

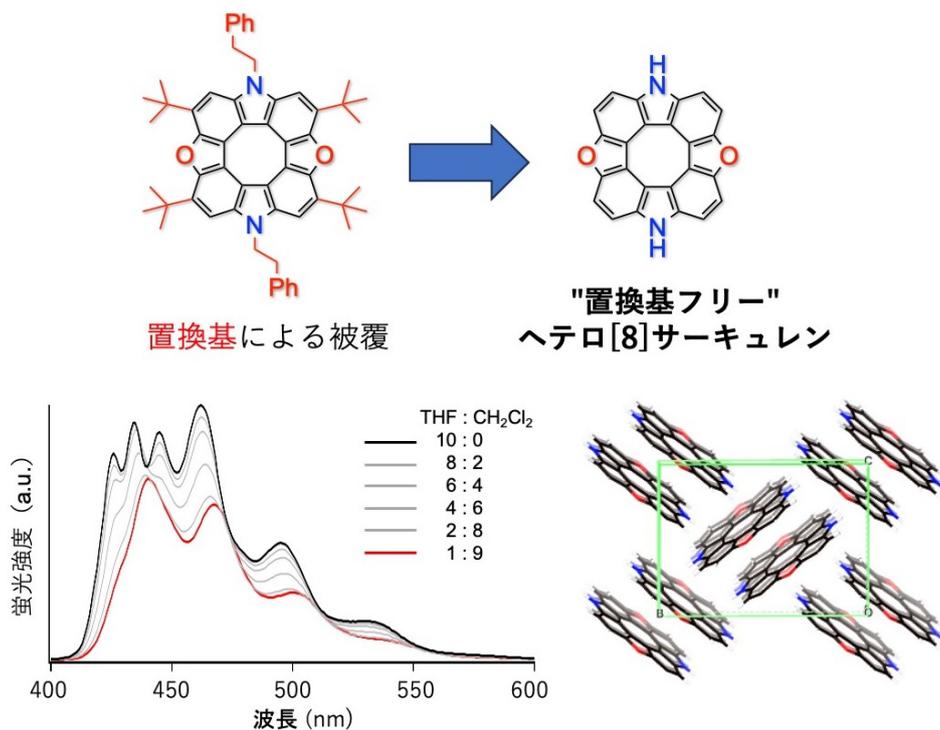
# 置換基をもたないヘテロ[8]サーキュレンの合成と特異な発光挙動の解明

## 概要

剛直な平面構造を有する多環芳香族炭化水素は、グラフェンをナノサイズに切り出した構造を有することからナノグラフェンとも呼ばれます。ナノグラフェンの構造と物性の相関を解明する研究が有機合成化学者により盛んに行われており、その中でヘテロ元素を組み込んだドーピング型ナノグラフェンも多数報告されています。しかしそのほとんどは、有機溶媒中で凝集により溶けなくなってしまうことを避けるため、周囲にかさ高い置換基や長鎖アルキル基などを付与して溶解性を高める設計がなされています。

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻 田中隆行 准教授、関 修平 同教授、中川 蒼 同博士課程学生、松尾悠佑 同博士課程学生（研究当時）、佐藤 徹 同教授（兼：福井謙一記念研究センター教授）、大田 航 同特定助教らは、九州大学大学院理学研究院化学部門 恩田 健 教授、宮田潔志 同准教授、江原 巧 同博士課程学生との共同研究により、ヘテロ[8]サーキュレンと呼ばれるヘテロ元素ドーピングナノグラフェンにおいて、置換基をもたない化合物の合成と同定、その固体状態での分子間相互作用と光物性の解明をおこない、この分子の特異な発光挙動を明らかにしました。

本研究成果は、2024年11月6日に英国の国際学術誌「*Chemical Communications*」にオンライン掲載されました。



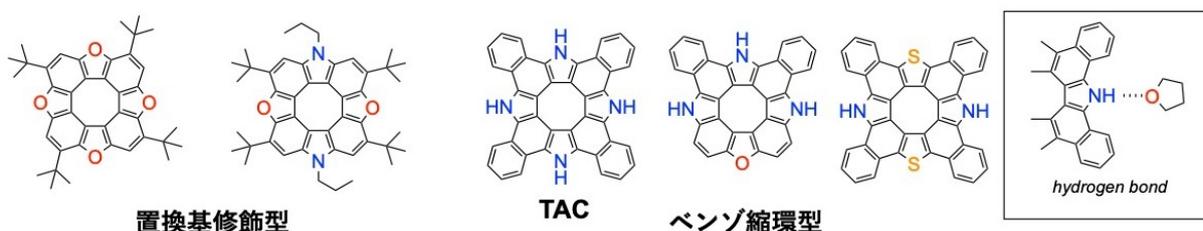
図：置換基フリーヘテロ[8]サーキュレンの合成戦略と固体中の構造・特異な光物性

## 1. 背景

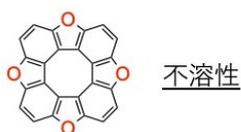
グラフェン<sup>1</sup>の部分構造を切り出した骨格を有するナノグラフェンは、精密有機合成によりその形状を精密にコントロールして物性を変調することが可能であることから、その構造-物性相関の解明に関する研究が盛んにおこなわれています。それに加えて、ベンゼン環を五員環や七員環などの非ベンゼン骨格に変えたり、炭素の代わりにヘテロ元素<sup>2</sup>を導入することで、本来のグラフェンには存在しない曲面構造を誘起したり、反芳香族性<sup>3</sup>やラジカルなどの特殊な電子状態を実現することができ、ヘテロ元素ドーピングナノグラフェンともいべき多彩な分子群が創出され、その性質が解明されています。しかしながら、平面構造を有する化合物は凝集<sup>4</sup>しやすく、有機溶媒に溶けにくくなりその合成や物性測定が困難になるという問題点があります。そのため、実際に合成する分子としては周辺部にかさ高い置換基<sup>5</sup>や長鎖アルキル基といった溶解性を高める置換基を導入することが一般的です。これはある意味、「グラフェンの部分構造を切り出した骨格を作る」という本来の目的を踏み外した設計といえます。

単純な炭化水素骨格を有するナノグラフェン化合物であれば、その分子間相互作用や光物性に関する研究は進んでいます。一方で、ヘテロ[8]サーキュレン<sup>6</sup>と呼ばれる化合物群は、4回対称性を有するユニークなヘテロ元素ドーピングナノグラフェンであるにもかかわらず、その高い平面性のために周囲を置換基で覆った化合物の合成例がほとんどであり、本質的な物性の解明と分子間相互作用に関する研究はなされていませんでした(図1 a,b)。

### (a) これまでに報告されたヘテロ[8]サーキュレンの例



### (b) 置換基フリー型の例



### (c) 本研究

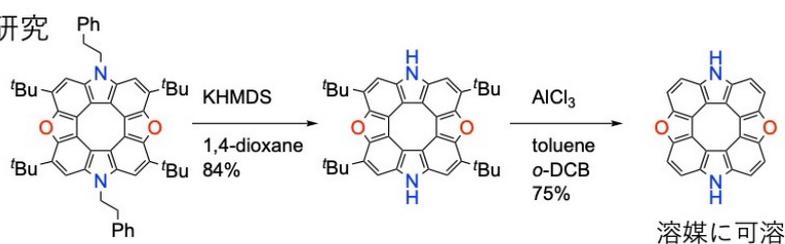


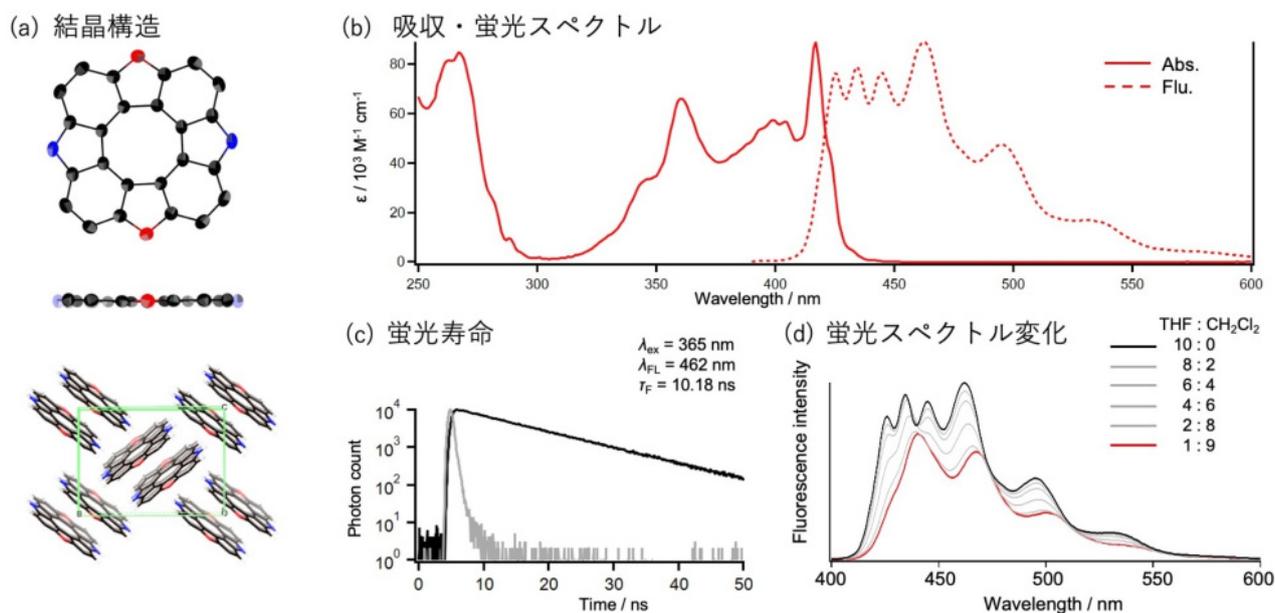
図1. (a) これまでに報告されたヘテロ[8]サーキュレンの例 (置換基修飾型とベンゾ縮環型). 右側に溶媒分子 (THF) との水素結合の様子を示す. (b) テトラオキサ[8]サーキュレン. (c) 本研究におけるジオキサアザ[8]サーキュレンの合成スキーム. KHMDS:カリウムヘキサメチルジシラジド, *o*-DCB:オルトジクロロベンゼン.

## 2. 研究手法・成果

本研究グループの田中らは 2015 年に、テトラベンゾテトラアザ[8]サーキュレン (図1 TAC) がテトラヒドロフラン (THF) やジメチルスルホキシド (DMSO) といった有機溶媒に良く溶けることを発見しました。その理由としては、ピロール骨格の NH サイトがそれらの溶媒分子と水素結合を形成することで分子の凝集を妨げていると考えられていました。この設計に基づき、アザ[n]ヘリセン<sup>7</sup>においても、最長で n=19 という非常に長く、巨大な分子でも溶媒に良く溶けることを報告しています。しかしながら、その NH サイトの数を減

らした時に、どの程度溶解性が変化するかについての詳しい検討はなされていませんでした。また、**TAC** は周辺部にかさ高い置換基などの凝集を防ぐ置換基はありませんが、ベンゾ縮環骨格という張り出した構造があり、ヘテロ[8]サーキュレンの電子状態に影響を与えていることがわかっていました。

そこで、そのようなベンゾ縮環骨格のないジオキサジアザ[8]サーキュレンという骨格に注目しました。この分子は置換基を有する場合には既に合成例があるため、その合成スキームを一部改変し、脱置換基反応を応用することにより置換基をもたない化合物の合成をおこないました(図 1 c)。窒素に付いた置換基であるフェニルエチル基は塩基を用いたスチレン脱離反応で、かさ高い *tert*-ブチル基は逆フリーデル・クラフツ反応を用いて外すことができました。単結晶 X 線構造解析の結果、無置換のジオキサジアザ[8]サーキュレンは二量体単位で交互に積層したサンドイッチ積層構造を有していました(図 3 a)。また、予想通り THF や DMSO に溶解し、溶液中では NH サイトにおいて THF 分子が水素結合していることが、NMR スペクトルの測定により確かめられました。これにより、NH サイトの数が 2 つでも、置換基による被覆無しで十分に溶液中での解析が可能であることがわかりました。



**図 2.** (a) ジオキサジアザ[8]サーキュレンの X 線結晶構造. (b) 紫外可視吸収・蛍光スペクトル (THF 中). (c) 蛍光寿命測定. (d) THF と塩化メチレンの比率を変えた際の蛍光スペクトル変化. 蛍光励起波長: 385 nm.

無置換ジオキサジアザ[8]サーキュレンは、可視光の励起により複雑な形状の発光スペクトルを示すことがわかりました(図 2 b)。またその蛍光寿命<sup>8</sup>は 10.18 ナノ秒と比較的長寿命でした(図 2 c)。時間分解蛍光スペクトル測定や濃度効果の検討により、この発光はエキシマー発光<sup>9</sup>ではないことが示唆され、Herzberg-Teller 効果<sup>10</sup>を加味した S<sub>2</sub> intensity borrowing のメカニズムが考えられました。また、THF 分子が NH サイトに水素結合した分子としていない分子が混在していることも発光スペクトルを複雑化している原因であることが、THF とジクロロメタンの比率を変えた混合溶媒系での発光スペクトル測定により明らかになりました(図 2 d)。以上の考察は、理論計算を用いた発光スペクトルのシミュレーションでも確かめられました。

### 3. 波及効果、今後の予定

本研究では、ヘテロ元素ドーパノグラフェン分子の外周部の置換基を完全に取り除くことにより、その分子の本質的な性質の解明に挑みました。その結果、二量体型の固体状態でのパッキング構造や、特異な発光スペクトルの解析が可能になりました。これらの結果は、NH サイトにおける溶媒分子との水素結合を用いるという指針により置換基を取り除いた分子を合成することで初めて実現したものです。昨今の精密有機合成法の発展により、巨大かつ複雑な分子の合成が可能となってきていますが、逆に無駄な部分を徹底的に排除することで分子の本質的な性質を見出すという研究指針は、詳細な分光測定への応用性も高く、理論研究との協働においても有益です。また、Herzberg-Teller 型の発光メカニズムを示す分子が見つかったことで、新たな純有機長寿命発光材料の設計指針開発にもつながるものと期待されます。

### 4. 研究プロジェクトについて

本研究は以下の支援を受けて行われました。

- ・ 日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究(S) 20H05676
- ・ 日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究(A) 22H00314
- ・ 日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究(B) 23K27296, 23K23425, 22H02159, 23H01977
- ・ 日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究(C) 22K05253
- ・ 日本学術振興会 科学研究費補助金 挑戦的研究(萌芽) 23K17942
- ・ 日本学術振興会 科学研究費補助金 学術変革領域研究(A)「超セラミックス」JP23H04631
- ・ 日本学術振興会 科学研究費補助金 学術変革領域研究(B)「光触媒協奏学」JP23H03833
- ・ 日本学術振興会 科学研究費補助金 国際共同研究加速基金(国際先導研究) 23K20039
- ・ 科学技術振興機構 戦略的創造研究事業「Giant CISS 物質:界面陽電子・電子の全運動量制御」JPMJCR2303
- ・ 科学技術振興機構 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2110
- ・ 北海道大学情報基盤センター

#### <用語解説>

1. グラフェン：グラファイトを一層剥離したシート状の物質。構成単位は正六角形のベンゼンであり、亀の甲のように二次元に広がった構造を有する。
2. ヘテロ元素：有機化合物中の炭素と水素以外の原子を指す。主なものとしては窒素・酸素・ホウ素・硫黄・リン・塩素などがある。
3. 反芳香族性：芳香族性は $(4n+2)$ 個の電子が環状共役系に非局在化した際に安定化する性質であるのに対し、 $(4n)$ 個の電子が環状共役系に非局在化すると反芳香族性となり不安定化する。
4. 凝集：ナノグラフェン系化合物の場合、平面が約  $3.4 \text{ \AA}$  の距離で重なる ( $\pi$ スタック) 効果や CH- $\pi$  相互作用が働くことにより分子間相互作用が強くなり、溶媒分子が入り込めない密な集合体を形成する。
5. 置換基：分子の主骨格の外周部に付与した炭素のユニットや官能基を指す。電子の供与や求引により主骨格の電子状態に摂動を与える用途の他、そのかさ高さにより分子間相互作用を制御する場合にも用いられる。
6. ヘテロ[8]サーキュレン：[n]サーキュレンは、中央の n 員環の周辺を n 個のベンゼンが取り囲んだ構造を有する多環芳香族炭化水素の一種の呼称である。ヘテロ[n]サーキュレンは、ベンゼンと主に五員環のヘテロ芳香環が合計 n 個で構成しているサーキュレンを表す。ヘテロ[8]サーキュレンが4つのベンゼンと4つのヘテロ芳香環で構成される場合、その構造が平面になることが経験的に知られている。

7. アザ[n]ヘリセン：炭素のみで構築されるヘリセンはカルボ[n]ヘリセンと呼ばれるのに対し、骨格にヘテロ元素を組み込んだものはヘテロ[n]ヘリセンと呼ばれる。ヘテロ[n]ヘリセンのうち、窒素のみを組み込んだものはアザ[n]ヘリセンと呼ばれる。[n]はヘリセンの主骨格を構成するベンゼン環とヘテロ芳香環の数を表す。
8. 蛍光寿命：有機色素が光励起により蛍光を発する時の寿命。励起直後から蛍光強度が  $1/e$  になるまでの時間定数として定義される。通常有機蛍光色素では数ナノ秒ほどの寿命をもつことが多い。
9. エキシマー発光：有機色素が光励起された際、近接した距離にある同じ分子と二量体（励起会合体）を形成してから発光する場合があります、そのような発光をエキシマー発光と呼ぶ。通常エキシマー発光は寿命が長く、単量体発光とエキシマー発光の強度比に濃度効果が見られる。
10. Herzberg-Teller 効果：励起状態において C-H 結合の伸縮振動といった原子核運動のエネルギーが電子と相互作用する（振電相互作用）ことで、第一励起状態 ( $S_1$ ) が禁制遷移であっても第二励起状態の電子遷移モーメントを借りて遷移確率をもつことが可能になる。そのような効果を Herzberg-Teller 効果と呼ぶ。

#### <研究者のコメント>

「初めに目的分子の合成に成功してから、光物性について納得のいく説明ができるようになるまでかなりの時間がかかりましたが、仮説に基づく追加実験と共同研究によりようやく説明できるようになりました。通常、置換基の回転運動などの影響によりスペクトルが広範化してしまうものが、置換基フリーの設計のためにきちんと分解されて見えたことは今回の分子の最大の特徴ではないかと思います。これまでの常識に囚われず、真に価値のある物質を合成し解析するということは、基礎と応用の両面において意義深いものだと思います。」  
(田中隆行)

#### <論文タイトルと著者>

タイトル：Synthesis of substituent-free dioxadiaza[8]circulene to investigate intermolecular interactions and photophysical properties (分子間相互作用と光物性の調査のための置換基フリージオキサジアザ[8]サーキュレンの合成)

著者：Aoi Nakagawa, Wataru Ota, Takumi Ehara, Yusuke Matsuo, Kiyoshi Miyata, Ken Onda, Tohru Sato, Shu Seki, Takayuki Tanaka

掲載誌：Chemical Communications

DOI：10.1039/D4CC05539J