

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05041

研究課題名(和文)アズレン骨格から成る不斉ヘリセン化合物に基づく安定ラジカル種の合成と物性

研究課題名(英文) Synthesis and properties of stable radicals derived from azulene-based chiral helicene compounds

研究代表者

谷 文都 (Tani, Fumito)

九州大学・先導物質化学研究所・准教授

研究者番号：80281195

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)：光学活性ヘリセンのラジカル種は不斉な電子骨格上に電子スピンを有する化学種として興味を持たれているが、安定なヘリセンラジカルの例は非常に少ない。一方、ナフタレンの構造異性体であるアズレンは分極した電子系に由来した特徴的な性質を有し、その二量体 1,1'-ビアズレンは比較的安定なカチオンラジカル種を与える。電子供与性ピロールの位をメシチル基で立体的に保護した誘導体と1,1'-ビアズレン骨格のヘリセンが縮環したAIBPyr-Mesを合成した。X線結晶構造解析によりらせん構造を確認し、光学分割にも成功した。化学酸化剤を用いた反応により、カチオンラジカルの生成と安定性を確認し、単離に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

単一の分子内にキラリティと電子スピンの両方を有する光学活性ヘリセンのラジカルは基礎科学および応用の両方の観点から非常に興味深い化学種でありながら、不安定であるために、その報告例は極めて限られていた。本研究では、この課題の解決に取り組み、1,1'-ビアズレン骨格から成るヘリセンと電子供与性ピロールが融合した新しい化合物を合成した。その詳細な分子構造を解明し、さらに安定なカチオンラジカル種を得ることに成功した。ヘリセン化合物の安定ラジカル種を得るための有用な知見を明らかにした点に学術的な意義があり、機能性材料としての応用展開へとつながる成果である。

研究成果の概要(英文)：Radical species of optically active helicenes are of interest as chemical species having electron spins on a chiral π -electron framework, but there are very few examples of stable helicene radicals. On the other hand, azulene, a structural isomer of naphthalene, has characteristic properties derived from its polarized π -electron system, and its dimer 1,1'-biazulene gives relatively stable cation radical species. AIBPyr-Mes, a derivative of electron-donating pyrrole sterically protected at the β -position by a mesityl group and a helicene of 1,1'-biazulene moiety, was synthesized. The helical structure was confirmed by X-ray crystallography and optical resolution was successfully achieved. The formation and stability of cation radicals were confirmed by chemical oxidant reactions, and this radical was successfully isolated.

研究分野：構造有機化学

キーワード：アズレン ヘリセン ラジカル 電子スピン 不斉 ピロール パイ電子 酸化

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ヘリセンは複数の芳香環が縮環してらせん構造を形成している化合物であり、そのねじれ方向に応じて電子系がらせん不斉を有する(図1)。らせんのねじれが右回りの場合は *P* (プラス) 体、左回りの場合には *M* (マイナス) 体と表される。光学活性なヘリセンは一般に高い旋光性や、強い円偏光二色性(Circular Dichroism, CD)スペクトル、円偏光発光(Circular Polarized Luminescence, CPL)を示すことが知られている。近年では、その不斉に基づく分子認識、不斉触媒、CPL発光材料などへの応用が注目を集めている。

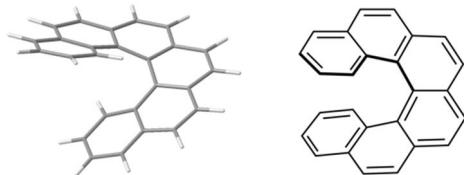


図1. [6]ヘリセンの構造

また、多くの酸化還元応答を示すヘリセンも報告されており、電子の授受に伴うらせん構造や不斉光学特性の変化が確認されている。近年では、そのような酸化還元プロセスによって生成するヘリセンのラジカル種に関する研究も行われるようになってきた。ヘリセンのラジカル種はヘリセンのらせん不斉に由来するキラリティと不対電子に由来するスピンを同じ分子内に有する興味深い化学種である。キラリな拡張電子系に不対電子が非局在化した構造に基づいて、長波長領域の光学特性や新たな磁性材料としての展開など、基礎研究、応用研究の両方の分野から大いに興味を持たれている。しかし、有機ラジカルは一般的に不安定であり、X線結晶構造解析された安定なヘリセンラジカルの例は極めて少ない。安定なヘリセンラジカルを得るためには、電子供与性の高いヘテロ原子を導入する、広く平らな電子系を縮環させるなど、不対電子が十分な共鳴安定化を受けられるような工夫が必要となる。

我々の研究グループでは以前に、カチオンラジカルが安定な骨格である 1,1'-ビアズレンと電子供与性のチオフェンが縮環した AIBTh(bisazuleno-isobenzo-thiophene, 図2)が合成された。AIBThはアズレンの7員環のメチル基同士の立体障害によりらせん構造を有する。これはアズレン骨格で構成されるヘリセンで、室温で光学活性な初めての例である。また、酸化剤を用いて合成した AIBTh のカチオンラジカル AIBTh^{•+}PF₆⁻を室温・空气中で安定な結晶として単離し、構造解析したことを報告している。しかし、AIBTh^{•+}は長期安定性に欠けていたため、更なる安定性を有した化合物の合成が求められていた。

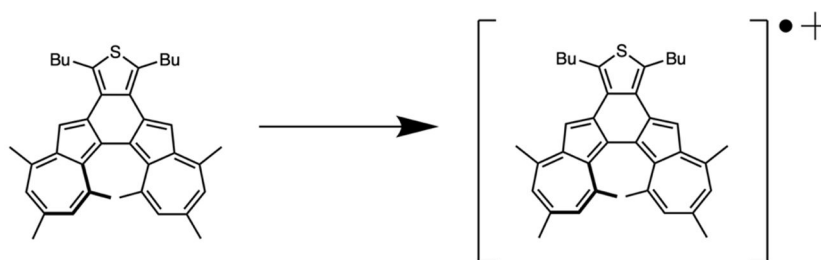


図2. AIBThの構造

2. 研究の目的

以上の背景から本研究では、1,1'-ビアズレンで構成されるヘリセンラジカルの長期安定化、カチオンラジカルおよび中性ラジカルの構造・物性の精査を目的とし、1,1'-ビアズレンとピロールか

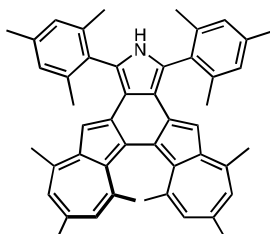
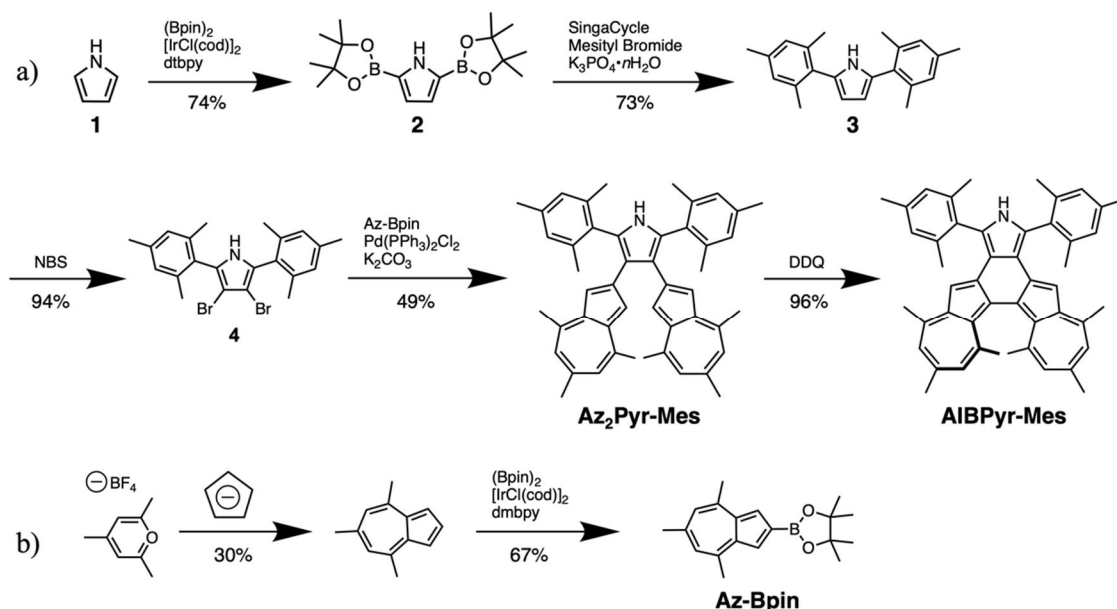


図3. AIBPyr-Mesの構造

らなる **AIBPyr-Mes** (bisazuleno-isobenzo-pyrrole)を設計した(図 3)。目的分子の設計に際し、**AIBTh** と同様に 1,1'-ピアズレン骨格と電子供与性の芳香族シクロペンタジエン類に着目した。ピロールとした理由は、ピロールのアミンプロトンが脱離することにより、**AIBPyr-Mes** のカチオンラジカル状態から中性ラジカルが生成することを期待したためである。また、ヘリセン骨格を立体的に保護し、ラジカルの安定性を向上させるために、ピロールの 2,5 位に立体的にかさ高いメチル基を導入した。

3. 研究の方法

AIBPyr-Mes はスキーム 1 に示す経路で合成した。初めにピロールに対してビスピナコラトジボロンを作用させて 2,5 位をボリル化した **2** を得た後、鈴木-宮浦クロスカップリング反応により **2** とメシチルプロマイドから **3** を合成し、**3** に NBS を作用させてピロールの 3,4 位をプロモ化して **4** を得た。次に 2,4,6-トリメチルピリリウムを出発物質として合成した 4,6,8-トリメチルアズレンに対してビスピナコラトジボロンを作用させて 2 位をボリル化した **Az-Bpin** を合成し、**Az-Bpin** と **4** の鈴木-宮浦クロスカップリング反応により 3,4-ビスアズレニルピロール **Az₂Pyr-Mes** を合成した。次に 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン(DDQ)による酸化的縮環反応を行うことにより、ラセミ体の **AIBPyr-Mes** を暗褐色の固体として 96%の収率で得た。



スキーム 1. **AIBPyr-Mes** の合成

AIBPyr-Mes は光学活性 HPLC を用いた光学分割を行い、さらに各種の分光学的方法 (NMR, 質量分析, 吸収スペクトル, 円二色性スペクトルなど), 電気化学的方法, X 線単結晶構造解析, 理論化学計算 (DFT 計算) などにより分析し, またそのカチオンラジカルの合成や解析も検討した。

4. 研究成果

キラル固定相の HPLC を用いて光学分割した **AIBPyr-Mes** のエナンチオマーはトルエン中 80 °C で 20 時間加熱してもラセミ化しなかった。以上より、**AIBPyr-Mes** はアズレン骨格で構成される安定な光学活性を有する不斉ヘリセンであることが確認できた。

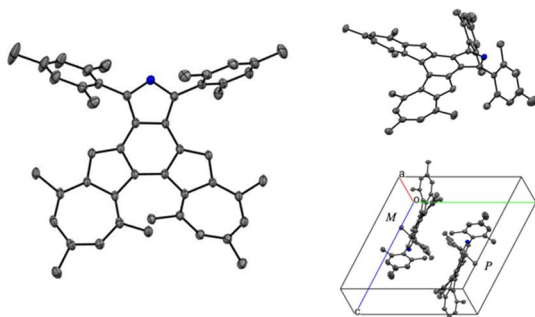


図 4. **AIBPyr-Mes** の結晶構造

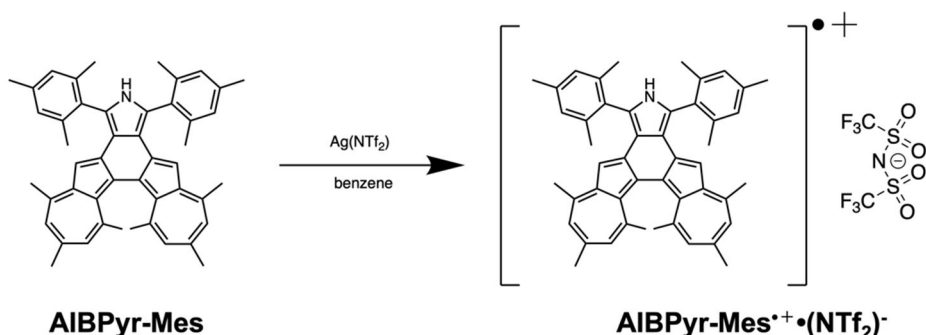
ラセミ体の AIBPyr-Mes の X 線結晶構造解析に成功した (図 4)。AIBPyr-Mes 分子は二つのアズレン骨格と六員環で構成されるらせん構造を有しており、らせんの内側に存在する二つのメチル基炭素間の距離は 3.407 Å であり、らせん中心のねじれ角は 25.97° であった。

ベンゼン中における AIBPyr-Mes の吸収スペクトルでは、280 nm 付近の強い吸収帯と 500 nm から 800 nm にかけての広い吸収帯が確認された。らせん構造を形成する前の AzzPyr-Mes と比較して AIBPyr-Mes の吸収スペクトルが全体的に長波長側にシフトしており、縮環により共役系が有効に拡張されていることが示唆された。

サイクリックボルタンメトリー (CV) と矩形波ボルタンメトリー (SWV) によってベンゾニトリル中における AIBPyr-Mes の酸化還元特性について調査した。CV では二つの可逆な酸化波が -0.18 V, 0.25 V (フェロセン/フェロセニウムイオン基準) にそれぞれ見られ、SWV で得られた酸化電位も共に一致した。また、還元波は溶媒の電位窓の下限近くにあるため、CV および SWV のいずれによっても還元電位の決定には至らなかった。DFT 計算 [B3LYP/6-31G(d,p)] により、HOMO-LUMO ギャップは 2.58 eV と見積もられた。

CV で確認した可逆な酸化波より、溶液中において AIBPyr-Mes の酸化体が高い安定性を有していることが示唆されたため、第一酸化電位 (-0.18 V) 付近のいくつかの電位において定電位酸化を行いながら (-0.280 V ~ -0.150 V)、ベンゾニトリル中における吸収スペクトルの変化を追跡した。吸収スペクトルは等吸収点を伴って変化し、600 nm 付近をピークとして、可視領域の吸光度が増加した。また、ラジカル種に特徴的な近赤外領域のブロードな吸収帯も確認された。このことから、AIBPyr-Mes のカチオンラジカルが安定に生成していることが明らかになった。

さらに、酸化剤によるカチオンラジカルの生成を試みた (スキーム 2)。酸化剤には 1 価の銀イオン塩であるビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド銀 Ag(NTf₂) を用い、酸化剤を 0.2 当量ずつ加えた時のベンゼン中における吸収スペクトルの変化を追跡した。吸収スペクトルは等吸収点を伴って変化し、600 nm 付近をピークとする可視領域の吸光度の増加と、近赤外領域のブロードな吸収帯の発現を確認した。電解酸化による吸収スペクトルの変化とよく類似しており、電解酸化と同様に AIBPyr-Mes のカチオンラジカルが安定に生成していることが明らかになった。



スキーム 2. Ag(NTf₂) による AIBPyr-Mes の化学酸化

また、Ag(NTf₂) を 1 当量加えた溶液について、時間経過による吸収スペクトルの変化を追跡し、AIBPyr-Mes⁺ に特徴的な 600 nm の吸光度の変化をプロットした。15 日経過しても半減期を迎えていないことから、溶液中で AIBPyr-Mes⁺ が長期に渡って安定に存在できることがわかった。

次に、Ag(NTf₂) を酸化剤として用いた化学酸化により、AIBPyr-Mes のカチオンラジカル塩 AIBPyr-Mes⁺•(NTf₂)⁻ を合成し、固体として単離することにも成功した。暗緑色の固体の元素分析の結果は実験誤差の範囲内で計算値とよく一致している。

光学分割した P 体、M 体の AIBPyr-Mes から得られた AIBPyr-Mes⁺•(NTf₂)⁻ は酸化前と同様にそれぞれ鏡像対称な CD スペクトルを示した。AIBPyr-Mes⁺ はラジカル状態においても不斉を保持しており、キラリティと不対電子スピンを一分子で同時に有している化学種であることを確認した。

1,2-ジクロロエタン中で AIBPyr-Mes⁺•(NTf₂)⁻ の ESR スペクトルを測定し、多重に分裂したシグナルを得た。また、DFT 計算 [UB3LYP/6-31G(d,p)] で得られた AIBPyr-Mes 骨格に含まれる水素原子の超微細結合定数を最適化し、ESR スペクトルのシミュレーションを行なった。DFT 計算では 1,1'-ピアズレン部分の 1, 3a, 5, 7(1', 3a', 5', 7') 位の炭素のスピ密度が比較的高いことから、分子内では不対電子がこれらの炭素上に非局在化していることが明らかになった。

ESR スペクトルと DFT 計算から得られた不対電子に関する情報と結合様式に関する情報から、AIBPyr-Mes と AIBPyr-Mes⁺ の共鳴構造を提案することができた (図 5)。AIBPyr-Mes の共鳴構造は単結合と二重結合が交換した 2 種類の構造と、アズレン骨格が正と負に分極した構造が考えられる。また、AIBPyr-Mes⁺ に関しては DFT 計算で得られたスピ密度の高い 7(7') 位に不対電子が存在する IV, 5(5') 位に存在する V, 3a(3a') 炭素上に存在する VI, 1(1') 位に存在する VII の計 4 種類が主なものであると考えられ、不対電子がこれらの炭素上に主に非局在化している。正電荷はアズレンの 7 員環上に存在し、トロピリウムカチオンの芳香族安定化に寄与している。対

照的にアズレンの5員環側は酸化による結合次数の変化に伴い、芳香族性が低下している。このように、AIBPyr-Mes⁺は不対電子と正電荷が分子内に広く非局在化することができる1,1'-ビアズレン骨格の特性に基づいて、安定なカチオンラジカルとして存在していると考えられる。

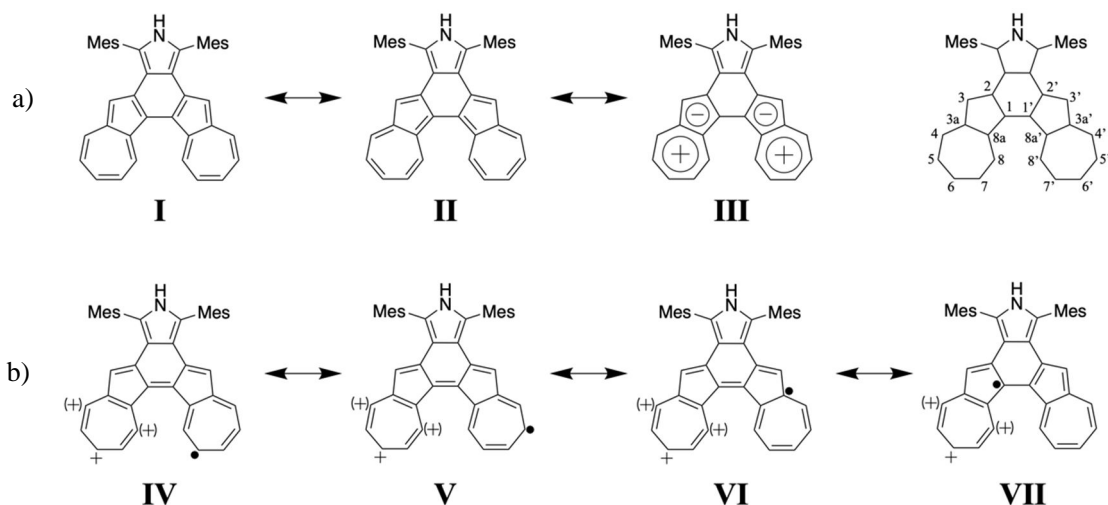


図 5. a) AIBPyr-Mes の共鳴構造(I~III)と b) AIBPyr-Mes⁺の共鳴構造(IV~VII)

ヘリセンの安定ラジカル種が稀少であることが基礎的研究や応用展開の障害となっている現況において、本研究で合成した1,1'-ビアズレン骨格を含むAIBPyr-Mesの安定なカチオンラジカルが単離可能であり、溶液中で長期の安定性を持つことは有望な結果である。今後は、これまでの知見を活用して1,1'-ビアズレン骨格を構成要素とする新しいヘリセンの安定ラジカルを種々合成し、それらの構造や物性を詳細に解析する研究を進めることによって、ヘリセンのラジカル種という高い将来性を秘めている研究分野の進展に貢献できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計16件（うち査読付論文 16件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nose Keito, Yoshioka Kaito, Yamaji Minoru, Tani Fumito, Goto Kenta, Okamoto Hideki	4. 巻 13
2. 論文標題 Solvent-dependent fluorescence behaviour of imide-fused [n]phenacenes (n= 3, 5, 7)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 4096 ~ 4101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2ra07771j	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 Maruyama Jun, Sato Hirohumi, Takao Yuko, Maruyama Shohei, Kato Shintaro, Kamiya Kazuhide, Chida Koki, Yoshii Takeharu, Nishihara Hirotomo, Tani Fumito	4. 巻 15
2. 論文標題 Preferred catalysis distinctly determined by metals doped with nitrogen in three-dimensionally ordered porous carbon materials	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 9954 ~ 9963
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3nr01359f	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 Iwanaga Osamu, Yoshida Naoya, Miyazaki Takaaki, Tani Fumito, Mori Shigeki, Shimizu Soji, Ishida Masatoshi, Furuta Hiroyuki	4. 巻 27
2. 論文標題 Redox properties of bis-cobalt(III) complex of 3,3'-linked N-confused porphyrin dimer with axial pyridine ligands	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 1074 ~ 1082
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424623500281	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 Goto Kenta, Nakanishi Kyoka, Tani Fumito, Tokuda Satoru	4. 巻 3
2. 論文標題 Chemical reaction in a liquid-liquid phase separated multiple droplet: Synchronization of color change dynamics with droplet movement	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Droplet	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/dro2.93	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 Tani Keita, Ueno Kako, Masaki Miyuki E, Taneda Masatsugu, Hori Kazushige, Kubono Koji, Goto Kenta, Tani Fumito, Kashiwagi Yukiyasu, Harada Takunori	4. 巻 52
2. 論文標題 Synthesis of Optically Active [3.3](3,9)Carbazolophane Derivatives and Their Chiroptical Properties	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 858 ~ 860
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.230349	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. Kubono, K. Tani, Y. Kashiwagi, F. Tani, T. Matsumoto	4. 巻 E78
2. 論文標題 Synthesis and crystal structure of anti-10-butyl-10,11,22,23-tetrahydro-9H,21H-5,8:15,12-bis(metheno) [1,5,11] triaza-cyclohexadecino[1,16-a :5,6-a]diindole	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Acta Cryst.	6. 最初と最後の頁 477-480
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2056989022003383	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 Koki Chida, Takeharu Yoshii, Mao Ohwada, Yuichiro Hayasaka, Joe Komeda, Ryota Sakamoto, Jun Maruyama, Kazuhide Kamiya, Masataka Inoue, Fumito Tani, Hiroto Nishihara	4. 巻 411-412
2. 論文標題 Synthesis and electrocatalysis of ordered carbonaceous frameworks from Ni porphyrin with four ethynyl groups	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 113830
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2022.06.045	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. Matsuyama, T. Inoue, T. Muroga, N. Arima, M. Doe, F. Tani, Y. Ookawa, Y. Okamoto, S. Onitsuka, H. Okamura, T. Iwagawa, T. Hamada	4. 巻 120
2. 論文標題 New halogenated C15 acetogenins from Okinawan sea hare <i>Aplysia dactylomela</i>	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Tetrahedron	6. 最初と最後の頁 132889
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2022.132889	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 Zhang, Yanting; Eguchi, Ritsuko; Okamoto, Hideki; Goto, Kenta; Tani, Fumito; Yamaji, Minoru; Goto, Hidenori; Kubozono, Yoshihiro	4. 巻 10
2. 論文標題 Fabrication and characterization of thin-film field-effect transistors with alkyl-phenyl[n]phenacenes (n=4-6)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. C	6. 最初と最後の頁 16309-16320
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2tc03383f	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. Chida, T. Yoshii, N. Hiyoshi, T. Itoh, J. Maruyama, K. Kamiya, M. Inoue, F. Tani, H. Nishihara	4. 巻 201
2. 論文標題 Bimetallic ordered carbonaceous frameworks from Co- and Cu-porphyrin bimolecular crystals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 338-346
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2022.09.017	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 Yanting Zhang, Ritsuko Eguchi, Shino Hamao, Kenta Goto, Fumito Tani, Minoru Yamaji, Yoshihiro Kubozono, Hideki Okamoto	4. 巻 57
2. 論文標題 Photochemical synthesis and device application of acene-phenacene hybrid molecules, dibenzo[n]phenacenes (n=5-7)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CHEMICAL COMMUNICATIONS	6. 最初と最後の頁 4768-4771
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cc01294k	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 Koki Chida, Takeharu Yoshii, Kazuma Takahashi, Masanori Yamamoto, Kazuya Kanamaru, Mao Ohwada, Varisara Deerattrakul, Jun Maruyama, Kazuhide Kamiya, Yuichiro Hayasaka, Masataka Inoue, Fumito Tani, Hiroto Nishihara	4. 巻 57
2. 論文標題 Force-responsive ordered carbonaceous frameworks synthesized from Ni-porphyrin	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CHEMICAL COMMUNICATIONS	6. 最初と最後の頁 6007-6010
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cc01618k	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 Takeharu Yoshii, Koki Chida, Hiroto Nishihara, Fumito Tani	4. 巻 58
2. 論文標題 Ordered carbonaceous frameworks: a new class of carbon materials with molecular-level design	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CHEMICAL COMMUNICATIONS	6. 最初と最後の頁 3578-3590
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cc07228e	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 Minoru Yamaji, Hideki Okamoto, Kenta Goto, Fumito Tani	4. 巻 421
2. 論文標題 Solid-state photoluminescence of biaryls: Relationship between photophysical feature and crystal structure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A-CHEMISTRY	6. 最初と最後の頁 113518
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2021.113518	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 Takashi Suzuki, Akari Sato, Hiromi Oshita, Tatsuo Yajima, Fumito Tani, Hitoshi Abe, Kaoru Mieda-Higa, Sachiko Yanagisawa, Takashi Ogura, Yuichi Shimazaki	4. 巻 50
2. 論文標題 Formation of Ni(II)-phenoxyl radical complexes by O ₂ : a mechanistic insight into the reaction of Ni(II)-phenol complexes with O ₂	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transaction	6. 最初と最後の頁 5161-5170
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT00105A	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 Jun Maruyama, Shohei Maruyama, Yukiyasu Kashiwagi, Mitsuru Watanabe, Tsutomu Shinagawa, ToruNagaoka, Toshiyuki Tamai, Naoya Ryu, Koichi Matsuo, Mao Ohwada, Koki Chida, Takeharu Yoshii, Hiroto Nishihara, Fumito Tani, Hiroshi Uyama	4. 巻 14
2. 論文標題 Helically aligned fused carbon hollow nanospheres with chiral discrimination ability	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 3748-3757
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1nr07971a	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45件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 青山大樹、成田昌弘、村藤俊宏、井川和宣、河崎悠也、友岡克彦、五島健太、谷 文都
2. 発表標題 1,1'-ピアズレンで構成されるヘリセンが縮環したピロールの合成と性質
3. 学会等名 第60回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 森美穂子、谷 文都、五島健太、塩塚理仁、迫克也
2. 発表標題 2-メトキシピリミジンを有する金属配位性BenzoTTFドナーの合成と物性
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 青山大樹・成田昌弘・村藤俊宏・井川和宣・河崎悠也・友岡克彦・五島健太・谷 文都
2. 発表標題 1,1'-ピアズレンで構成されるヘリセンが縮環したピロールの合成と性質
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 畠中峻志、上條真、村藤俊宏、三方裕司、西川七海、青山大樹、谷 文都、山下臯介、塩田淑仁、吉澤一成、河崎悠也、友岡克彦
2. 発表標題 ピアズレン化合物の合成、構造、性質の評価
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 吉原怜花・上條真・村藤俊宏・谷文都・山下阜介・塩田淑仁・吉澤一成
2. 発表標題 イリジウム錯体の配位子効果を利用したアズレンの位置選択的シリル化反応
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 城 明日香、正木 深雪、堀 一繁、久保埜 公二、五藤 健太、谷 文都、黄瀬 雄司、辻井 敬巨、前野 綾香、田中 啓之、梶 弘典、谷 敬太
2. 発表標題 重合基を有するカルバゾロファン誘導体の合成とそのラジカル重合
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 石井祐貴, 久保園芳博, 江口律子, 内海雅貴, 谷文都, 五島健太, 岡本秀 毅
2. 発表標題 分子末端にフッ素を導入したオクタフルオロフェナセンの合成および電子スペクトル特性
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 野勢 勤斗, 山路 稔, 五島 健太, 谷 文都, 岡本 秀毅
2. 発表標題 新規イミド官能基化[n]フェナセン誘導体の合成および蛍光特性
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 青山 大樹・成田 昌弘・五島 健太・村藤 俊宏・井川 和宣・河崎 悠也・友岡 克彦・谷 文都
2. 発表標題 1,1'-ビアズレン骨格で構成される不斉ヘリセン化合物とそのカチオンラジカルの構造と性質
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 野勢 勤斗・山路 稔・谷 文都・五島 健太・岡本 秀毅
2. 発表標題 分子長軸方向に官能基化した新規フェナセン誘導体の合成および 蛍光特性
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 石井 祐貴・山路 稔・谷 文都・五島 健太・岡本秀毅
2. 発表標題 分子末端にフッ素原子を導入した[5]および[6]フェナセンの合成と 電子スペクトル
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 城 明日香・正木 深雪・堀 一繁・五島 健太・谷 文都・黄瀬 雄司・辻井 敬巨・前野 綾香・田中 啓之・梶 弘典・今井 喜胤・谷 敬太
2. 発表標題 光学活性な[3.4](3,9)系カルバゾロファン誘導体の合成とそのラジカル重合
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 Fumito Tani
2. 発表標題 Azulene-Based Chiral Helicenes and their Cation Radicals
3. 学会等名 The 13th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 野勢勁斗、吉岡海渡、山路 稔、五島健太、谷 文都、岡本秀毅
2. 発表標題 分子長軸両端にイミド官能基を持つ[n]フェナセン誘導体(n = 3, 5, 7)の合成および蛍光特性
3. 学会等名 光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Koki Chida, Takeharu Yoshii, Mao Ohwada, Yuichiro Hayasaka, Joe Komeda, Ryota Sakamoto, Jun Maruyama, Kazuhide Kamiya, Masataka Inoue, Fumito Tani, Hiroto Nishihara
2. 発表標題 Synthesis and electrocatalysis of ordered carbonaceous frameworks from metalloporphyrins with four ethynyl groups
3. 学会等名 Post Symposium of TOCAT9 60th Aurora seminar The 9th International Symposium of Institute for Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 千田 晃生、吉井 丈晴、日吉 範人、伊藤 徹二、神谷 和秀、井上 真隆、谷 文都、西原 洋知
2. 発表標題 有機金属錯体の炭素化による異種単核金属を含有した規則性多孔質炭素材料の調製
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 五島健太、中西京香、谷 文都
2. 発表標題 液-液相分離による速度論的に生成した多重液滴と物質移動に基づく化学反応と液滴の泳動との同期現象
3. 学会等名 第73回コロナおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中久木崇人、谷 文都、五島健太、塩塚理仁、迫 克也
2. 発表標題 ジフェニルアミン部位を組み込んだ新規なBenzoTTFドナーの合成と物性
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 以倉 孝剛、堀 一繁、久保埜 公二、正木 深雪、武村 裕之、五島 健太、谷 文都、原田 拓典、谷 敬太
2. 発表標題 6位に置換基を持つ[3.3]系カルバゾロファン誘導体の 合成とキロプティカル特性
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 曾谷 凜、堀 一繁、久保埜 公二、谷 敬太、五島 健太、谷 文都、黄瀬雄司、辻井 敬巨
2. 発表標題 アクリル酸エステル基を持つ[3.4]系カルバゾロファンの ポリマー化
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 曾谷 凜、谷 敬太、五島 健太、谷 文都、黄瀬 雄司、辻井 敬巨
2. 発表標題 アクリル酸エステル基を持つカルバゾール系シクロファンの 合成とそのラジカル重合
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Fumito Tani, Masahiro Narita, Daichi Shiinoki, Takaaki Teraoka, Kenta Goto, Toshihiro Murafuji, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Shigeki Mori, Hidemitsu Uno, Shinji Kanegawa, Osamu Sato, Kazunobu Igawa, Katsuhiko Tomooka
2. 発表標題 Azulene-Based Chiral Helicenes and their Cation Radicals
3. 学会等名 25th IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 千田晃生、吉井丈晴、日吉範人、伊藤徹二、神谷和秀、井上真隆、谷 文都、西原洋知
2. 発表標題 CoおよびCuポルフィリンより得られる規則性カーボンアロイの電気化学的活性評価
3. 学会等名 第49回炭素材料学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松山紘士・井上智恵・室賀智毅・有馬直道・土江松美・谷文都・鬼束聡明・岡村浩昭・岩川哲夫・濱田季之
2. 発表標題 沖縄産ジャノメアメフラシ (Aplysia dactylomela) 由来の 新規ハロゲン化C15アセトゲニン
3. 学会等名 TEAC2022: テルペン・香料および精油に関する討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中久木崇人・谷 文都・五島健太・塩塚理仁・迫克也
2. 発表標題 トリフェニルアミノあるいはジフェニルアミノ基を有するBenzoTTFドナーの合成と物性
3. 学会等名 第15回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野勢 勤斗、吉岡 海渡、山路 稔、五島 健太、谷 文都、岡本 秀毅
2. 発表標題 イミド置換基で修飾したフェナセン誘導体の合成および蛍光特性
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 曾谷 凜、堀 一繁、久保埜 公二、種田 将嗣、五島 健太、谷 文都、黄瀬 雄司、辻井 敬亘、田中 啓之、梶 弘典、谷 敬太
2. 発表標題 重合基を有する[3.4](3,9)カルバゾロファン誘導体の合成とそのラジカル重合
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 以倉 孝剛、堀 一繁、久保埜 公二、種田 将嗣、正木 深雪、武村 裕之、五島 健太、谷 文都、原田 拓典、谷 敬太
2. 発表標題 6,6'位に置換基を導入した[3.n](3,9)系部分重なり型カルバゾロファン誘導体の合成とキロプティカル性質
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 谷 文都
2. 発表標題 アズレン骨格で構成される光学活性ヘリセンとそのカチオンラジカル
3. 学会等名 甲南大学フロンティアサイエンス学部、Science Live Ticket (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山路 稔, 岡本秀毅, 五島健太, 谷 文都
2. 発表標題 ビアリル分子の固体発光と結晶構造の関連性について
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉岡海渡, 山路 稔, 島健太, 谷 文都, 岡本秀毅
2. 発表標題 分子長軸の両端にイミド基を持つフェナセン誘導体の蛍光の溶媒応答
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 椎木大地・成田昌弘・村藤俊宏・五島健太・谷 文都
2. 発表標題 1,1'-ビアズレン骨格を有するヘリセン化合物の合成と性質
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 東 大悟・矢野 諒介・河野 優太・五島 健太・谷 文都
2. 発表標題 メソ位にアルキニル基が置換したポルフィセンの合成と性質
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 中久木崇人, 山口穂華, 谷 文都, 五島健太, 塩塚理仁, 迫 克也
2. 発表標題 トリフェニルアミンユニットを組み込んだ新規なTTFドナーの合成と物性
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 以倉 孝剛・堀 一繁・久保埜 公二・五島 健太・谷 文都・原田 拓典・森 直・谷 敬太
2. 発表標題 第三級アミンで架橋したカルバゾロファンの合成とキロプティカル性質
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 西川七海, 村藤俊宏, 上條 真, 三方裕司, 谷 文都, 成田昌弘
2. 発表標題 ポリルアミノアズレン類によるフッ化物イオンの検出
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 中西京香, 五島健太, 谷 文都
2. 発表標題 油-アルコール-水三成分系の混合による多重液滴の形成および物質移動機構の検討
3. 学会等名 第72回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中西京香, 五島健太, 谷 文都
2. 発表標題 マイクロ流路を用いた混合による多重液滴の形成および物質移動機構
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 千田晃生・金丸和也・吉井丈晴・丸山純・井上真隆・谷 文都・西原洋知
2. 発表標題 ポルフィリンの炭素化による機械的柔軟性を有した規則性炭素構造体の調製
3. 学会等名 第58回炭素材料夏季セミナー
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 千田晃生・吉井丈晴・日吉範人・伊藤徹二・神谷和秀・井上真隆・谷 文都・西原洋知
2. 発表標題 異種の単核金属を含有した規則性ポラスカーボンアロイの調製
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉井 文晴、千田 晃生、日吉 範人、伊藤 徹二、神谷 和秀、井上 真隆、谷 文都、西原 洋知
2. 発表標題 金属ポルフィリン錯体を前駆体とした規則性多孔質炭素材料の調製と電極触媒応用
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野勢 勁斗, 吉岡海渡, 山路 稔, 五島健太, 谷 文都, 岡本秀毅
2. 発表標題 イミド官能基を持つフェナセン誘導体の合成および蛍光特性
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 以倉 孝剛, 正木 深雪, 堀 一繁, 久保埜 公二, 森 直, 五島 健太, 谷 文都, 原田 拓典, 谷 敬太
2. 発表標題 6位に置換基を導入した[3.4]系部分重なり型カルバゾロファン誘導体の合成と光物性
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 Keita Tani, Kazushige Hori, Masatsugu Taneda, Koji Kubono, Kenta Goto, Fumito Tani
2. 発表標題 Synthesis and Photophysical Properties of Triple Layered 1,3,4-Oxadiazolophanes
3. 学会等名 i-triple C: International CREST-CPL Conference 2022 in Awaji
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西川七海、村藤俊宏、谷文都、三方裕司、上條真
2. 発表標題 N-無置換アミノアズレン類の効率的合成法の開発
3. 学会等名 2021 ハロゲン利用ミニシンポジウム
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