結晶構造

メゾ位をエトキシカルボニル基に変えた、エステル化トリピリンを合成した。この化合物は二重らせん型二量体の構造は確認できなかったが、分子内水素結合による Z-アンチ型構造を確認できた。この構造は熱力学的には不安定であり、溶液中で徐々に対称性の高い Z-シン型へと戻ることもわかった。

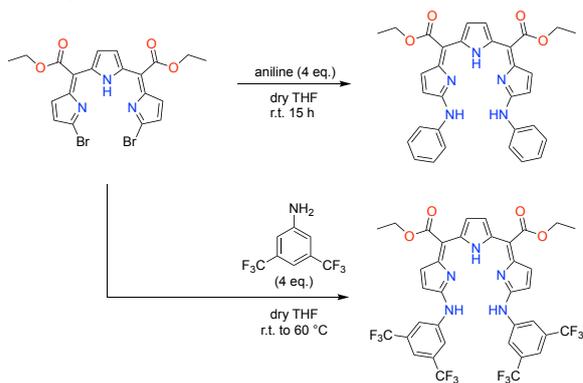


図4 メゾ位にエステル基を有するジアニリノトリピリンの合成

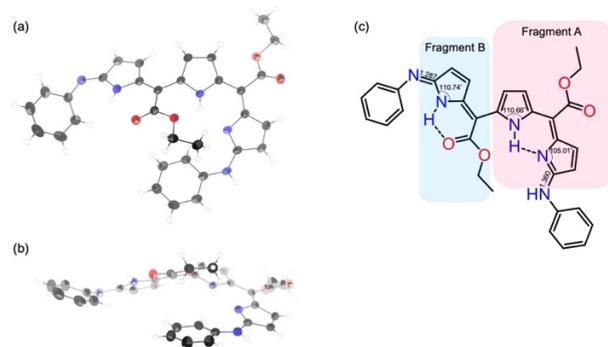


図5 メゾ位にエステル基を有するジアニリノトリピリンのX線結晶構造

(2) 共有結合で結ばれたジアニリノトリピリン二量体の合成

まず、ジプロモトリピリンの片側が修飾された化合物を合成した。それに対し異なるアニリン誘導体の求核置換反応を検討したところ、酸触媒の添加がないと反応が進行しないことがわかった。結果的に、用いるアニリンを塩酸塩として加えることで収率良く目的物を合成することができた。得られた非対称型トリピリンは、アンチ型およびシン型の会合形式をとりうるが、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基と4-メトキシフェニル基を有する非対称トリピリンはアンチ型の結晶構造が得られた。3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基と3,5-ジ(*tert*-ブチル)フェニル基を有するトリピリンの場合は、シン型の配座であるが、NHが互変異性を起こした異性体であることがわかった。溶液中でのコンフォーマーについてはDFT計算から相対安定性を見積もり、シン体が安定であることが示唆された。

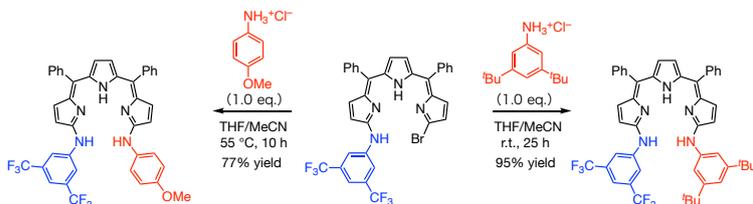


図6 非対称型ジアニリノトリピリンの合成

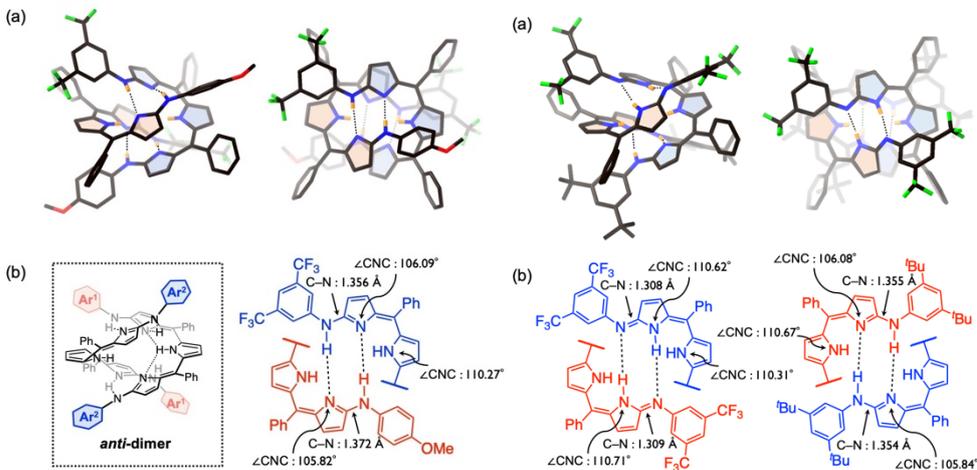


図7 非対称型ジアニリノトリピリンの X 線結晶構造(a)および詳細な結合長・結合角(b)

このような知見を元に、アルキルリンカーで架橋されたジアニリノトリピリン二量体の合成をおこなった。反応は良好に進行し、極性溶媒中から二量体の結晶構造を確認することができた。しかしながら、低極性溶媒中からは結晶が得られず、溶液中での構造同定も困難だった。溶液中で、上記のような互変異性体が存在する可能性や、片側のジアニリノトリピリンユニットのみが会合体を形成しており、会合の協働性が出ていないことが考えられる。

より強固で確実な二重らせん構造固定法を検討するため、金属錯体の合成をおこなった。酢酸亜鉛を作用させた後に、クロロベンゼン中で塩基を加えて加熱をすることで、二重らせん型亜鉛錯体が得られることがわかった。同様の方法によりニッケル錯体、カドミウム錯体も得られた。これらの錯体は基礎的な物性測定を行なうには十分な安定性を有しているが、メタノールなどの極性溶媒や酸の存在下では分解することがわかった。

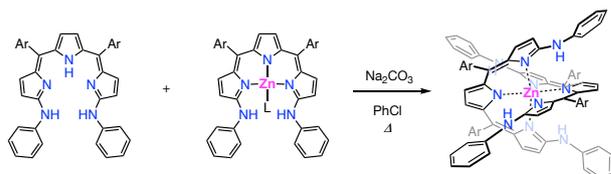


図8 金属錯化によるトリピリン二重らせん構造の固定化

(3) 二重らせん構造のキラリティ制御

ジベンジルアミノトリピリン合成において、ベンジルアミンの代わりに (+)- or (-)-1-フェニルエチルアミンを用いて反応することで、末端に不斉炭素中心を有する光学活性なジアミノトリピリンを合成した。この化合物は立体障害のために二重らせん構造を形成できないが、単量体のらせん構造のキラリティに由来するコットン効果を CD スペクトルで解析することができた。また、二重らせん構造のキラリティを溶媒効果で制御することも検討した。光学活性な 2-クロロ-2-メチルブタンを溶媒として用いて CD スペクトルを測定したが、不斉誘起に起因する CD シグナルを観測することができなかった。分子設計を変え、溶媒や温度条件を再検討する必要があると考えられる。

二重らせん型金属錯体は、構造が金属により固定化されていると考えられるため、キラルカラムを装着した HPLC により分割を試みた。しかしながら、ダイセル製 CHIRALPAK シリーズを種々検討したものの、光学分割の兆候が見られなかった。金属による固定化はできたが、錯体の構造が溶液中で動的に変化しており、ラセミ化の活性化障壁が小さい可能性が考えられる。今後、理論計算によるラセミ化障壁の見積りや、錯体の誘導体化によって光学分割を達成したいと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計20件（うち査読付論文 20件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 6件）

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 1. 著者名 A. Nakai, T. Tanaka, A. Osuka | 4. 巻 62 |
| 2. 論文標題 Rearrangements of Internally-bridged Octaphyrin(1.1.1.1.1.1)s to Porphyrin Dimers | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed. | 6. 最初と最後の頁 e202302662 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ange.202302662 | 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 A. Nakai, T. Tanaka, A. Osuka | 4. 巻 27 |
| 2. 論文標題 Synthesis and properties of meso-free N-fused [22]pentaphyrins | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 J. Porphyrins Phthalocyanines | 6. 最初と最後の頁 91-96 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424622500687 | 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 A. Nakai, H. Saito, H. Yorimitsu, T. Tanaka, A. Osuka | 4. 巻 28 |
| 2. 論文標題 Synthesis of meso-Free Decaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1) by a Hydrodebromination Protocol; Aromaticity and Solvent-Polarity Dependent Conformational Change | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Chem. Eur. J. | 6. 最初と最後の頁 e202202682 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202202682 | 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 K. Yamagata, K. Ueta, A. Nakai, A. Osuka, T. Tanaka | 4. 巻 6 |
| 2. 論文標題 Control of the dual emission behaviour of mu-oxo-bridged Si(IV) corrole dimers by substituent bulkiness | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Mater. Chem. Front. | 6. 最初と最後の頁 2128-2134 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2QM00332E | 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 A. Nakai, T. Tanaka, A. Osuka | 4. 巻 n/a |
| 2. 論文標題 Synthesis and properties of meso-free N-fused [22]pentaphyrins | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 J. Porphyrins Phthalocyanines | 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) 10.1142/S1088424622500687 | 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 K. Yamagata, O. Fernandez-Vera, S. Seki, T. Tanaka | 4. 巻 n/a |
| 2. 論文標題 Phenylboron(III) complexes of tripyrrins: A new class of macrocycles closed by hydrogen-bonding | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 J. Porphyrins Phthalocyanines | 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) 10.1142/S1088424623500694 | 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 Y. Fukuda, Y. Akamatsu, M. Umetani, K. Kise, K. Kato, A. Osuka, T. Tanaka | 4. 巻 21 |
| 2. 論文標題 Double helices of dissymmetrical alpha,alpha'-disubstituted tripyrrins | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Org. Biomol. Chem. | 6. 最初と最後の頁 1158-1162 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D20B02125K | 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 T. Tanaka | 4. 巻 95 |
| 2. 論文標題 Synthesis of Novel Heteronanographene via Fold-in Approach | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn. | 6. 最初と最後の頁 602-610 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220030 | 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 A. Nakai, T. Tanaka, A. Osuka | 4. 巻 28 |
| 2. 論文標題 A Fully Conjugated Porphyrin-[36]Octaphyrin-Porphyrin Hybrid Tape Exhibiting Moebius Aromaticity | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Chem. Eur. J. | 6. 最初と最後の頁 e202200328 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202200328 | 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 Y. Morimoto, Y. H. Koo, K. Otsubo, H. Kitakado, S. Seki, A. Osuka, T. Tanaka | 4. 巻 61 |
| 2. 論文標題 Dibenzodiazapyracylenes: Doubly N-Doped Cyclopenta-Fused Polycyclic Molecules That Exhibit High Carrier Mobility | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed. | 6. 最初と最後の頁 e202200341 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202200341 | 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 Y. Matsuo, K. Kise, Y. Morimoto, A. Osuka, T. Tanaka | 4. 巻 61 |
| 2. 論文標題 Fold-in Synthesis of a Pentabenzopentaaza[10]circulene | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed. | 6. 最初と最後の頁 e202116789 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202116789 | 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 K. Kise, S. Ooi, H. Saito, H. Yorimitsu, A. Osuka, T. Tanaka | 4. 巻 61 |
| 2. 論文標題 Five-Fold Symmetric Pentaindolo- and Pentakis(benzoindolo)Corannulenes: Unique Structural Dynamics Derived from the Combination of Helical and Bowl Inversions | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed. | 6. 最初と最後の頁 e202112589 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202112589 | 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 Y. Matsuo, A. Osuka, T. Tanaka | 4. 巻 54 |
| 2. 論文標題 Scholl Reaction of ortho-Phenylene-Bridged Cyclic Pyrrole-Thiophene Hybrid Hexamer | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Synthesis | 6. 最初と最後の頁 147-152 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/a-1577-7972 | 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 A. Nakai, J. Kim, T. Tanaka, D. Kim, A. Osuka | 4. 巻 60 |
| 2. 論文標題 Tetrabromo[36]octaphyrin: A Promising Precursor of Directly Fused Porphyrin(2.1.1.1) Dimer and meso- Fused N-Confused Porphyrin Dimer | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed. | 6. 最初と最後の頁 26540-26544 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202112023 | 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 Y. Morimoto, A. Osuka, T. Tanaka | 4. 巻 25 |
| 2. 論文標題 Synthesis, properties and reactivity of an ortho-phenylene-cyclopentene-bridged tetrapyrrole | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 J. Porphyrins Phthalocyanines | 6. 最初と最後の頁 937-943 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424621500553 | 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 K. Ueta, M. Umetani, A. Osuka, G. D. Pantos, T. Tanaka | 4. 巻 57 |
| 2. 論文標題 Single- and double-helices of alpha, alpha' -dibenzylaminotripyrrin: solution and solid state studies | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Communications | 6. 最初と最後の頁 2617-2620 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC00208B | 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 T. Yanagi, T. Tanaka, H. Yorimitsu | 4. 巻 12 |
| 2. 論文標題 Asymmetric Systematic Synthesis, Structures, and (Chir)optical Properties of a Series of Dihetero[8]helicenes | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Science | 6. 最初と最後の頁 2784-2793 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SC00044F | 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 M. Izawa, T. Suito, S. Ishida, D. Shimizu, T. Tanaka, T. Mori, A. Osuka | 4. 巻 15 |
| 2. 論文標題 Figure eight Octaphyrin Bis Ge(IV) Complexes: Synthesis, Structures, Aromaticity, and Chiroptical Properties | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal | 6. 最初と最後の頁 1440-1448 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202000159 | 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 L. Liu, Z. Hu, F. Zhang, Y. Liu, L. Xu, M. Zhou, T. Tanaka, A. Osuka, J. Song | 4. 巻 11 |
| 2. 論文標題 Benzene- and pyridine-incorporated octaphyrins with different coordination modes toward two PdII centers | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Nature Communications | 6. 最初と最後の頁 6206 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-20072-9 | 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 A. Nakai, T. Yoneda, T. Tanaka, A. Osuka | 4. 巻 57 |
| 2. 論文標題 Pd(II) insertion-triggered meso-carbon extrusion of N-fused pentaphyrin to form N-fused sapphyrin Pd(II) complexes | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Communications | 6. 最初と最後の頁 3034-3037 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC00518A | 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30件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 7件）

| |
|-----------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 Yusuke Matsuo, Takayuki Tanaka, Shu Seki |
| 2. 発表標題 Synthesis of the longest aza[n]helicene |
| 3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|----------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 西山綾音、Oscar Fernandez-Vera、赤松由貴、関修平、田中隆行 |
| 2. 発表標題 1,14-ジアニリノトリピリンの二重らせん構造固定のための金属錯体合成 |
| 3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--------------------------------------------|
| 1. 発表者名 中川蒼、松尾悠佑、関修平、田中隆行 |
| 2. 発表標題 ヘテロ[8]サーキュレンにおけるベンゾ縮環の影響の分光学的検証 |
| 3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|----------------------------------------|
| 1. 発表者名 田中隆行、黄瀬光稀、中川蒼、関修平 |
| 2. 発表標題 含コラニユレン波状スーパーカルバゾールの合成及び光物性 |
| 3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---------------------------------------------|
| 1. 発表者名 松尾悠佑、田中隆行 |
| 2. 発表標題 単量体と二量体の可逆的変換が可能なクローズドヘテロヘリセンの合成 |
| 3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名 中川蒼、松尾悠佑、田中隆行 |
| 2. 発表標題 無置換ヘテロ[8]サーキュレンの合成と物性 |
| 3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|-------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 中井彬人、田中隆行、大須賀篤弘 |
| 2. 発表標題 渡環-転位シーケンスによるメゾフリーオクタフィリンからポルフィリン二量体への構造変化 |
| 3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|------------------------------------------|
| 1. 発表者名 赤松由貴、福田優衣、梅谷将隆、田中隆行 |
| 2. 発表標題 アルキル基で架橋されたジアニリノトリピリン二量体の構造同定 |
| 3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|----------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 Takayuki Tanaka |
| 2. 発表標題 Synthesis of aza[n]circulenes via fold-in approach |
| 3. 学会等名 19th International Symposium on Novel Aromatic Compound (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 Takayuki Tanaka |
| 2. 発表標題 Synthesis of aza[n]circulenes via fold-in approach |
| 3. 学会等名 25th IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 Takayuki Tanaka |
| 2. 発表標題 2NH-Corrole Chemistry Based on the Development of meso-Free Corroles |
| 3. 学会等名 12th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|-----------------------------------------------|
| 1. 発表者名 西山綾音、植田賢人、梅谷将隆、赤松由貴、田中隆行 |
| 2. 発表標題 , ' -ジアニリノトリピリンの二重らせん形成におけるメゾ置換基効果 |
| 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 中川蒼、松尾悠佑、田中隆行 |
| 2. 発表標題 無置換ジオキサジアザ[8]サーキュレンの合成 |
| 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 田中隆行、森本祐希、関修平 |
| 2. 発表標題 ジベンゾジアザピラシレンの単結晶構造および伝導特性 |
| 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 中井 彬人、田中隆行、大須賀篤弘 |
| 2. 発表標題 ポルフィリン-オクタフィリンハイブリッドテープの合成 |
| 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 松尾悠佑、田中隆行 |
| 2. 発表標題 Synthesis of Novel Closed Heterohelicenes Interconvertible between Its Monomer and Dimer |
| 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 中井 彬人、田中隆行、大須賀篤弘 |
| 2. 発表標題 ポルフィリン-オクタフィリンハイブリッドテープの合成 |
| 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 赤松由貴、福田優衣、梅谷将隆、田中隆行 |
| 2. 発表標題 柔軟な架橋部位で連結された , ' -ジアニリノトリピリン二量体の合成と二重らせん構造拡張の検討 |
| 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 松尾悠佑、田中隆行 |
| 2. 発表標題 ペンタベンゾペンタアザ[10]サーキュレンの合成と物性 |
| 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 森本祐希、田中隆行 |
| 2. 発表標題 ジベンゾジアザピラシレンの芳香族性と固体物性に関する研究 |
| 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 山縣恭、植田賢人、中井彬人、大須賀篤弘、田中隆行 |
| 2. 発表標題 コロールケイ素錯体酸素架橋二量体の二重蛍光性 |
| 3. 学会等名 2021年光化学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 Takayuki Tanaka, Koki Kise, Shota Ooi, Atsuhiko Osuka |
| 2. 発表標題 Synthesis of pentaindolocorannulene toward a new nitrogen-containing end-cap molecule |
| 3. 学会等名 Pacifichem2021 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 Takayuki Tanaka, Shota Ooi, Atsuhiko Osuka |
| 2. 発表標題 Oxidative Fusion Reaction of 10-10' Linked Corrole Dimers |
| 3. 学会等名 11th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 Takayuki Tanaka, Kento Ueta, Shota Ooi, Atsuhiko Osuka |
| 2. 発表標題 meso-Oxoisocorrole: An Antiaromatic Corrole |
| 3. 学会等名 11th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 Yusuke Matsuo, Takayuki Tanaka, Atsuhiko Osuka |
| 2. 発表標題 Synthesis and Characterization of New Tetraaza[8]circulene Derivatives |
| 3. 学会等名 11th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|-------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 赤松由貴、福田優衣、梅谷将隆、田中隆行 |
| 2. 発表標題 柔軟な架橋部位で連結された , ' -ジアミノトリピリン二量体の合成と 二重らせん構造拡張の検討 |
| 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 Akito Nakai, Takayuki Tanaka, Atsuhiko Osuka |
| 2. 発表標題 Metalation-induced formation of novel fused porphyrinoid dimers from tetrabromo-[36]octaphyrin via transannular bond formation |
| 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 山縣恭、植田賢人、中井彬人、大須賀篤弘、田中隆行 |
| 2. 発表標題 コロールケイ素錯体酸素架橋二量体の励起状態における回転ダイナミクス |
| 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 田中隆行 |
| 2. 発表標題 新規ヘテロナノグラフェン系化合物の合成と機能開拓 |
| 3. 学会等名 日本化学会第101春季年会（招待講演） |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---------------------------------------------|
| 1. 発表者名 田中隆行、森本祐希、松尾悠佑、大須賀篤弘 |
| 2. 発表標題 fold-in型酸化反応を用いたヘテロ[8]サーキュレン類の合成 |
| 3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会 |
| 4. 発表年 2020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 |
|---------|---------|
| | |