

## 新規ヘテロナノグラフェン系化合物の合成と機能開拓

(京大院理) ○田中 隆行

Synthesis of Novel Heteronanographenes and Exploration of Their Functions (*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Takayuki Tanaka

Nanographenes are fragments of graphene with well-defined structures. Bottom-up chemical synthesis of nanographenes has been extensively studied in order to unravel the structure-property relationships. In addition, development of various synthetic methods has enabled to create novel nanographene analogs, so called heteronanographenes, which contain heteroatoms and/or *n*-membered rings other than benzene in the core, thereby exploiting structural and electronic perturbations. We have recently reported tetraaza[8]circulene **2** by the fold-in type oxidative fusion reaction of *ortho*-phenylene bridged cyclic tetrapyrrole **1**. Unlike usual large sized  $\pi$ -conjugated molecules that are less soluble in common organic solvents, this molecule is quite soluble in THF and acetone with the aid of hydrogen bonding interaction between the outer pointing NH and the solvent. By utilizing the design principle and synthetic strategy, we have further developed diazadithia[8]circulene **4**, aza[9]helicene **8**, and thiadoublehelicene **10**. The details of their syntheses, structures, and properties as well as characteristic functionality will be presented.

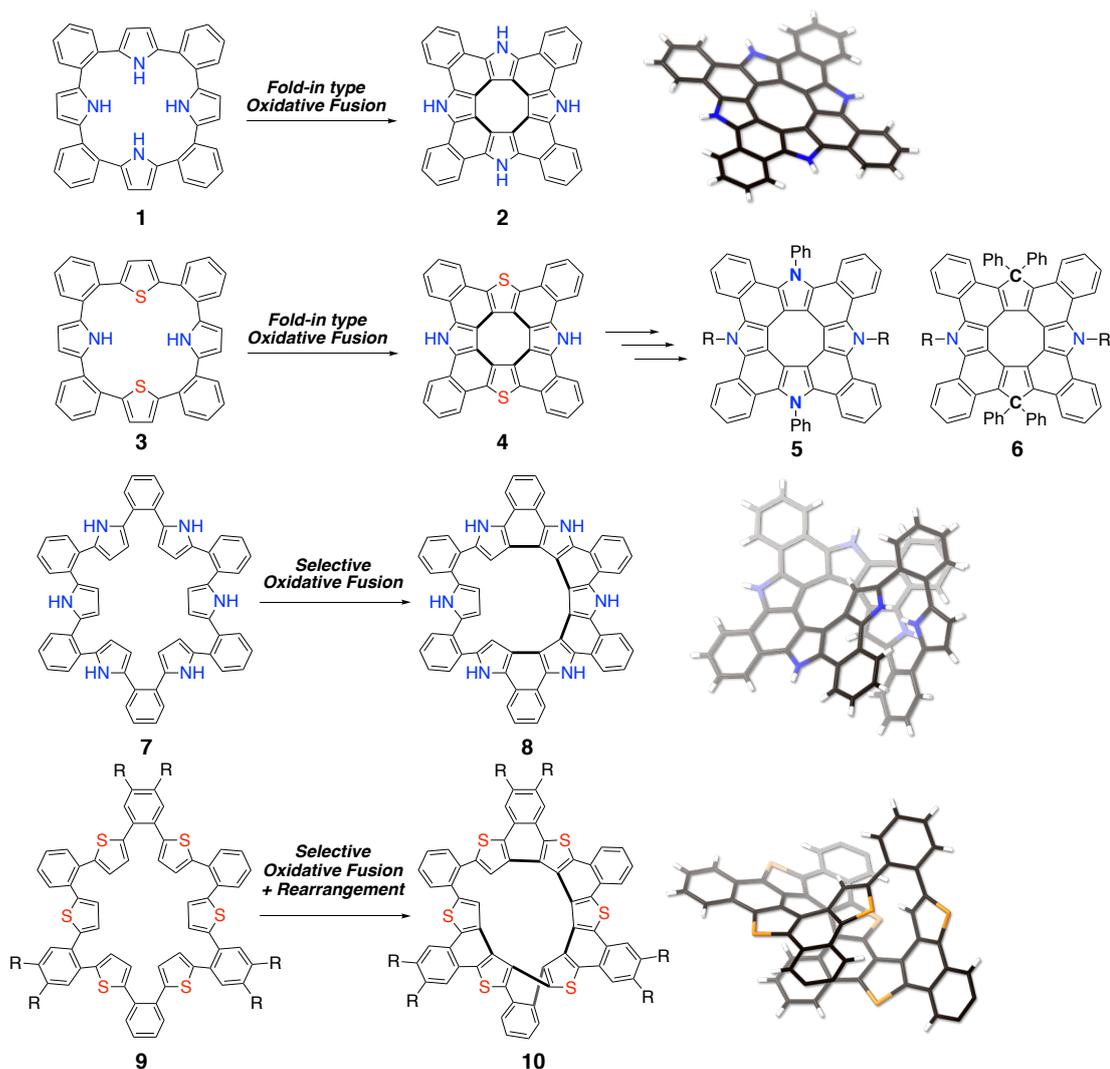
*Keywords* : Heteronanographene; Fold-in Synthesis; Helicene; Fluorescence; Stable Radical

グラフェンに代表される二次元 $\pi$ 電子系材料は、電子・磁性材料や光学材料として様々な応用面から注目を集めている。有機合成によってナノサイズのグラフェン系化合物を合成する研究は、その構造を精確に規定することで構造-物性相関の解明に有用であるばかりではなく、合成法を応用してヘテロ元素を精密にドーブしたり、六員環以外の環骨格を導入し非平面構造を誘起することができる。これらヘテロナノグラフェンとも呼ぶべき分子群は非常に多様であり、近年多くの合成化学者が高効率な方法論の開拓と特異構造の形成、そして有機電子材料への展開をおこなっている<sup>1)</sup>。

一般に平面 $\pi$ 電子系化合物は有機溶媒への溶解性が低く、かさ高い置換基を用いて分子を被覆する必要があった。一方で近年我々は、オルトフェニレン架橋環状ピロール四量体 **1** から fold-in 型酸化的縮環反応によりテトラアザ[8]サーキュレン **2** の合成に成功し、この分子が平面構造で広い $\pi$ 平面を有するにも拘らず、外周部 NH 部位の水素結合を利用して THF やアセトンといった水素結合受容部位をもつ極性溶媒に可溶であることを明らかにした<sup>2)</sup>。また **2** はピロール部位を複数有するため電子豊富であり、高い発光量子収率を示した。

本合成法を応用し、種々のヘテロナノグラフェン系化合物の合成と同定をおこなった。ピロールとチオフェンを含むハイブリッド環状体 **3** からはジアザジチア[8]サーキュレン **4** が得られ、チオフェン環の変換によりジアリール化テトラアザ[8]サーキュレン **5** やジアザジメタノ[8]サーキュレン **6** を合成した<sup>3)</sup>。これらの化合物は一電子酸化に伴い空気下でも安定なラジカルカチオン種を与えることがわかった。

環状前駆体のサイズを拡大することで大環状化合物を合成し、それらに対して同様の酸化反応を検討した。環状ピロール六量体 **7** からは選択的にアザ[9]ヘリセン **8** が得られた一方で、環状チオフェン六量体 **9** からは転位反応を伴ってダブルチアヘリセン **10** が得られた<sup>4)</sup>。これらの構造は単結晶 X 線結晶構造解析で明らかにした。本発表では研究の背景や得られた化合物の構造の詳細と機能について紹介する。



1) a) M. Stępień, E. Gońka, M. Żyła, N. Sprutta, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3479. b) T. Hensel, N. N. Andersen, M. Plesner, M. Pittelkow, *Synlett* **2016**, *27*, 498. c) Y. Miyake, H. Shinokubo, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 15605. 2) F. Chen, Y. S. Hong, S. Shimizu, D. Kim, T. Tanaka, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10639. 3) a) Y. Matsuo, T. Tanaka, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 8144. b) Y. Matsuo, T. Tanaka, A. Osuka, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 959. 4) F. Chen, T. Tanaka, Y. Hong, T. Mori, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14688.