

報告番号	甲 第 12276 号
------	-------------

主論文の要旨

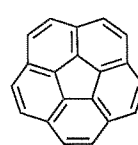
論文題目 The Chemistry of Pentabenzozacorannulene
(ペンタベンゾアザコラニューレンの化学)

氏 名 横井 寛生

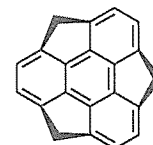
論文内容の要旨

Chapter 1. General Introduction

バッキーボウルは、フラレンの部分構造やカーボンナノチューブの先端部分に相当する構造をもつお椀型 π 共役化合物の総称である (Chart 1)。バッキーボウルはフラレンやカーボンナノチューブを合成するための鍵前駆体やお椀型構造を利用した機能性材料への応用が期待されている。一般に、 π 共役系にヘテロ原子を導入することにより電子状態やスタッキング構造の制御が可能となる。しかし、バッキーボウルは高歪み構造ゆえに一般的に合成は困難であり、ヘテロ原子をもつバッキーボウルに至っては、ほとんど報告例がない。そのため、ヘテロ原子がバッキーボウルの物性に及ぼす影響やその機能性については未解明な点が多い。さらに、これまでに報告されているヘテロバッキーボウルは、骨格外周部にヘテロ原子をもつものに限られていた。そこで本研究では、骨格内部に窒素原子をもつお椀型分子ペンタベンゾアザコラニューレンの合成および物性・機能性の解明を目的として研究を行うこととした。



Corannulene



Sumanene

Chart 1. Examples of buckybowls

Chapter 2. Synthesis and Properties of Penta-*peri*-Pentabenzozacorannulene

9 位にアミノ基をもつ *N*-アリールアミノフェナントレンを酸化すると、ピロール環で縮環した二量体が高収率かつ高選択的に得られることを見いだした。得られた二量体は、骨格内部に窒素原子をもつお椀型化合物ペンタベンゾアザコラニューレン **1** の部分構造をもつ

(Chart 2)。そこで、残りの部位を縮環することでその合成を目指した。様々な合成ルートを試した結果、最終的にはパラジウム触媒を用いた分子内 C-H/C-X (X = Cl, Br) カップリング反応により、**1** の合成を達成した。単結晶 X 線構造解析により、**1** がお椀型構造をもつことを明らかにした。

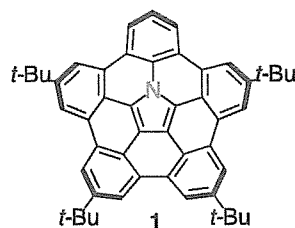


Chart 2. Penta-*peri*-pentabenzozacorannulene **1**

また、電気化学測定の結果、**1** は電子豊富なお椀型分子であることが分かった。その結果、電子受容性化合物であるフラーレン C₆₀ と結晶中・溶液中ともに強く会合し、1:1 錯体を形成することを見いだした。理論化学計算により、**1** と C₆₀ の間に電荷移動相互作用がはたらいっていることを明らかにした。また、**1** に対してトリフルオロ酢酸を添加すると、**1** のラジカルカチオン種が生成することを見いだした。これらの挙動は、炭素のみで構成される従来のお椀型分子にはみられない性質であり、導入したアミン型窒素原子に由来するものである。

Chapter 3. Supramolecular Assemblies of Penta-*peri*-Pentabenzozacorannulene Dimer and C₆₀

超分子ポリマーとは、非共有結合を介した分子集合体であり、比較的結合が弱いことから、刺激応答性ポリマーとしての応用が期待されている。最近では、フラーレン誘導体を用いた超分子ポリマーがいくつか報告されているが、フラーレン単量体を組み込んだ超分子ポリマーの合成例は限られていた。

本章では、ペンタベンゾアザコラニユレン二量体 **2** を合成し、**2** と C₆₀ からなる高次多量体を得ることに成功した (Chart 3)。単結晶 X 線構造解析により、**2** は結晶中で、C₆₀ と 1:2 錯体を形成することを明らかにした。一方、希薄溶液中では、**2** の一方のユニットが C₆₀ と相互作用した 1:1 錯体が形成することが分かった。さらに、この溶液を濃縮すると、1:1 の組成比を有する高次多量体が形成することを見いだした。固体吸収スペクトル測定および理論化学計算により、**2** と C₆₀ がカプセル型構造を構築しながら多量化していることを明らかにした。

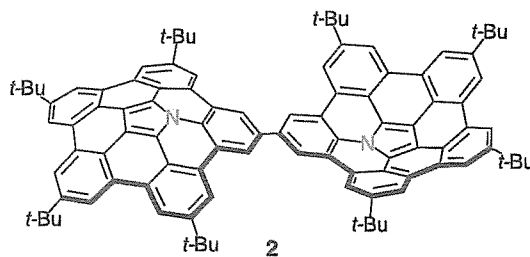


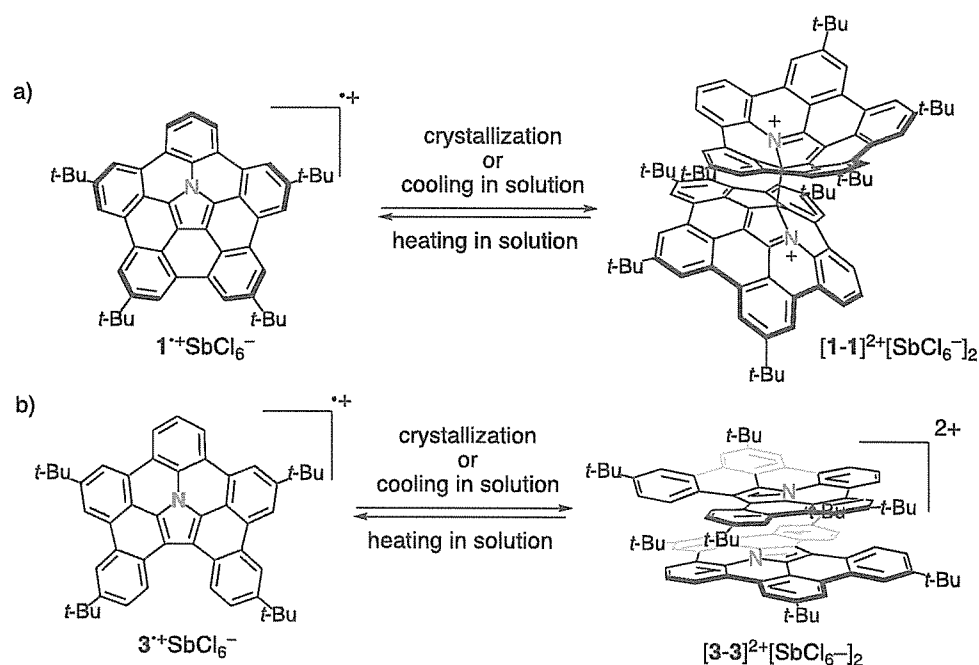
Chart 3. Penta-*peri*-pentabenzozacorannulene dimer **2**

Chapter 4. Reversible σ -Bond Dimerization of Bowl-Shaped Radical Cation

平面 π 共役化合物の反応のほとんどは、その骨格外周部で起こる。一方、グラフェンやカーボンナノチューブでは、骨格内部で反応が進行する。お椀型化合物においても、骨格

内部の炭素上での反応がいくつか報告されている。

本章では、**1** のラジカルカチオン種の単結晶 X 線構造解析を試みた。その結果、結晶中ではラジカルカチオンが内部の炭素同士で σ 結合を形成し、二量化していた (Scheme 1a)。架橋 σ 結合の長さは 1.64 Å であり、通常の $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ 単結合より長いことが分かった。さらに、溶液中においても、低温では σ ダイマーを形成することを見いだした。二量化反応におけるお椀型構造の効果을明らかにするため、平面構造をもつ類似の化合物 **3** を合成し、その物性を比較した。その結果、**3** のラジカルカチオンは、結晶中で π ダイマーを形成することが分かった (Scheme 1b)。また、溶液中でも、低温で π ダイマーを形成することを明らかにした。この結果から、お椀型構造と平面構造の違いによりラジカルカチオン二量体の構造に違いが現れることが明らかになった。お椀型分子と平面分子の反応性の違いは、ラジカルカチオンへの求核付加反応においても見られる。すなわち、**1**^{•+}ではメタノール存在下ピロール環の α 位にメトキシ化が進行するのに対し、**3**^{•+}では全く反応が進行しなかった。以上の結果は、内部炭素での反応性にお椀型構造が大きく影響していることを示している。



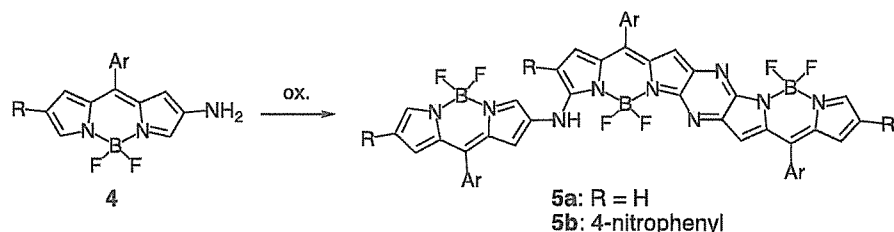
Scheme 1. Dimerization and dissociation behaviors of (a) **1**^{•+} $SbCl_6^-$ and (b) **3**^{•+} $SbCl_6^-$.

Appendix

5. Oxidation of 2-Amino-Substituted BODIPYs Providing Pyrazine-Fused BODIPY Trimers

BODIPY は高い蛍光量子収率をもち、鋭い吸収・蛍光ピークを有するためイメージング色素への応用が研究されている。本研究では、2位にアミノ基をもつ BODIPY **4** を酸化すると、ピラジン環を有する BODIPY 三量体 **5** が選択的に生成することを見いだした (Scheme 2)。

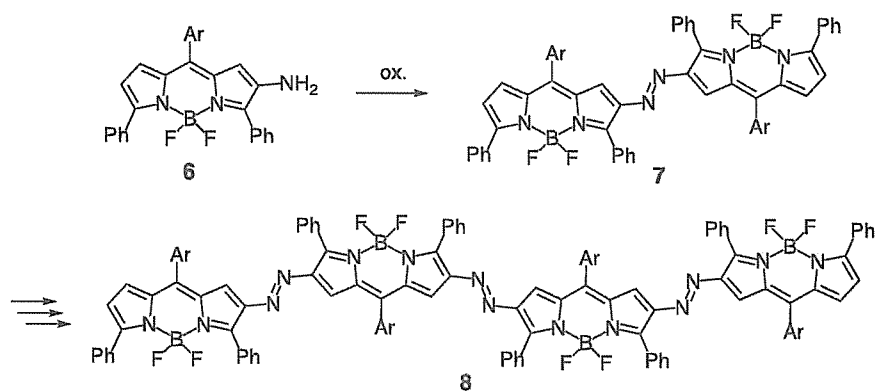
吸収スペクトル測定により、**5**の吸収は近赤外領域にまで及び、ピラジン環を介して有効に π 共役が拡張していることが分かった。



Scheme 2. Oxidation reactions of 2-amino-BODIPYs

6. Synthesis of Diazo-Bridged BODIPY Dimer and Tetramer by Oxidative Coupling of β -Amino-Substituted BODIPYs

本研究では、 α 位にフェニル基を有する β -アミノ BODIPY **6**の酸化反応を検討した。その結果、2つの BODIPY がジアゾ結合で連結した二量体 **7** が選択的に得られることを見いだした (Scheme 3)。X 線結晶構造解析により、**7** が高い平面性をもつことが分かった。さらに、**7** に対して同様の反応を繰り返すことで、四量体 **8** の合成にも成功した。吸収スペクトル測定により、**8** は 800 nm 付近の近赤外領域にまで吸収をもち、ジアゾ結合を介して π 共役が効果的に拡張していることが分かった。



Scheme 3. Synthesis of diazo-linked BODIPY dimer and tetramer

7. Conclusion

本研究では、*N*-アリーールアミノフェナントレンの酸化反応を利用し、骨格内部に窒素原子をもつお椀型化合物ペンタベンゾアザコラニユレンの合成を達成した。また、導入したアミン型窒素原子に基づく物性および機能性について解明した。さらに、本酸化反応を他の π 共役分子に適用することで、近赤外領域に吸収をもつ化合物の簡便合成に成功した。