

令和元年6月13日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05698

研究課題名(和文)ピロールを基軸とする含窒素ナノグラフェンの創製

研究課題名(英文)Creation of Nitrogen-containing Nanographene Based on Pyrrole

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ピロールを用いた電子不足型芳香族化合物への芳香族求核置換反応と酸化的渡環反応を利用し、窒素原子を含む新しいナノグラフェンの合成とその物性評価を行った。一連の研究により、曲がった電子系化合物や反芳香族性を示す化合物の合成に成功した。ピロールを基軸に用いることで、従来のナノグラフェンと比べて安定に酸化還元特性を示し、中性種のみならず、ラジカルカチオンやジカチオン種の単離が可能となり、その構造と物性との相関解明を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノカーボン類を構造の明確な分子性材料として応用しようとする研究が現在注目を集めている。一方、窒素原子などのヘテロ原子を導入したその類縁体の研究例はほとんどない。本研究では、ピロールを基本骨格に用いた含窒素ナノグラフェンを新たに合成し、その構造を明らかにするだけでなく、酸化還元・光学・芳香族性などとの相関関係を明らかにした。一連の研究を通じて、非常に珍しい、曲がった電子系化合物や反芳香族性を示す化合物の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：The synthesis and characterization of novel pyrrole-containing nanographenes were performed, which was synthesized by using aromatic nucleophilic substitution of pyrrole toward electron-deficient aromatics and successive oxidative cyclodehydrogenation. Through a series of study, the synthesis of curved π -electron compounds and anti aromatic compounds was succeeded. The compounds showed stable redox properties compared to previously known nanographene, resulted in the isolation of not only neutral species but also radical cations and dication. The structure-property relationships of the newly obtained compounds were conducted.

研究分野：構造有機化学

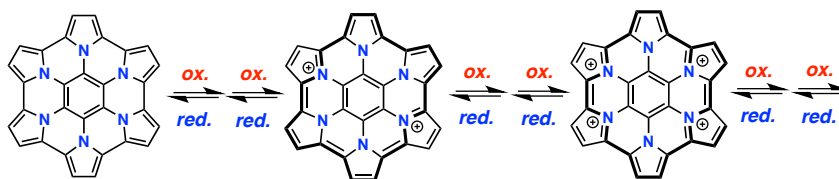
キーワード：ピロール アザコロネン 拡張 電子系 曲面 電子系 酸化還元特性 ラジカルカチオン

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェン類は、次世代材料としての期待から、大いに注目を集めている。なかでも、これらの物質を「構造の明確な分子」として合成しようとする研究は、有機化学者独自のアプローチとして、研究開始当初、JST の大型プロジェクトにも採択されていた。しかしながら、窒素原子などのヘテロ原子を含むナノカーボン類は、ポスト・ナノカーボンとして期待されるが、研究例はごくわずかに限られていた状況にあった。

このような背景のもと、研究代表者らは、ピロールの性質と合成化学的な反応性に興味を持ち、含ピロール π 電子系化合物の開発に取り組んできた。ヘキサフルオロアレーンに対する芳香族求核置換 (S_NAr) 反応を利用し、その後、酸化脱環反応を行うことで、6 個のピロールを縮環させたヘキサピロロヘキサアザコロネン (HPHAC) の合成に成功している。これらの化合物は、内部窒素原子に起因した可逆な酸化還元特性やジカチオン種の大環状共役に基づくグローバル芳香族性など、従来の炭化水素のみからなるナノカーボン類とは一線を画した機能を示す事を明らかにしてきた (スキーム 1)。



Scheme 1. Chemical structure of HPHAC and its possible resonance structures for oxidized species.

2. 研究の目的

本研究課題では、ピロールを基軸としたこれまでの知見に基づき、ポストナノカーボンとしての含窒素 π 電子系化合物を新たに合成し、それら化合物の構造物性相関を解明する事を目的とした。詳細については後述するが、曲面構造やその動的挙動、酸化還元特性や芳香族性など、ピロール縮環 π 電子系化合物 (HPHAC 誘導体) の更なる π 拡張化と機能開拓を本研究の柱とし研究を行った。

3. 研究の方法

上述の研究目的のもと、これまでの我々の研究成果に基づき、類似化合物が極めて限られている主に二つの π 電子系化合物の開発に取り組んだ。(1) 曲面構造を有するピロール縮環アザコロネン類縁体の構築、(2) アズレンを含むピロール縮環アザコロネンの構築、を行った。前者の系においては、曲面構造が及ぼす酸化還元特性への影響、ならびに HPHAC において観測されたジカチオン種のグローバル芳香族性に関する影響を明らかにした。一方、後者の系においては、HPHAC を構成するピロールの代わりにアズレンを導入した類縁体の合成を検討した。

4. 研究成果

(1) 曲面構造を有するピロール縮環アザコロネン類縁体の構築

既報の HPHAC の合成手法を参考に、オクタフルオロナフタレンに対する S_NAr 反応を用い、 π 拡張させた HPHAC 類縁体の合成を行った (図 1 a)。期待したとおりに反応は進行し、NMR 測定を行ったところ、ピロールの α 位水素のシグナルが消え、対称性を反映した比較的シンプルなスペクトルが得られた。さらにその構造は単結晶構造解析によって明らかにされ、7 員環を二つ含む大きくツイストした構造を有している事が分かった (図 1 b)。両端の α 位炭素間の結合からなる二面角は 63.3 度 (C18-C19-C34-C35) と 83.2 度 (C42-C11-C26-C27) であった。またそのパッキング様式において、ねじれの異なる光学異性体である P 体と M 体が対となっており、 π - π スタッキングは観測されなかった。

一方、アザコロネンの最も特徴的な性質である酸化還元特性についてサイクリックボルタモメトリー (CV) を測定したところ、既存の HPHAC 同様、可逆な四段階の酸化が観測された。HPHAC において、ジカチオン種が 22π グローバル芳香族性を示す事が知られるが (図 1)、その結果、二段階目と三段階目の酸化電位差 ($\Delta E^{ox3} - \Delta E^{ox2}$) が大きくなる事が知られている。今回合成した

分子においても同様の傾向が見られた ($\Delta E^{\text{ox}4} - \Delta E^{\text{ox}3} = 0.27 \text{ V}$, $\Delta E^{\text{ox}3} - \Delta E^{\text{ox}2} = 0.66 \text{ V}$, $\Delta E^{\text{ox}2} - \Delta E^{\text{ox}1} = 0.20 \text{ V}$)。ジカチオン種に対して二種類の計算 (Nucleus-independent chemical shift (NICS)、anisotropy of the induced current density (ACID))を行ったところ、大きくツイストした構造を有しているにもかかわらず、いずれの結果もグローバル芳香族の発現を示唆した。

次に、 AgPF_6 を用いて酸化滴定実験を行った。図 2 に示すとおり、中性種からラジカルカチオン、ジカチオン、トリカチオン種まで、分子間で不均化や相互作用を起こすことなく、段階的に生成された。また、ラジカルカチオン、トリカチオン種の ESR スペクトルは、分子全体に非局在化したスピンの存在を示した。一方、ジカチオン種は ESR 不活性で、NMR 活性であったことから、閉殻種である事が分かった。さらに、ジカチオン種の単結晶構造解析

にも成功し、HPHAC 同様今回合成した分子においても、外周部に配置したピロール部位がキノイド型構造をとることによって、芳香族性の発現やジカチオン種の安定性に寄与していることが分かった。

(2) アズレンを含むピロール縮環アザコロネンの構築

上述のとおり、HPHAC やその類縁体の酸化種の安定性は、ピロール部位がキノイド型電子構造をとる事に起因していることが明らかになっている。そこで、そのような環状共役に及ぼす影響を調べるために、ピロールの代わりにアズレンを導入した類縁体の合成を行った。アズレンは単にピロールと同じ 5 員環骨格を有しているのみならず、7 員環部位も有しているため、トロピリウムカチオンの形成による酸化種の安定化の効果も期待された。

合成は図 3a に示すルートによって行った。ホウ素化アズレンを用いてペンタフルオロフェニル基を導入し、その後、 $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ 反応と酸化的渡環反応により、アズレンを一つ導入したアザコロネン AzAC を合成した。ピロールをアズレンに置換した pre-AzAC を用いても、酸化的渡環反応は効率良く進行し、46%の収率で標的化合物が得られた。

アズレンは、7 員環部のトロピリウムカチオンと、5 員環部のシクロペンタジエニルアニオンが縮環した構造とみなすことが出来るため、1.0 debye 程度の双極子モーメントを有している。今回合成した AzAC においてもその性質は維持され、極性の異なる溶媒を用いた吸収スペクトルを測定したところ、わずかなソルバトクロミズムが観測された。

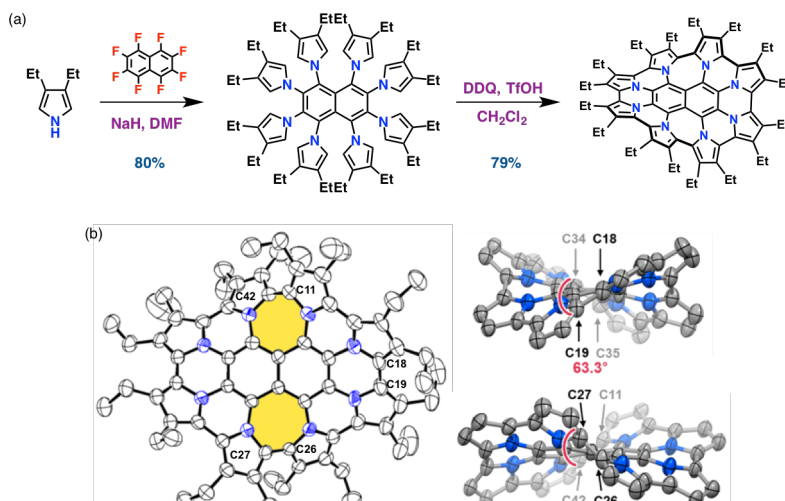


Figure 1. (a) Synthesis of fused octapyrrolynaphthalene (f-OPN) and (b) its single crystal structure.

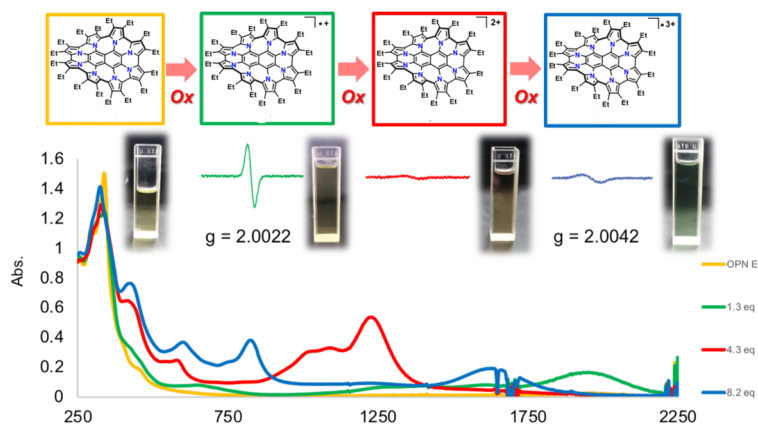


Figure 2. Stepwise oxidation of f-OPN with AgPF_6 in CH_2Cl_2 .

次に、酸化還元特性を CV 法により評価した。他の HPHAC 類縁体と同様、三段階の可逆な酸化波が観測され、ジカチオン種の安定性も確認された ($\Delta E^{\text{ox}3} - \Delta E^{\text{ox}2} = 0.66 \text{ V}$, $\Delta E^{\text{ox}2} - \Delta E^{\text{ox}1} = 0.50 \text{ V}$)。またジカチオン種の単結晶を得ることができ、その構造解析にも成功した (図 3c)。HPHAC²⁺ならびに上述の f-OPN²⁺と同様、ピロール部位はキノイド型構造を有していた。さらに、予想したとおり、アズレンの 7 員環部位の結合交替が小さくなっていたことから、トロピリウムカチオンの生成が唆された。AzAC²⁺の芳香族性に関する考察を深めるため、ジカチオン種の NICS ならびに ACID 計算を行った。その結果、図 3b の左の共鳴構造に示すとおり、6 π トロピリウムカチオンとアザコロネン部の 22 π 環状共役 (グローバル芳香族性) の形成がジカチオン種の安定化に寄与していることがわかった。共鳴構造や共役様式の制御は、光吸収、発光、電荷・スピンの安定性などを獲得する上で、重要な分子設計指針となる。今後、類似の発想に基づくナノカーボン類の合成がポスト・ナノカーボンとして期待される。

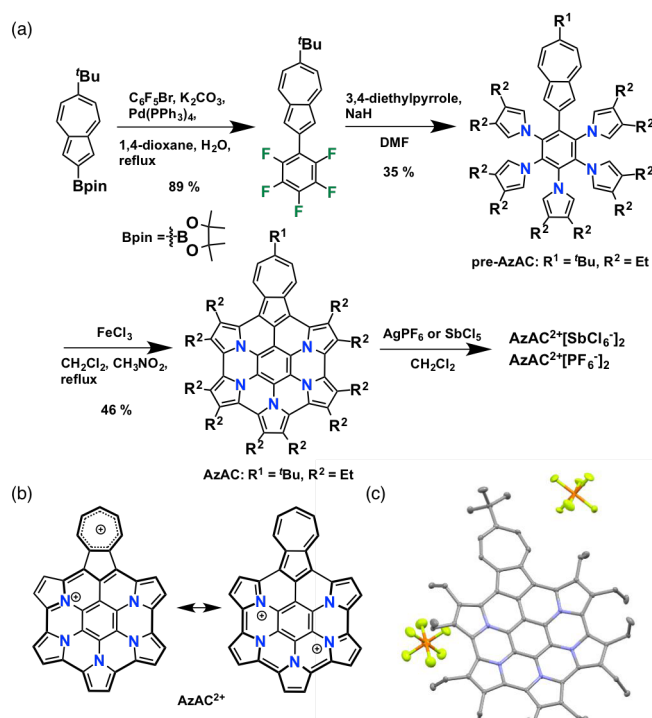


Figure 3. (a) Synthesis of AzAC and (b) resonance structure, and (c) crystal structure of AzAC^{2+} .

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- (1) Synthesis and Redox Properties of Pyrrole- and Azulene-fused Azacoronene, Sasaki, Y; Takase, M.*; Okujima, T.; Mori, S.; Uno, H.* *Org. Lett.* **2019**, *21* 1900-1903. (DOI: 10.1021/acs.orglett.9b00515) [査読有り]
- (2) Synthesis, Structures, and Properties of Core-expanded Azacoronene Analog: A Twisted π -system with Two N-doped Heptagons, Oki, K; Takase, M.*; Mori, S.; Shiotari, A.; Sugimoto, Y.; Ohara, K.; Okujima, T.; Uno, H.* *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10430-10434. (DOI: 10.1021/jacs.8b06079) [査読有り]
- (3) One-pot Synthesis of a Rice-ball-shaped Cyclophane with *syn*-Diethanoanthracene-fused Dipyrrole and Hexafluorobenzene, Oki, K.; Tagawa, K.; Mori, S.; Takase, M.; Okujima, T.; Uno, H.* *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 243-244. (DOI: 10.1246/cl.161026) [査読有り]

[学会発表] (計 23 件)

- (1) 反芳香族性を示す拡張アザコロネン類の合成
沖 光脩, 高瀬雅祥, 森 重樹, 宇野英満
日本化学会第 99 春季年会, 2019. 3, 神戸.
- (2) アズレン-ピロール縮環アザコロネンの合成と物性
佐々木良城, 高瀬雅祥, 奥島鉄雄, 森 重樹, 宇野英満
日本化学会第 99 春季年会, 2019. 3, 神戸.
- (3) 酸化還元特性を示す含窒素縮合多環系色素の開発
高瀬雅祥
愛媛大学 リサーチユニット研究会: 機能性固体材料の最前線, 2019. 3, 松山.

- (4) Synthesis and Properties of Curved Pyrrole-fused Azacoronenes
M. Takase, K. Oki, Y. Sasaki, S. Mori, T. Okujima, H. Uno
The 3rd International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -Molecules & Materials (CURO- π^3) 2018. 9, Oxford, UK.
- (5) 高度に湾曲したアザコロネン類の合成と物性
沖 光脩, 高瀬雅祥, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満
第 29 回基礎有機化学討論会, 2018. 9, 東京.
- (6) Non-Planar Pyrrole-fused Azacoronenes With Various Redox States
M. Takase
The 233rd Electrochemical Society Meeting (ECS Meeting) 2018. 5, Seattle, USA.
- (7) 非平面構造を有する拡張アザコロネン類の合成
沖 光脩, 高瀬雅祥, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満
日本化学会第 98 春季年会, 2018. 3, 船橋.
- (8) 一重項ジラジカル電子構造を有するピロール縮環アザコロネン類の合成と物性
小川竜摩, 高瀬雅祥, 成田智幸, 西長 亨, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満
日本化学会第 98 春季年会, 2018. 3, 船橋.
- (9) 中性種およびラジカルカチオンにおいて自己集積能を有する HPHAC の合成と物性
佐々木良城, 高瀬雅祥, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満
日本化学会第 98 春季年会, 2018. 3, 船橋.
- (10) Synthesis, Structures and Properties of Expanded Azacoronenes
K. Oki, M. Takase, S. Mori, T. Okujima, H. Uno
International Workshop on Molecular Architectonics, 2018. 3, Osaka.
- (11) 芳香族求核置換反応を利用した π 電子系化合物の合成と物性
高瀬雅祥, 沖 光脩, 大政諒輔, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満
第 40 回フッ素化学討論会, 2017. 11, 鳥取.
- (12) Self-assembling HPHAC of both Neutral and Radical Cation Species
Y. Sasaki, K. Oki, M. Takase, S. Mori, T. Okujima, H. Uno
The 8th International Meeting on Halogen Chemistry (HALCHEM-VIII), 2017. 9, Inuyama.
- (13) 開殻系アザコロネン類縁体の合成と物性
小川竜摩, 成田智幸, 高瀬雅祥, 西長 亨, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満
第 28 回基礎有機化学討論会, 2017. 9, 福岡.
- (14) Synthesis and Self-assembly of Pyrrole-fused Azacoronenes
M. Takase, Y. Sasaki, S. Mori, T. Okujima, H. Uno
International ERATO Itami Molecular Nanocarbon Symposium 2017 “The Power of Carbon-based Materials”, 2017. 8, Nagoya.
- (15) Synthesis and Properties of Core-expanded Azacoronene Derivatives
K. Oki, M. Takase, S. Mori, T. Okujima, H. Uno
International ERATO Itami Molecular Nanocarbon Symposium 2017 “The Power of Carbon-based Materials”, 2017. 8, Nagoya.
- (16) ピロールを用いた芳香族求核置換反応を鍵反応とするアザコロネン類の合成と物性
高瀬雅祥, 沖 光脩, 佐々木良城, 藤原和輝, 小川竜摩, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満
第 111 回有機合成シンポジウム, 2017. 6, 岡山.
- (17) SNAr 反応を用いた含窒素湾曲 π 共役系化合物の合成
沖 光脩, 高瀬雅祥, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満
第 111 回有機合成シンポジウム, 2017. 6, 岡山.
- (18) 放射状に π 拡張したピロール縮環アザコロネンの合成
佐々木良城, 高瀬雅祥, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満
第 111 回有機合成シンポジウム, 2017. 6, 岡山.

- (19) 自己集積能を有する HPHAC の合成と基礎物性
佐々木良城, 沖 光脩, 高瀬雅祥, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満
第 15 回ホスト-ゲスト・超分子シンポジウム, 2017. 6, 草津.
- (20) Synthesis and Properties of Pyrrole-fused Azacoronene and Its Derivatives
M. Takase
6th Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry (CanBIC-6), 2017. 5,
Parry Sound, CANADA.
- (21) ピロールを含む新しい π 電子共役系化合物の開発
高瀬雅祥
第 32 回若手化学者のための化学道場, 2016. 8, 松山.
- (22) Pyrrole-based Polycyclic π -electron Systems With Various Redox States
M. Takase
The 229rd Electrochemical Society Meeting (ECS Meeting) 2016. 6, San Diego, USA.
- (23) Synthesis of Curved Pyrrole-fused Azacoronene Derivatives
M. Takase
The 2nd International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -
Molecules & Materials (CURO- π) 2016. 9, Oregon, USA.
その他、11 件。

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：新規な芳香族化合物

発明者：高瀬雅祥、沖 光脩、宇野英満、石川真一

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2018-25341

出願年：2018 年

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

なし

※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。