

(第3号様式)(Form No. 3)

学位論文要旨 Dissertation Summary

氏名 (Name) 沖 光脩

論文名: 環拡張ピロール縮環アザコロネンの創出

(Dissertation Title) Development of Novel Ring-Expanded Pyrrole-fused Azacoronenes

ピロール縮環アザコロネンの一つであるヘキサピロロヘキサアザコロネン(HPHAC)はベンゼン環を中心として6つのピロールが縮環した含窒素化合物であり、ヘキサベンゾコロネン(HBC)の周辺ベンゼン環をピロール環で置換した構造とみなせる。しかし、HBCと異なり、HPHACは可逆な酸化還元特性を示すこと、ジカチオン状態において周辺ピロールの環状共役基づくヒュッケル芳香族性を示すことなど特異な性質が明らかにされてきた。また、酸化状態の制御によって近赤外領域に渡る吸収を示すことなどからも機能性色素や有機半導体材料などへの応用も期待される。しかしながら、HPHACに関する研究例は少なく、また、今までに構造が明確な分子として単離されているHPHACはピロールの β 位にバルキーな置換基を有する化合物しかなく、分子間の相互作用や自己集積化、また機能創出に重要と思われる π 拡張に関する研究は困難であった。

このような背景のもと申請者は「新規 π 拡張アザコロネンの創出」を博士後期課程における研究課題とし、その合成法の確立と基礎物性の調査に取り組んだ。まず、申請者は β 位に立体障害の小さいエチル基を持つピロールを用いてHPHACの合成を行った。溶解性は低下したが、構造解析に成功し、すべてエチル基を導入すると $\text{CH}\cdots\pi$ 相互作用によるヘリングボーン型の結晶構造をとることを明らかにした。立体の小さいピロールによるHPHACの合成が可能であることがわかったので、次に申請者は中心骨格をベンゼン環からナフタレン環に拡大した π 拡張アザコロネンの合成に取り組んだ。HPHACと同様にオクタフルオロナフタレンに対するピロールの芳香族求核置換反応と、続く酸化的渡環反応によって高収率でナフタレン中心の環拡張アザコロネンの合成に成功した。X線構造解析から7員環が2か所形成したねじれた π 電子系であることを明らかにした。また、この化合物においても、安定なジカチオンとして単離でき、環状共役による芳香族性を示すことがわかった。

申請者は更なる π 拡張を目指してアントラセン中心体の合成に取り組んだ。この化合物は分子内に連続した7員環が2か所形成されることで、ナフタレン体よりもさらにねじれた π 電子系化合物となることをX線構造解析によって確かめた。このねじれに起因してアントラセン中心体ではジカチオン状態において明確な芳香族性を発現せず、ジラジカルジカチオンになることを計算化学とナフタレン中心体との比較から推測できた。

また、HPHACの合成において酸化剤を適切に調整することで、結合が1か所形成していない部分開環体の単離に成功した。この部分開環体に対してVilsmeier反応を行うとホルミル化ではなく、分子内環化反応が進行し、HPHACにmeso位炭素の導入が起きることが明らかになった。また、この化合物はカチオンで単離され、反芳香族化合物であることもNMR測定、NICS及びACID計算から確かめた。さらに二電子酸化を行うと芳香族性を示すトリカチオンとして単離できることを明らかにした。

最後に申請者は今までに得た芳香族求核置換(S_NAr)反応の知見を基に立体の固定されたジピロールとヘキサフルオロベンゼンのパラ位選択的な S_NAr 反応によって、2%の低収率ではあるが、シクロファン状化合物が生成することを確認した。このシクロファンにはまだ反応点が残っているため、このシクロファンを原料にすることで、HPHACの環状化合物が合成できると期待される。

このように申請者は「新規 π 拡張アザコロネンの創出」を目指して研究を行い、ピロール縮環アザコロネン類において初めての環拡張体の合成や反芳香族化合物の合成及びその物性調査を行った。