典型元素を含む非平面多環芳香族炭化水素の構造と物性

研究代表者 加藤 健太
(理工学術院総合研究所 研究院講師)

1. 研究課題

多環芳香族炭化水素 (PAH) は、その π 共役骨格に基づいた得意な電子的、光学のおよび磁気的特性をもつ。これらの特性を巧みに利用する有機エレクトロニクスが開発が盛んに行われている。PAH の π 共役骨格の改変方法として、非 6 員環の組み込みやヘテロ原子との置換が知られる。非 6 員環を組み込むと PAH は非平面構造をとり、その構造に起因して得意な動的挙動やパッキング構造を示すようになる。また、構成炭素原子をヘテロ原子へと置換することで電子構造の劇的な改変とルイス酸・塩基性の獲得が可能である。これら二つの改変方法を組み合わせた非平面かつヘテロ原子を有する新奇 PAH はどのような基礎物性を有するのかに興味をもたれる。しかし、非 6 員環の組み込みには歪みエネルギーの克服のため厳しい反応条件が必要となる一方でヘテロ原子はその厳しい条件で壊れてしまうことが予想される。

本研究では、非平面かつヘテロ原子を有する新奇 PAH の合成を目指す。合成した新奇 PAH は各種測定装置を用いて基礎物性の解明を行い、新しい π 共役化合物としての性質を明らかにする。続いて、他の非平面 PAH との複合化や官能基化により更なる機能発現を試みる。

2. 主な研究成果

典型元素としてカルボカチオンと等電子構造であるホウ素を、非 6 員環構造としてサドル型構造を誘起する 7 員環構造をそれぞれ選定した。理論計算により、目的化合物の構造および光・電子物性を予測した。結果として、目的化合物が三次元的に広がり、かつ、電子受容の高い π 共役系を有することを明らかにした。計画した合成経路に従い合成を試みたが、鍵前駆体は合成できず、代わりに 5 員環構造を有する含ホウ素芳香族化合物が得られた。このホウ素化合物を新たな鍵前駆体として用いることで、当初の合成目標ではないが、ボウル型含ホウ素 PAH が得られると考え、合成を進めた。その結果として、質量分析によりボウル型含ホウ素 PAH の生成が確認できた。

3. 共同研究者

山口 潤一郎 (先進理工学部・応用化学科・教授)

4. 研究業績

4.1 学術論文

Komatsuda, M.; Suto, A.; Kondo, H., Jr.; Takada, H.; Kato, K.; Saito, B.; Yamaguchi, J. Ring-Opening Fluorination of Bicyclic Azaarenes. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 665–670.

4.2 総説・著書

該当なし

4.3 招待講演

該当なし

4.4 受賞・表彰

The 38th Inoue Research Award for Young Scientist in 2021

4.5 学会および社会的活動

「パラジウム触媒による芳香族化合物の脱酸素型官能基化反応」黒澤美樹、渡邊瑞歩、加藤健太、武藤慶、山口潤一郎 日本化学会 第102回春季年会(2022)、2022年3月23日、オンライン開催、D202-1pm-08

"Deoxygenative Reaction for Tetraarylethanes, Tryarylmethanes, Diarylmethanes" Miki B. Kurosawa, Mizuho Watanabe, Kei Muto, Kenta Kato, Junichiro Yamaguchi, 13th AFMC International Medicinal Chemistry Symposium (AIMECS2021) (PO-106)、Online、11月29日-12月2日

"Synthesis of a Novel Triazolopyridinylidene Ligand toward Inert Bond Activation" Keiichiro Iizumi, Kenta Kato, Kei Muto, Junichiro Yamaguchi, 13th AFMC International Medicinal Chemistry Symposium (AIMECS2021) (PO-100) Online、11月29日-12月2日

「新奇トリアゾロピリジニリデン配位子の合成と不活性結合の活性化」飯泉慶一郎・加藤健太・武藤慶・山口潤一郎、第12回サブウェイセミナー (P08)、オンライン、10月16日

「新奇トリアゾロピリジニリデン配位子の合成と不活性結合の活性化」飯泉慶一郎・加藤健太・武藤慶・山口潤一郎 第47回反応と合成の進歩シンポジウム (1P-45)、オンライン、10月2日

「新奇トリアゾロピリジニリデン配位子の合成と不活性結合の活性化」飯泉慶一郎・加藤健太・武藤慶・山口潤一郎 錯体化学若手の会夏の学校 2021 (P-09)、オンライン、8月3日

5. 研究活動の課題と展望

今後は、ボウル型含ホウ素 PAH の合成条件を精査することで合成・単離に取り組む。サドル型含ホウ素 PAH については、まず別法で鍵前駆体を合成し、さらなる変換反応によって合成を試みる。