

別紙 4

報 告 番 号	※ 甲 第	号
---------	-------	---

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Polycyclic Nonbenzenoid π -Conjugated Compounds Synthesized by Transannular Cyclizations of Dehydroannulenes
(デヒドロアヌレンの渡環環化による非ベンゼン系多環 π 共役化合物の創製)

氏 名 大島 寛也

論 文 内 容 の 要 旨

デヒドロアヌレンや非交互炭化水素に代表される非ベンゼン系芳香族化合物は、芳香族性の拡大解釈という基礎学術的な観点だけでなく、機能性有機材料の潜在的な基本骨格として注目されている。しかし、これらは多くが不安定であるため、様々な安定化の手法が開発されてきた。なかでも、反応性に富む炭素-炭素二重結合にベンゼン環を縮環させる手法は、安定化だけでなく、合成の簡便化や、有機エレクトロニクス材料への応用といった面で利点は大きい。一方で、得られるベンゼン縮環体では、ベンゼンの高い芳香族性が支配的となり、元の骨格とは全く異なる性質を示すことも珍しくない。これに対し、本申請者は、芳香族性のより低いチオフェンを縮環させることで基本骨格の安定化と骨格本来の性質の維持が両立できると着想した。チオフェン縮環部位の導入は、さらなる構造修飾の容易さや、得られる多環 π 電子系の電子構造といった観点でも興味深く、材料化学への展開が期待できる。本論文は、新奇非ベンゼン系多環 π 共役化合物の創製を目的とし、チオフェン縮環デヒドロアヌレン類の合成、反応性の解明と、得られる多環 π 電子系の性質についてまとめたものであり、序論、本論五章、結言により構成されている。

序論では、芳香環縮環部位が非ベンゼン系芳香族炭化水素の電子構造や物性、反応性に与える影響について概説したのち、本研究の目的および概要を述べている。

第一章では、近接したアルキン部位をもつチオフェン縮環ビスデヒドロ[12]アヌレンの合成と、光・熱反応性に関して論じている。X線結晶構造解析と理論計算により、分子内の向かい合ったアルキン同士が顕著に近接し、空間を介した軌道相互作用が存在することを明らかにした。この分子が、光照射および加熱条件下で同一の[2+2]型付加環化体であるテトラチエノ縮環ビフェニレンを与えることを見出した。本反応は、金属を用いないアルキン同士の[2+2]型付加環化の稀な例である。理論計算を用いた反応機構解析により、光反応が協奏機構であるのに対して、熱反応は二段階の電子環状反応を経由していること、さらには縮環部位の芳香族性が低いほど熱反応の活性化エネルギーが低下することを見出した。得られた付加環化体の物性測定により、長波長領域での光吸収や多段階酸化還元特性、高い電子供与性をもつことを明らかにした。

第二章では、ビスデヒドロ[12]アヌレンの熱環化が、芳香環縮環部位の脱芳香族化によって温和な条件で実現できることを論じている。芳香族性をもつチオフェン縮環部位を酸化して非芳香族性のチオフェン-*S,S*-ジオキシドへと変換することで、渡環環化が室温で進行し、ビフェニレン誘導体を得られた。理論、実験の両面から、縮環部位のチオフェン環を一つ酸化するだけで環化の活性化障壁が十分に低下することを明らかにした。また、得られた化合物は、チオフェン縮環体とは対照的に、高い電子受容性と多段階の酸化還元特性を備えているだけでなく、緑色の強い蛍光を示すことを見出した。これは、チオフェンの酸化によって、デヒドロアヌレンの反応性だけでなく、得られる π 電子系の電子構造にも大幅な摂動が与えられたことを示す結果であり、発光性材料や電子受容性骨格としての応用が期待できる。

第三章では、ビスデヒドロ[12]アヌレンの還元的渡環環化と、得られるヘプタレン誘導体の性質について述べている。チオフェン縮環ビスデヒドロ[12]アヌレンを金属ナトリウムで化学還元することで、上述の[2+2]型の環化とは異なる様式で渡環環化が進行し、ヘプタレン骨格が形成されることを見出した。無置換のヘプタレンが空气中室温で分解してしまうのとは対照的に、テトラチエノヘプタレンは空气中で高い安定性を示した。また、得られた化合物をさらに二電子還元することで、対応するジアニオンが得られることを見出した。ヘプタレン中性種およびジアニオンの X 線結晶構造解析にも初めて成功し、結晶構造、NMR スペクトル、理論計算により、ヘプタレンジアニオンが芳香族性を示すことを実証した。

第四章では、芳香環縮環部位がヘプタレンジアニオンの芳香族性に与える影響について論じている。第三章で開発した方法を用いて、テトラベンゾヘプタレンを合成し、その化学還元により対応するラジカルアニオンとジアニオンの単離および結晶構造解析に成功した。チオフェン縮環ヘプタレンでは、二電子還元により平面に近い構造へ変化するとともに、骨格内の結合交替が著しく減少し、芳香族性の発現が見られたのに対し、ベンゼン縮環体のラジカルアニオンおよびジアニオンでは、大きな結合交替だけでなく、スピン密度や負電荷の局在化もみられ、非芳香族であることが明らかになった。さらに、理論計算を用いた考察により、ヘプタレンジアニオンに芳香族性が発現するか否かは分子骨格の平面性と縮環部位の芳香族性の強さの両方に依存するという重要な知見を得た。

第五章では、安定かつ高い反芳香族性をもつ縮合多環ペンタレンに関して述べている。ビスデヒドロ[12]アヌレンの類縁体で、近接した四つのアルキン部位をもつテトラキスデヒドロ[16]アヌレンの合成検討の過程で、この化合物が室温で速やかに渡環環化を引き起こし、ビスデヒドロジベンゾ[8]アヌレンへと異性化することを見出した。続いて、ヨウ素を用いた渡環環化と脱ヨウ素化を行うことで縮合多環ペンタレンの迅速合成を達成した。実験および理論の両面より、得られた分子の反芳香族性はジベンゾ[*a,e*]ペンタレンよりも高く、さらに無置換のペンタレンに匹敵することを明らかにした。さらに、吸収スペクトルと電気化学測定により、縮合多環ペンタレンがジベンゾペンタレンよりも狭い HOMO-LUMO ギャップをもつことを示した。

結言では、以上の研究成果を概観し、デヒドロアヌレンの反応性の理解やそこから誘導される多環 π 共役分子の優位性、潜在性についてまとめている。得られた知見は、非ベンゼン系 π 共役化合物の基礎化学の発展に貢献するだけでなく、有機エレクトロニクスなどへの応用を目指す材料開発においても重要な分子設計指針を与えるものである。