

学位論文の要約

題目 Development of Saddle- or Helical-distorted Nitrogen-doped Nanographenes via Oxidative Fusion Reactions

酸化的縮環反応を用いた鞍型やらせん型構造を有する含窒素ナノグラフェンの創出

氏名 松尾 悠佑

1. 序論

分子内酸化的カップリングはショール反応として知られており、形式的には C-H、C-H カップリングであるため反応前駆体に特定の官能基を必要とせず、多環芳香族炭化水素を合成する上で有用な反応である。元来、平面分子の合成において有効な反応であったが、最近ではボウル型あるいはサドル型といった非平面分子の合成にも適用されるようになってきた。しかしながら苛烈な反応条件を要し、ひずみに起因する副反応や複素芳香環の過度な反応性の影響でヘテロ元素を有する非平面分子の合成例は限定的であった。本論文において申請者は、構造的に柔軟なオルトフェニレン架橋された前駆体に対してショール反応を適用することでサドル型構造を有するサーキュレン及びらせん構造を有するヘリセンの新規合成に取り組み、電子物性やキラル特性の制御、動的挙動の解析に関する研究を行った。

2. オルトフェニレン架橋されたピロール及びチオフェン環状混成六量体のショール反応

申請者はオルトフェニレン架橋されたピロール及びチオフェンから成る環状混成六量体に対してショール反応を適用することで部分的に C-C 結合が生成したシクロファン型の[5]ヘリセンダイマーが得られることを明らかにした。また理論計算を用いて反応順序の解析を行い、ひずみエネルギーがショール反応における生成物に与える影響を考察した。

3. ペンタアザ[10]サーキュレンの折りたたみ型合成

これまで合成されてきた最大のヘテロサーキュレンはヘテロ[9]サーキュレンであった。申請者はオルトフェニレン架橋されたピロール環状五量体に対してショール反応を適用することで π 共役したヘテロサーキュレンとして最大のペンタアザ[10]サーキュレンの合成を行った。このサーキュレンは中心に十員環構造を有しており X 線結晶構造解析よりサドル型構造をとることを確認した。中心の十員環における詳細な結合長や芳香族性を評価することで[10]サーキュレンにおいてラジアレンとしての寄与が大きいことが示唆された。また、温度可変 NMR や低温吸収・蛍光スペクトル測定と理論計算を組み合わせることで合成

した[10]サーキュレンの非常に速いサドル反転挙動を明らかにした。

4. 単量体と二量体の可逆的変換が可能なクローズドヘテロヘリセンの合成

ヘテロヘリセンは優れた蛍光特性やキラル特性を示し、外部刺激によってキラル光学特性を制御する研究が盛んに行われている。申請者はオルトフェニレン架橋されたピロール及びチオフェンから成る環状混成五量体に対して酸化的縮環反応を施すことで、クローズド[7]ヘリセンを合成した。このヘリセンは、酸化剤として[ビス(トリフルオロアセトキシ)ヨード]ベンゼン (PIFA) を用いることでピロールの β 位において位置選択的な二量化を起こした。この二量体は約 1.6 Å の C-C 単結合を有しており、溶液中で UV 光を照射することで C-C 結合の開裂を伴って再度単量体を与えた。いずれの変換反応も高収率で進行し、可逆的な二量化挙動を示すことが明らかになった。

5. 水素結合による溶解性の向上とベンゾ縮環戦略を用いたアザ[n]ヘリセンの系統的合成とキラル特性の評価

近年、ヘリセンの動的構造とキラル特性に注目が集まっており、キラル特性を向上させる戦略としてらせん径の伸長やヘテロ元素の導入が研究されている。一方で、特に三層以上の構造を有する長尺のヘリセンは中心層に対する上下の層からのひずみや安定性の問題から合成は困難であり、カルボヘリセンにおいてのみ達成されている。従って、ヘリセンにおいて複数層構造にまたがるらせん長依存性の系統的な研究はほとんど行われていない。本研究において、申請者は異なるらせん長を有するアザ[n]ヘリセン($n = 9, 11, 13, 15, 17, 19$)を系統的に合成した。合成した全てのアザヘリセンについて X 線結晶構造解析を行い、特に[17]ヘリセンと[19]ヘリセンは三層構造のヘリセンであることが判明した。いずれのアザヘリセンもピロール部位における溶媒分子との水素結合により THF やアセトンに対して高い溶解性を示し、吸収・蛍光スペクトルにおいてはらせん長の伸長に応じて赤色シフトが観測された。アザヘリセンの系統的合成を通してヘリセン長に依存する構造物性相関およびキラル光学特性を明らかにした。

6. ダブルアザ[9]ヘリセンの合成およびキラル光学特性の解明

第五章で述べた酸化的縮環を用いたアザヘリセンの合成を応用することで、申請者は分子内にアザ[9]ヘリセン骨格を二か所所有するダブルヘリセンの合成を行った。また、求核置換反応を用いることで八か所のピロール窒素上にアルキル基を導入し溶解性の向上も検討した。合成したダブルヘリセンには二種類のコンフォメーションが考えられたが X 線結晶構造解析より、二か所のアザ[9]ヘリセン骨格が同じキラリティーとなるコンフォメーションを選択的に取ることが確認された。また理論計算から二種類のコンフォマーのエネルギー差を算出し、同時に遷移状態の計算も行いヘリセンの反転挙動に関する考察も行った。