

# 含窒素トリプチセン類の合成と機能開拓

飛翔する  
若手研究者

井上 僚

兵庫県立大学大学院理学研究科 助教

3次元の構造を有する $\pi$ 電子系化合物は、分子の“かたち”そのものが機能を支配し得る魅力的な分子群であり、筆者もその魅力に惹かれた一人である。筆者らは最近、超分子化学、有機化学、錯体化学の分野で幅広く利用されてきたトリプチセンに着目し、その芳香環に窒素原子を導入したアザトリプチセン類の合成法開発と機能開拓に取り組んできた。本稿では、これらの分子群の合成と、それらが示す特異な光応答性と分子集合特性について紹介する。

## はじめに

トリプチセンは、3つのベンゼン環が2つのメチン炭素で架橋された、剛直な3次元骨格を有する $\pi$ 電子系化合物である。1942年に Bartlett らによって合成されて以降、プロペラのような構造に由来した光電子物性・集合特性を示すことから超分子、有機、錯体化学の分野で着目されてきた<sup>1)</sup>。筆者らは、このトリプチセンの芳香環にヘテロ原子を直接組み込めば、立体構造とヘテロ原子の特性が協奏的に作用することで、従来にない高度な機能が発現するのでは、と期待し研究を開始した。本稿では、筆者らの開発したヘテロトリプチセン類の合成法と代表的な研究成果を紹介する。

## 原料の開発

出発点は、ヘテロトリプチセン類のための汎用的な原料を作ることであった。トリプチセンの合成ではアラインとアセン誘導体を用いる手法が一般的であるが、これは

ヘテロ環を骨格内部に導入するには必ずしも適していない。そこで参考にしたのは、Cava らのタンデム Diels-Alder 反応<sup>2)</sup>を用いたベンゾビシクロ[2.2.2]オクタン<sup>3)</sup>の構築法である。筆者らは、フマル酸ジメチルをジエノフィルとして使い、官能基変換を経て、テトラキス(クロロメチル)ベンゾビシクロ[2.2.2]オクタン(TCBO)を得た(図1A)<sup>3)</sup>。この化合物は、塩基によりジエン骨格を発生させることができる。ジエン骨格を用いた多様なヘテロ環構築反応が開拓されていることを考慮すると、TCBOはヘテロトリプチセンの有用な前駆体であるといえる。実際にこの方法により、従来到達が難しかった、無置換ピロールを有するヘテロトリプチセン<sup>3)</sup>や、キラルな2-アザトリプチセンおよびその白金錯体<sup>4)</sup>、2,6-/2,7-ジアザトリプチセン<sup>5,6)</sup>など、様々なヘテロトリプチセン類の合成に成功した(図1B)。

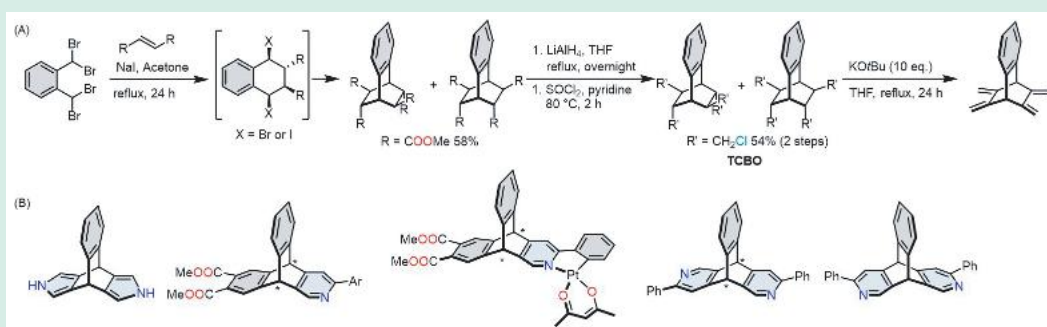


図1 (A) TCBOの合成法と (B) 合成に成功したヘテロトリプチセン類

## キラルな 2,6-ジアザトリプチセン

窒素原子を2つ導入したキラルな 2,6-ジアザトリプチセン **1** (図 2A) は、トリプチセンの立体構造と窒素原子のプロトン応答性が協奏することで、特異な光物性と分子集合挙動を示した。光学分割した (9*S*,10*S*)-**1** は溶液状態で発光を示さなかった一方で、TfOH を用いたモノプロトン化体では緑色の負の符号を持つ円偏光発光 (CPL) を、ジプロトン化体では正の符号を持つ円偏光発光 (CPL) を示した。すなわち、発光の On/Off だけでなく CPL の符号反転 (+/-) を含む 3 値制御 (-1/0/+1) を単一分子系かつ単一溶液系で初めて達成することができた。これら 3 段階の変化は塩基を添加することによって可逆的に制御可能であった。DFT 計算から、この応答は窒素原子のプロトン化に伴う禁制な  $n-\pi^*$  遷移の消失と、トリプチセン骨格に由来した through-space 共役の変調に起因することが示された。発光のスイッチングは、セキュリティ通信、分子センシング、分子コンピュータへの応用の観点から着目されており、CPL を用いた新たなスイッチング法の提案と、スイッチ

ングの変数拡張は非常に重要と捉えている。

さらに特筆すべきことに、本化合物は酸との塩形成に伴い、イオン性水素結合やドナー-アクセプター型  $\pi-\pi$  スタッキングが発現し、1 分子あたりの平均プロトン化数 ( $n$ ) に応じて、ヘリンボーン ( $n=0$ )、3 量体クラスター ( $n=0.33$ )、キラルポーラスチューブ ( $n=0.86$ )、2 次元電荷分離シート ( $n=2.0$ ) へと集合構造が劇的に変化した (図 2B)。このように筆者らは、トリプチセンに窒素原子を導入することで、秘められた光学機能と分子集合挙動を引き出すことに成功した。

## おわりに

以上、本稿では筆者らがこれまで取り組んできた含窒素トリプチセン類の合成と機能開拓について紹介した。トリプチセンは、3 次元  $\pi$  電子系化合物の中でも最も基本的な骨格の 1 つである。この単純な骨格においても、含窒素化によって特異な光応答性や分子集合特性が発現することを見いだしてきた。この事実は、同様の設計概念を多用な 3 次元  $\pi$  電子化合物へと拡張することで、予想を超えた機能が発現し得ることを示唆している。

本研究を遂行するにあたり、多大な支援と助言を賜った森崎泰弘教授 (関西学院大学)、吾郷友宏教授 (兵庫県立大学)、共同研究者の先生方に厚く御礼申し上げます。また、新たに立ち上げた研究テーマに真摯に向き合い、数多くの試行錯誤を重ねながら成果へと結実させてくれた学生諸氏に、この場を借りて深く感謝申し上げます。

- 1) P. D. Bartlett, M. J. Ryan, S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 2649.
- 2) J. P. Parakka, E. V. Sadanandan, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 4308.
- 3) R. Inoue, K. Furumoto, T. Osada, Y. Morisaki, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, 2022, e202200041.
- 4) R. Inoue, K. Furumoto, Y. Morisaki, *Chem. Commun.* **2023**, 59, 5571.
- 5) R. Inoue, A. Aoki, T. Agou, Y. Morisaki, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2025**, 64, e202506733.
- 6) R. Inoue, Y. Hashimoto, A. Aoki, T. Furuyama, K. Kubo, Y. Morisaki, T. Agou, *Chem. Commun.* **2026**, 62, 9725.

© 2026 The Chemical Society of Japan



いのうえ・りょう

2019 年大阪大学大学院基礎工学研究科博士後期課程修了 (指導教員: 直田健教授), 博士 (工学)。同年関西学院大学理工学部環境・応用化学科助教を経て、24 年より現職。[専門] 有機化学, 錯体化学。[趣味] 音楽鑑賞, お散歩, 結晶作り, 愛猫のお世話。E-mail: inoue@sci.u-hyogo.ac.jp

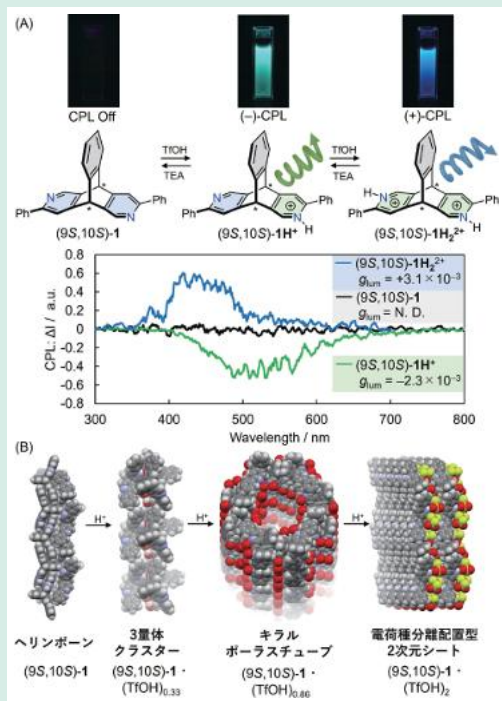


図 2 キラルな 2,6-ジアザトリプチセンが示す (A) 3 値 CPL スwitching と (B) 結晶構造変化

Adapted with permission from Ref. 5. Copyright 2025 Wiley-VCH GmbH.