

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810021

研究課題名(和文)ピロール骨格を有する湾曲多環芳香族化合物の合成

研究課題名(英文) Synthesis of pyrrole-containing polycyclic aromatic hydrocarbons with remarkable curvatures

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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：オルトフェニレン架橋環状オリゴピロールを前駆体として、"fold-in"型酸化的縮環反応によりテトラベンゾテトラアザ[8]サーキュレンの合成を達成した。X線構造解析の結果、この化合物は中央部のCOT由来の反芳香族性の寄与が殆どないことがわかった。また、鋭い吸収帯と青色発光を示し、外周部の窒素原子を段階的にアルキル化することで光物性のチューニングが可能であることもわかった。同手法を用いて、環状トリピロールからトリアザスマネンの合成を検討したが、部分的に縮環した化合物が得られるのみであった。一方、環状ヘキサピロールからは部分的に縮環したクローズドヘリセン構造が選択的かつ高収率で得られた。

研究成果の概要(英文)：Tetrabenzotetraaza[8]circulene was obtained by "fold-in" type oxidative fusion reaction of ortho-phenylene bridged cyclic tetrapyrrole in high yield. This planar aromatic molecule exhibited bright blue emission with a quite small Stokes shift. The optical property was tunable by sequential alkylations of the outer-pointing NH groups. With this new synthetic method in hands, the synthesis of triazasumanene was examined. However, the same oxidative fusion reaction of cyclic tripyrrole furnished partially fused compound in low yield. The same protocol was utilized for cyclic hexapyrrole, which afforded partially fused closed-helicenes in a selective manner. Overall, the "fold-in" type fusion reaction was found to be quite sensitive to the flexibility of the cyclic precursor.

研究分野：有機化学

キーワード：多環芳香族炭化水素 酸化的縮環反応 芳香族性 湾曲化合物

### 1. 研究開始当初の背景

コラニレンやスマネンに代表される湾曲多環芳香族炭化水素類(PAH)の研究は 2000 年代前半から大きな注目を浴びており、コラニレンに至ってはキログラムスケールの合成法が確立され既に市販されている。またその誘導体も種々報告されており、2010 年には Scott らがペンタインデノコラニレンを経由してカーボンナノチューブのエンドキャップ分子の合成に成功し、増炭反応を利用したアームチェア型カーボンナノチューブのボトムアップ合成に期待がもたれている。一方、これら PAH の炭素原子の一部をヘテロ原子で置換したヘテロ PAH は数例のヘテラスマネンが報告されているのみであった。また近年、八員環構造をもつ PAH である[8]サーキュレンの合成も報告され、サドル型の湾曲構造に大きな興味もたれている。しかしながら、更なる機能化が可能な窒素原子を分子の外周部に導入した湾曲 PAH は報告例がなかった。

### 2. 研究の目的

湾曲平面を有する PAH は、カーボンナノチューブのボトムアップ合成の鋳型として用いられるのみならず、その三次元構造のダイナミズムや光物性・電気化学特性なども興味深い化合物群である。そうした湾曲分子の外周部に窒素原子を導入することができれば、合成化学的な新規性に加えて、更なる周辺部機能化が期待できることから、ピロール骨格を含む湾曲多環芳香族化合物の合成に取り組むこととした。

### 3. 研究の方法

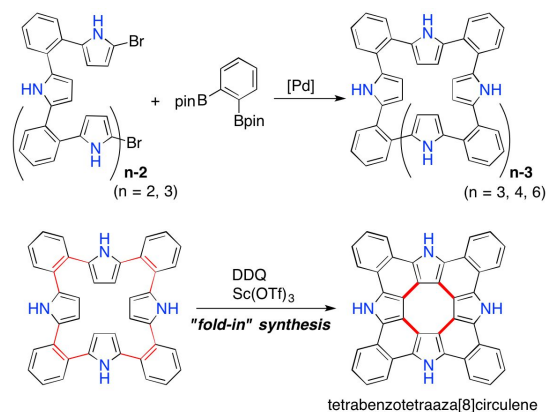
本研究では、“fold-in”法と呼ばれる手法を用いてピロール骨格を含む湾曲 PAH の合成に取り組んだ。“fold-in”法では、あらかじめ分子骨格の外周部をクロスカップリングで結んでおいた後に、酸化反応などを用いて中央部の炭素-炭素結合生成反応をおこなう。オルトフェニレンとピロールを交互にカップリングさせたオルトフェニレン架橋環状オリゴピロール多量体を合成し、酸化反応を用いて新規 PAH の合成を検討した。また、得られた化合物の構造や光物性を測定した。

### 4. 研究成果

#### 1) テトラベンゾテトラアザ[8]サーキュレンの合成と物性

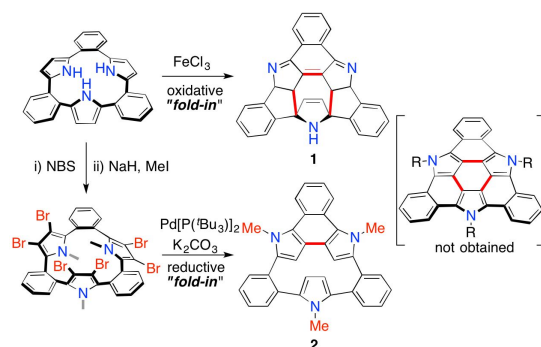
まず、“fold-in”法による目的物の合成をおこなうため、前駆体となるオルトフェニレン架橋オリゴピロールの合成をおこなった。1,2-シボリルベンゼンと適切なハロゲン化ピロール類をパラジウム触媒下反応させ、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製することで、目的の前駆体を中程度の収率で得た。同手法により、3,4-チエニレン架橋の環状オリゴピロール類も低収率ながら合成できた。得られた前駆体に対して、

DDQ-Sc(OTf)<sub>3</sub> を用いた酸化的縮環反応をおこなった。テトラベンゾテトラアザ[8]サーキュレンは極めて高収率で得られ、X線結晶構造解析によりその平面構造を確認した。中央部の八員環はやや伸長した炭素-炭素結合長を示し、シクロオクタテトラエン由来の反芳香族性はほとんどないことがわかった。また、その剛直かつ対称な構造のため 400nm 付近に鋭い吸収帯をもち、青色発光と非常に小さなストークスシフトの値を示すこともわかった。こうした光学特性は、外周部の窒素原子をアルキル置換することで段階的にチューニングできることも明らかにした。



#### 2) トリアザスマネンの合成検討

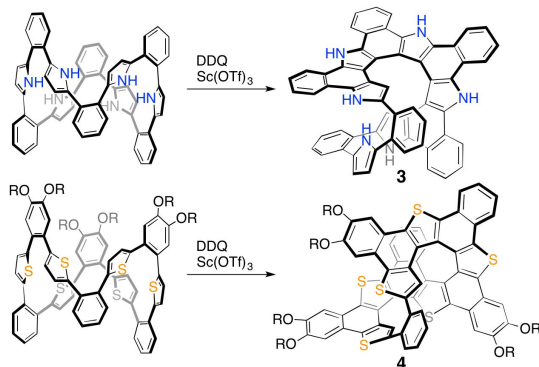
環状ピロール三量体に対して酸化的縮環反応をおこなったところ、目的のトリアザスマネンは得られず、部分的縮環と 1,2-水素移動を起こした化合物 **1** が得られた。そこで、-プロモ化と N-アルキル化をおこなった後に、分子内還元的カップリングにより炭素-炭素結合生成反応を試みたところ、部分的縮環化合物 **2** が中程度の収率で得られた。こうした検討から、小さいサイズの環状化合物に対する“fold-in”法はあまり有効ではないことがわかった。



#### 3) 酸化的縮環反応によるクロズドヘリセンの合成

2) で得られた知見から、大きな環サイズの方が“fold-in”法が有効であると考え、環状ピロール六量体に対する酸化的縮環反応をおこなったところ、最大六箇所ある反応点のうち四箇所の炭素-炭素結合が縮環したヘリセン状化合物 **3** が良好な収率で得られた。反応条件を変えても同生成物しか得られないこと

から、このクロズドヘリセン骨格が安定な構造として存在していると考えられる。また、本反応の一般性を調べるため、ピロールをチオフェンに変えた環状化合物においても同様の検討をおこなった。環状チオフェン六量体の酸化的縮環反応では、六箇所のうち五箇所で炭素-炭素結合が縮環したクロズドヘリセン **4** が得られたが、X線結晶構造解析の結果から、一箇所のチオフェン部分で 1,2-転位を起こした二重ヘリセン骨格となっていることが明らかになった。



1)-3) で得られた新規化合物は全て NMR, 紫外可視吸収・蛍光スペクトル、サイクリックボルタメトリー、DFT 計算などで解析し、その基礎物性を明らかにした。また、詳細な過渡吸収測定や蛍光寿命測定の結果から、環状化合物の励起状態での構造変化などについての知見を得た。全体として、環状化合物の構造柔軟性が光物性に大きな影響を与えており、また酸化的縮環反応においても、構造変化が柔軟で大きな環ほど隣のピロール同士で炭素-炭素結合生成が起こりやすいことがわかった。今後、同手法を応用してさらなる湾曲 PAH 類の開発を進めたいと考えている。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 12 件)\*全て査読有

- 1) 大井翔太, 田中隆行, Kyu Hyung Park, Sangsu Lee, Dongho Kim, 大須賀篤弘 “Fused Corrole Dimers Interconvert between Nonaromatic and Aromatic States through Two-electron Redox Reactions” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54 巻, 2015, 3107-3111.
- 2) 大井翔太, 米田友貴, 田中隆行, 大須賀篤弘 “*meso*-Free Corroles: Syntheses, Structures, Properties, and Chemical Reactivities” *Chem. Eur. J.*, 21 巻, 2015, 7772-7779.
- 4) 田中隆行, 大須賀篤弘 “Tetracoordinate silicon complexes of 1,2-bis(indol-2-yl)benzene as blue-emitting dyes in the solid-state” *Chem. Commun.*, 51 巻, 2015, 8123-8125.
- 5) Fengkun Chen, Yongseok Hong, 清水宗治, Dongho Kim, 田中隆行, 大須賀篤弘 “Synthesis of A Tetrabenzotetraaza[8]circulene by

“Fold-in” Oxidative Fusion Reaction” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54 巻, 2015, 10639-10642.

6) 大井翔太, 田中隆行, 大須賀篤弘 “Cobalt(III) and gallium(III) complexes of *meso*-free corroles with distinct position-dependent substituent effects” *J. Porph. Phthalocyanines*, 20 巻, 2016, 274-281.

7) 大井翔太, 田中隆行, Kyu Hyung Park, Dongho Kim, 大須賀篤弘 “Triply-linked Corrole Dimers” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55 巻, 2016, 6535-6539.

8) 梅谷将隆, 直田耕治, 田中隆行, Seung-Kyu Lee, Juwon Oh, Dongho Kim, 大須賀篤弘 “Synthesis of Di-*peri*-dinaphthoporphyrins by PtCl<sub>2</sub>-Mediated Cyclization of Quinodimethane-type Porphyrins” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55 巻, 2016, 6305-6309.

9) 梅谷将隆, 田中隆行, Taeyeon Kim, Dongho Kim, 大須賀篤弘 “Double Ring-expansion from [18]Porphyrin(1.1.1.1) to Antiaromatic [20]Porphyrin(2.1.2.1)” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55 巻, 2016, 8095-8099.

10) Fengkun Chen, 田中隆行, Yongseok Hong, Woojae Kim, Dongho Kim, 大須賀篤弘 “*ortho*-Phenylene Bridged Cyclic Oligopyrroles: Conformational Flexibilities and Optical Properties” *Chem. Eur. J.*, 22 巻, 2016, 10597-10606.

11) 大井翔太, 田中隆行, 大須賀篤弘 “Metal Complexes of *meso-meso* Linked Corrole Dimers” *Inorg. Chem.*, 55 巻, 2016, 8920-8927.

12) Fengkun Chen, Yongseok Hong, Dongho Kim, 田中隆行, 大須賀篤弘 “Sequential *N*-Alkylations of Tetrabenzotetraaza[8]circulene as a Tool to Tune Its Optical Property” *ChemPlusChem*, 2017, DOI: 10.1002/cplu.201600537

11) 田中隆行, 大井翔太, 井手雄紀, 池上崇久, 鈴木優章, Peter, P.-Y. Chen, 高橋正, 大須賀篤弘 “Different Antiferromagnetic Coupling between 5,5'- and 10,10'-Linked Iron(III) Corrole Dimers” *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, 1374-1381.

12) Fengkun Chen, 田中隆行, 大須賀篤弘 “Exploring the “fold-in” strategy toward the construction of a highly-strained triazasumanene skeleton” *Chem. Commun.*, 53 巻, 2017, 2705-2708.

[学会発表](計 10 件)

- 1) 田中隆行 “Chemistry of Novel Fused Porphyrinoids” Tenth International Workshop on Supramolecular Nanoscience of

Chemically Programmed Pigments (SNCP14),  
2014 5/30-6/1, 立命館大学

2) 田中隆行, 大井翔太, 大須賀篤弘 “ 5,10-  
二置換ポルフィリン金属錯体の単結晶中  
における一次元カラムナー形成 ” 日本化学  
会第 95 春季年会, 2015 3/26-29, 日本大学

3) 田中隆行, 大須賀篤弘 “ 安定なジンド  
リルベンゼンケイ素錯体の合成及び物性 ”  
光化学討論会, 2015 9/9-11, 大阪市立大学

4) 田中隆行, 大井翔太, 大須賀篤弘  
“ Synthesis and characterization of  
3,3'-5,5' doubly linked corrole dimers ”  
PACIFICHEM2015, 2015 12/16-21, Hawaii

5) 田中隆行, “ Studies on the synthesis  
and aromaticity of novel fused  
-electronic systems ” 日本化学会第 96  
春季年会, 若い世代の特別講演会, 2016  
3/24-27, 同志社大学

6) 田中隆行, 大井翔太, 植田賢人, 大須賀  
篤弘 “ Redox-Interconversions in Fused  
Corrole Dimers ” 9<sup>th</sup> International  
Symposium on Porphyrins and  
Phthalocyanines, 2016 7/3-9, Nanjing

7) 田中隆行, 大井翔太, 井手雄紀, 池上崇  
久, 大須賀篤弘 “ Pyridinate iron(III)  
complexes of *meso-meso* linked corrole  
dimers ” 錯体化学討論会, 2016 9/10-12,  
福岡大学

8) Fengkun Chen, 田中隆行, 大須賀篤弘  
“ Oxidative Fusion Reactions of  
*ortho*-Phenylene-Bridged Cyclic/Linear  
Oligopyrroles ” CURO-Pi , 2016 9/12-15,  
Oregon

9) 田中隆行, 大井翔太, 井手雄紀, 池上崇  
久, 大須賀篤弘 “ 二種類のメゾメゾ結合コ  
ロール二量体鉄錯体の合成・構造及び磁気特  
性 ” 日本化学会第 97 春季年会, 2017 3/16-19,  
慶應義塾大学

10) 黄瀬光稀, 加藤研一, 田中隆行, 大須賀  
篤弘 “ ピロールとチオフェンから成る大環状  
化合物の合成とその展開 ” 日本化学会第 97  
春季年会, 2017 3/16-19, 慶應義塾大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/shuyu/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者: 田中隆行(TANAKA Takayuki )  
京都大学大学院理学研究科・助教  
研究者番号: 2070544

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし:

(4)研究協力者 なし