

PRESS RELEASE

—愛媛大学の先端研究紹介—

令和3年4月27日

愛媛大学

「平面 & 曲面」ピロール縮環アザコロネン 3次元構造がもたらす π 電子機能への影響

【ポイント】

- ・ 平面、両凹面をもつ2種類のピロール縮環アザコロネンの簡便合成を達成した。
- ・ 二つの電子豊富なアザコロネンは、3次元構造に応じた電子不足型 π 電子系化合物と相互作用することを明らかにした。
- ・ 曲面構造をもつアザコロネンは、平面構造の物と比べて大環状共役に基づく芳香族性が弱くなることを見出した。

【概要】

愛媛大学大学院理工学研究科の高瀬雅祥准教授、宇野英満教授らの研究グループは、信州大学繊維学部の小林長夫特任教授と共同で、平面および曲面状のピロール縮環アザコロネン類の合成に成功し、その特徴的な構造、酸化還元特性、ならびに芳香族性に及ぼす影響などを明らかにしました。これまでも母骨格であるヘキサピロロヘキサアザコロネンの合成報告例があり、その酸化還元特性や芳香族性などの性質が明らかにされてきました。しかしそのほとんどの例が、外周部にかさ高い置換基を有する化合物で、集積化に伴う π 電子機能の変化や電子不足型 π 電子系化合物との相互作用などに関する研究例はありませんでした。本研究では、骨格の特徴を評価しやすいアルキル置換された平面誘導体と、 π 電子系が拡張された両凹面を持つ曲面誘導体の二つが合成されました。それぞれの構造的特徴が反映された基礎物性が解明されました。

二つの研究成果は、それぞれ2021年3月5日、同年4月2日にアメリカ化学会誌「The Journal of Organic Chemistry」に掲載され、cover pictureにも採用されました。

【詳細】

近年、多環式芳香族化合物を構造の明確なグラフエンと見立てた合成化学的アプローチに基づく研究例が注目を集めています。本研究グループでは、ピロール用いた含窒素多環式芳香族化合物の一つであ



愛媛大学の先端研究が世界をリードします！

<https://research.ehime-u.ac.jp/>

る、ピロール縮環アザコロネン (HPHAC) の合成とその基本的な性質の解明に関する研究を行ってきました。HPHAC 類は電子豊富なピロールから構成されることから、酸化されやすく、特にそのジカチオン種では大環状共役に基づくグローバル芳香族性を示すといったユニークな特徴が明らかにされています。しかしながら、これまでに報告されている化合物にはすべて、外周部にかさ高い置換基が導入されており、HPHAC 骨格そのものが有する性質や π 平面間相互作用に基づく π 電子機能の評価が行えませんでした。

今回、HPHAC 骨格の外周部にアルキル基を有する誘導体と、 π 平面の上下が凹面となった HPHAC 誘導体を新たに合成しました。アルキル基で修飾された HPHAC は、既存の化合物よりも容易に酸化され、また安定な酸化還元特性を示す事が分かりました。さらにその平面構造を反映して、電子不足型 π 電子系化合物と交互積層型のカラム構造を形成することを明らかにしました。一方、 π 電子系を拡張させた HPHAC の設計・合成を行ったところ、二重に凹面を持った珍しい π 電子系化合物となることが分かりました。その形を反映して、この電子豊富な HPHAC が電子不足型 π 電子系化合物である球状のフラレンと強く相互作用することを明らかにしました。さらに、二つのジカチオン種のグローバル芳香族性の強さを比較したところ、両凹面 HPHAC の方が弱くなっていることが分かりました。

最近の π 電子系化合物に関する研究により、従来の平面性化合物からお椀や鞍型と言った 3 次元構造をした化合物が報告されるようになってきました。しかし、単結晶 X 線構造解析などを用いてその構造的特徴を明らかにする以外、3 次元構造がもたらす π 電子機能に着目した研究例はほとんどありません。共通する基本骨格を有しながらも、3 次元的な構造が異なる類縁体との詳細な構造物性相関を解明することで、 π 電子機能が関与する有機エレクトロニクス・スピントロニクス材料の新たな設計指針が得られることが期待されます。

【論文情報】

掲載誌：The Journal of Organic Chemistry

題名：Radially π -Extended Pyrrole-Fused Azacoronene: A Series of Crystal Structures of HPHAC

with Various Oxidation States (放射状に π 拡張したピロール縮環アザコロネン：様々な酸化状態を有する HPHAC の結晶構造)

著者：Yoshiki Sasaki, Masayoshi Takase, Nagao Kobayashi, Shigeki Mori, Keishi Ohara, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno

DOI：10.1021/joc0c02825

URL：https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.joc.0c02825

掲載誌：The Journal of Organic Chemistry



愛媛大学の先端研究が世界をリードします！

<https://research.ehime-u.ac.jp/>

題名：Synthesis and Characterization of Peralkylated Pyrrole-Fused Azacoronene (アルキル化したピロ
ール縮環アザコロネンの合成と物性)

著者：Kosuke Oki, Masayoshi Takase, Nagao Kobayashi, Hidemitsu Uno

DOI：10.1021/joc0c03042

URL：https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.joc.0c03042

【研究サポート】

- ・日本学術振興会 科学研究費助成事業 20H02725, 18K05076, 19K05422, 19J14288
- ・公益財団法人 小笠原敏晶記念財団

【本件に関する問い合わせ先】

愛媛大学大学院理工学研究科 准教授 高瀬 雅祥、教授 宇野 英満

電話：089-927-9612

E-mail：takase.masayoshi.ry@ehime-u.ac.jp, uno@ehime-u.ac.jp



愛媛大学の先端研究が世界をリードします！

<https://research.ehime-u.ac.jp/>