

論文題目 Synthesis and Properties of Corannulene-based
Nonplanar Aromatic Hydrocarbons

(コラニュレンを基盤とする非平面芳香族炭化水素の合成および性質)

氏名 加藤 健太

博士論文の要約

非平面芳香族分子は、その平面から大きく歪んだ π 共役電子系に由来する多様な動的挙動や光・電子物性を示す。これまでお椀型や鞍型およびらせん構造をもつ非平面芳香族分子が積極的に研究されており、構造に起因する魅力的な性質が明らかにされてきた。これらの湾曲構造を複合化させることで膨大な種類の非平面構造が構築できる。またそれらは特異な物性が理論予測されているエキゾチックナノカーボンの部分構造でもある。したがって、複数の湾曲構造をもつ非平面芳香族分子の創製は、非平面 π 共役電子系の性質解明のみならずエキゾチックナノカーボン研究の基礎となる。しかし、 π 共役電子系に複数の湾曲構造を組み込むことは難しく、合成および性質解明が進んでいないのが現状である。ここで申請者は複数の湾曲構造をもつ非平面 π 共役系の性質解明を目指し、独特なうねり構造を有するワープドナノグラフェン(WNG: $C_{80}H_{30}$)に注目した。WNGはコラニュレンの周囲に5つの7員環をもつ巨大な非平面芳香族分子であり、高い溶解性や緑色発光など特異な性質を示す。本研究ではこのWNGの反応性や湾曲構造の構築経路解析を行い、得られた知見から類縁体の設計および合成を行うことで複数の湾曲構造を含む π 共役分子の性質解明と利用をめざした。本論文は4章より構成されている。

第1章では、無置換WNGの遷移金属触媒を用いた直接官能基化反応への適用とさらなる官能基変換によるWNG骨格の物性調節について論じている。イリジウム触媒によるC-Hボリル化の反応条件を最適化することで、無置換WNGから位置選択的に10箇所がホウ素化されたWNG誘導体を高収率で調製する方法を確立した。さらに本手法がWNGの電子特性の調整を可能にすることを実証するために、鈴木宮浦クロスカップリング反応によるさらなる官能基変換を行った。カップリング反応によってアリール基をもつWNGが合成でき、電子構造や光学特性、有機溶媒に対する溶解性はアリール基の種類により調節可能であることを明らかにした。

第2章では、WNGの合成中間体の単離と構造決定について論じている。WNGの5つの7員環が構築されるScholl反応における酸化剤の当量を調節することで、2種類の合成中間体の単離に成功した。X線構造解析から、中間体は7員環を含み負の曲率をもつ新しい非平面芳香族分子であることが明らかとなった。2種類の合成中間体の構造から7員環形成経路を考察した結果、7員環形成が進行する部分構造を明らかにした。この知見は含7員環芳香族の分子設計

における有用な指針になる。

第3章では、これまで WNG 合成の中間体と考えられていた 5 重ヘリセンの別法での合成と構造解析について論じている。5 重ヘリセンはコラニュレン構造の周りに 5 つの [6]ヘリセン構造をもつ分子であり、高度に密集したヘリセン構造の動的挙動や光学物性に興味もたれる。しかし、第2章での研究から 5 重ヘリセンは合成中間体ではないことが明らかとなっている。そこで別法として分子内直接アリール化を用いて 5 重ヘリセンを合成した。X 線構造解析により、5 重ヘリセンはすべてのヘリセン部位が単一のヘリシティーをもつ C_5 対称プロペラ型構造であることが明らかになった。さらに DFT 計算からコラニュレン構造の迅速なボウル反転挙動および 5 つのヘリセン構造の段階的なキラル反転経路を明らかにした。

第4章では、WNG の炭素 68 個から成る類縁体 (WNG-C₆₈) の合成およびその一次元自己集合について論じている。第2章での研究より、WNG の合成中間体の一つが結晶中で湾曲構造をもつにもかかわらず密に π - π 相互作用していることを明らかにしている。そこで、この WNG 合成中間体の骨格である WNG-C₆₈ を設計した。WNG-C₆₈ は有機溶媒に溶けやすく、有機ゲルを形成することが明らかとなった。これは低分子量ゲル化剤として機能する無置換芳香族炭化水素として初めての例である。TEM および AFM による繊維状集合体の観察から、WNG-C₆₈ の一次元自己集合挙動が確認された。本研究は対称性の低下と非平面化により無置換芳香族炭化水素でさえ一次元自己集合化できることを実証している。

以上、本申請者は WNG の位置選択的な直接官能基化と続く官能基変換により無置換の非平面芳香族分子の簡便な物性調節方法を確立した。また、WNG の湾曲構造構築経路の解明から非平面芳香族分子の分子設計指針を提唱した。これらの知見を元にコラニュレンを基盤とした新しい非平面芳香族分子の創製を行うことで、それぞれの非平面芳香族分子の分子形状に由来する特異な分子動的挙動および前例のない自己集積挙動を解明した。これらの研究は非平面芳香族分子を軸とした新機能の創出だけでなくエキゾチックナノカーボンの構築をめざす上で極めて重要な取り組みである。