

報告番号	※ 甲	第 10723号
------	-----	----------

主論文の要旨

論文題目 Peripheral Functionalization of
Hexa-*peri*-hexabenzocoronene
through Ir-catalyzed C-H Borylation
(イリジウム触媒による直接ホウ素化を經由
したヘキサベンゾコロネンの周辺官能基化)

氏名 山口龍一

論文内容の要旨

1. Introduction

多環芳香族炭化水素 (PAH) は、オリゴアセンやピレンなどに代表される π 共役炭化水素であり、古くから研究が行われてきた。特に近年、シクロパラフェニレンの合成や PAH における一重項ピラジカル性の発現など、有機合成手法に立脚した新しい PAH の化学が発展してきている。一方、遷移金属触媒反応にも大きな発展が見られる。中でも、選択的 C-H 活性化反応は分子修飾の短工程化のみならず、分子設計の自由度を大きく広げた。しかし、このような新しい反応が物性面で興味ある PAH の合成に必ずしも有効に結びついていないのが現状である。遷移金属触媒反応を適切に生かしていくためには、新しい合成指針が必要である。そこで、2009 年に Baran らによって報告されたテルペン類の全合成に注目した。ここで提示された合成コンセプトは、すでにできあがった骨格に対する直接官能基化である。この考え方を多環芳香族化合物の化学へと応用することを試みた。

ヘキサベンゾコロネン (以下、HBC) は、広い π 共役平面を持ち、スタッキングにより容易に超分子構造を形成することから、超分子ナノ材料への応用が期待され、現在盛んに研究されている。一般に、HBC は、酸化的縮環反応 (Scholl 反応) を用いて合成される。しかし、酸化に対して敏感な置換基の導入は困難であり、加えて HBC 骨格自体の溶解性が低いことから、多様な官能基をもつ HBC の合成には大きな制約があった。本研究では、すでに述べた合成コンセプトをもとに、イリジウム触媒による直接ホウ素化反応を適用することにより、HBC 骨格に対する直接官能基化の確立とその応用を目的に研究を行った。

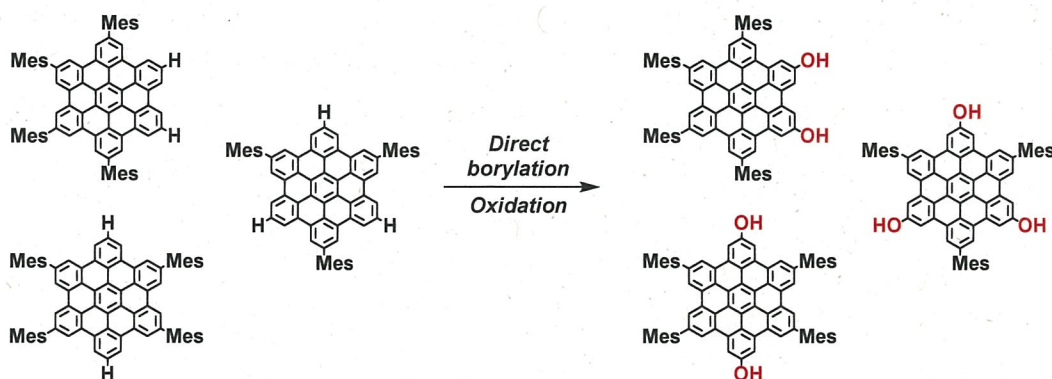
2. Synthesis of Oxygen-Substituted Hexa-*peri*-hexabenzocoronenes through Ir-Catalyzed Direct Borylation

HBC は、液晶や超分子材料の代表的なモチーフとして、古くから盛んに研究が行われ

てきた。しかし、HBCの周辺部位に置換基を柔軟に導入することは困難であった。その理由は2点ある。(1) HBCそのものの溶解性が非常に低いため、HBC骨格構築後の置換基導入が制限される。(2) 酸化的縮環反応に活性な置換基が予期しない副反応を誘発してしまう。例えば、メトキシ基を持つヘキサフェニルベンゼン前駆体を用いて酸化的縮環反応を行うと、置換基の異性化とビススピロ環を持つジエノン体が生成してしまい、目的物を得ることができない。

そこで、イリジウム触媒による直接ホウ素化反応に注目した。この反応は、立体障害に敏感であるため、高い位置選択性を持つ。この反応をHBCに用いることにより、すでに述べた問題を解決できると期待した。

まず、HBCに対する直接ホウ素化を行なった。基質として、嵩高い置換基であるメシチル基によって溶解性を高めた、メシチル-HBCを用いた。検討の結果、3種類のHBC類縁体の位置選択的なボリル化に成功した (Scheme 1)。

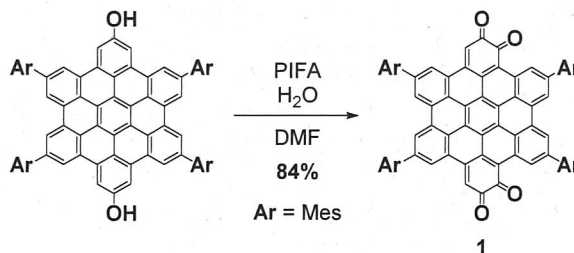


Scheme 1. Direct borylation and oxidation of HBC

次に、ボリル基の酸化を行った。反応は円滑に進行し、ヒドロキシ基の導入に成功した。これらについては、ベンゼンとの構造的類似性から、パラ-、メタ-、オルト-HBCと呼ぶことにする。パラ-、オルト-ジヒドロキシ体、メタ-トリヒドロキシ体の構造は、X線結晶構造解析により明らかにした。興味深いことに、パラ-ジヒドロキシ体、メタ-トリヒドロキシ体は、ヒドロキシ基同士の水素結合によりパッキングが制御されるのに対し、オルト-ジヒドロキシ体は π - π スタッキングが優先することが明らかになった。これは、オルト-ジヒドロキシ体のみが π - π スタッキングが優先するだけの π 平面を有しており、それ以外は嵩高いメシチル基により π - π スタッキングが阻害されているからだと考えられる。

次にパラ-ジヒドロキシ体の酸化を行なった。検討の結果、4等量のPIFAを用いて酸化することにより、*syn*選択的に4つのカルボニル基がついたテトラカルボニル体1が生成することが明らかにした (Scheme 2)。

*syn*選択性の原因は、中間体aのLUMO軌道に起因すると考えられる (Figure 1)。また、紫外可視吸収スペクトルから、1が分子内でCT吸収を示すことが明らかとなった。分子軌道計算を行なったところ、1のHOMOとLUMOがそれぞれ分離して存在していることが分かった。さらに、TD-DF T計算を行なったところ、紫外可視吸収ス



Scheme 2. Oxidation of *para*-dihydroxy-HBC

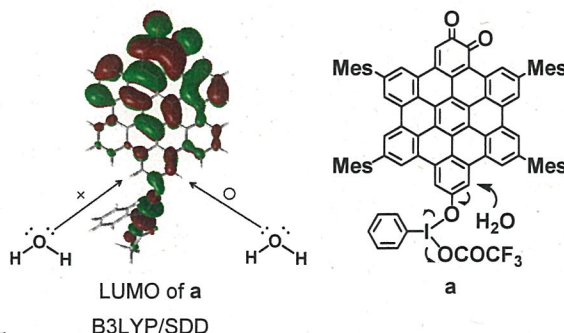


Figure 1. Intermediate of scheme 2

ペクトルで観測された長波長領域の吸収帯は、HOMO-LUMOの遷移に帰属できることが明らかになった。

本章では、3種類のHBCの直接ホウ素化とヒドロキシ基の導入に成功した。さらに、パラヒドロキシ体を酸化することにより、1がsyn選択的に生成することを明らかにした。

3. Functionalization of Hexa-*peri*-hexabenzocoronenes: Investigation of the Substituent Effects on a Superbenzene

HBCは、ベンゼンと同じ D_{6h} の対称性を持つことから、 π 拡張されたベンゼンと見なすことができる。しかし、HBCにおける置換基効果を調べた研究はこれまでにない。本章では、HBCにおける置換基効果を調べるため、様々な電子供与基や電子吸引基の導入を行い、置換HBCの光学的・電気化学的物性の測定を行なった。

まず、第2章で合成したパラ-、オルト-ジヒドロキシ体、メタ-トリヒドロキシ体を足がかりとして、種々の置換基の導入を行なった。検討の結果、トリフラート基、メトキシ基、アミノ基、アルキニル基、シアノ基をそれぞれ高収率で導入することに成功した (Figure 2)。

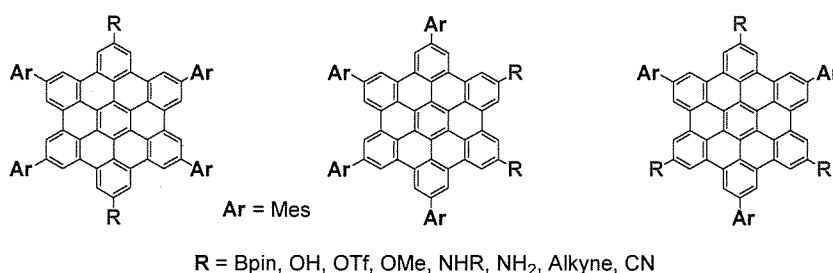


Figure 2. Introduction of several functional groups to HBC framework

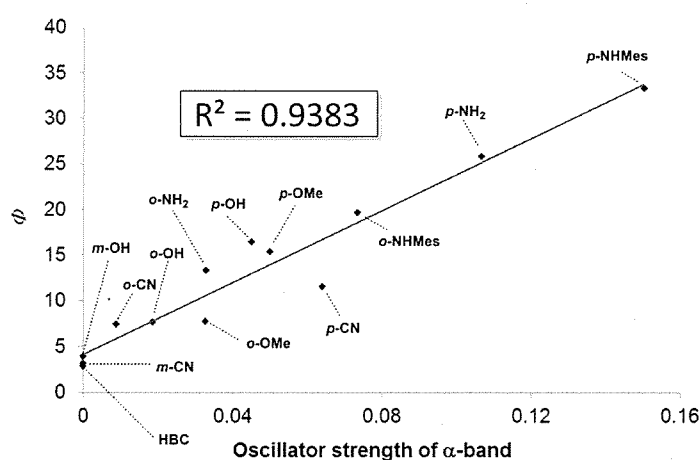


Figure 3. Introduction of several functional groups to HBC framework

次に、導入した種々の置換基がHBCの物性に与える効果を調べるために、合成した化合物の光学的特性を調べた。いずれも置換基導入によって最長波長吸収帯である α -bandの強度増大と蛍光量子収率の増加が見られた。DFT計算による解析の結果、これは置換基とHBCが相互作用することによって、本来縮退しているフロンティア軌道が分裂した結果、配置間相互作用が弱まり、 $S_0 \rightarrow S_1$ の禁制が解けたことによることが分かった。さらに、HBCの最長吸収波長である α -bandの振動子強度と蛍光量子収率の間に、強い相関があることが分かった (Figure 3)。従って、 $S_0 \rightarrow S_1$ への遷移確率の増大が、蛍光量

子収率の増大に関連することが示唆された。このことは、HBC骨格が剛直であり、基底状態と遷移状態の構造変化が小さいことも関連していると考えられる。また、同じ置換基同士で蛍光量子収率を比較すると、*para* > *ortho* > *meta*という傾向が見られた。これは、置換基の導入によるフロンティア軌道の分裂の大きさに比例しており、対称性によって配置間相互作用の減少が異なることが示唆された。次に、*para*-、*ortho*-、*meta*-アルキン置換体の二光子吸収測定を行なった。その結果、二光子吸収断面積の大きさは、*para* > *ortho* > *meta* となった。このことは、アルキン置換基が*para*体において最も有効に共役していることを示している。以上のように、HBCの二光子吸収特性においても、置換基の対称性の効果が表れた。

以上本章では、置換基の種類や対称性の違いが、HBCの光学的物性に影響を与えることを明らかにした。また、置換基の導入による配置間相互作用の減少が、HBCにおける蛍光量子収率の増大に関連することを明らかにした。

4. Synthesis of curved hexa-*peri*-hexabenzocoronenes

湾曲した π 曲面を持つPAHsは、興味深い電子構造やパッキング様式を示すことから、盛んに研究が行われている。第2章で合成したテトラカルボニル体1は、カルボニル基の反応性を利用することで、 α -炭素に対して選択的な修飾が可能である。さらに、導入した置換基と水素原子の立体反発により、HBC平面の湾曲が期待される。本章では、カルボニル基の α -炭素に求核剤を付加させ、従来では合成の難しかったヘキサ置換HBCの合成を行ない、HBC平面の湾曲を試みた。

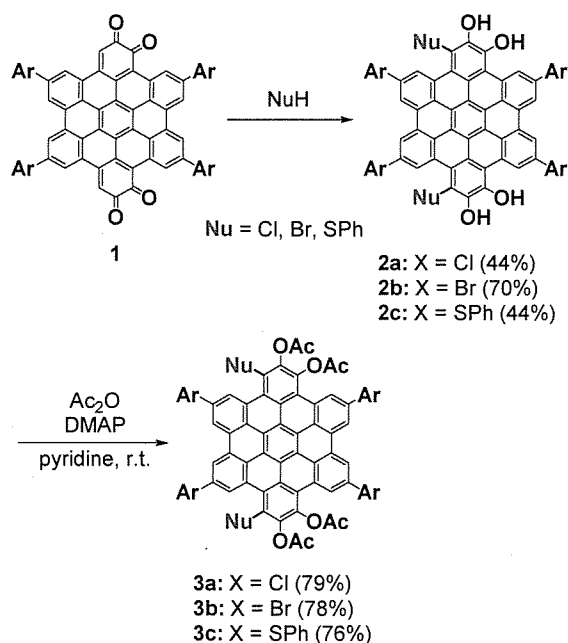


Figure 4. Regioselective halogenation and thioarylation of HBC-tetraone

まず、 α -炭素に対して塩素を求核付加させるため、1と塩化水素水溶液をジクロロメタン中、室温で反応させた。反応は円滑に進行し、位置選択的にクロロアニオンが付加したテトラヒドロキシジクロロ体2aが中程度の収率で得られることを見いだした (Scheme 3)。さらに、同様の条件を用いて臭化水素水溶液と反応させた所、テトラヒドロキシジブromo体2bが得られた。ベンゼンチオールを求核剤とした場合においても同様に反応が進行し、テトラヒドロキシジベンゼンチオール体2cが生成することを明らかにした。合成に成功したテトラヒドロキシ体2は、空气中で不安定であり、取り扱うことが難しかった。そこで、アセチル基での保護を行ない、安定性の向上を行なった。

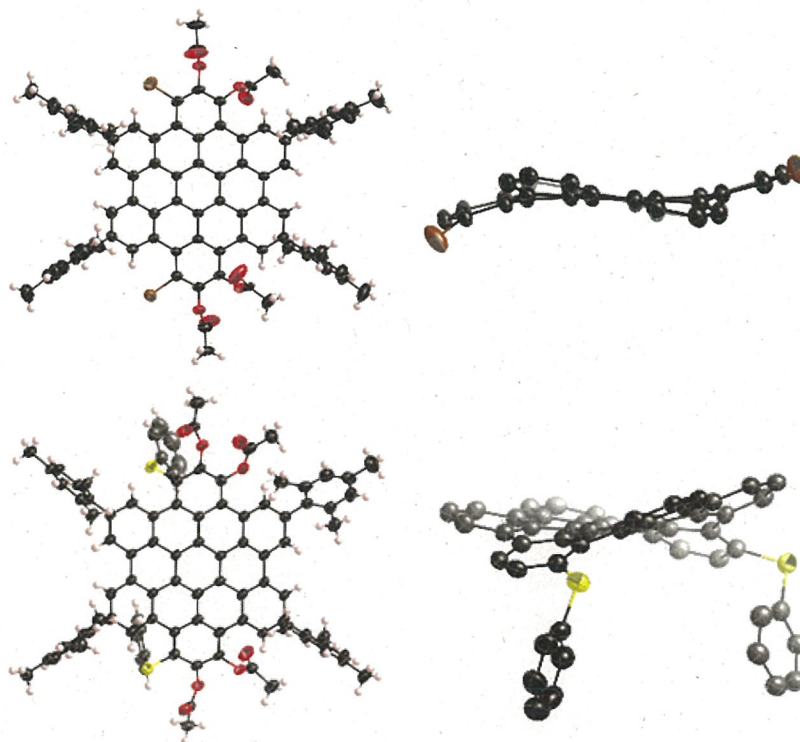


Figure 5. X ray structures of 3b and 3c.

3bと3cの構造はX線結晶構造解析により明らかにした。その結果、当初の設計通り、 π 平面の湾曲が確認された。3bでは、2つの臭素置換基の位置関係が*anti*型をとり、3cでは、2つのチオフェニル基が*syn*型の配置となることが明らかになった。その結果、3bではHBC平面がねじれ型の構造をとり、3cではお椀型の構造をとることが分かった。3bと3cのHBC骨格における平均平面からのずれは、それぞれ 0.27 \AA と 0.48 \AA であり、置換基の嵩高さの指標である Charton parameter に対して線形になることが明らかになった。したがって、3bと3cの歪みの由来は、置換基と水素の立体反発であると考えられる。

本章ではテトラカルボニル体1に対する修飾反応の検討を行い、求核付加反応を用いることで α -炭素にハロゲンやアリールチオールを導入することに成功した。さらに、置換基と近接水素との立体反発により、 π 平面の歪みが誘起されることが明らかにした。

5. Conclusion

本研究では、直接ホウ素化を活用することにより、従来法では導入が困難であった様々な置換基をHBCの周辺部に導入することに成功した。さらに、パラジヒドロキシHBCを酸化することで、 π 拡張キノンの合成に成功した。また、置換HBCの光学的物性を明らかにすることで、 π 拡張ベンゼンにおける置換基効果の検討を行なった。さらに、 π 拡張キノンに対する修飾反応の検討を行なった。