

報告番号	甲 第 13583 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Studies on Peripherally Functionalized
2,7-Diazapyrenes**
(周辺修飾された2,7-ジアザピレンに関する
研究)

氏 名 仲里 巧

論 文 内 容 の 要 旨

Chapter 1. Introduction

多環芳香族炭化水素(PAH)は剛直な平面構造と広い π 共役系に由来する特徴的な光学的、電気化学的特性を示すため、基礎・応用の両面から広く研究されている。PAH の外周部に置換基を導入することで、その光および電子物性を変調できるだけでなく、化合物の溶解性や安定性を向上させ、集積構造も制御できる。そのため、PAH に対する効率的な置換基導入法の開発は重要な研究課題である。一方、PAH の骨格内部にヘテロ原子を導入すると、導入したヘテロ原子に由来した新たな機能を付与することができる。PAH の炭素を窒素で置換した PAH は、イミン型窒素の高い電気陰性度に由来する電子受容性、孤立電子対を利用した塩基性・求核性の発現が期待できる。そのため、含窒素 PAH は他の PAH と同様の外周部の修飾のほか、窒素の孤立電子対を利用した金属配位や四級化といった修飾も可能であり、炭素類縁体とは異なる多様な電子的影響を与えることができる。窒素含有 PAH は n 型半導体といった有機材料や配位子として広く研究されており、様々な合成法が報告されている。一方で、これまでの含窒素 PAH の合成は、すでに置換基が導入された前駆体を用いて骨格を構築することが多く、置換基効果を検討するためにはその都度、前駆体を合成する必要があった。そこで著者は、新たな含窒素 PAH の合成法として、イミド化合物の還元的芳香族化によるピリジンの合成に着目した。この反応の特徴はピリジン骨格構築後に外周部に脱離基を導入できる点である。これを π 拡張した芳香族イミド化合物で

あるナフタレンジイミドに適用すれば、外周部に脱離基を有する 2,7-ジアザピレンの合成が可能であると考えた。さらに、導入した脱離基を他の置換基へと変換し、様々な外周部置換基をもつジアザピレンを効率よく合成することを目指した

2,7-ジアザピレンの炭素類縁体であるピレンは代表的な PAH の 1 つであり、優れた光学特性を示すことが知られている。また、外周部への官能基導入法も確立されているため、盛んに研究されている。一方で、2,7-ジアザピレン誘導体の合成法は未だ効率的なものがなく、誘導体の合成も行われていない。そのため、基礎的な物性も明らかになっていない。そこで本博士論文では、ナフタレンジイミドの還元的芳香族化による周辺修飾可能な 2,7-ジアザピレンの合成法の確立と、それにより合成可能となる 2,7-ジアザピレン誘導体の性質を評価した。

Chapter 2. Synthesis of tetraaryl-2,7-diazapyrenes via reductive aromatization of naphthalene diimide

緒言で述べたように、2,7-ジアザピレンの効率的な官能基導入法は確立されておらず、その集合状態の制御や物性発現に関する研究も行われていない。本章では金属亜鉛を用いたナフタレンジイミドの還元的芳香族化による 1,3,6,8 位にピバロキシ基をもつジアザピレンの効率的合成法の開発を行なった。さらに、得られた 2,7-ジアザピレンのピバロキシ基を遷移金属触媒反応によって様々な置換基へと変換することを検討した。ナフタレンジイミドとピバル酸無水物とを金属亜鉛存在下で反応させたところ、対応するピバロキシ基をもつジアザピレンが良好な収率で得られた。さらに、ピバロキシ基はニッケル触媒を用いたアリアルボロン酸とのカップリング反応により、様々なアリアル基をもつジアザピレン誘導体に変換できた。また、メチルチエニル基をもつジアザピレンを脱硫し、ペンチル基をもつジアザピレンを合成した。ペンチル基を有するジアザピレンの塩化メチレン溶液にトリフルオロ酢酸を添加すると、ジアザピレンの二つの窒素原子が段階的にプロトン化され、吸収、蛍光スペクトルともに変化することを見いだした。

Chapter 3. Synthesis and crystal packing structures of tetraalkyl-2,7-diazapyrenes

前章での検討により、ピバロキシ基をクロスカップリング反応によって直接アルキル基へ変換することは困難であることが分かった。そのため、チオフェン環の導入と脱硫という操作でアルキル基を導入する必要がある。そこで、本章では新たな合成中間体としてメトキシ基をもつ 2,7-ジアザピレンを設計した。検討の結果、求電子剤としてメチルトリフラートをを用いた還元的芳香族化によりメトキシ基をもつ 2,7-ジアザピレンの合成に成功した。期待通りメトキシ基をもつ 2,7-ジアザピレンとアルキル Grignard 試薬とのクロスカップリング反応は進行し、メトキシ基を直接アルキル基へと変換することができた。本反応を用いることで、チエニル基の脱硫反応では合成できないメチル基やエチル基を有するジアザピレンも合成することができた。

Chapter 4. Complexation of 2,7-diazapyrene with boron for structural and electronic tuning

第2章では、ジアザピレンは窒素上のプロトン化により吸収、および蛍光スペクトルを変化させることを明らかにし、窒素上の修飾がジアザピレンの性質を変化させる有用な手法であることを示した。本章ではジアザピレン骨格に電子的影響を与える別の手法として、ジアザピレンのホウ素錯化を行った。*o*-ヒドロキシフェニル基をもつジアザピレンを用い反応を検討したところ、目的のホウ素錯体が anti 体と syn 体の二種類の異性体として得られた。興味深いことに、異性体の生成比はホウ素錯化の反応条件によって変化した。また、anti 体は加熱条件下で定量的に syn 体へと異性化した。

単結晶 X 線構造解析の結果、syn 体は結晶中で2分子が直交して積層した二量体を形成しており、 π 平面間の距離は 3.384 Å であった。一方で anti 体は結晶中で syn 体のような二量体を形成しておらず、分子間での π - π スタックも観測されなかった。これは anti 体ではホウ素上のフェニル基がそれぞれ逆方向に位置しており、フェニル基の立体障害が π - π スタックを阻害しているためであると考察できる。さらに、syn 体は溶液中においても二量体を形成することがわかった。本研究は分子内におけるフェニル基の向きという分子の構造変化によって誘起される溶液中および固体中での集合状態の変化が熱によって変換可能であるという点で興味深い結果である。

Chapter 5. Synthesis and characterization of π -extended viologen

窒素の求核性を利用しジアザピレンの窒素上をメチル化することで、ジカチオン性に由来する高い電子受容性を示すことが期待できる。また *N,N'*-ジメチル-2,7-ジアザピレニウムジカチオンの二電子還元体は外周部の共役を経由する 16 π 反芳香族性の発現が期待できる。ジアザピレニウムジカチオンの二電子還元体については、その生成が吸収スペクトルで示唆されているのみであり、単離および構造や性質については研究されていなかった。本章では、アリール基をもつジメチルジアザピレンをメチル化し、窒素修飾の効果を調査するとともに、その二電子還元体の合成・単離を試みた。テトラアリールジアザピレンとメチルトリフラートを反応させたところ、対応するジメチルジアザピレンが得られた。電気化学測定の結果、ジメチルジアザピレンは高い電子受容性を示した。続いてデカメチルコバルトセンを用いた還元反応を行ったところ、対応する還元体を得られた。

X 線結晶構造解析の結果、還元体は平面からわずかに歪んだ構造をとっており、窒素上のメチル基も π 平面から浮き上がっていた。これは、二電子還元体において反芳香族性が発現するため、低減させるように構造を歪ませたためであると考えられる。また、還元体の ¹H NMR を測定したところ、ジアザピレン骨格のピークが同様の外周部置換基を有するジアザピレンと比較して高磁場側に観測された。これは二電子還元体における常磁性環電流の影響を示唆している。また、NICS 計算や ACID プロットからも常磁性環電流の存在を支持する結果が得られた。これより、還元体は外周部を経由する 16 π 反芳香族の寄与をもつと考えられる。

Chapter 6. Summary of This Thesis

本博士論文研究では、ナフタレンジイミドの還元的芳香族化により、外周部に脱離基をもつ2,7-ジアザピレンの合成に成功した。また、外周部の修飾および窒素上の修飾を行い、単純な骨格であるにもかかわらず、これまで注目されていなかった2,7-ジアザピレンの構造、性質、反応性を系統的に評価した。その結果、2,7-ジアザピレンがピレンと同様の優れた光物性を保ったまま、窒素の導入に由来する Bronsted 塩基性、Lewis 塩基性、求核性、電子受容性といったピレンにはない新たな性質をもつことを明らかにした。また、本研究の鍵反応である還元的芳香族化はナフタレンジイミド以外の芳香族イミド化合物にも適用可能であり、様々な骨格をもつ含窒素 PAH およびその類縁体の化学の発展に寄与できる。

List of Publications

1. Nakazato, T.; Kamatsuka, T.; Inoue, J.; Sakurai, T.; Seki, S.; Shinokubo, H.; Miyake, Y. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5177.
2. Nakazato, T.; Matsuda, W.; Sakurai, T.; Seki, S.; Shinokubo, H.; Miyake, Y. *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 465.
3. Nakazato, T.; Shinokubo, H.; Miyake, Y. *Chem. Commun. in press*
The following paper is not included in this doctoral dissertation.
4. Nakamura, Y.; Nakazato, T.; Kamatsuka, T.; Shinokubo, H.; Miyake, Y. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 10571.