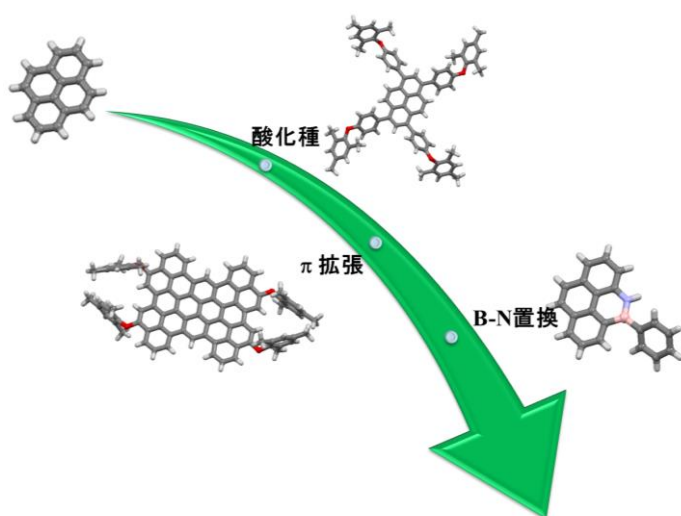


学位論文 博士 (理学)



ピレンの特性を活かした 分子ナノカーボンの構築

2017 年

奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科
物質創成科学専攻 有機光分子科学研究室

松本 彬伸

目次

	Page
第 1 緒言	
1-1 炭素材料	2
1-2 多環芳香族化合物	9
1-3 本論文の概要	11
1-4 References	13
第 2 章 ピレンおよびペリレン誘導体の酸化に伴う芳香族性の変化に関する研究	
2-1 序論 : Clar 則と多環芳香族炭化水素	16
2-2 多環芳香族炭化水素 : ピレンとペリレン	18
2-3 ピレン誘導体およびペリレン誘導体の分子設計	21
2-4 ピレン誘導体の合成と単結晶 X 線構造解析	22
2-5 ピレン誘導体の光学特性	25
2-6 ピレン誘導体の電気化学特性および DFT 計算	27
2-7 ピレン誘導体の酸化種の光学特性と理論計算	30
2-8 ラジカルカチオン体 2-4⁺ の ESR およびジカチオン体 2-4²⁺ の NMR 測定	33
2-9 ピレン誘導体 2-4²⁺ の単結晶構造、HOMA および NICS 値	36
2-10 ペリレン誘導体の合成と結晶構造	40
2-11 ペリレン誘導体の光学特性	42
2-12 ペリレン誘導体の電気化学特性と DFT 計算	44
2-13 ペリレン誘導体の酸化種の光学特性と理論計算	46
2-14 ペリレン誘導体の酸化種の ESR 測定	48
2-15 ペリレン誘導体の 2 電子酸化に伴う芳香族性の変化	50
2-16 ジカチオン体 2-5²⁺ の構造に起因する光学特性	56
2-17 結論	58
2-18 Supporting information	
2-18-1 Instrumentation and Materials	59
2-18-2 Experimental Sections	61
2-18-3 NMR	67
2-18-4 HR-MS	75
2-18-5 X-Ray Crystal Structures	81
2-19 References	99

第 3 章 56 個の sp^2 炭素からなる Tetrabenzoperipentacene の合成と物性	
3-1 序論 : ナノグラフェンと分子性ナノグラフェン	104
3-2 Tetrabenzoperipentacene の分子設計	107
3-3 Tetrabenzoperipentacene 3-1 の合成と結晶構造	108
3-4 Tetrabenzoperipentacene 3-1 の光学特性	112
3-5 Tetrabenzoperipentacene 3-1 の DFT 計算, HOMA, 重なり積分	114
3-6 Tetrabenzoperipentacene 3-1 の電気化学特性	119
3-7 結論	120
3-8 Supporting information	
3-8-1 Instrumentation and Materials	121
3-8-2 Experimental Sections	122
3-8-3 HR-MS	124
3-8-4 UV/Vis absorption spectra	125
3-8-5 X-Ray Crystal Data	126
3-9 References	127
第 4 章 B-N 置換ピレンの合成とセンシング材料としての有用性の調査	
4-1 序論 : B-N 置換芳香族化合物	131
4-2 4-aza-5-phenyl-borapyrene の分子設計	134
4-3 4-aza-5-phenyl-borapyrene の合成と結晶構造	135
4-4 4-aza-5-phenyl-borapyrene の電気化学特性	138
4-5 4-aza-5-phenyl-borapyrene の光学特性	139
4-6 4-aza-5-phenyl-borapyrene の反応性	143
4-7 結論	149
4-9 Supporting information	
4-9-1 Instrumentation and Materials	150
4-9-2 Experimental Sections	151
4-9-3 NMR	152
4-9-4 HR-MS	155
4-9-5 UV/Vis Absorption and Fluorescence upon addition of halide ions	156
4-9-6 X-Ray Crystal Structures	158
4-10 References	160

第5章 総括

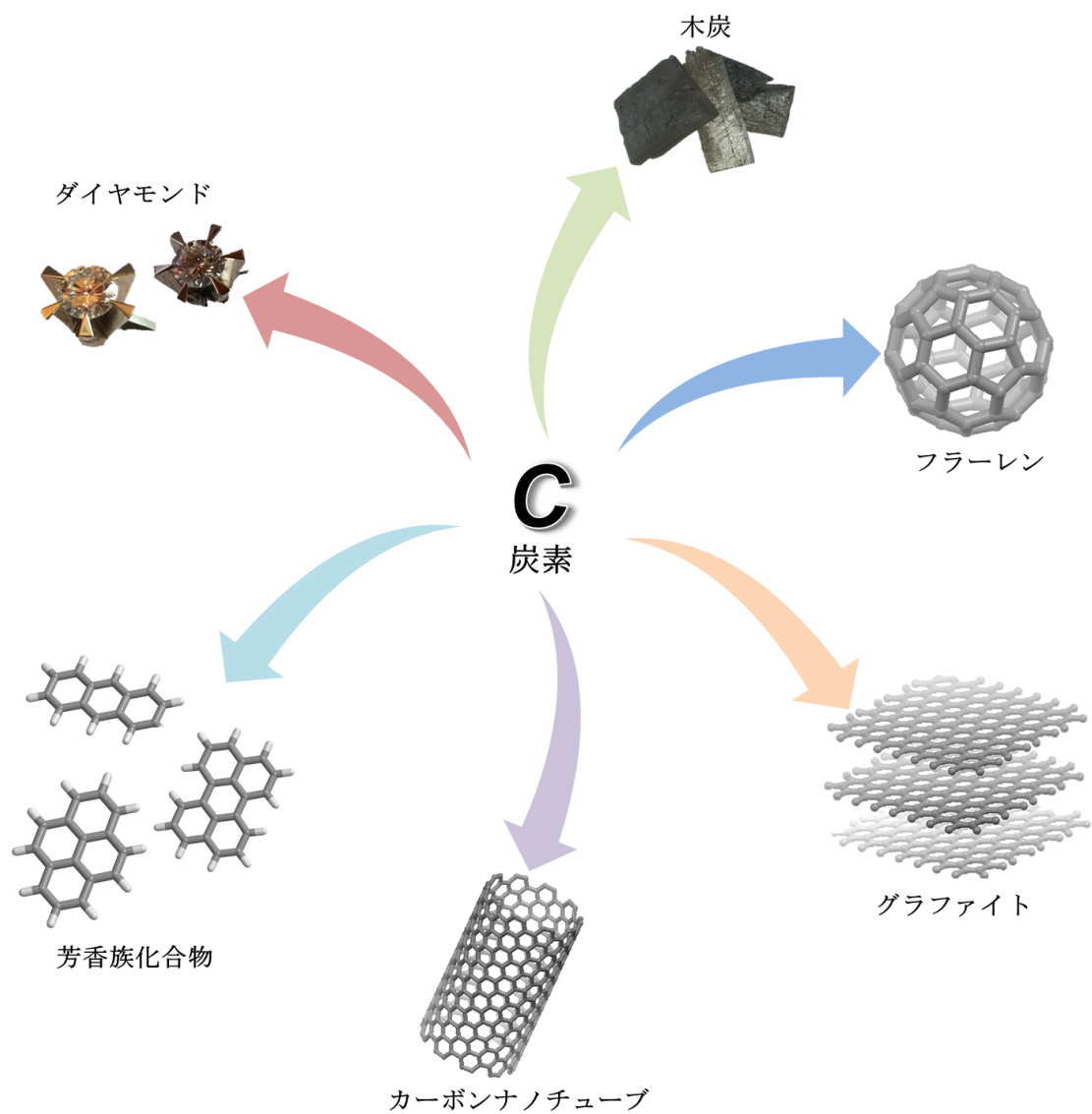
5-1 総括と今後の展望 163

研究業績 166

謝辞 167

第1章

緒言



この章では、炭素材料と多環芳香族化合物について概観する。

1-1 炭素材料

炭素は、単体と化合物の両方において幅広い形態を有する。同じ元素から構成される単体で、性質の異なる物質を同素体と呼ぶが、炭素の同素体として天然にはダイヤモンドと黒鉛(グラファイト)がある。

炭素原子同士が sp^3 混成軌道を形成して、正四面体の立体構造を有しているのがダイヤモンドであり、宝石として馴染みが深い。また、人工ダイヤモンドは、カッターの刃先のコーティング材料としても用いられている。一方、黒鉛(グラファイト)は、炭素原子同士が sp^2 混成軌道を形成し、六角網平面が積層した構造であり、鉛筆の芯に用いられている。黒鉛の層間の相互作用は弱いいため、鉛筆を紙の上で動かすと摩擦で原子層がずれ、黒い線を描くことができる。

炭素材料は、ダイヤモンドや黒鉛(グラファイト)のようにすべての原子配置が規定できるものと完全に原子配置を規定できない非晶質(微結晶)のものに分類することができる。我々の生活に用いられているものの多くは、非晶質(微結晶)の炭素材料である。ただ、非晶質でもガラスやゴムのように完全にランダムな原子配置をとる炭素材料は少なく、大部分の非晶質炭素材料は微視的に秩序だった構造を有している。ただ、全体としてランダムなネットワークを形成するため、非晶質となる。

例えば、カーボンブラックやダイヤモンドライクカーボン(DLC : Diamond like Carbon)は、代表的な非晶質炭素材料である。カーボンブラックは、タイヤのゴムの補強材として混ぜ込まれている。このほかにも、塗料や印刷インクの着色顔料としても利用されている。また、DLC はダイヤモンドと黒鉛の中間に位置する硬い炭素材料である。このDLC 膜は、表面を保護する安価なコーティング材として、ハードディスクの表面や剃刀などに幅広く利用されている。

また、炭素繊維(Carbon fiber)は、微細な黒鉛(グラファイト)結晶構造をもつ繊維状の炭素材料である。その構造の規則性や配列などの違いにより、異なった特性を示すため、用途に応じた製品開発が展開されている。炭素繊維は単独で用いられることは少なく、樹脂やセラミックスなどを母材とする複合材料の強度の改善や電気伝導性の付与などに用いられる。炭素繊維を用いた複合材料としては、炭素繊維強化プラスチックや炭素繊維強化炭素複合材料などがあり、幅広い分野で利用されている。

このように炭素材料は幅広く社会に浸透している一方で、完全に原子配置を規定できないため非晶質(微結晶)炭素材料の構造情報は、非常に曖昧である。結果として、これらの機能発現メカニズムを明確に答えることは極めて困難である。

一方、フラーレン、ナノチューブ、グラフェンなどに代表されるナノカーボン材料は、1980 年代後半以降に構造が明らかにされた比較的新しい炭素材料である。ナノメート

ルサイズの構造を持ち、シリコンに代わる次世代材料として期待されている。これは、既存の材料が持つ特性を遥かに凌ぐ特性が、ナノカーボン材料に見出されているためである。現在、ナノカーボン材料は、構造材料、放熱材料、透明導電膜、高性能トランジスタ等など、多方面への応用が検討されているとともに、安価に工業的なレベルで製造するための技術開発が盛んに行われている。

これらナノカーボン材料は、次元性によって分類することができる(Figure 1-1)。

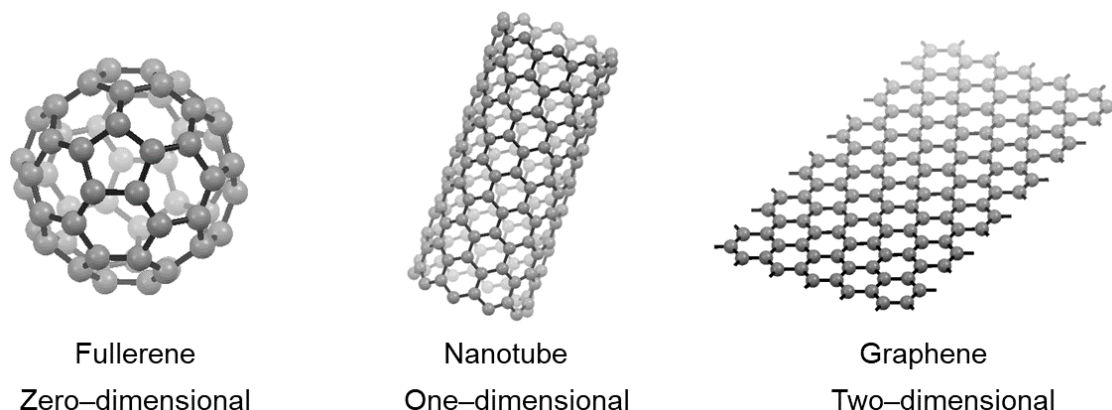


Figure 1-1. Dimensionality of nanocarbons

フラーレンは0次元の球状構造体である。Smalley, Curl, Heath, O'Brien と Kroto らは、1985年にバックミンスターフラーレン(C₆₀)を初めて報告している^[1]。その後、Kroto、Curl、Smalley は1996年にノーベル化学賞を受賞している。また、C₇₀や高次フラーレン、金属内包フラーレンなど、幅広く研究が展開されている。さらに、金属元素だけでなく、水素などの軽元素や小分子を内包した報告もある^[2]。さらに、フラーレンを化学修飾したPCBM誘導体は、n型の有機半導体材料としても頻繁に利用されている。

フラーレンの作製法の中で、接触アーク放電法が実用的な方法である。容器を真空にした後に約50–200 Torrの希ガス(ヘリウムガス)を封入し、炭素を電極として、アーク放電をさせることで、フラーレンを得ることができる。C₆₀やC₇₀、高次フラーレンの生成も確認できるが、その収率は希ガスの種類、圧力、放電電流など様々な条件に強く依存する。また、生成したフラーレンは、有機溶媒に溶けるので、液体クロマトグラフィーを用いて分離精製することができる。

一方、フラーレンの有機化学的な全合成は、数多くの研究グループが挑戦してきた。2002年、瞬間真空熱分解法(Flash Vacuum Pyrolysis : FVP)を用いることにより、Scott らがフラーレンの全合成に成功している(収率は約0.1%~1%)^[3]。

カーボンナノチューブは、1次元の筒状構造体である。1991年、多層カーボンナノチューブ(MNWT : Multi Walled Carbon Nano Tubes)の構造解明と決定を飯島らが報告して

いる^[4]。更に 1993 年には、単層カーボンナノチューブ(SWNT : Single Walled Carbon Nano Tubes)の発見を報告している^[5]。また、カーボンナノチューブは空隙が存在し、様々な分子を内包することができ、その特性が研究されている^[6]。

カーボンナノチューブの大きな特徴として、優れた機械的強度が挙げられる。多層カーボンナノチューブの弾性率は約 0.9 TPa、引張強度は 11–150 GPa であり、単層カーボンナノチューブの弾性率は約 1.0 TPa、引張強度は 13–53 GPa である^[7]。一方で、工業用鈍鉄の弾性率は 0.21 TPa、引張強度は 0.19 GPa である。さらに、同じ炭素材料として、すでに普及し始めている炭素繊維(カーボンファイバー)の弾性率は 0.1–0.9 TPa であり、引張強度は 1–7 GPa である。これらの値と比較してもカーボンナノチューブの機械的強度が優れていることがわかる。その他にも、優れた熱伝導率や高い化学安定性など、様々な物性を持っている。

次に、カイラリティによって単層カーボンナノチューブは、アームチェア型、ジグザグ型、カイラル型に分類される(Figure 1-2)。さらに、このカイラリティの違いはチューブ構造だけでなく、金属的または半導体的性質を決めている^[8]。一方で、多層カーボンナノチューブ中に一層でも金属的性質を持つカーボンナノチューブが存在すれば、全体的な性質としては金属的になる。このため、現実的には多層カーボンナノチューブは、金属的な性質を持っていると考えられる。



Figure 1-2. Structure models of carbon nanotube.

現在、カーボンナノチューブの作製法は、アーク放電法、レーザーアブレーション法、化学気相成長(CVD)法が主な作製法である。

まず、アーク放電法に関してはフラーレンの作製の装置がそのまま用いられているが、希ガス(ヘリウムガス)の圧力条件が異なる。希ガス(ヘリウムガス)の圧力をやや高め(300–500 Torr)で満たし、炭素電極間にアーク放電を起こすと陰極堆積物の中に多層カーボンナノチューブが生成される^[9]。また、Ni/Yなどを金属触媒として数 wt%

加えることで単層ナノチューブが生成される^[10]。しかしながら、生成物中に不純物が多く、生成効率が悪い点が課題である。

レーザーアブレーション法は、Ni-Co や Pd-Rd などの金属触媒を含む黒鉛棒および雰囲気ガスを電気炉で 1000 °C 以上に加熱し、YAG(Yttrium Aluminum Garnet)レーザーパルスで黒鉛棒に照射して蒸発させることで高純度の単層カーボンナノチューブを得る方法である。この方法を用いて、単層カーボンナノチューブの合成を Smalley らが最初に報告している^[11]。この方法では、単層カーボンナノチューブしか生成せず、ラボレベルの研究に適している。しかしながら、装置が高価である点や大量生産には不向きな点が課題である。

化学気相成長(CVD : Chemical Vapor Deposition)法は、ナノサイズの遷移金属の触媒が存在する状態で、メタンやアセチレンなどの炭化水素ガスを 500–900 °C 程度の環境下で反応させてカーボンナノチューブを得る方法である。得られるカーボンナノチューブの径のサイズは、触媒金属の種類や大きさに依存する。また、CVD 法は装置がシンプルであり、大量生産に向いている点が挙げられる。

その他にも多くの作製方法が開発されながらも、高純度のカーボンナノチューブを量産できないことが、大きな課題の一つであったが、畠、飯島らが報告したスーパーグローブ法^[12]によって大幅に純度が改善された。さらに、単層ならびに多層カーボンナノチューブの純度・選択性・分散性といった多くの課題も近年の技術革新により、解決に向かっており、本来の優れた性能を応用できる日が近づいている。先に述べたように、カーボンナノチューブの性質はカイラリティに大きく依存するため、カイラリティの制御とそれに伴う大規模生産がより必要になってくる。

近年では、有機合成の方法を用いたカーボンナノチューブの構築の試みが、数多く報告されている。合成の難しさが障壁となっているが、端構造・長さ・幅を目的に応じて創り分けることができるため、多くの研究グループが鎬を削っている。

グラフェンは、ベンゼン環が 2 次元方向に拡張したシート状の構造を有している。理論的に、グラフェンは伝導体と価電子帯がフェルミ準位において完全に一致するため、そのバンドギャップはゼロを示す。また、グラフェンは原子層一層分と極めて薄い物質でありながら、優れた電気伝導性を示すほか、良好な熱伝導性や大きな反磁性といった様々な特徴を有する物質である。また、グラフェンの不透明度は、原子 1 層分の厚さにしては予想以上に高いため、目で観察することができる。その白色光吸収率は、約 2.3%である^[13, 14]。これは、バンド構造に特徴づけられるグラフェンの低エネルギーの電子構造の結果である^[14]。

グラフェンの作製および成長方法は、大きく 2 つに分けられる(Figure 1-3)。1 つは化

学的剥離法や機械的剥離法に代表されるトップダウン法である。もう1つは、化学気相成長法や有機反応を用いてグラフェンを作製するボトムアップ法である。

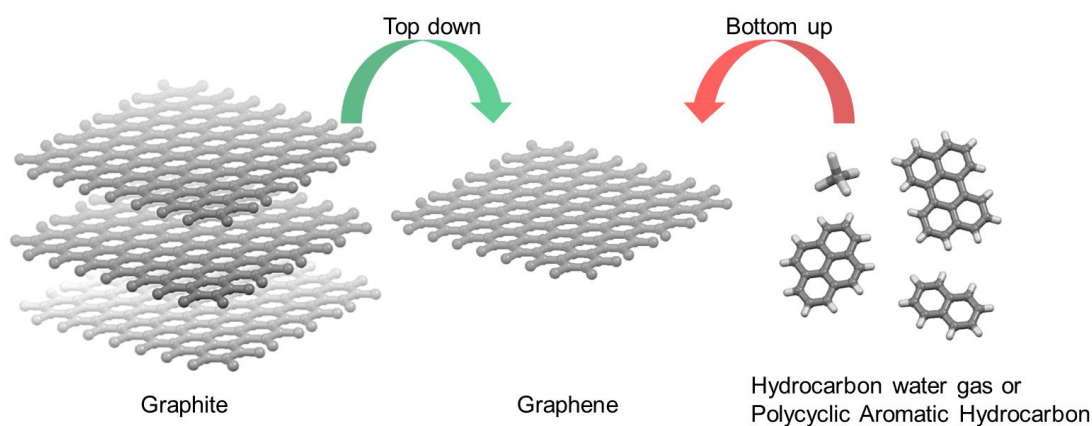


Figure 1-3. Construction method of graphene.

化学的剥離法は、グラファイトと酸化剤を混合し、グラフェン表面を酸化することで水溶化し、剥離した酸化グラフェンを得る手法である。得られた酸化グラフェンを薄膜形成後、還元することでグラフェンを得ることができる。しかし、酸化グラフェンを還元して元のグラフェン骨格に戻す還元過程の困難さが課題となっている^[15]。

機械的剥離法は、スコッチテープを用いてグラファイトを劈開し、単層剥離したのち基板に転写する方法である。この方法は、Novselov と Geim らが報告しており^[16]、2010年ノーベル物理学賞を受賞している。きわめて簡便な実験手法であるが、高品質のグラフェンを得ることが可能である。

化学的気相成長は、高温中に触媒金属を置き、メタンなどの炭化水素ガスを流すことで、グラフェンを成長させる方法であり、実用的観点から最も期待されている方法である^[17]。この方法では、大面積成長が可能のため、量産に適しているが、高配向熱分解グラファイト(HOPG : Highly oriented pyrolytic graphite)から剥離したグラフェンの品質には及ばない点が、課題の一つである。

また、近年では有機合成の方法を用いたグラフェンの作製方法もある。この方法の一番の利点は、端構造・長さ・幅を厳密に制御できる点にある。しかしながら、合成方法がまだ不十分であり、コストも高いことが課題となっている。

グラフェンの作製および成長方法が多様な中で、その特性評価にも様々な方法が用い

られている。走査プローブ顕微鏡(SPM : Scanning Probe Microscope)は、層数判定を正確に行うことができる。また、グラフェンは単原子からなる層状物質であるため、走査型電子顕微鏡(SEM : Scanning Electron Microscope)は、その様子を観察するのに適している。ラマン分光スペクトルには、グラフェン特有の振動スペクトルが現れるため、容易にグラフェンの存在を確認することができる。

グラフェンの単層剥離成功以降、基礎科学の分野のみならず、材料科学や電子工学といった多様な分野で研究が行われている。

さらに、グラファイトは、グラフェンが積層した3次元構造を有しており、両者の物性は大きく異なる。先にも述べたが、グラフェンのバンドギャップは理論的にゼロである。しかしながら、グラファイトは、上下層の層間相互作用によって、エネルギーのずれが生まれる。結果として、グラファイトの電子状態は半金属的になる^[18]。また、グラファイトの積層構造は大きく2つある。最も安定なABA積層のほかに、ABC積層が準安定構造として存在する(Figure 1-4)。天然のグラファイトにも10%程度の割合でABC積層が存在するといわれているが、単一成分としてABC積層構造の物性を観測した例はない^[19]。また、グラファイトの層間の隙間に様々な原子や分子が侵入できるため、導電材料、有機化学反応の触媒、水素等のガス貯蔵材料等への応用が期待されている。リチウムイオン二次電池は、グラファイトへのインターカレーション現象を応用した代表的な例である。

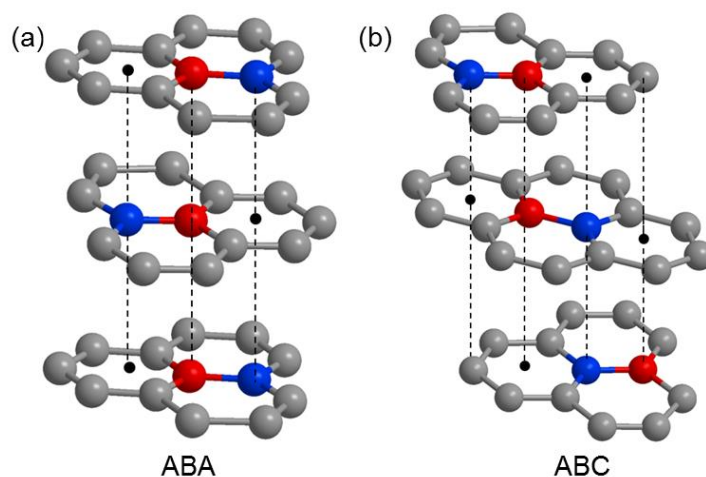


Figure 1-4. Structures of α and β type graphites. (a) The ABA type α graphite form. This structure occupies a majority in the nature. (b) The ABC type β graphite form. This structure is unstable compared with α type graphite.

このようにナノカーボンに関する研究は、盛んに行われている。しかしながら、現在の作製法ではカーボンナノチューブやグラフェンの形状およびサイズを完全に制御することは困難であり、どうしてもばらつきが生じてしまう。このため、カーボンナノチューブやグラフェンの原子レベルでの基礎的物性は、未解明な部分を残している。これらの構造と物性の相関を詳細に調査することができれば、更なる性能の向上だけでなく、新たな機能の発現や付与にも繋がる。

構造と物性の相関を解明する上で、分子ナノカーボンの研究は、有効な方法の1つとして考えられている。これは、分子ナノカーボンが、端構造やサイズを完全に定義された単一な分子であり、かつナノカーボンの部分構造を有しているためである。その一方で、分子ナノカーボンのサイズに関する定義は、あいまいである。これまでの報告例から、10 Å 程度以上の分子サイズを有するものを分子ナノカーボンと呼称する傾向にある。加えて、分子設計の自由が高さ、サイズや形状、エネルギーレベルの制御といった観点から、これら分子ナノカーボン自体にも注目が集まっている。

1-2 多環芳香族化合物

多環芳香族炭化水素(PAHs : Polycyclic aromatic hydrocarbons)は、ヘテロ原子や置換基を含まない芳香環が縮合した炭化水素の総称であり、数多くの種類がある(Figure 1-5)。多環芳香族炭化水素は、その環構造の違いによって特徴的な吸収や蛍光を示し、同定の際に有用である(Figure 1-6)。

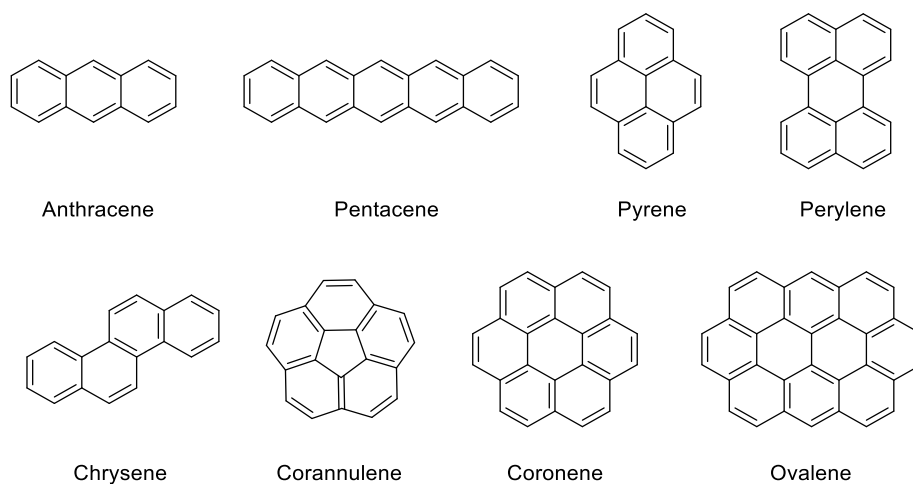


Figure 1-5. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)

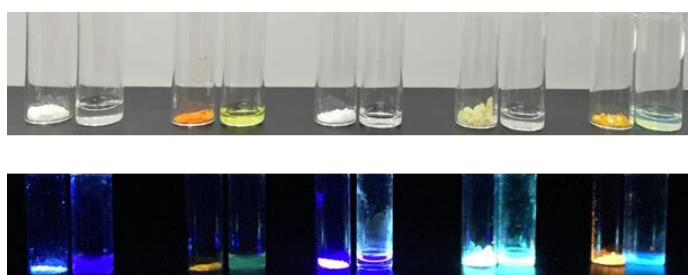


Figure 1-6. (Top) solid and solution states of the representative PAHs under room light. (Bottom) solid and solution states of PAHs under UV lamp irradiation. (from the left, anthracene, tetracene, phenanthrene, pyrene and perylene).

一方で、 π 共役の拡張に伴い分子の剛直性が増し、有機溶媒への溶解性が低下する。このため、電子状態や反応性を詳細かつ系統的に検討することは容易ではない。また、 π 共役系の拡張に伴い HOMO のエネルギー準位が上昇し、大気下での取り扱いも困難になる。これらの問題を解消する上で、置換基やヘテロ原子の導入は、効果的な方法として知られている。

多環芳香族炭化水素に置換基やヘテロ原子を導入した多環芳香族化合物は、多環芳香

族炭化水素と同様、古くから研究が行われている。さらに、有機電界効果トランジスタ (OFET)^[20]、発光ダイオード^[21]、有機太陽電池(OPV)^[22]といった有機エレクトロニクス材料としても研究が盛んに行われている。こうした有機エレクトロニクス材料には、長寿命化や高信頼性のため高純度化が要求される。特に、有機材料の分解を促す不純物や残留溶媒などは、デバイス特性の悪化や劣化などの悪影響を与える。このため、これらの除去ならびに最終的な材料精製法として、昇華精製法が一般的に用いられている。

また、有機材料中の置換基の種類や位置の違いにより、溶解性だけでなく、エネルギー準位や分子の配向性を制御することができる。これらは、デバイス特性に大きく影響を与えることが知られている^[23]。その一方で、キャリア生成に伴うラジカル種、カチオン種、アニオン種の電子状態や物性についての報告は限られている。これは、多環芳香族化合物のラジカルやカチオン種が、一般的に不安定で過渡的なためである。しかしながら、これらカチオン種やアニオン種は、有機エレクトロニクス材料中で必ず生成されている^[24]。つまり、これらの系統的な電子状態や物性の解明は、多環芳香族化合物の新たな反応性開拓だけでなく、優れた有機エレクトロニクス材料を設計する上で、重要な指針にもなる。

さらに、多環芳香族化合物は、ナノカーボンの局所的な部分構造である。そのため、これら多環芳香族化合物を戦略的に組み上げることで、短工程かつ簡便に分子ナノカーボンを構築できると考えられる。数多くの研究グループが、分子ナノカーボンを報告しているが、長い反応工程による低収率化、中間体の溶解度や反応性などにより目的とする反応が進行しないといった報告例もあり、その知見はまだ不十分であると言える。加えて、構築した分子ナノカーボンの溶解性や安定性に関しても、十分考慮しなければならない。

1-3 本論文の概要

1章では、炭素材料と多環芳香族化合物の概観について述べた。ナノカーボンは優れた性能を多岐に有していることが見出されており、次世代材料として研究が盛んに行われている物質群である。しかしながら、現在の作製方法では形状やサイズを厳密に制御することは容易ではなく、電子状態等の原子レベルでの基礎物性は、まだ未解明な部分が多い。これらの構造と物性の相関を解明することができれば、更なる性能の向上や新たな機能の発現や付与にも繋がる。

こうした構造と物性の相関を解明する上で、分子ナノカーボンの研究は、有効な方法の1つとして考えられている。これは、分子ナノカーボンが、端構造やサイズを完全に定義された単一な分子であり、かつナノカーボンの部分構造を有しているためである。結果として、構造と物性の相関を明瞭に観測することができる。さらに、分子設計の自由度の高さ、エネルギーレベルの制御などの観点から、分子ナノカーボン自体にも注目が集まっている。

既に、数多くの研究グループが分子ナノカーボンを報告しているが、長い反応工程が必要である点や中間体の溶解度や反応点を厳密に制御する必要がある点など、まだ課題も多い。

そこで本博士論文では、多環芳香族化合物を母骨格として用い、短工程かつ簡便な分子ナノカーボンの構築ならびにそれらの物性解明を目的に研究を行った。多環芳香族化合物の中でも、古くから研究が行われているピレンに着目した。ピレンは、誘導化が多様であり、構成要素として有用であると考えた。

分子ナノカーボンを構築する上で、酸化による前駆体の縮環反応は、頻繁に用いられており、汎用性の高い反応である。しかしながら、前駆体の反応性や安定性などの面から目的とする酸化反応が進行しないこともある。酸化による反応はラジカルカチオン体を経由し、スピン密度が局在化しやすい場所は、反応性が高いと考えられる。このため、構成要素となる多環芳香族化合物の酸化に伴う電子状態の変化や反応性を理解することは、分子ナノカーボンの化学において重要な知見をあたえる。また、有機電子デバイス中における有機材料の酸化還元状態は、重要な役割を示す。

そこで、2章では、比較的安価で汎用性の高いピレンとペリレンに着目し、これらのジカルカチオンやジカチオン種の光学特性、電子状態等の物性を系統的に調査した。

3章では、2章で得られた知見をもとに56個の sp^2 炭素からなる Tetrabenzoperipentacene の合成法の開拓と物性解明を行った。

4章では、BN置換した分子ナノカーボンの構成要素の構築ならびに蛍光強度の向上など、機能の拡充や付与を目的にピレンの4, 5位のC=C結合をB-N結合で置換した

4-aza-5-phenyl-borapyrene の合成ならびにその物性について調査した。4 章の研究内容は Tübingen 大学の Bettinger 教授との共同研究である。

最後に、第 5 章で総括と今後の展望について述べる。

1-4 References

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **1985**, *318*, 162.
- [2] a) M. Murata, Y. Murata, K. Komatsu, *Chem. Commun.* **2008**, 6083; b) K. Komatsu, M. Murata, Y. Murata, *Science*, **2005**, *307*, 238; c) M. Murata, S. Maeda, Y. Morinaka, Y. Murata, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15800.
- [3] L. T. Scott, M. M. Boorum, B. J. McMahon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner, A. de Meijere, *Science*, **2002**, *295*, 1500.
- [4] S. Iijima, *Nature*, **1991**, *354*, 56.
- [5] a) S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, **1993**, *363*, 603; b) D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature*, 1993, **363**, 605.
- [6] B. W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi, *Nature*, **1998**, *396*, 323.
- [7] a) M. F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, R. S. Ruoff, *Phys Rev Lett*, **2000**, *84*, 5552; b) B. G. Demczyk, Y. M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, R. O. Ritchie, *Mater Sci Eng A*, **2002**, *A334*, 173.
- [8] a) S. B. Sinnott, R. Andreyes, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **2001**, *26*, 145; b) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Carbon*, **1995**, *33*, 883.
- [9] S. Iijima, *Nature*, **1991**, *354*, 56.
- [10] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fisher, *Nature*, **1997**, *388*, 756.
- [11] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 49.
- [12] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science*, **2004**, *306*, 1362.
- [13] A. B. Kuzmenko, E. van Heumen, F. Carbone, D. van der Marel, *Phys. Rev. Lett*, **2008**, *100*, 117401.
- [14] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, *Science*, **2008**, *320*, 1308.
- [15] A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y. J. Chabal, M. Chhowalla, V. B. Shenoy, *Nature Chemistry*, **2010**, *2*, 581.
- [16] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science*, **2004**, *306*, 666.
- [17] a) L. Gao, J. R. Guest, N. P. Guisinger, *Nano Lett*, **2010**, *10*, 3512; b) S. Lee, K. Lee, Z.

Zhong, *Nano Lett.*, **2010**, *10*, 4702.

[18] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **2002**, *51*, 1.

[19] Rhombohedral graphite cannot be isolated in pure form: a) H. Lipson, A. R. Stokes, *Nature* **1942**, *149*, 328; b) E. Fitzer, K.-H. Kochling, H. P. Boehm, H. Marsh, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 473; c) A. Yacoby, *Nature Physics*, **2011**, *7*, 925; d) C. H. Lui, Z. Li, K. F. Mak, E. Cappelluti, T. F. Heinz, *Nature Physics*, **2011**, *7*, 944; e) W. Bao, L. Jing, J. Velasco Jr, Y. Lee, G. Liu, D. Tran, B. Standley, M. Aykol, S. B. Cronin, D. Smirnov, M. Koshino, E. McCann, M. Bockrath, C. N. Lau, *Nature Physics*, **2011**, *7*, 948; f) L. A. Ponomarenko, A. K. Geim, A. A. Zhukov, R. Jalil, S. V. Morozov, K. S. Novoselov, I. V. Grigorieva, E. H. Hill, V. V. Cheianov, V. I. Fal'ko, K. Watanabe, T. Taniguchi, R. V. Gorbachev, *Nature Physics*, **2011**, *7*, 958.

[20] a) H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, F. Eder, G. Schmid, C. Dehm, *App. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 4175; b) L. Zhang, A. Fonari, Y. Liu, A.-Lisa M. Hoyt, H. Lee, D. Granger, S. Parkin, T. P. Russell, J. E. Anthony, J.-Luc Brédas, V. Coropceanu, A. L. Briseno *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 9248.

[21] a) V. V. Jarikov, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 014901; b) J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028; c) B. X. Mi, Z. Q. Gao, C. S. Lee, S. T. Lee, H. L. Kwong, N. B. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4055; d) X. Y. Jiang, Z. L. Zhang, X. Y. Zheng, Y. Z. Wu, S. H. Xu, *Thin Solid Films*, **2001**, *401*, 251.

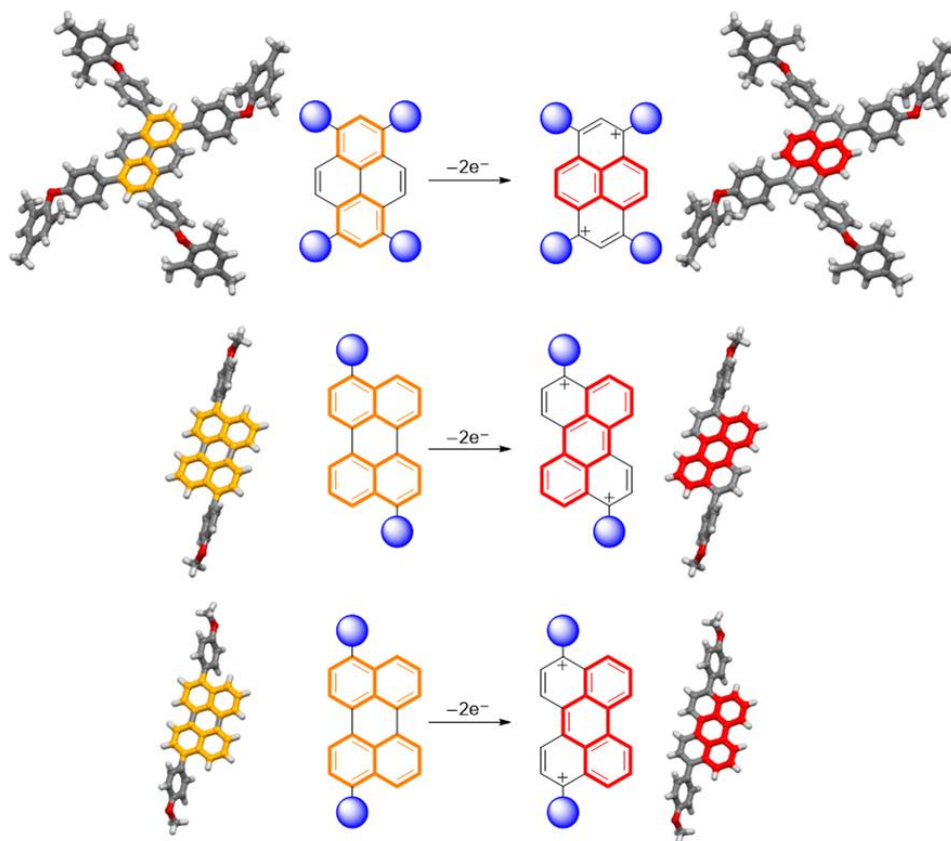
[22] a) S. Yo, B. Domercq, B. Kippelen, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5427; b) J. Sakai, T. Taima, T. Yamanari, Y. Yoshida, A. Fujii, M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2010**, *49*, 032301-1.

[23] a) K. Nakayama, C. Ohashi, Y. Oikawa, T. Motoyama, H. Yamada, *J. Mater. Chem. C.* **2013**, *1*, 6244; b) C. Ohashi, H. Yamada, K. Nakayama, *Mol. Cryst. Liquid. Cryst.* **2013**, *580*, 1, 103; c) S. Masuo, K. Tanaka, M. Oe, H. Yamada, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13483.

[24] a) Introduction to Molecular Electronics, (Eds.: M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor), Oxford Univ. Press, New York **1995**; b) Organic Electronics, (Ed. H. Klauk), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

第2章

ピレンおよびペリレン誘導体の酸化に伴う芳香族性の変化に関する研究



多環芳香族炭化水素(PAHs)は、シンプルな構造でありながら蛍光材料や有機半導体材料など実用的な物性を持つ物質群の一つであり、その誘導化方法は多種多様である。一方で、多環芳香族化合物の酸化種は、有機エレクトロニクスデバイスで過渡的に生成したり、星間物質として存在するなど、重要な化学種であるが、通常は不安定なため単離例は少なく、詳細な物性を系統的に調査した例はほとんどない。

この章では、中性状態におけるピレンおよびペリレン誘導体の合成、光学および電気化学的特性を解明した上で、それらの酸化種の物性評価ならびに酸化による芳香族性の変化を実験・理論的に調査した。

2-1 序論 : Clar 則と多環芳香族炭化水素

1972年に報告された Clar 則は、多環芳香族炭化水素(PAHs)の物性と Kekulé 構造の関係を表している^[1]。この法則は、多環芳香族炭化水素の物性、特に分子の安定性を Kekulé 構造式に基づいた π 電子の分布によって説明したものであり、多環芳香族炭化水素の物理的および化学的特性を説明する上で有効な方法である^[2-4]。

多環芳香族炭化水素として、アントラセン、ピレンおよびペリレンを例に示す(Figure 2-1)。アントラセン、ピレンおよびペリレンは、3 つ、4 つおよび 5 つのベンゼン環がそれぞれ縮合した構造体である。これらの単結晶構造、Kekulé 型、Clar 型の構造を Figure 2-1 に示す。

まず、ピレンについて考える。単結晶より得られた結合距離から描ける Kekulé 型の構造は、Clar 則によって予測された 2 つのベンゼン環が、局在化した構造と極めて良好な相関を示している(Figure 2-1)。また、単結晶 X 線構造解析から、Figure 2-1b と 2-1c の構造は、基底状態で他の共鳴構造体よりも安定であることが示唆される。実際に、標準的な結合距離からのずれをもとに相対的な芳香族性の強さを示す指標である harmonic oscillator model of aromaticity(HOMA)^[5]の値を算出したところ、Clar 則と良い相関を示した。また、nucleus-independent chemical shift(NICS)^[6]の値も同様の結果を示した。

次に、ペリレンの Kekulé 型の構造は、Clar 則によって予測された 2 つのナフタレン環が、局在化した構造と極めて良好な相関を示している(Figure 2-1)。また、単結晶 X 線構造解析から、Figure 2-1e と 2-1f の構造は、基底状態で他の共鳴構造体よりも安定であることが示唆される。HOMA 値を算出したところ、Clar 則と良い相関を示し、NICS 値も同様の結果を示した。

一方、アントラセンは、ピレンおよびペリレンとは異なった結果を示している。Clar 則を適用した場合、三つの共鳴構造が考えられるが、どの構造体においてもベンゼン環を 1 つしか描くことができない(Figure 2-1i)。その結果、これら 3 つのベンゼン環はいずれも同程度の芳香族性を示すと予測できる。実際に HOMA 値を算出したところ、3 つのベンゼン環はいずれも同程度の値を示し、Clar 則と良い相関を示した。

従来 Clar 則は、芳香環が多数縮合した構造を持った π 共役系分子の中性状態の安定性等を説明したものであったが、近年、この Clar 則を用いて新規 π 共役系分子の電子構造を探る試みが行われている。例えば、フラレーン^[10]、カーボンナノチューブ^[11]、ナノグラフェン^[12]、グラフェンナノリボン^[13]などが挙げられる。分子サイズが大きく、より複雑な構造の芳香族性を議論する上でも、Clar 則は有用であることが示されている。

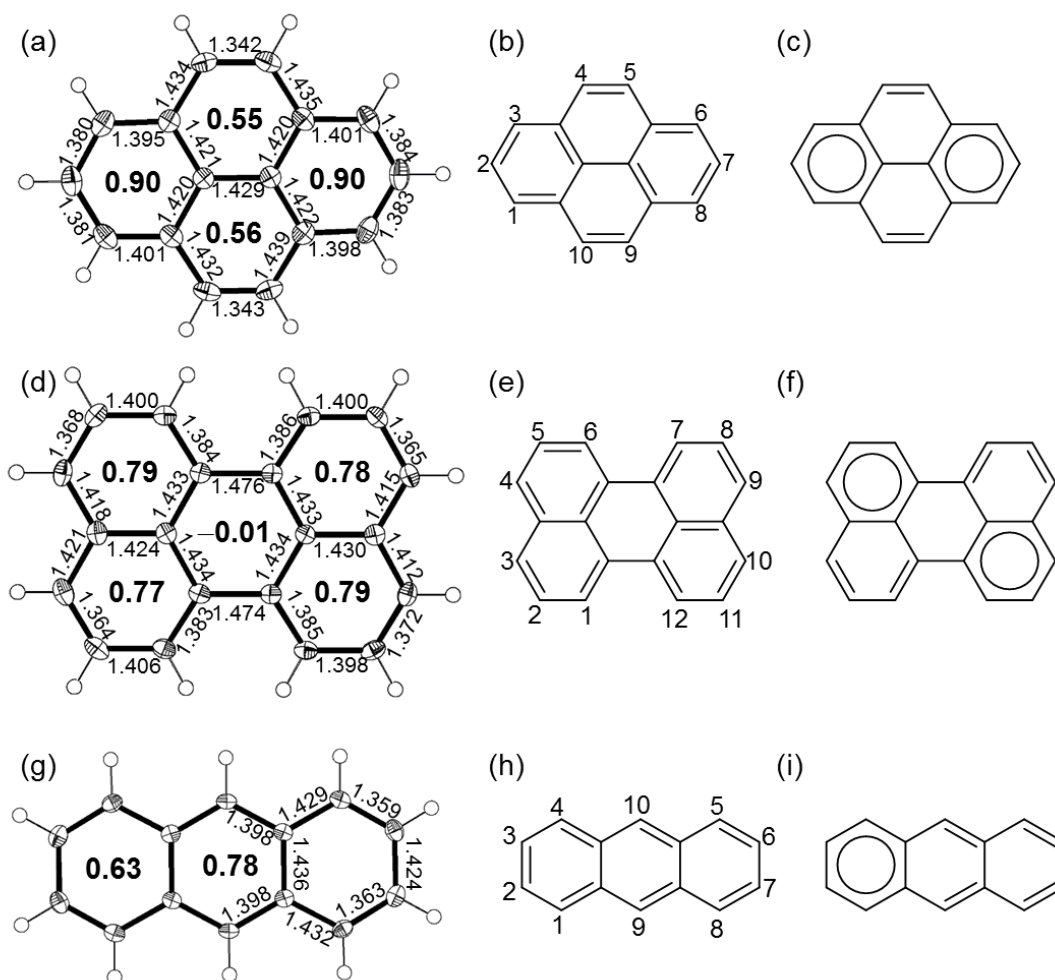


Figure 2-1. (a) X-ray crystal structure of pyrene with HOMA values (in bold),^[7] (b) one of the Kekulé resonance structures of pyrene, (c) Clar structure of pyrene, (d) X-ray crystal structure of perylene with HOMA values (in bold),^[8] (e) one of the Kekulé resonance structures of perylene, and (f) Clar structure of perylene, (g) X-ray crystal structure of anthracene with HOMA values (in bold),^[9] (h) one of the Kekulé resonance structures of anthracene, and (i) Clar structure of anthracene. The carbon designation is described in (b), (e) and (h)

2-2 多環芳香族化合物：ピレンとペリレン

多環芳香族化合物は、蛍光材料や有機半導体材料などへの応用が期待されている。その中で、ピレン誘導体は、比較的高い蛍光量子収率を有しているため、光センサー、非線形光学および光電子デバイス等、幅広い分野で用いられている^[14, 15]。一般的に、これら誘導体は溶液状態で高い蛍光量子収率を示すが、固体状態では自己会合の形成により蛍光の消光が起き、蛍光量子収率は低下する傾向にある^[16]。これは、有機 EL 等の発光材料として用いた際、デバイス性能の低下につながる。このため、分子のパッキング構造を制御し、固体状態の蛍光を促成または向上させる試みが数多くある^[17]。

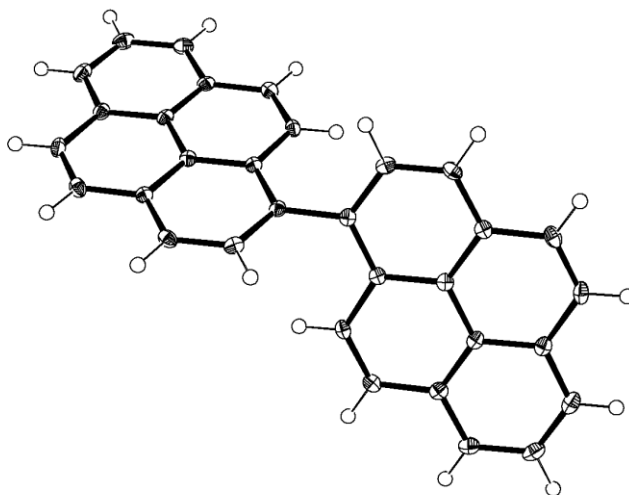
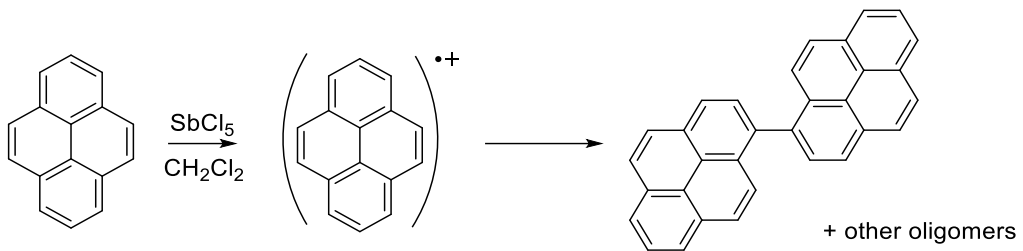
例えば、立体的に嵩高いメシチル基を導入したピレン誘導体は、ピレン間同士の距離が遠くなるため、自己消光が抑制され、固体状態でも高い蛍光量子収率を示す^[18]。このように、凝集体を形成することで強い蛍光を示す現象を凝集誘起発光 (AIE : Aggregation-Induced Emission) と呼ぶ。この現象を有する物質群は、有機発光ダイオード (OLED : Organic Light-emitting Diode) 材料に適しており、固体発光を有効に活用するための戦略の一つである^[19]。

ピレンの誘導化は、比較的容易なため、中性状態の物性の報告例は数多くあるが、酸化状態における物性の報告例は少ない。この要因は、酸化種の高い反応性にある。無置換のピレンの酸化は不可逆的であり、生じたラジカルカチオン体は 1, 1'-結合型オリゴピレンを生成する (Scheme 2-1)^[20]。このため、ピレンのカチオン種を安定に単離するためには、反応性を制御することが極めて重要となる。

Rathore らは 1, 3, 6, 8 テトライソプロピルピレンのラジカルカチオンの単離を報告している^[21]。この化合物は、+0.98 V (SCE に対して) で可逆的酸化波を示し、494 nm に強いラジカルカチオン由来の吸収を示している。また、Laali らは $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$ を用いて 2 電子酸化されたアルキルピレンの低温 ^{13}C NMR の観測に成功している^[22]。

一方、2 位および 7 位にジフェニルアミノ基を導入することで、安定したジカチオン種の単離を伊藤らが報告している^[23]。しかしながら、この系では正電荷はアミノ部位に局在化しており、ピレン母骨格の外側にある。その他にも 2, 7 ジボリルピレンのラジカルアニオン、ジアニオンといったアニオン種の報告例もある^[24]。

このように、ピレン誘導体のカチオン種やアニオン種に関する報告例は、少なからずあるものの、ピレン母骨格の電子状態の変化について実験的に調査した例はほとんどない。



Scheme 2-1. Oxidative oligomerization of an intact pyrene and single crystal X-ray structure of dimer.

次に、ペリレンも研究が盛んに行われてきた分子である。多環芳香族炭化水素の中でもペリレンの蛍光量子収率は、極めて高い値を示す($\Phi_F = 0.97$: ジクロロメタン中)。また、ペリレンの3, 4, 9, 10位(Figure 2-1e)にフェニル基を導入した3, 4, 9, 10テトラフェニルペリレンもジクロロメタン中で0.94と高い蛍光量子収率を示す^[25]。

また、ペリレンのアニオンおよびジアニオン体は、比較的容易に観測できるが^[26]、それらのカチオンおよびジカチオン体は、高い反応性を有しているため観測は極めて困難である^[27]。バイエリアをアミン架橋したペリレン誘導体の酸化は、直接縮合した二量体を生成することが報告されている^[28]。したがって、ペリレンのカチオン状態を調査するには、反応性の高い位置を置換基によって保護することが、有用な方法であると考えられる。

一般的に、ペリレンは3, 4, 9, 10位の反応性が高く、アルキル基等を容易に導入することができる^[29]。特に、テトラアルキルペリレンは $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$ を用いて2電子酸化することができ、低温 ^{13}C NMRでスペクトルが観測されているが^[30]、酸化種の光学特性等の物性については、詳細に調査されていない。

また、Bettingerらは、高次アセンが濃硫酸中でジカチオン体を容易に形成する事実を報告している^[31]。

このように多環芳香族化合物の中性種の物性は、数多く報告されているが、カチオン種の単離例は限られている。これは、カチオン種が一般的に不安定であり、単離することが困難なためである。しかしながら、ラジカルカチオン種やジカチオン種は、有機合成における重要な中間体だけでなく、有機エレクトロニクス材料などにも過渡的に生成しており^[32]、これらの詳細な物性解明は、新たな有機反応の開拓だけでなく、有機材料の設計指針や性能向上にもつながると考えられる。

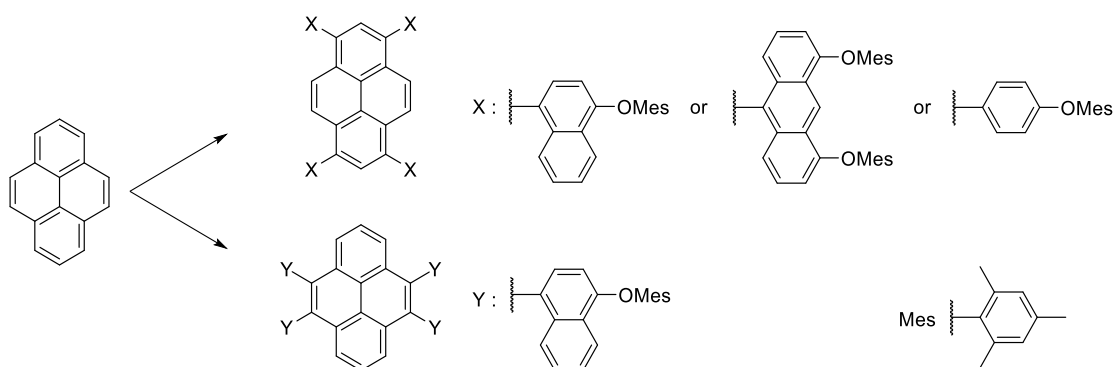
加えて、電子状態の変化や酸化種の安定性を先に述べたClar則を用い実験的に証明することができれば、数多くの多環芳香族化合物に適応でき、有用な知見になると考えられる。

2-3 ピレン誘導体およびペリレン誘導体の分子設計

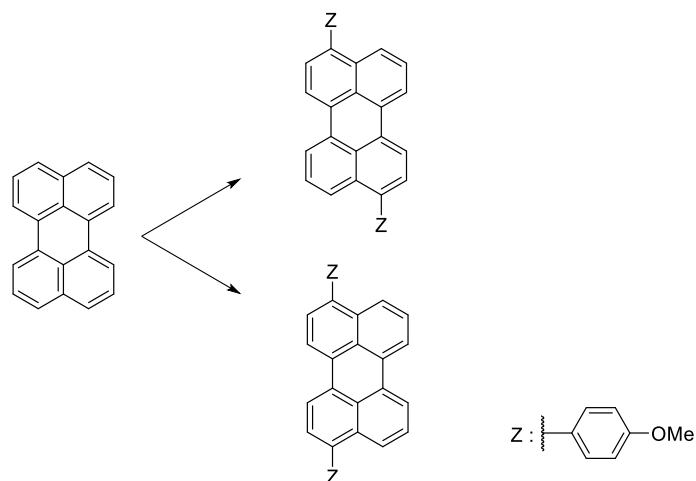
多環芳香族化合物の中でも、安価で汎用性の高いピレンとペリレンに着目した。中性状態における光学および電気化学的特性を解明した上で、それらの酸化種の物性評価ならびに酸化による電子状態の変化を実験・理論的に解明し、Clar 則の有用性について調査した。

まず、置換基の種類ならびに置換基の位置の違いが及ぼす物性の変化を詳細に調査することを目的に、ピレンの 1, 3, 6, 8 位と 4, 5, 9, 10 位を修飾したピレン誘導体を設計した(Scheme 2-2)。その後、酸化に伴う電子状態の変化や安定性について調査した。

次に、結合位置の異なるペリレン誘導体を設計し、置換基の位置の違いが及ぼす光学的特性の違いや電子状態の変化について詳細に調査した(Scheme 2-3)。



Scheme 2-2. Molecular design of pyrene derivatives.

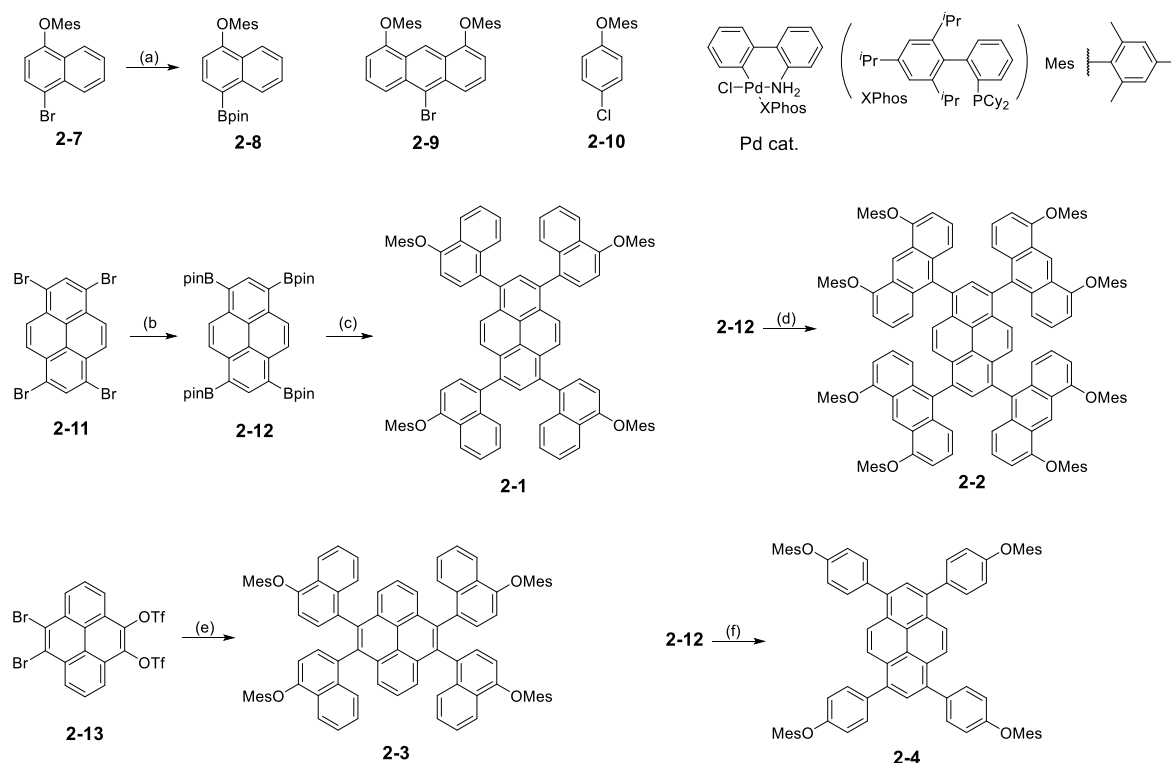


Scheme 2-3. Molecular design of perylene derivatives.

2-4 ピレン誘導体の合成と単結晶 X 線構造解析

ピレン誘導体 **2-1**, **2-2**, **2-3** および **2-4** の合成を Scheme 2-4 に示す。ニッケル触媒によるホウ素化反応^[33]により **2-12**^[34]を 74%の収率で得た。この化合物は、四置換ピレンの合成において汎用性のある鍵物質として役立つ。

化合物 **2-7** と **2-12** のカップリング反応によりピレン誘導体 **2-1** を収率 32%で得た。また、化合物 **2-12** と対応するプロモアントラセン **2-9**^[35]とのカップリング反応からピレン誘導体 **2-2** を収率 40%で得た。同様に、化合物 **2-13**^[36]と **2-8** とのカップリング反応からピレン誘導体 **2-3** を収率 18%で得た。化合物 **2-12** と **2-10** とのカップリング反応からピレン誘導体 **2-4** を 37%の収率で得た。これらピレン誘導体は、質量分析、¹H NMR、¹³C NMR、単結晶 X 線構造解析により同定した。



Scheme 2-4. Synthesis of pyrene derivatives. Reaction conditions: (a) B_2Pin_2 , KOAc, $PdCl_2(PPh_3)_2$ (b) HBpin, $NiCl_2(dppp)$, (c) **2-7**, K_3PO_4 , Pd cat. (d) **2-9**, K_3PO_4 , Pd cat. (e) **2-8**, K_3PO_4 , Pd cat. and (f) **2-10**, K_3PO_4 , Pd cat. Bpin = 3, 3, 4, 4-tetramethyl-1, 3, 2-dioxaborolanyl, Mes = mesityl.

次に、ピレン誘導体 **2-1**, **2-2**, **2-3** および **2-4** の単結晶構造を示す(Figure 2-2)^[37]。各ピレンコアは完全に平面であり、周辺のアリール基の立体障害のため **face-to-face** のパッキング構造は形成していなかった。これにより、ピレン間の相互作用はほとんどないと考えられる。

ピレン誘導体 **2-1** のナフチル基はピレン骨格に対して 64° 、 66° 傾いていた。ピレン誘導体 **2-2** と **2-3** は、立体障害のためピレン骨格に対してほぼ垂直であった(それぞれ 83° と 84°)。さらに、ピレン誘導体 **2-4** のフェニル基は、ピレン骨格に対して 49° 、 52° 傾いていた。

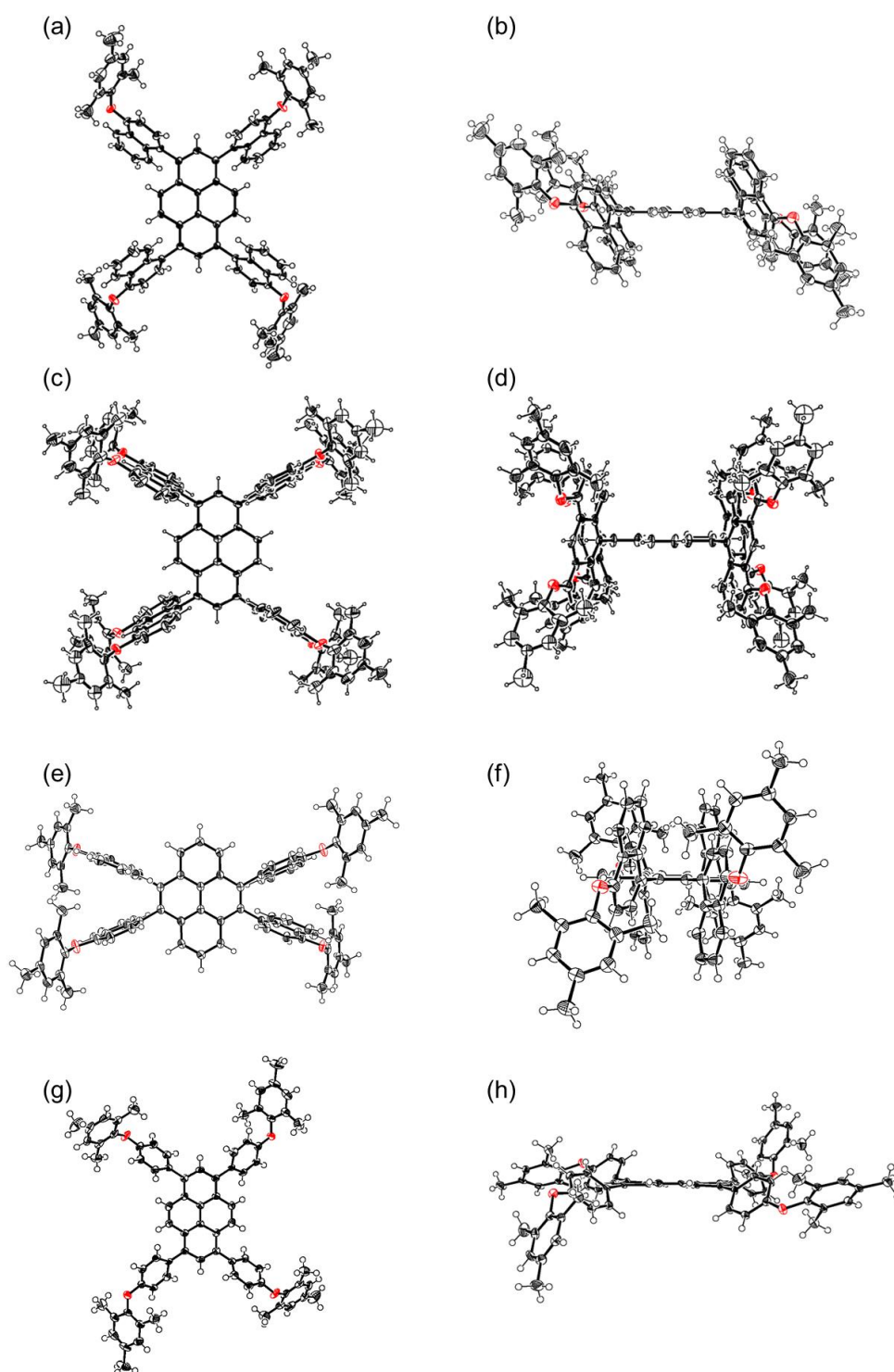


Figure 2-2. Single-crystal X-ray structures of pyrene derivatives. (a) top view and (b) side view of **2-1**, (c) top view and (d) side view of **2-2**, (e) top view and (f) side view of **2-3** and (g) top view and (h) side view of **2-4**. *The contributions to the scattering arising from the presence of the disordered solvents in the crystals were removed by use of the utility SQUEEZE in the PLATON software package.^[38]

2-5 ピレン誘導体の光学特性

ピレン誘導体 **2-1**, **2-2**, **2-3** および **2-4** の紫外可視吸収と蛍光スペクトルを Figure 2-3 に示す。無置換ピレン($\lambda_{\text{max}} = 337 \text{ nm}$)と比較して、ピレン誘導体 **2-1** は長波長化し、広い吸収帯($\lambda_{\text{max}} = 372 \text{ nm}$)を示した。これは、ピレンとナフチル基間での π 共役の拡張を示唆する結果である。また、ピレン誘導体 **2-2** は、アントラセンに由来する振動構造を観測した。

ピレン誘導体 **2-3** の蛍光の振動構造は、無置換ピレンの蛍光の振動構造と酷似しており、ナフチル基は電子的に摂動していないと考えられる。ピレン誘導体 **2-4** は、広い吸収帯($\lambda_{\text{max}} = 393 \text{ nm}$)を示し、ピレンとフェニル基間の π 共役の拡張が影響していると考えられる。

次に、トルエン溶液中のピレン誘導体 **2-1** および **2-3** の蛍光量子収率は、それぞれ 16%、9%であった。ピレン誘導体 **2-2** の蛍光量子収率は 65%と比較的高く、これはアントラセン部位が大きく影響しているためであると考えられる。また、ピレン誘導体 **2-4** の蛍光量子収率は 9%であった。これは、アリール基の回転等による熱失活が主な要因であると考えられる。

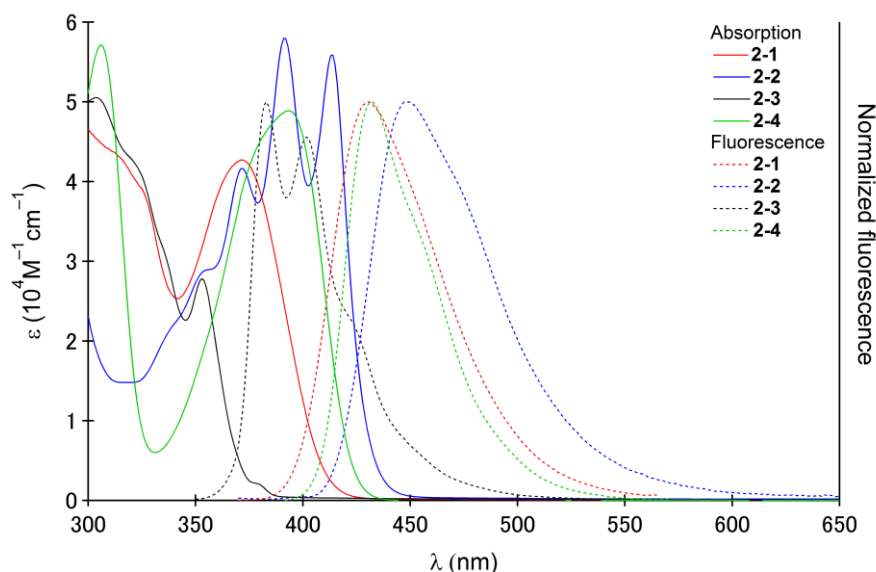


Figure 2-3. UV/Vis absorption and fluorescence spectra of pyrene derivatives: **2-1** (red), **2-2** (blue), **2-3** (black) and **2-4** (green) in toluene at 25 °C.

次に、それらの固体状態の特性を調べるために、ピレン誘導体 **2-1**, **2-2**, **2-3** および **2-4** の固体状態の蛍光スペクトルおよび蛍光量子収率を測定した(Figure 2-4)。固体状態の蛍光のピーク波長は、**461**, **487**, **406** および **459 nm** であり、これらは溶液中で観察されるものよりも長波長化しており、固体状態におけるパッキング構造が大きく影響していることが示唆される。また、固体状態でのピレン誘導体 **2-1** および **2-4** の蛍光量子収率は、それぞれ **37** および **22%** であり、溶液中よりもはるかに高い値を示した。結果として、ピレン誘導体 **2-1** および **2-4** は、効果的な凝集誘起発光(AIE)を示した^[19]。

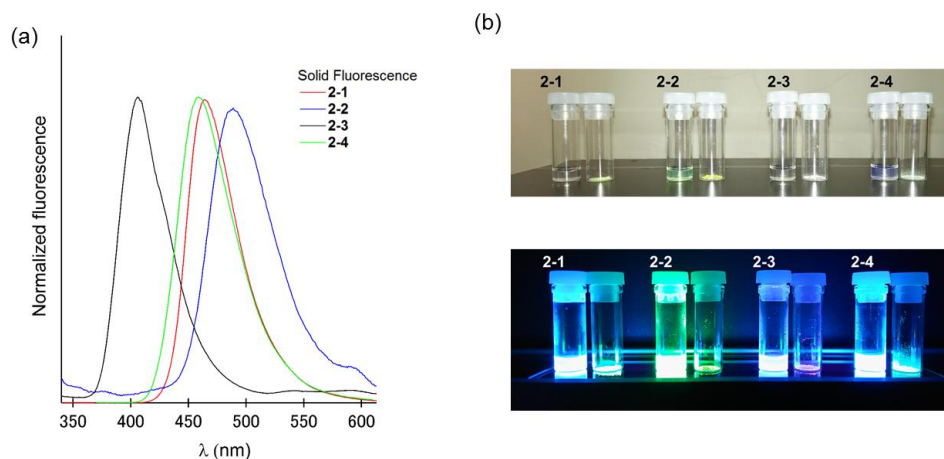


Figure 2-4. (a) Solid state fluorescence spectra of pyrene derivatives: **2-1** (red), **2-2** (blue), **2-3** (black) and **2-4** (green). (b) Photographs of solution and solid of pyrene derivatives. under irradiation with a hand-held UV lamp (365 nm).

2-6 ピレン誘導体の電気化学特性および DFT 計算

CH₂Cl₂ 中のピレン誘導体のサイクリックボルタンメトリー(CV)を示す(Figure 2-5)。ピレン誘導体 **2-1** および **2-4** は、+0.63 および+0.81 V、+0.53 および+0.86 V (Fc/Fc⁺) の可逆的な 2 電子の酸化波を示した。無置換のピレンと比較すると、ピレン誘導体 **2-1** および **2-4** の第一酸化電位は低電位側にシフトしていた。これは、電子供与性置換基とピレン骨格間との π 共役の繋がりを示唆する結果である。一方、ピレン誘導体 **2-3** の第一酸化電位は、+0.80 V であり、ナフチル基はピレン骨格に対して電子的に摂動していないと考えられる。

次に、メシチル基をメチル基で置換したモデル化合物 **2-1'**、**2-2'**、**2-3'** および **2-4'** の軌道計算^[39]を行った(Figure 2-6)。モデル化合物 **2-1'** と **2-4'** の HOMO の軌道は、ピレン骨格を介して分子全体に非局在化していた。一方、**2-3'** の HOMO の軌道は、ピレンに局在化していた。また、モデル化合物 **2-2'** の HOMO の軌道は、アントラセン部位に局在化していた。これらの結果は、光学特性と電気化学特性の結果と良い相関を示した。

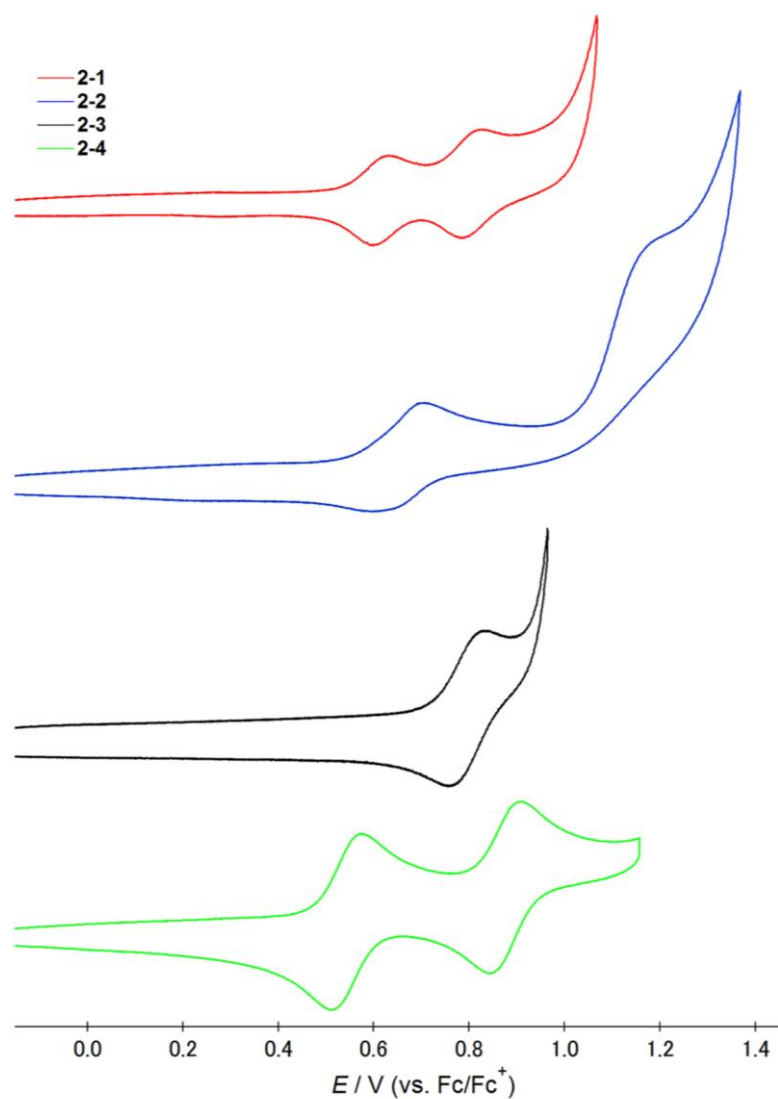


Figure 2-5. Cyclic voltammograms (CV) of **2-1** (red), **2-2** (blue), **2-3** (black) and **2-4** (green) in CH_2Cl_2 . Conditions; 0.1 M TBAPF_6 , Scan rate = 100 mVs^{-1} , working electrode: glassy carbon; counter electrode: Pt.

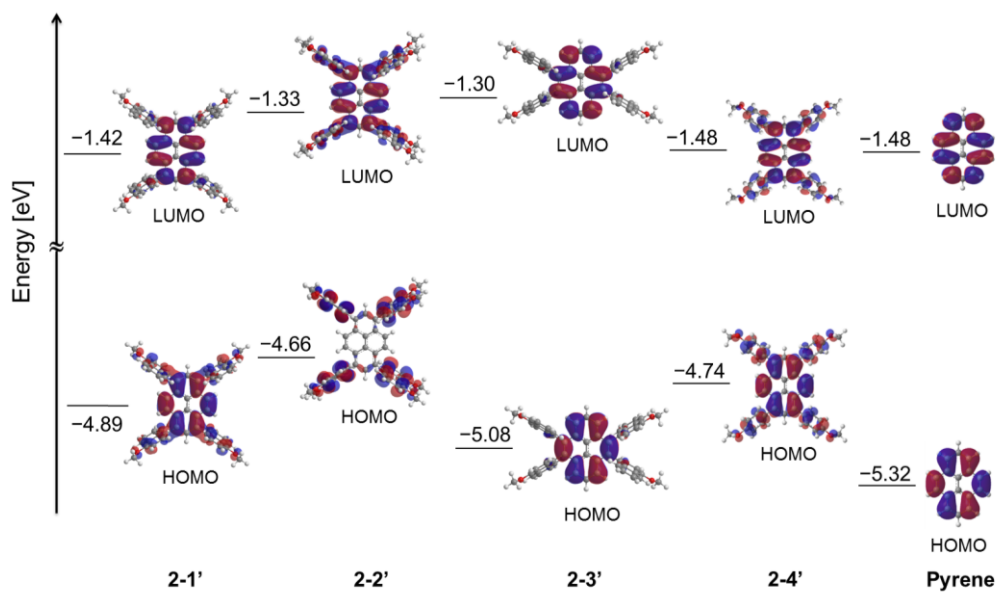


Figure 2-6. Molecular orbital diagrams of **2-1'**, **2-2'**, **2-3'**, **2-4'** and pyrene (B3LYP/6-31G(d)). Mesityl groups were replaced by methyl groups.

2-7 ピレン誘導体の酸化種の光学特性と理論計算

ピレン誘導体 **2-1**, **2-4** の電気化学測定ならびに軌道計算の結果から、ラジカルカチオン体とジカチオン体の生成が行えると考えた^[40]。

まず、ピレン誘導体 **2-1** のカチオン種の生成について述べる。ピレン誘導体 **2-1** の酸化は、強力な酸化剤として知られている SbCl_5 を用いて行い、紫外可視吸収スペクトルの結果を Figure 2-7 に示す。酸化剤の添加に伴い、中性状態に観測した強い吸収帯($\lambda_{\text{max}} = 372 \text{ nm}$)は徐々に消失し、40 当量添加後、近赤外領域に幅広い吸収帯($\lambda_{\text{max}} = 1570 \text{ nm}$)を観測した。この溶液の ESR 測定を行ったところ、明瞭なシグナルを観測した。このことから、幅広い吸収帯はラジカルカチオン体に由来する吸収帯であることが示唆された。

一般的に、ラジカルカチオン体は、高い反応性を有するため不安定であるが、暗室大気下でのラジカルカチオン体 **2-1**⁺ の半減期は、50 時間以上の安定性を示し、極めて安定なラジカルカチオン種であることが明らかになった。

酸化剤 SbCl_5 (320 当量) をさらに添加した結果、ジカチオン体 **2-1**²⁺ の生成が観測され、近赤外領域($\lambda_{\text{max}} = 1253 \text{ nm}$) にラジカルカチオン体とは異なる強い吸収帯を観測した。

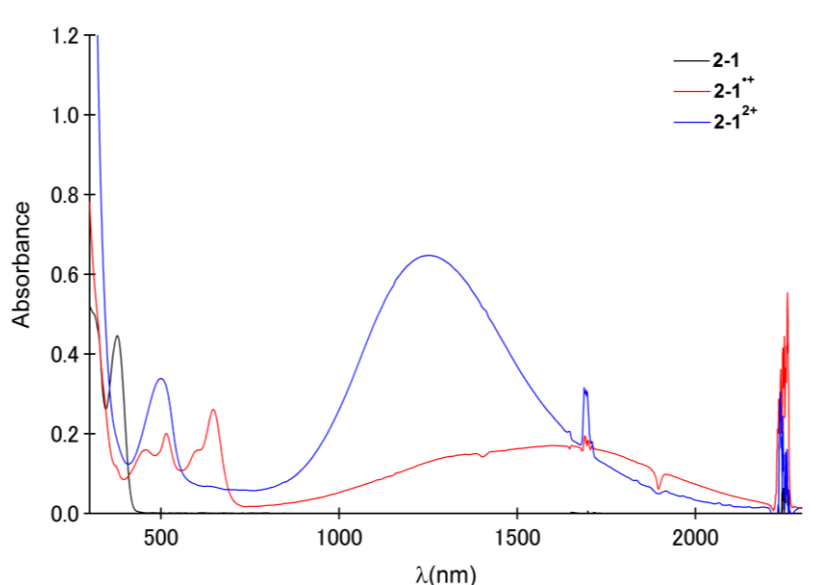


Figure 2-7. UV/Vis/NIR absorption spectra of **2-1**, **2-1**⁺ and **2-1**²⁺ formed under the oxidation with SbCl_5 in CH_2Cl_2 at room temperature.

次に、1 電子酸化剤として知られている NOSbF_6 を用いて、ピレン誘導体 **2-4** のカチオン体を生成させた。その紫外可視吸収スペクトルの結果を Figure 2-8 に示す。中性状態にみられた 306 nm と 393 nm の吸収帯が、酸化剤(1 当量)の添加に伴い減少し、可視領域(626 nm)と近赤外領域(926 nm)に新たな吸収帯が発現した。さらに酸化剤(計 2 当量)を添加すると、ラジカルカチオン体 **2-4^{•+}** が酸化され、ジカチオン体 **2-4²⁺** の生成が観測された。このジカチオン体 **2-4²⁺** は 621 nm に幅広い吸収帯を有し、その ESR シグナルは消失した。

紫外可視吸収スペクトルによる安定性の評価を大気下で行った。24 時間後でも、ラジカルカチオン体 **2-4^{•+}** の吸収は 60%、ジカチオン体 **2-4²⁺** の吸収は 74%残っていた。

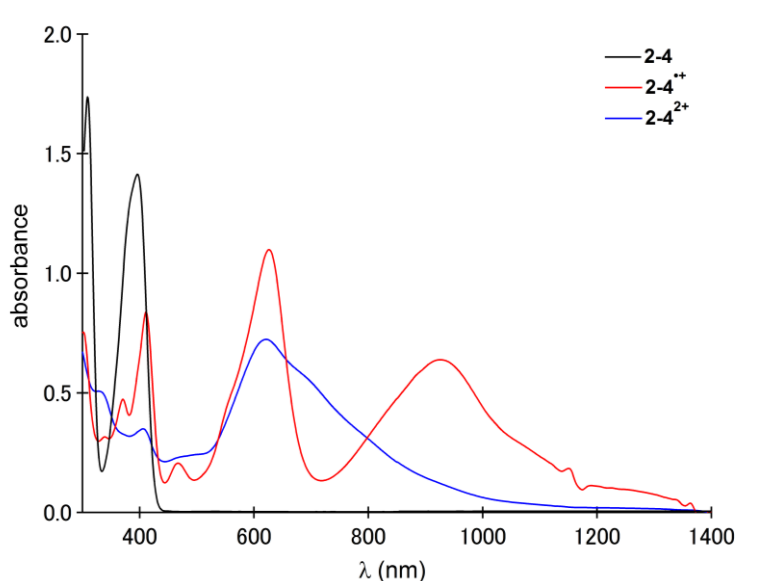


Figure 2-8. UV/Vis/NIR absorption spectra of **2-4** (black), **2-4^{•+}** (red), and **2-4²⁺** (blue) ($3.0 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}$) formed under the oxidation with NOSbF_6 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ at room temperature.

次に、Gaussian 09^[39]を用いて密度汎関数理論(DFT)計算、時間依存密度汎関数(TD-DFT)計算を行った。一般的に(U)B3LYPは、 π 電子の共役非局在化を過剰に見積もることが複数の研究グループによって指摘されている^[41]。そこで、ピレン誘導体 **2-4** のカチオン種の計算では、(U)B3LYP/6-31G(d)および(U)BLYP35/SVP (CPCM 溶媒モデル: MeCN を使用) の両方で計算を行った(Figure 2-9)。これまでの報告から、(U)BLYP35/SVP で算出された計算値は、実験値と比較的良好一致を示すことが知られている^[41]。

最終的に、(U)BLYP35/SVPの結果は、(U)B3LYP/6-31G(d)よりも実験値と良好一致を示した(Figure 2-9)。

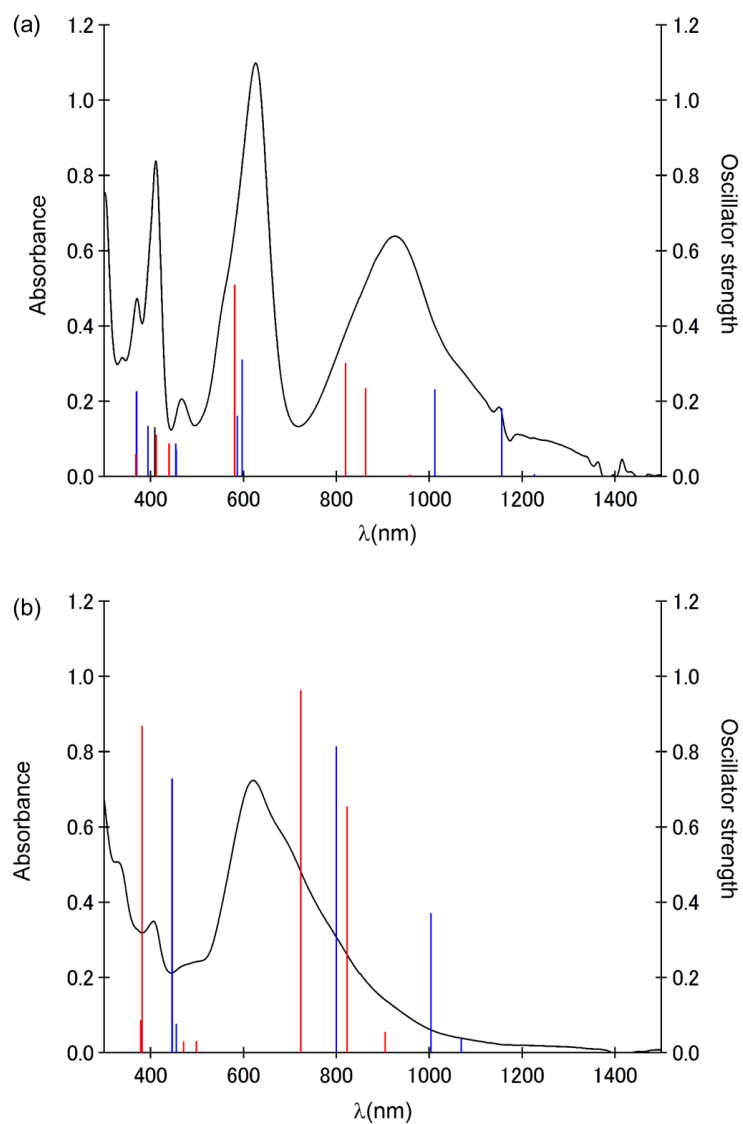


Figure 2-9. UV/Vis/NIR absorption spectra of (a) $2-4^{+}$ and (b) $2-4^{2+}$ ($3.0 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}$) formed under the oxidation with NOSbF_6 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ at room temperature along with oscillator strengths calculated by (U)B3LYP/6-31G(d) (blue) and (U)BLYP35/SVP (with CPCM solvent model implementations in MeCN) (red).

2-8 ラジカルカチオン体 $2-4^{+}$ の ESR およびジカチオン体 $2-4^{2+}$ の NMR 測定

ラジカルカチオン体 $2-4^{+}$ の ESR シグナルは、明瞭に観測された(Figure 2-10)。ラジカルカチオン体 $2-4^{+}$ の g 値は、一般的な有機フリーラジカル化合物に対応する $g = 2.0024$ であった。

計算により算出したスピン密度は、分子全体に非局在化しており、スピン密度の係数は C1、C3、C6 および C8 上に最も寄与が大きかった。このことから、フェニル基はラジカルカチオン体 $2-4^{+}$ の立体的な保護基として働いていると考えられる。また、シミュレーションの結果、ラジカルカチオン体 $2-4^{+}$ の ESR スペクトルは、4 つの水素原子 (1.52 (4H)、1.16 (2H)、0.58 (8H) および 0.16G (8H)) に帰属された。この結果は、理論値と良い相関を示した(Figure 2-10)。

次に、ジカチオン体 $2-4^{2+}$ の基底状態のエネルギー差を DFT 計算により算出した。その結果、15.6 kcal/mol のエネルギー差を有し、三重項よりも一重項の方が安定であることが見積もられた。

ジカチオン体 $2-4^{2+}$ の ^{13}C NMR を CD_3CN 中 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ で測定したところ、強度が低いものの、芳香族領域に予測される 13 個のピークが全て観測された(Figure 2-11)。このことから、 $2-4^{2+}$ の基底状態は、一重項状態であることが示唆された。

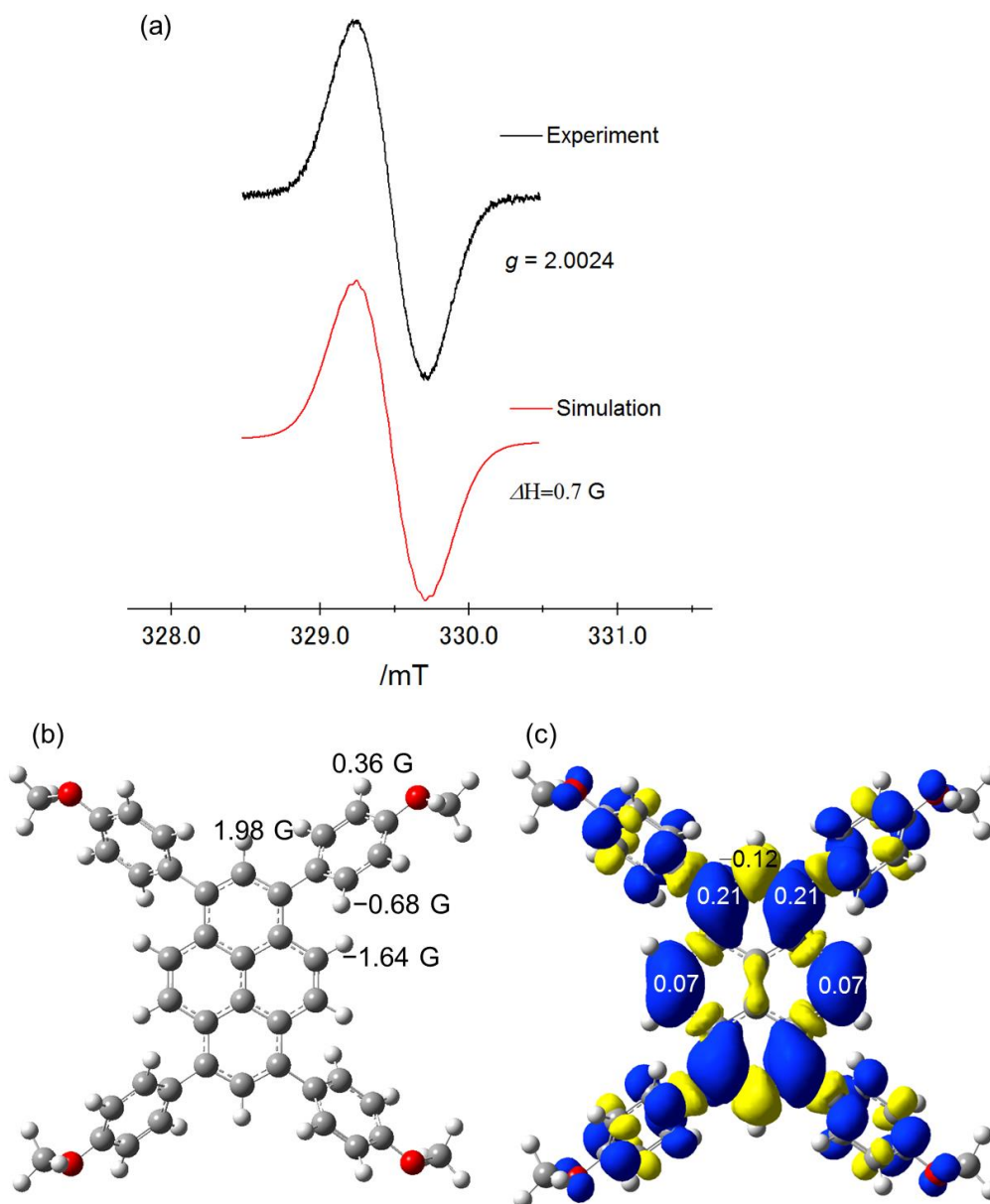


Figure 2-10. (a) ESR spectrum and simulation of $2-4^{+}$, (b) hyperfine coupling constants and (c) spin density of $2-4^{+}$ by DFT calculations at the UBLYP35/SVP (with CPCM solvent model implementations in MeCN).

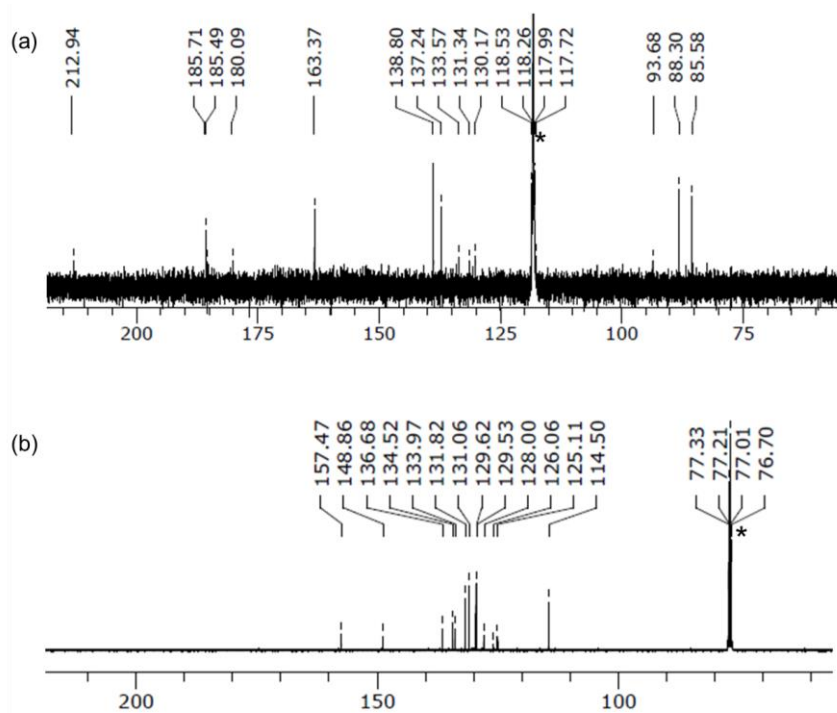


Figure 2-11. ^{13}C NMR spectra of (a) neutral **2-4** in CDCl_3 at room temperature and (b) dication **2-4**²⁺ in CD_3CN at -40°C . * means a solvent peak.

2-9 ピレン誘導体 2-4²⁺の単結晶構造、HOMA および NICS 値

ジカチオン体 2-4²⁺の単結晶を得ることに成功した(Figure 2-12)。ジカチオン体 2-4²⁺·2(SbCl₆)⁻の結晶構造から、カウンターアニオンがピレン面の上下に位置にしていた。ジカチオン体 2-4²⁺におけるフェニル基の二面角は 41°および 42°であり、中性状態のフェニル基の傾きと比較すると、フェニル基は 8°ほど傾いていた。さらに、ジカチオン体 2-4²⁺の C1、C2、C3 から構成された平面は、中央ナフタレン骨格に向かって 9°ねじれた構造であった(Figure 2-13)。

ジカチオン体 2-4²⁺の結合長から考えると、置換基のキノイドの寄与は、ジカチオン状態を安定化するために無視できないことが示唆された(Figure 2-12)。中性状態と比較すると、ジカチオン体 2-4²⁺の C4–C5 および C9–C10 の結合長は長くなり、C3a–C4、C5–C5a、C8a–C9 および C10–C10a における結合長は短くなっていた。これらの結果から、ナフタレン^[42]様の構造体を有し、正電荷はピレンの 1, 3, 6, 8 位に主に局在化していることが示唆された。DFT 計算より 2-4²⁺の静電ポテンシャルと Mulliken atomic charges を算出した(Figure 2-14)。その結果、正電荷はピレンの 1, 3, 6, 8 位に主に局在化しており、実験結果と良い相関を示した。

次に、中性およびジカチオン体の芳香族性を詳細に調べるために、HOMA と NICS 値を算出した。結晶構造の結合距離から HOMA の値を算出した結果を Figure 2-12 示す。中性状態ではビフェニル部位に大きな芳香族性を有していたが、ジカチオン状態ではその芳香族性がナフタレン部位に変化していることが明らかになった。

同様に、DFT 計算より算出した結合距離を基に HOMA 値および NICS 値を Figure 2-15 に示す。理論計算の結果は、実験結果と良い相関を示した。しかしながら、ジカチオン状態の計算は、電子不足下での計算のため、NICS(0)値の絶対値が小さく出る傾向がある^[43]。

これらの結果から、ピレンの 1, 3, 6, 8 位を立体的に嵩高い置換基で修飾することで、安定な酸化種の生成が行えることを見出した。また、酸化に伴いその芳香族性が変化することを理論的かつ実験的に証明した(Scheme 2-5)。

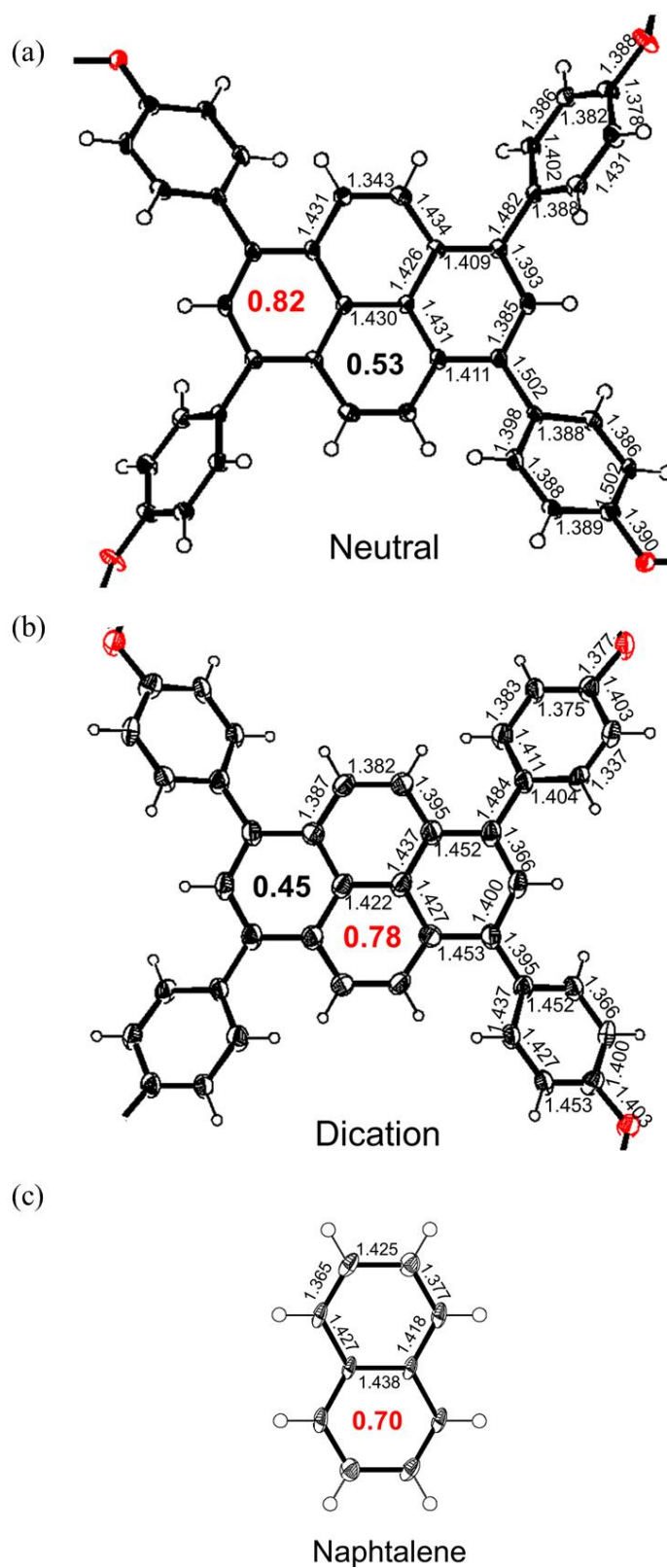


Figure 2-12. The bond lengths (Å) and the calculated HOMA values (bold) based on the single crystal structures of (a) 2-4, (b) 2-4²⁺ and (c) naphthalene.^[42] The mesityl groups are omitted for clarity.

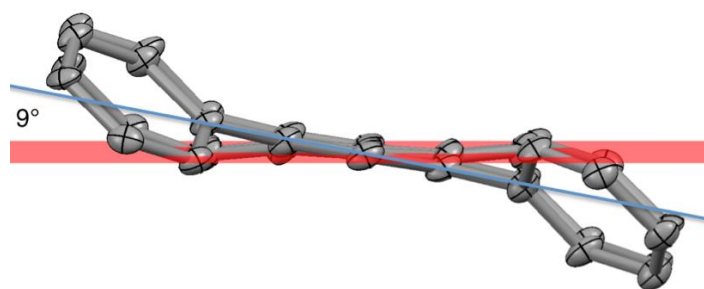


Figure 2-13. Dihedral angle in X-ray crystal structure of $2\text{-}4^{2+} \cdot 2(\text{SbCl}_6)^-$ between the mean-plane of the central naphthalene (in red) and the plane constructed by C1, C2 and C3 atoms (in blue).

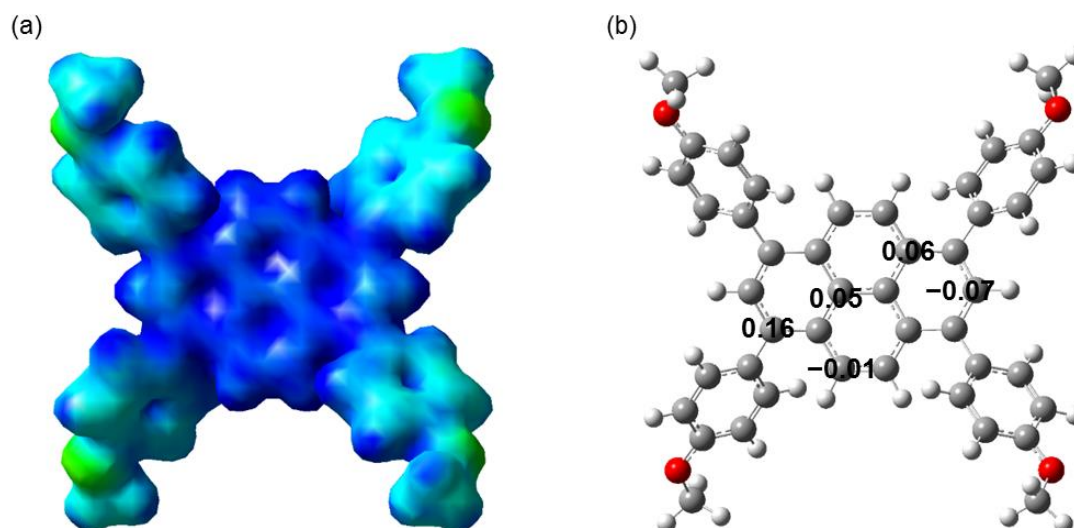


Figure 2-14. (a) Electrostatic potential and (b) Mulliken atomic charges of $2\text{-}4^{2+}$.

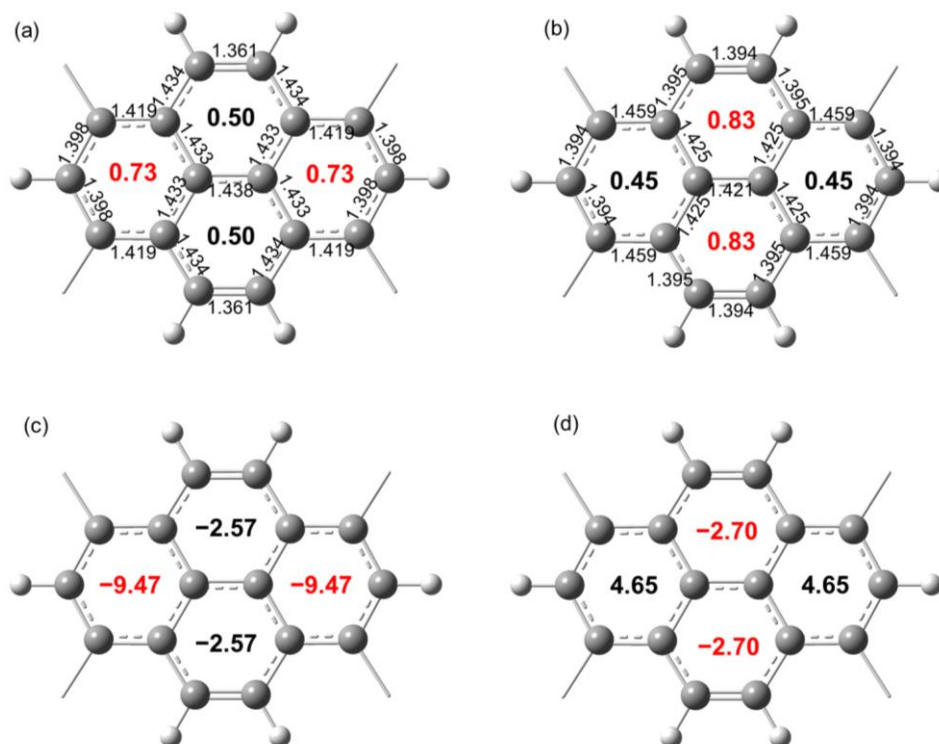
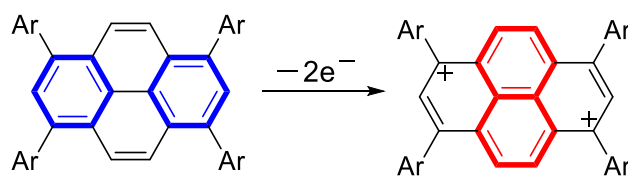


Figure 2-15. HOMA values at the selected positions of (a) neutral and (b) dication of **2-4** and bond lengths based on the optimized structures calculated by DFT methods. NICS (0) values at the selected positions of (c) **2-4** and (d) its dication.



Scheme 2-5. Aromaticity relocation of pyrene **2-4** upon the two-electron oxidation.

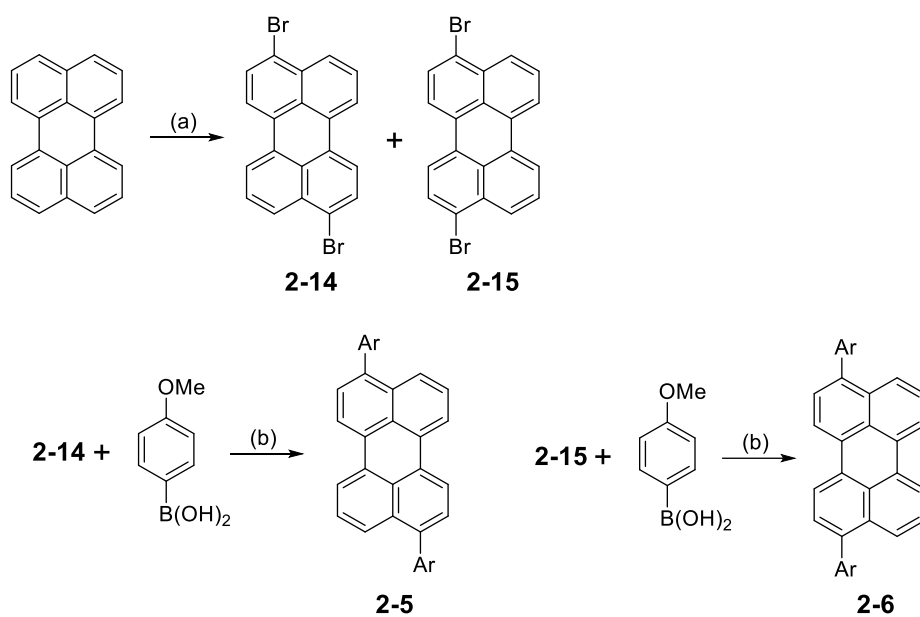
2-10 ペリレン誘導体の合成と結晶構造

3, 9 または 3, 10 ジブロモペリレンの報告例はすでにある^[44]。既知法に従い、3, 9 及び 3, 10 ジブロモペリレンの合成を試みたが、その単離は容易ではなかった。シリカゲルの R_f 値、GPC および Buckyprep カラムの保持時間は、すべて同一であった。さらに、 ^1H NMR、紫外可視吸収および質量スペクトルも同一であり、異性体の決定およびそれらの純度を正確に知ることは極めて困難であった。

最終的に、アニリン/ニトロベンゼン($v/v = 1/1$)からの繰り返し再結晶により、純粋な 3, 9 ジブロモペリレンが得られ^[44]、単結晶 X 線構造解析によって同定した。一方、濾液をアニリン/トルエン($v/v = 5/3$)で繰り返し再結晶することにより、3, 10 ジブロモペリレンを得た。これらの 2 つの化合物の融点は異なっていた。

3, 9 ジアリアルペリレン **2-5** は、ボリルアニソールと 3, 9 ジブロモペリレンとのカップリング反応によって合成した。3, 10 ジアリアルペリレン **2-6** も同様の合成法により合成した。これらペリレン誘導体は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、質量分析、単結晶 X 線構造解析により同定した(Scheme 2-6)。

結晶状態の各ペリレンコアは、それぞれ 0.041 Å および 0.036 Å の平均面偏差を有しており、完全に平坦であった。ペリレン誘導体 **2-5** および **2-6** のフェニル基は、ペリレン骨格に対して約 60°傾いていた(Figure 2-16)。また、ペリレン誘導体 **2-5** および **2-6** の結晶状態におけるペリレンコア間の中心間距離は、それぞれ 5.97 および 5.84 Å であった。



Scheme 2-6. Reaction conditions: (a) Br_2 , benzene. (b) K_2CO_3 , Pd cat. Ar = *p*-methoxyphenyl. The carbon designation is described in starting perylene.

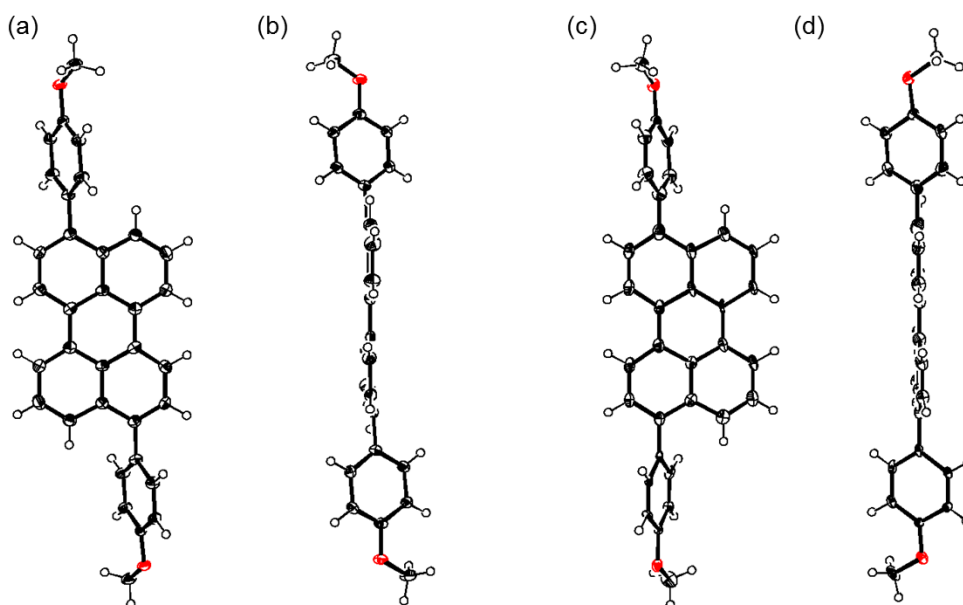


Figure 2-16. X-ray single-crystal structures of **2-5** and **2-6**. (a) Top view and (b) side view of **2-5**, and (c) top view and (d) side view of **2-6**.

2-11 ペリレン誘導体の光学特性

ペリレン誘導体 **2-5** および **2-6** の紫外可視吸収および蛍光スペクトルを Figure 2-17 に示す。無置換ペリレン($\lambda_{\max} = 439 \text{ nm}$)と比較して、ペリレン誘導体 **2-5** および **2-6** は長波長化しており($\lambda_{\max} = 461 \text{ and } 462 \text{ nm}$)、これはペリレンとフェニル基間で π 共役の拡張が影響していると考えられる。トルエン溶液中のペリレン誘導体 **2-5** と **2-6** の蛍光波長は、 485 nm と 487 nm であり、蛍光量子収率は、それぞれ 85 および 95%であった。

これらのことから、溶液中のペリレン誘導体 **2-5** と **2-6** の電子状態は、極めて類似していることが示唆される。

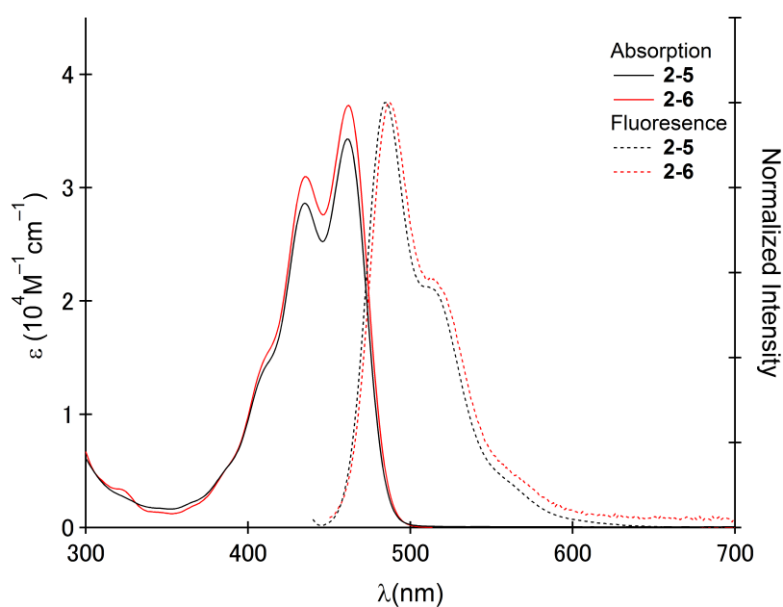


Figure 2-17. UV/Vis absorption (solid line) and fluorescence (broken line) spectra of **2-5** (black) and **2-6** (red) in toluene.

次に、ペリレン誘導体 **2-5** と **2-6** の固体状態での蛍光スペクトルおよび蛍光量子収率を測定した(Figure 2-18)。固体状態のピーク蛍光波長は、溶液中で観察されたものよりも長波長化しており、ペリレン誘導体 **2-5** は、538 nm および 623 nm の蛍光波長を示した。ペリレン誘導体 **2-6** では、539 nm の蛍光波長を示した。さらに、ペリレン誘導体 **2-5** の2つ目の蛍光ピーク(623 nm)は、固体状態におけるエキシマー効果を示唆しており、ペリレン誘導体 **2-5** と **2-6** の固体状態の物性は、大きく異なることが明らかになった(Figure 2-19)。また、固体状態でのペリレン誘導体 **2-5** と **2-6** の蛍光量子収率は、それぞれ 44%と 15%であった。

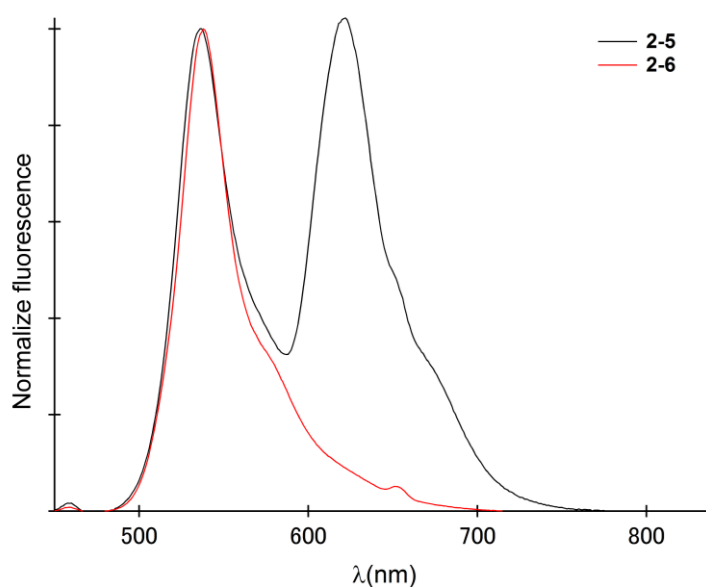


Figure 2-18. Fluorescence spectra of **2-5** (black) and **2-6** (red) in the solid state.

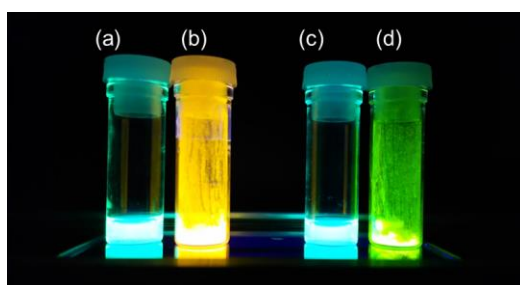


Figure 2-19. A photograph of **2-5** and **2-6** in solution and in the solid state under irradiation with a hand-held UV lamp (365 nm). (a) solution and (b) solid of **2-5**, (c) solution and (d) solid of **2-6**.

2-12 ペリレン誘導体の電気化学特性と DFT 計算

ペリレン誘導体 **2-5** と **2-6** の電気化学測定の結果を Figure 2-20 に示す。ペリレン誘導体 **2-5** の酸化還元電位は+0.41 および+0.79 V、ペリレン誘導体 **2-6** の酸化還元電位は+0.42 および+0.78 V (Fc/Fc⁺)の可逆的な酸化波を示した。無置換のペリレンの第1酸化電位(+0.54 V : Fc/Fc⁺)と比較して、ペリレン誘導体 **2-5** と **2-6** の酸化電位はより低電位側にシフトしており、酸化が容易に行えると考えられる。

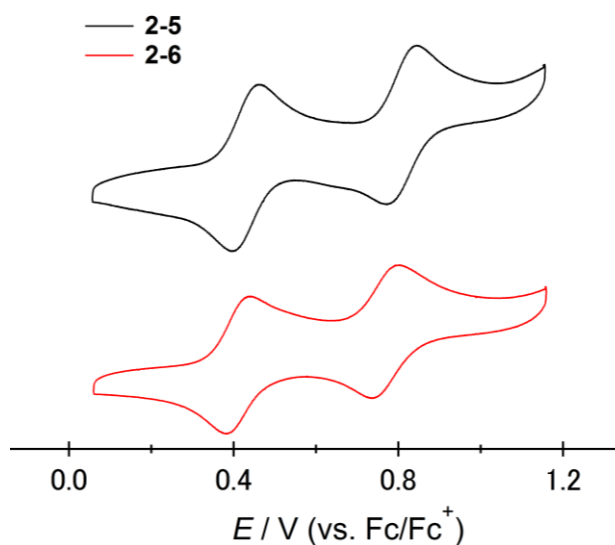


Figure 2-20. CV of **2-5** (black) and **2-6** (red) in CH_2Cl_2 . Conditions; 0.1 M $TBAPF_6$, Scan rate = 100 mVs^{-1} , working electrode: glassy carbon; counter electrode: Pt.

また、ペリレン誘導体 **2-5** と **2-6** の DFT 計算(B3LYP/6-31G(d))を行った(Figure 2-21)。ペリレン誘導体 **2-5** と **2-6** の HOMO は、分子全体にわたって非局在化しており、HOMO および LUMO のエネルギーレベルは、どちらも -4.71 eV および -1.83 eV であった。

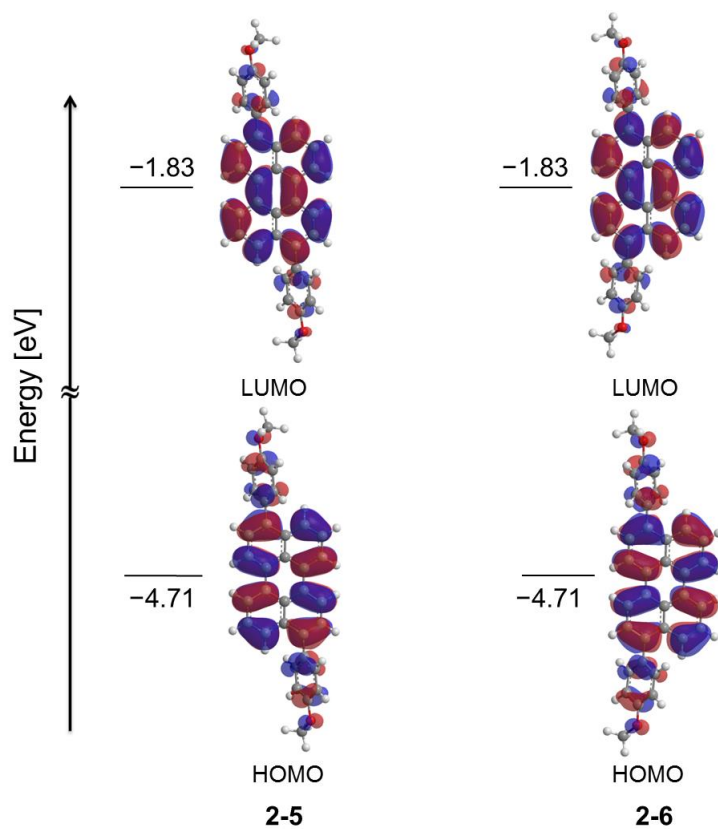


Figure 2-21. MO diagrams of perylenes **2-5** and **2-6**.

2-13 ペリレン誘導体の酸化種の光学特性と理論計算

ペリレン誘導体 **2-5** と **2-6** のラジカルカチオン体およびジカチオン体の生成は、 NOSbF_6 (それぞれ 1 当量および 2 当量)を用いて行い、紫外可視吸収スペクトルの結果を Figure 2-22 に示す。

ペリレン誘導体 **2-5** に 1 当量の酸化剤を添加後、中性状態にみられた 432 nm および 458 nm の吸収帯が減少し、可視領域(595 nm および 743 nm)と近赤外領域(1002 nm)に新しい吸収帯が生じた。また、時間依存密度汎関数法(TD-DFT)によって算出されたラジカルカチオン体 **2-5⁺**の長波長領域の吸収は、879 nm であった。

ペリレン誘導体 **2-6** に 1 当量の酸化剤を添加後、中性状態にみられた 434 nm および 462 nm の吸収帯が減少し、可視領域(714 nm)と近赤外領域(969 nm)に新しい吸収帯が生じた。また、時間依存密度汎関数法(TD-DFT)によって算出されたラジカルカチオン体 **2-6⁺**の長波長領域の吸収は、818 nm であった。

次に、 NOSbF_6 をさらに添加(計 2 当量)すると、ラジカルカチオン体 **2-5⁺**が酸化され、ジカチオン体 **2-5²⁺**が生成し、631 nm 領域に新たな可視吸収帯が発現した(Figure 2-22a)。同様にラジカルカチオン体 **2-6⁺**に NOSbF_6 をさらに添加(計 2 当量)すると、ジカチオン体 **2-6²⁺**が生成し、700 nm 領域に新たな可視吸収帯が発現した(Figure 2-22b)。

計算より見積もられた吸収ピークと実測値は、比較的良い相関を示した(Figure 2-22)。また、DFT 計算により、ジカチオン体 **2-5²⁺**の基底状態における 1 重項と 3 重項のエネルギー差は 12.1 kcal/mol であった。次に、ジカチオン種 **2-6²⁺**の基底状態のエネルギー差は 21.2 kcal/mol であった。DFT 計算より、どちらのジカチオン体も 1 重項の基底状態の方が安定であることが示唆された。しかしながら、十分な溶解性を担保できなかったため、明瞭な NMR シグナルを観測することはできなかった。

また、紫外可視吸収スペクトルによる安定性の評価を大気下で行ったところ、ラジカルカチオン体とジカチオン体の半減期は、どちらも 24 時間であった。

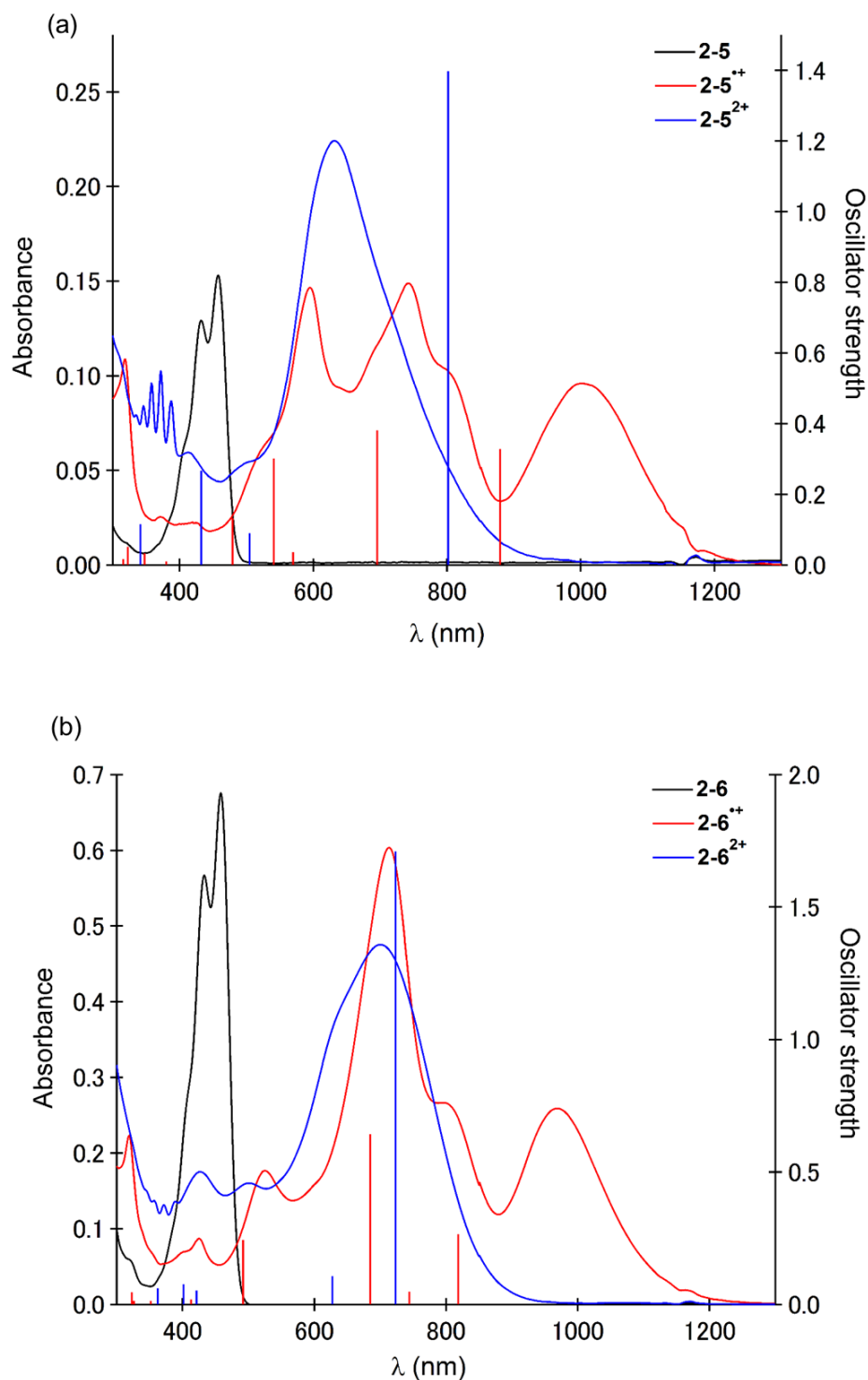


Figure 2-22. UV/Vis/NIR absorption spectra of (a) **2-5** (black), **2-5⁺** (red), and **2-5²⁺** (blue) (4.4×10^{-6} M) and (b) **2-6** (black), **2-6⁺** (red), and **2-6²⁺** (blue) (1.8×10^{-6} M) along with the calculated oscillator strength, formed under the oxidation with NOSbF_6 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ at room temperature.

2-14 ペリレン誘導体の酸化種の ESR 測定

ラジカルカチオン体 **2-5⁺**と **2-6⁺**の最終的な同定は、ESR 測定によって行った(Figure 2-23)。ラジカルカチオン体 **2-5⁺**は、超微細構造が観測でき、シミュレーションから、4.10 (2H)、0.65 (4H)、2.85 (4H)と帰属した(Figure 2-23a and Figure 2-24a)。

ラジカルカチオン体 **2-6⁺**も同様に、超微細構造が観測でき、シミュレーションから、3.90 (2H)、0.65 (4H)、2.85 (4H)と帰属した(Figure 2-23b and Figure 2-24c)。

DFT 計算より求めたスピン密度は、分子全体に非局在化していた。ジカルカチオン体 **2-5⁺**と **2-6⁺**は、フェニル基で置換された C3, C4, C9 および C10 上で最も高いスピン密度を有していた(Figure 2-24b, d)。

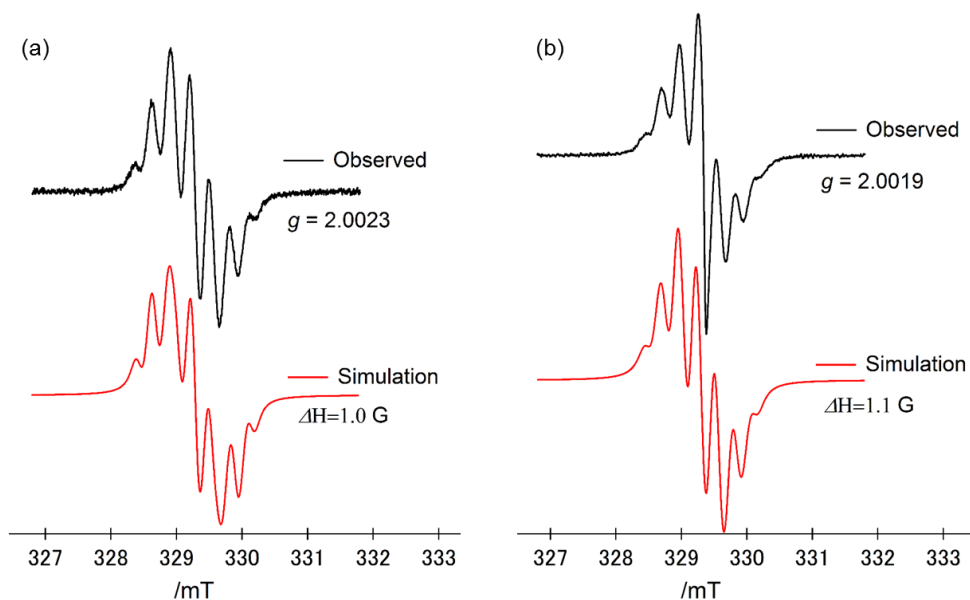


Figure 2-23. ESR spectra and simulations of (a) **2-5⁺** and (b) **2-6⁺**.

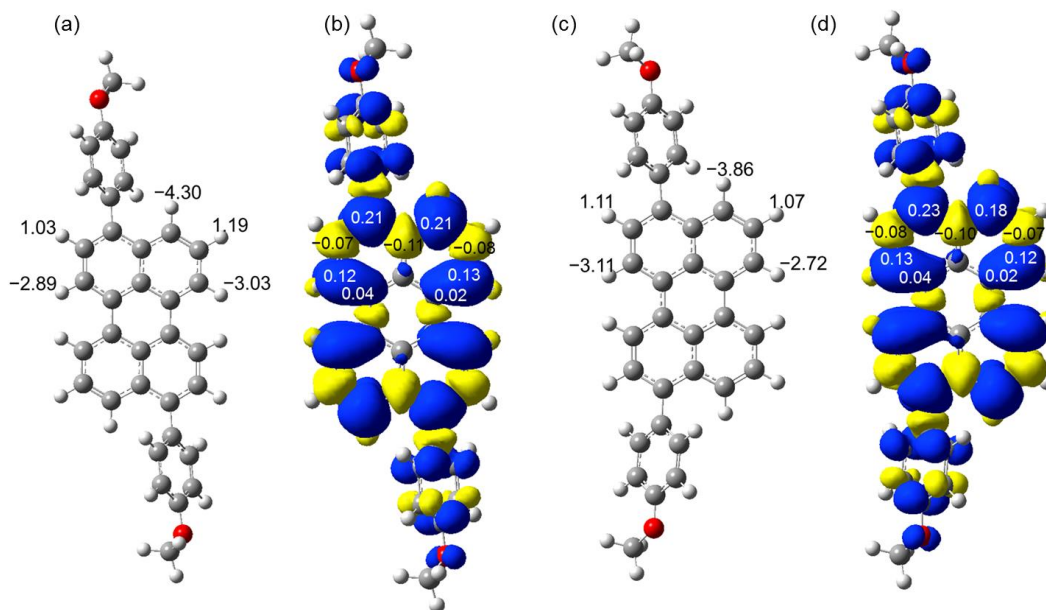


Figure 2-24. DFT calculations at the UBLYP35/SVP (with CPCM solvent model implementations in MeCN). (a) hyperfine coupling constants of $2-5^{+}$, (b) spin density of $2-5^{+}$, (c) hyperfine coupling constants of $2-6^{+}$, and (d) spin density of $2-6^{+}$.

2-15 ペリレン誘導体の 2 電子酸化に伴う芳香族性の変化

脱水ジクロロメタンとヘプタンからの再結晶により、濃青色結晶のジカチオン体 $2-5^{2+} 2(\text{SbCl}_6)^-$ を得た(Figure 2-25)。ジカチオン体 $2-5^{2+}$ の結晶構造から、カウンターアニオンがペリレン面の上下に位置しており、ペリレン骨格とフェニル基間の 2 面角は 35° であった。中性状態の 2 面角と比較すると、フェニル基は約 26° 傾いていた。ピレン誘導体 $2-4^{2+}$ と同様に置換基であるメトキシフェニル基のキノイド構造は、ジカチオン状態の安定化に寄与していることが示唆された。また、電荷を有したペリレンの文献はいくつかあるものの^[26, 27]、本研究ではペリレンジカチオン体の固体構造を明らかにした初めての例である。

ジカチオン体 $2-5^{2+}$ の C4–C5, C6–C6a, C10–C11 および C12–C12a の結合長は長くなり、C3a–C4, C5–C6, C6a–C6b, C6b–C12d, C9b–C12d, C9b–C10, C11–C12 および C12a–C12b は、短くなっていた(Figure 2-25)。これらの結合長を考慮すると、アントラセン様の構造を有し、正電荷はペリレンの 3, 9 位に主に局在化していることが示唆された。DFT 計算より $2-4^{2+}$ の静電ポテンシャルと Mulliken atomic charges を算出した(Figure 2-26)。その結果、正電荷はペリレンの 3, 9 位に主に局在化しており、実験結果と良い相関を示した。

また、ジカチオン体 $2-5^{2+}$ の C1, C2, C3 から構成される平面は、平面状のアントラセン骨格に向かって 10° ねじれていた(Figure 2-27)。

結晶構造の結合距離を基にペリレン誘導体 $2-5$ とジカチオン体 $2-5^{2+}$ の HOMA 値を算出し、Figure 2-25 に示した。その結果、中性状態の芳香族性は 2 つのナフタレン部位に大きく寄与しており、2 電子酸化されたジカチオン状態では、その芳香族性がアントラセン骨格へと変化していることが実験事実として明らかになった。

一方、ジカチオン体 $2-6^{2+}$ では、単結晶構造解析できるほどの単結晶が得られておらず、理論計算よりその芳香族性を予測した。ジカチオン体 $2-6^{2+}$ の C4–C5, C6–C6a, C10–C11 および C12–C12a の結合長は長くなり、C3a–C4, C5–C6, C6a–C6b, C6b–C12d, C9b–C12d, C9b–C10, C11–C12 および C12a–C12b は、短くなっていた(Figure 2-28)。これらの結合長を考慮すると、フェナントレン様の構造を有し、正電荷はペリレンの 3, 10 位に主に局在化していることが示唆された(Figure 2-29)。

実際に、DFT 計算より算出した結合距離を基に HOMA の値を算出した。その結果、中性状態の芳香族性は 2 つのナフタレン部位に大きく寄与していたが、2 電子酸化されたジカチオン状態では、その芳香族性がフェナントレン骨格へと変化していることが明らかになった(Figure 2-28)。

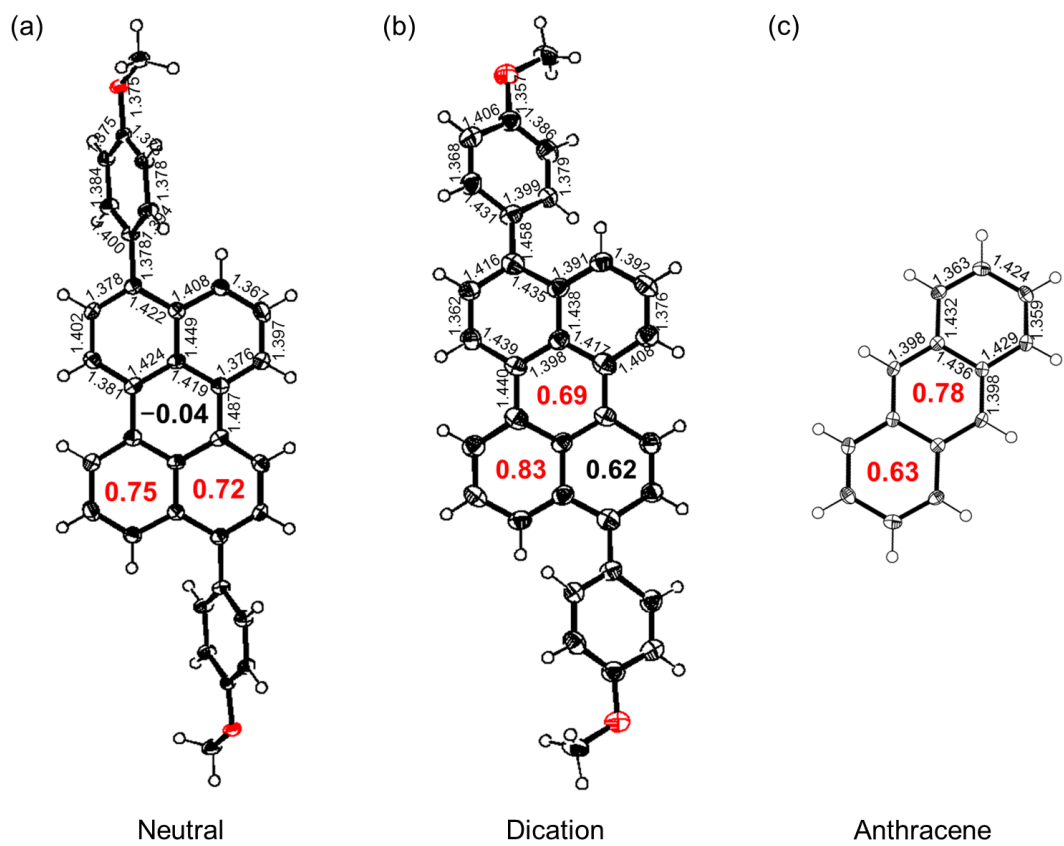


Figure 2-25. The bond lengths (Å) and the calculated HOMA values (bold) based on the single crystal structures of (a) **2-5**, (b) **2-5²⁺** and (c) anthracene.

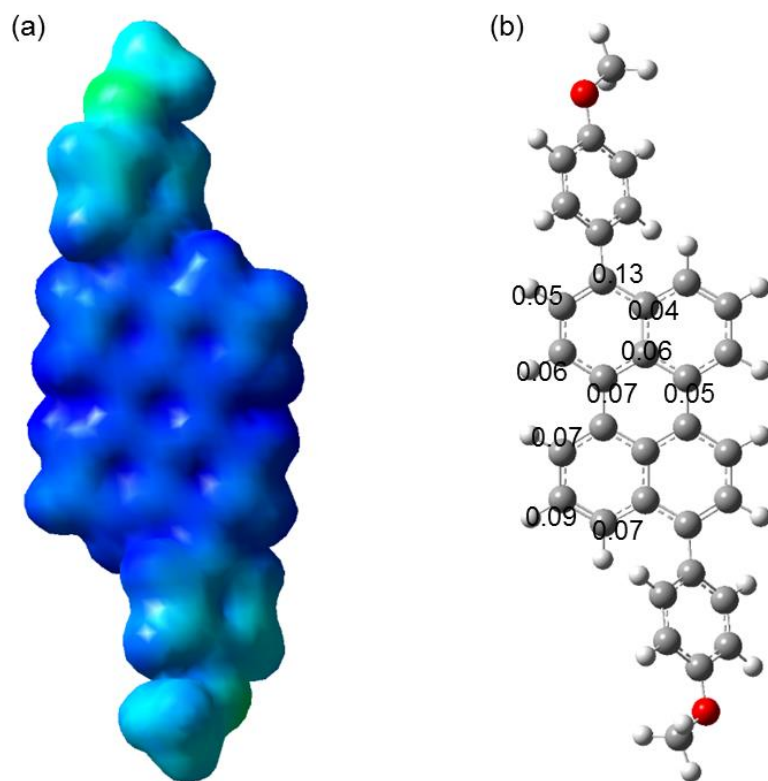


Figure 2-26. (a) Electrostatic potential and (b) Mulliken atomic charges of $2\text{-}5^{2+}$.

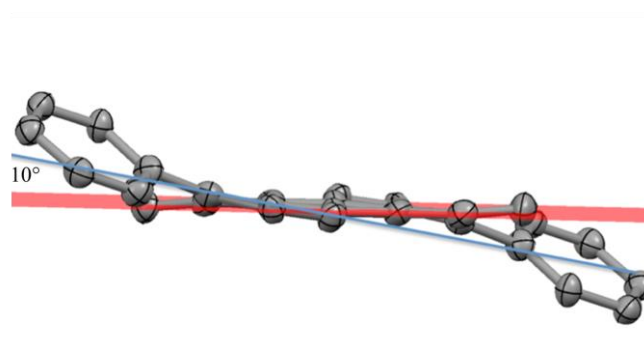


Figure 2-27. Dihedral angle in X-ray crystal structure of $2\text{-}5^{2+}$ between the mean-plane of the central anthracene (in red) and the plane constructed by C1, C2 and C3 atoms (in blue).

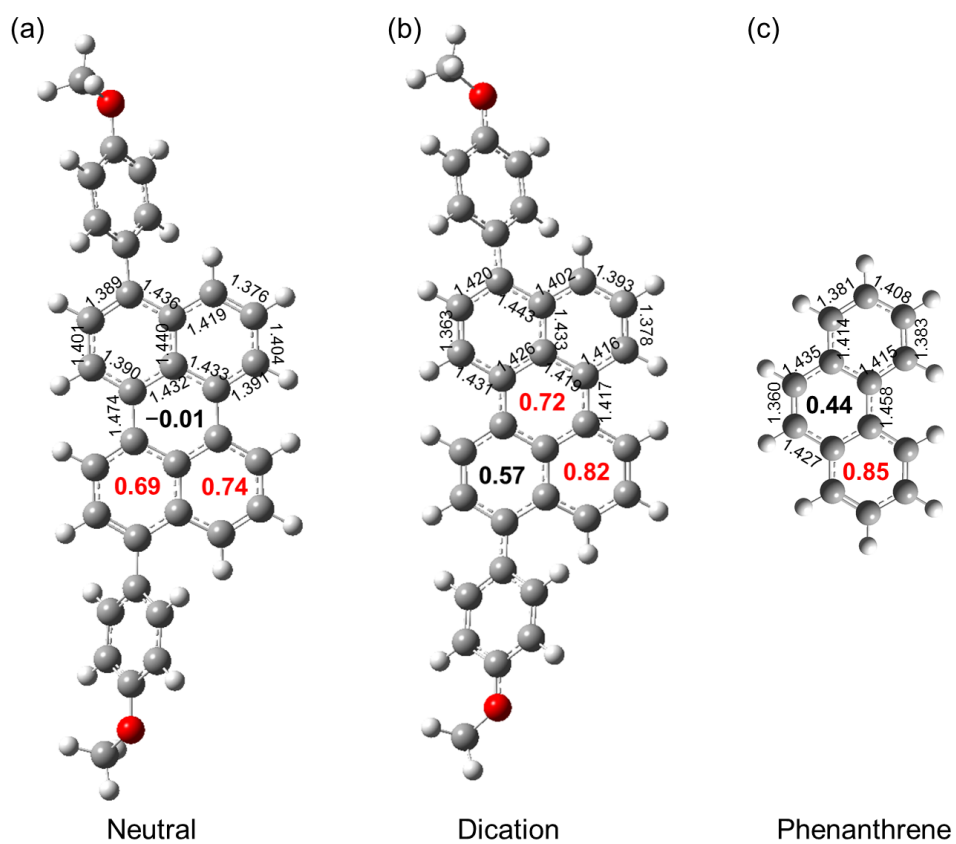
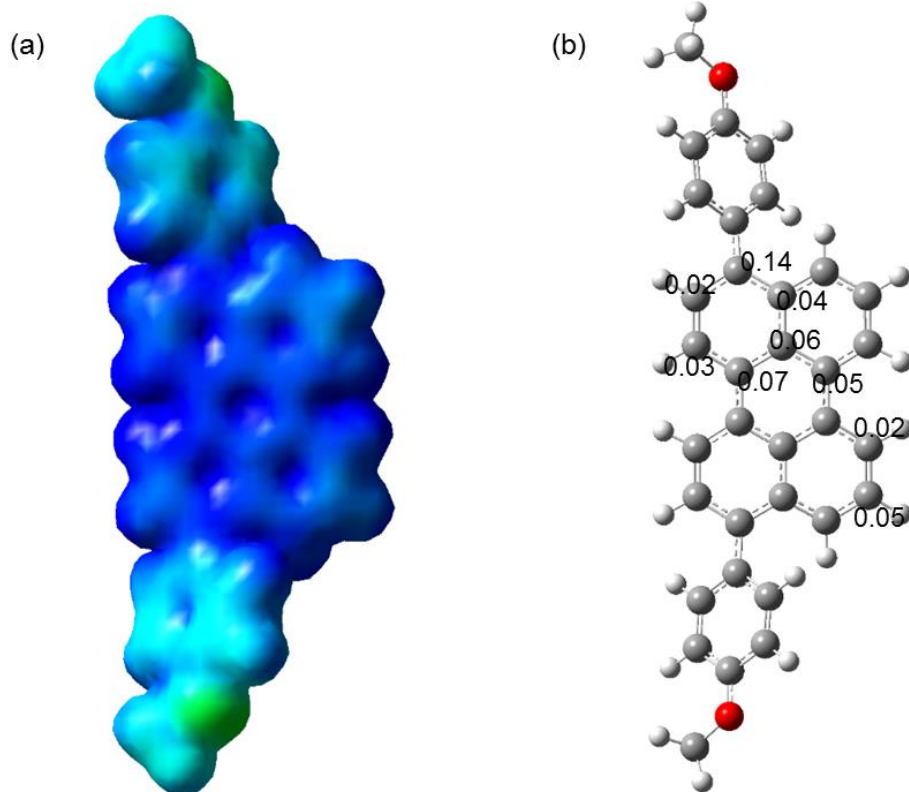


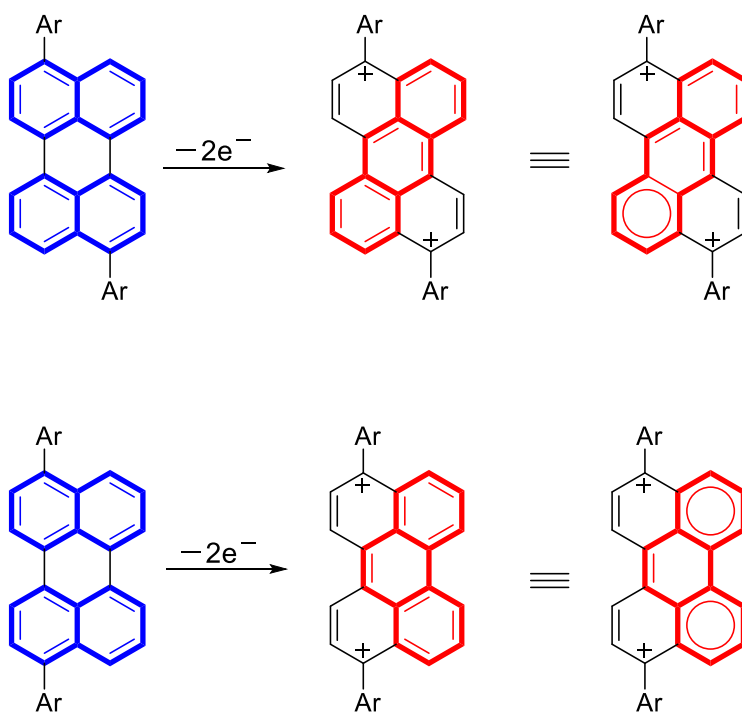
Figure 2-28. The bond lengths (Å) and the calculated HOMA values (bold) based on the optimized structures of (a) 2-6, (b) 2-6²⁺ and (c) phenanthrene.



中性状態からジカチオン状態に変化する際、置換基の位置によって正電荷の安定化する位置が決まってくる。すなわち、置換基の位置によって残りの共役系の共鳴状態を制御できる可能性を見いだした。

ペリレン誘導体 **2-5** は中性状態ではナフタレンの芳香族性の寄与を示し、ジカチオン状態ではアントラセンの芳香族性の寄与を示した。一方、ペリレン誘導体 **2-6** は中性状態ではナフタレンの芳香族性の寄与を示し、ジカチオン状態ではフェナントレンの芳香族性の寄与を示した。これらのことから、ジカチオン状態においても Clar 則を満たすような電子状態をとることが実験的に証明できたと考えられる(Scheme 2-7)。

また、ペリレン誘導体 **2-5²⁺**, **2-6²⁺** のエネルギー差を算出したところ、ペリレン誘導体 **2-6²⁺** の方が、0.58 kcal/mol 安定であり、アントラセンとフェナントレンの安定性が少なからず影響していると考えられる。



Scheme 2-7. Aromaticity relocation of perylenes **2-5** and **2-6** upon the two-electron oxidation.

2-16 ジカチオン体 2-5²⁺の構造に起因する光学特性

ジカチオン体2-5²⁺の分子軌道をFigure 2-30に示す。ジカチオン体2-5²⁺の吸収スペクトル中に387, 372, 358および346 nmの特徴的な吸収スペクトルを観測した。一見すると、この特徴的なスペクトルは、アントラセンの π - π^* 遷移($\lambda_{\text{abs}} = 377, 358, 341$ および326 nm in CH₂Cl₂)と類似の振動構造を有していた。

TD-DFT計算の結果から360 nm付近に観測されるジカチオン体2-5²⁺の吸収スペクトルは、HOMOからLUMO+2の遷移の寄与が大きく、それらの軌道係数は、アントラセンのHOMOとLUMOの軌道に非常に似ていることが分かった。ジカチオンによる電子状態の構造変化が、吸収スペクトルの形状として明確に観測できた。

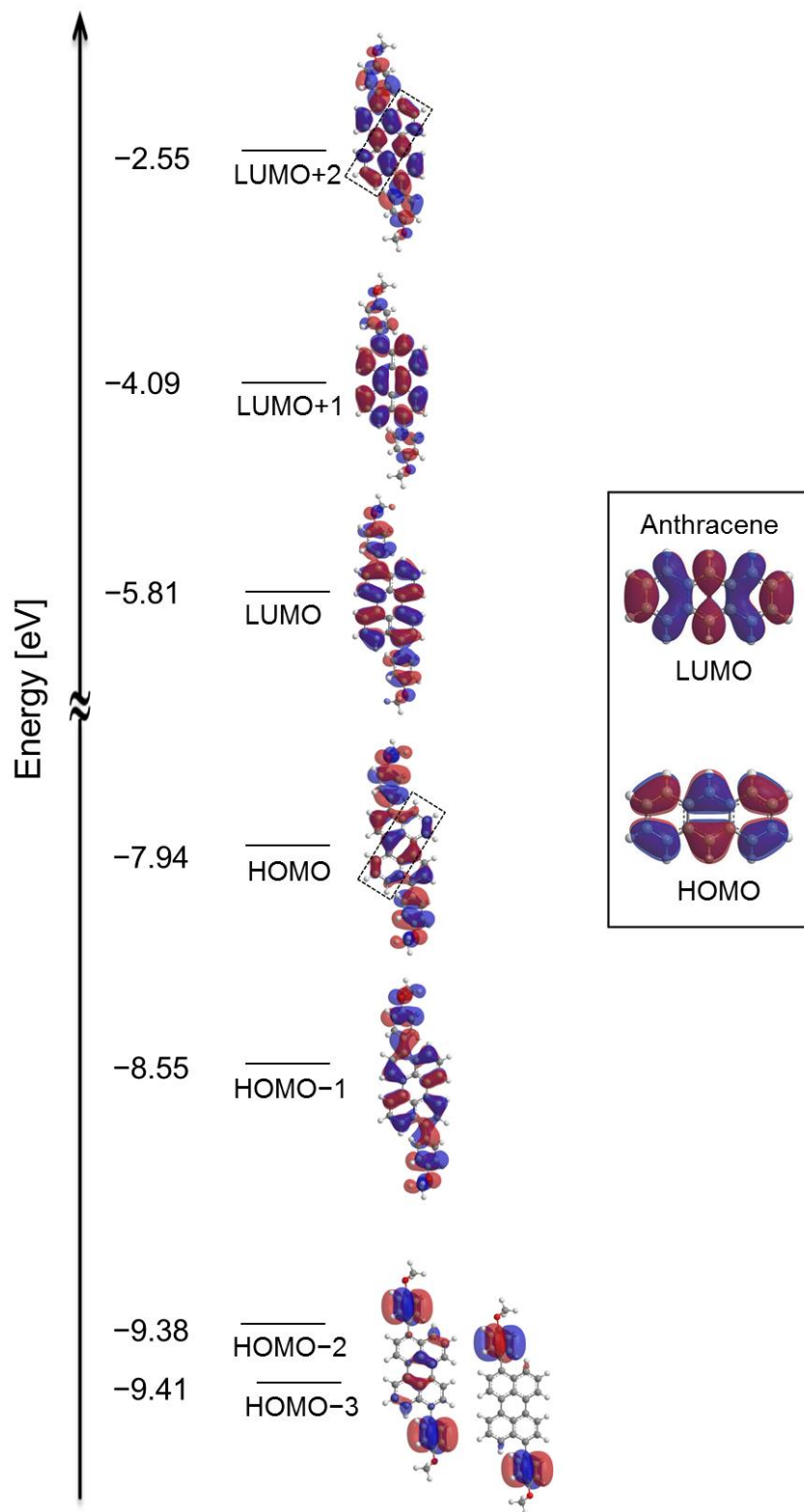


Figure 2-30. MO diagrams of perylene, 2-5²⁺ (singlet). Inset shows the frontier orbital of anthracene

2-17 結論

ピレン誘導体 **2-1** および **2-4** は、固体状態でも中程度の蛍光量子収率を示し、有機発光デバイス^[45]への展開に期待できる分子であると考えられる。ラジカルカチオン **2-4⁺** は、明瞭な ESR シグナルを示し、スピン密度は分子全体に非局在化していた。一方、ジカチオン体 **2-4²⁺** は、ESR のシグナルは観測されず、¹³C NMR 測定の結果、芳香族領域に予測される 13 本のピークが観測された。このことから、ジカチオン体 **2-4²⁺** の基底状態は一重項状態であることが示唆された。ジカチオン体 **2-4²⁺** の結晶構造の結合距離を基に HOMA の値を計算した結果、2 電子酸化に伴い芳香族部分がビフェニル部位からナフチル部位に変化していることを実験事実として明らかにした。

ペリレン誘導体 **2-5** は中性状態ではナフタレンの芳香族性の寄与を示し、ジカチオン状態ではアントラセンの芳香族性の寄与を示した。一方、ペリレン誘導体 **2-6** は中性状態ではナフタレンの芳香族性の寄与を示し、ジカチオン状態ではフェナントレンの芳香族性の寄与を示した。実際、ペリレンジカチオン体 **2-5²⁺** は、360 nm 付近にアントラセン様の振動構造に由来する特徴的な吸収スペクトルを示した。

複数の実験的および理論的証拠から、ピレンジカチオン体 **2-4²⁺** およびペリレンジカチオン体 **2-5²⁺**、**2-6²⁺** の物性は、Clar 則によって十分に説明できることを証明した。Clar 則が、多環芳香族化合物のジカチオン体の構造とその反応性を予測するのに有用であることを実験的に証明した。

酸化に伴う芳香族性の変化は、他の多環芳香族炭化水素(PAHs)でも十分に起こりうると考えられる。このため、この章で得られた知見を用いて、新規 π 共役系分子の酸化種の安定性や構造的な特性を予測することができる。さらに、芳香族性の変化を利用することで、新たな有機反応の開拓につながれると考えられる。また、電荷を有した多環芳香族炭化水素の特徴的な吸収スペクトルは、明確な特徴を示し、星間媒質中であっても物質の同定が可能となる^[46]。

2-18 Supporting information

2-18-1 Instrumentation and Materials

^1H NMR (400 MHz) and ^{13}C NMR (100 MHz and 150 MHz) spectra were recorded with JEOL JNM-ECX 400 and JEOL JNM-ECP 400 and JEOL JNM-ECA 600 spectrometers at ambient temperature by using tetramethylsilane as an internal standard. The high-resolution MS were measured by a JEOL spiralTOF JMS-S3000 spectrometer using positive ion modes. X-ray crystallographic data were recorded at 90 K on a Bruker APEX II X-Ray diffractometer equipped with a large area CCD detector by using graphite monochromated Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) or at 103 K on a Rigaku R-Axis RAPID/S using Mo-K α radiation. The diffraction data were solved with the SIR-97 program and refined with the SHELX-97 program.^[47]

UV/Vis absorption spectra were measured with a JASCO UV/Vis/NIR spectrophotometer V-670. Fluorescence spectra were measured with a JASCO FP-6600 spectrophotometer. Fluorescence quantum yields were measured on a Hamamatsu Absolute PL Quantum Yield Measurement System C9920-02. CV measurements were conducted in a solution of 0.1 M TBAPF₆ in dry dichloromethane with a scan rate of 100 mV/s at room temperature in an argon-filled cell. A glassy carbon electrode and a Pt wire were used as a working and a counter electrode, respectively. An Ag/Ag⁺ electrode was used as reference electrodes, which were normalized with the half-wave potential of ferrocene/ferrocenium⁺ (Fc/Fc⁺) redox couple. ESR spectra were measured with JEOL JES-FA100N. TLC and gravity column chromatography were performed on Art. 5554 (Merck KGaA) plates and silica gel 60N (Kanto Chemical), respectively. Gel permeation chromatography (GPC) was performed on JAI LC-9225NEXT eluted with chloroform. All other solvents and chemicals were reagent-grade quality, obtained commercially, and used without further purification. For spectral measurements, spectral-grade solvents were purchased from Nacalai Tesque. Melting points were measured with a YAMAKO MP-J3.

DFT calculations details

Density functional theory (DFT) calculations were employed with Gaussian 09 package. Ground states of neutral state were calculated the B3LYP level of theory with basis set 6-31G(d), and radical cation and dication state were calculated the combination of global hybrid functionals with exact-exchange admixtures of 35% (BLYP35) with basis set SVP with CPCM solvent model implementations in MeCN. The calculated absorptions were computed at the TD-DFT level with the same functional and solvent. NICS values were calculated at the B3LYP/6-311++G(2d,p) level using optimized structure and the standard GIAO procedure.

2-18-2 Experimental Sections

1,3,6,8-Tetrakis(3,3,4,4-tetramethyl-1,3,2-dioxaboranyl)pyrene 2-12: A solution of 1,3,6,8-tetrabromopyrene (5.0 g, 9.66 mmol), 4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (20 ml, 0.138 mol) and Et₃N (30 ml, 0.216 mol) in dry toluene (100 ml) was degassed with argon for 30 min. To the mixture, [1,3-bis(diphenylphosphino)propane]nickel(II) chloride (1.0 g, 1.84 mmol) was added, and the resultant solution was refluxed under argon atmosphere for 2 days. The progress of the reaction was monitored by APCI mass spectroscopic analysis. After cooled to room temperature, the organic products were extracted with CH₂Cl₂ and washed with cool water. The organic layer was dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. Precipitation from CH₂Cl₂/toluene gave the pure title compound (5.0 g, 7.08 mmol, 74%) as a light gray solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.16 (s, 4H), 8.98 (s, 2H), and 1.50 (s, 48H) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 141.30, 137.96, 129.41, 123.96, 83.82, and 25.09 ppm; HR-MS (Spiral MALDI): *m/z*: calcd for C₄₀H₅₄B₄O₈, 706.4185 [M]⁺; found: 706.4198; UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε [M⁻¹cm⁻¹]) = 280 (2.4 × 10⁴), 291 (3.9 × 10⁴), 366 (3.6 × 10⁴), and 386 (4.7 × 10⁴) nm.

1-Bromo-4-mesityloxynaphthalene 2-7: To a solution of 1-(mesityloxy)naphthalene (2.0 g, 7.63 mmol) in CH₃CN (100 ml) was added NBS (1.5 g, 8.43 mmol) under nitrogen in the dark for 3 h. After the reaction was completed, the solvent was evaporated under reduced pressure. The oil residue was purified by chromatography on silica gel (hexane), which gave **2-7** (2.4 g, 6.74 mmol, 90%) as a colorless oil. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.53 (d, *J* = 8.0 1H), 8.22 (d, *J* = 8.4 1H), 7.69-7.60 (m, 2H), 7.49 (d, *J* = 8.0 1H), 6.95 (s, 2H), 6.22 (d, *J* = 8.0 1H), 2.33 (s, 3H), and 2.08 (s, 6H) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 153.34, 148.70, 134.82, 132.75, 130.83, 129.71, 129.46, 127.89, 127.03, 126.21, 126.18, 122.45, 113.76, 106.72, 20.81, and 15.99 ppm; HR-MS (EI): *m/z*: calcd for C₁₉H₁₇O₁Br₁, 340.0463 [M]⁺; found: 340.0459; UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 304 and 318 (sh) nm.

2-(4-(Mesityloxy)naphthalene-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane 2-8: To a solution of **2-7** (2.0 g, 5.87 mmol), 4,4,4',4',5,5',5'-octamethyl-2,2'-bis(1,3,2-dioxaborolane) (2.1 g, 8.27 mmol), and KOAc (3.6 g, 36.7 mmol) in 1,4-dioxane (10 ml) was degassed by three freeze-pump-thaw cycles. [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II), dichloromethane adduct (150 mg, 0.18 mmol) was added to the solution through counter flow

argon, the mixture was heated at 85 °C for 14 h. The reaction mixture was poured to water and extracted with CH₂Cl₂. The organic phase was dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. The solid residue was purified by chromatography on silica gel (CH₂Cl₂/hexane = 1:3), which gave **2-8** (1.4 g, 3.61 mmol, 61%) as a white solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.81 (d, *J* = 8.4 1H), 8.53 (d, *J* = 8.4 1H), 7.85 (d, *J* = 7.6 1H), 7.87-7.52 (m, 2H), 6.95 (s, 2H), 6.33 (d, *J* = 7.6 1H), 2.34 (s, 3H), 2.07 (s, 6H), and 1.39 (s, 12H) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 156.29, 148.78, 138.54, 136.65, 134.60, 130.92, 129.61, 128.31, 127.01, 125.07, 124.82, 122.04, 105.44, 83.43, 24.93, 20.84, and 15.99 ppm; HR-MS (EI): *m/z*: calcd for C₂₅H₂₉O₃¹⁰B, 387.2246 [M]⁺; found: 387.2242; UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 303, 312 (sh) nm.

1,3,6,8-Tetrakis(4-(mesityloxy)naphthalene-1-yl)pyrene 2-1: A mixture of aqueous 0.5 M K₃PO₄ solution (20 ml) and THF (30 ml) was degassed by three freeze-pump-thaw cycles. Compound **2-12** (300 mg, 0.42 mmol), **2-7** (630 mg, 1.84 mmol), and Buchwald catalyst^[48] (70 mg, 0.1 mmol) were added to the solution through counter flowed by argon, the mixture was heated at 60 °C for 8 h. After cooled to room temperature, the reaction mixture was poured into water and extracted with CH₂Cl₂. The organic layer was dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. The solid residue was purified by chromatography on silica gel (CH₂Cl₂/hexane = 1:2). Recrystallization from CHCl₃/hexane gave **2-1** (169 mg, 0.14 mmol, 32%) as a pale yellow solid. ¹H NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 60 °C): δ = 8.61 (d, *J* = 8.0 4H), 8.05 (s, 2H), 7.69 (s, 4H), 7.58-7.51 (m, 8H), 7.43-7.36 (m, 8H), 6.96 (s, 8H), 6.47 (d, *J* = 7.6 4H) 2.34 (s, 12H), and 2.16 (s, 24H) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 153.09, 148.85, 135.36, 134.53, 133.98, 130.96, 129.78, 129.68, 129.61, 128.56, 128.40, 126.53, 125.70, 125.11, 124.77, 124.75, 122.24, 120.20, 105.65, 20.84, and 16.21 ppm; HR-MS (Spiral MALDI): *m/z*: calcd for C₉₂H₇₄O₄, 1242.5582 [M]⁺; found, 1242.5576; UV-vis (toluene): λ_{max} (ε [M⁻¹cm⁻¹]) = 372 (4.1 × 10⁴) nm.

1,3,6,8-Tetrakis(4,5-bis(mesityloxy)anthracen-9-yl)pyrene 2-2: A mixture of aqueous 0.5 M K_3PO_4 solution (5 ml) and THF (5 ml) was degassed by three freeze-pump-thaw cycles. Compound **2-12** (18 mg, 0.03 mmol), **2-9** (60 mg, 0.11 mmol), and Buchwald catalyst^[48] (5 mg, 6.5 μ mol) were added to the solution through counter flowed by argon, the mixture was heated at 50 °C for 8 h. After cooled to room temperature, the reaction mixture was poured into water and extracted with CH_2Cl_2 . The organic layer was dried over Na_2SO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. The solid residue was purified by chromatography on silica gel ($CHCl_3$), which gave **2-2** (20 mg, 0.010 mmol, 40%) as a yellow solid. 1H NMR (400 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 60 °C): δ = 9.88 (s, 4H), 8.16 (s, 2H), 7.52 (s, 4H), 7.26 (d, J = 8.8 8H), 7.07 (t, J = 8.4 8H), 6.94 (s, 16H), 6.28 (d, J = 7.2 8H) 2.32 (s, 24H), and 2.15 (s, 48H) ppm; ^{13}C NMR of **2-2** could not be measured due to the low solubility; HR-MS (Spiral MALDI) m/z : calcd for $C_{144}H_{122}O_8$, 1978.9134 $[M]^+$; found, 1978.9120; UV-vis (toluene): λ_{max} (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 353 (sh, 3.2×10^4), 372 (4.5×10^4), 392 (5.8×10^4), and 414 (5.3×10^4) nm.

4,5,9,10-Tetrakis(4-(mesityloxy)naphthalen-1-yl)pyrene 2-3: A mixture of aqueous 0.5 M K_3PO_4 solution (30 ml) and THF (30 ml) was degassed by three freeze-pump-thaw cycles. Compound **2-13** (100 mg, 0.15 mmol), **2-8** (700 mg, 1.80 mmol), and Buchwald catalyst^[48] (50 mg, 0.07 mmol) was added to the solution through counter flowed by argon, the mixture was heated at 60 °C for 10 h. After cooled to room temperature, the reaction mixture was poured into water and extracted with CH_2Cl_2 . The organic layer was dried over Na_2SO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. The solid residue was purified by chromatography on silica gel (CH_2Cl_2 /hexane = 1:3), followed by recycling GPC. Recrystallization from $CHCl_3$ /hexane gave **2-3** (35 mg, 0.03 mmol, 18%) as a white solid. 1H NMR (400 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 100 °C): δ = 8.47 (d, J = 8.0 4H), 7.73 (d, J = 8.0 4H), 7.67 (s, 2H), 7.64 (d, J = 8.0 4H), 7.47 (t, J = 8.0 4H), 7.31 (t, J = 8.0 4H), 7.03 (d, J = 8.0 4H), 6.91 (s, 8H), 6.03 (d, J = 8.0 4H) 2.33 (s, 12H), and 1.99 (bs, 24H) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, $C_2D_2Cl_4$): δ = 153.03, 149.33, 137.93, 134.85, 134.61, 132.39, 131.23, 130.41, 129.80, 127.55, 126.96, 126.58, 126.31, 125.47, 125.26, 124.94, 124.57, 122.25, 105.62, 20.84, 16.15 and 16.06 ppm; HR-MS (Spiral MALDI): m/z : calcd for $C_{92}H_{74}O_4$, 1242.5582 $[M]^+$; found, 1242.5587; UV-vis (toluene): λ_{max} (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 304 (5.0×10^4), 322 (sh, 4.2×10^4), 353 (2.8×10^4), 380 (sh, 1.9×10^3), nm.

1,3,6,8-Tetrakis(4-mesityloxyphenyl)pyrene 2-4: A mixture of aqueous 0.5 M K₃PO₄ solution (20 ml) and THF (20 ml) was degassed by three freeze-pump-thaw cycles. 2-(4-Chlorophenoxy)-1,3,5-trimethylbenzene **2-10** (460 mg, 1.86 mmol), **2-12** (290 mg, 0.41 mmol), and Buchwald catalyst^[48] (80 mg, 0.10 mmol) was added to the solution through cannula followed by argon, the mixture was heated at 50 °C for 8 h. After cooled to room temperature, the reaction mixture was poured into water and extracted with CH₂Cl₂. The organic layer was dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. The solid residue was purified by chromatography on silica gel (CH₂Cl₂/hexane = 1:3), then followed by recycling GPC. Reprecipitation from CHCl₃/MeOH gave **2-4** (160 mg, 0.15 mmol, 37%) as a pale yellow solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.15 (s, 4H), 7.95 (s, 2H), 7.52 (d, *J* = 8.0 Hz, 8H), 6.94 (s, 4H), 6.91 (d, *J* = 8.0 Hz, 8H), 2.32 (s, 12H), and 2.18 (s, 24H) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 157.47, 148.86, 136.68, 134.52, 133.97, 131.82, 131.06, 129.62, 129.53, 128.00, 126.06, 125.11, 114.50, 20.82, and 16.37 ppm; HR-MS (Spiral MALDI): *m/z*: calcd for C₇₆H₆₆O₄, 1042.4956 [M]⁺; found, 1042.4961; UV-vis (toluene): λ_{max} (ε [M⁻¹cm⁻¹]) = 306 (5.7 × 10⁴) and 393 (4.9 × 10⁴) nm.

3,9-Dibromoperylene 2-14: Perylene (1.20 g, 4.76 mmol) was dissolved in benzene at 70 °C, then Br₂ (2.30 g, 14.4 mmol) was slowly added for about 30 min. The mixture was kept at 40 °C and stirred overnight. The mixture was cooled and the precipitates were separated. Then, the products were purified by repeated recrystallizations from aniline-nitrobenzene (1/1 v/v). 3,9-Dibromoperylene gave yellow needle crystal (120 mg, 0.29 mmol, 6%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.25 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 8.14 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.05 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.80 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H) and 7.61 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H) ppm; mp: 290-291 °C (sublimation point); HR-MS (EI): *m/z*: calcd for C₂₀H₁₀⁷⁹Br₂, 407.9149 [M]⁺; found, 407.9150; UV-vis (CHCl₃): λ_{max} = 402, 425 and 452 nm.

3,9-Bis(4-methoxyphenyl)perylene 2-5: A mixture of toluene (20 ml) and water (1 ml) was degassed by three freeze-pump-thaw cycles. 3,9-dibromoperylene (84 mg, 0.21 mmol), 4-methoxyphenylboronic acid (75 mg, 0.49 mmol), K₂CO₃ (90 mg, 0.65 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (47 mg, 0.04 mmol) was added to the solution, then the mixture was heated at 100 °C for 8 h. After cooled to room temperature, the reaction mixture was poured into water and extracted with CH₂Cl₂. The organic layer was dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. The solid residue was purified by chromatography on silica gel (CH₂Cl₂/hexane = 2:1), then reprecipitation from CHCl₃/MeOH gave **2-5** (54 mg, 0.12 mmol, 57%) as a yellow solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.25 (d, *J* = 3.2 Hz, 2H), 8.24 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 7.80 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.48–7.42 (m, 8H), 7.06 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H) and 3.92 (s, 6H) ppm; ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 159.04, 139.60, 133.11, 133.08, 131.05, 130.56, 129.04, 128.23, 127.78, 126.51, 125.99, 120.14, 120.06, 113.85 and 55.40 ppm; HR-MS (Spiral MALDI): *m/z*: calcd for C₃₄H₂₄O₂, 464.1771 [M]⁺; found, 464.1782; UV-vis (toluene): λ_{max} (ε [M⁻¹cm⁻¹]) = 435 (2.9 × 10⁴) and 461 (3.4 × 10⁴) nm.

3,10-Dibromoperylene 2-15: Perylene (1.20 g, 4.76 mmol) was dissolved in benzene at 70 °C, then Br₂ (1.20 g, 8.13 mmol) was slowly added for about 1 h. The mixture was kept at 40 °C and stirred overnight. The mixture was cooled and solid products were separated. Then, the reaction products were almost dissolved with aniline-nitrobenzene (1/1 v/v). The suspended solution was separated by Celite filtration and the filtrate was removed under reduced pressure. The yellow solid was purified by repeated recrystallizations from aniline-toluene (5/3 v/v). 3,10-Dibromoperylene gave yellow needle crystal (120 mg, 0.29 mmol, 6%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.29 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 8.14 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.12 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.79 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H) and 7.62 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H) ppm; mp: 265–266 °C; HR-MS (EI): *m/z*: calcd for C₂₀H₁₀⁷⁹Br₂, 407.9149 [M]⁺; found, 407.9151; UV-vis (CHCl₃): λ_{max} = 402, 425 and 452 nm.

3,10-Bis(4-methoxyphenyl)perylene 2-6: A mixture of toluene (20 ml) and water (1 ml) was degassed by three freeze-pump-thaw cycles. 3,10-Dibromoperylene (100 mg, 0.24 mmol), 4-methoxyphenylboronic acid (75 mg, 0.54 mmol), K₂CO₃ (100 mg, 0.72 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (56 mg, 0.05 mmol) was added to the solution, then the mixture was heated at 100 °C for 8 h. After cooled to room temperature, the reaction mixture was poured into water and extracted with CH₂Cl₂. The organic layer was dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. The solid residue was purified by chromatography on silica gel (CH₂Cl₂/hexane = 1:1), then reprecipitation from CH₂Cl₂/MeOH gave **2-6** (45 mg, 0.10 mmol, 40%) as a yellow solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.24 (dd, *J* = 6.8, 6.8 Hz, 4H), 7.81 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.48–7.43 (m, 8H), 7.06 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H) and 3.91 (s, 6H) ppm; ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 159.04, 139.49, 133.14, 133.08, 131.63, 131.06, 130.42, 128.99, 127.81, 126.50, 126.09, 120.42, 119.79, 113.85 and 55.40 ppm; HR-MS (Spiral MALDI): *m/z*: calcd for C₃₄H₂₄O₂, 464.1771 [M]⁺; found, 464.1772; UV-vis (toluene): λ_{max} (ε [M⁻¹cm⁻¹]) = 435 (3.1 × 10⁴) and 462 (3.7 × 10⁴) nm.

2-18-3 NMR

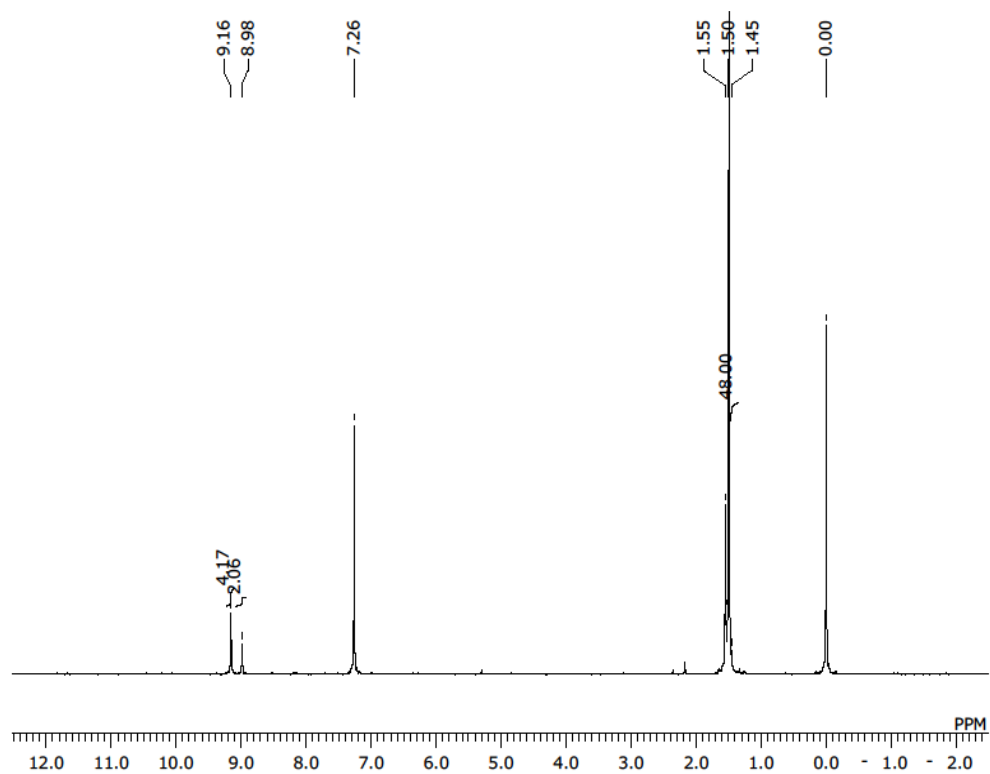


Figure S2-1. ¹H NMR spectrum of 1,3,6,8-tetraborylpyrene in CDCl₃ at room temperature.

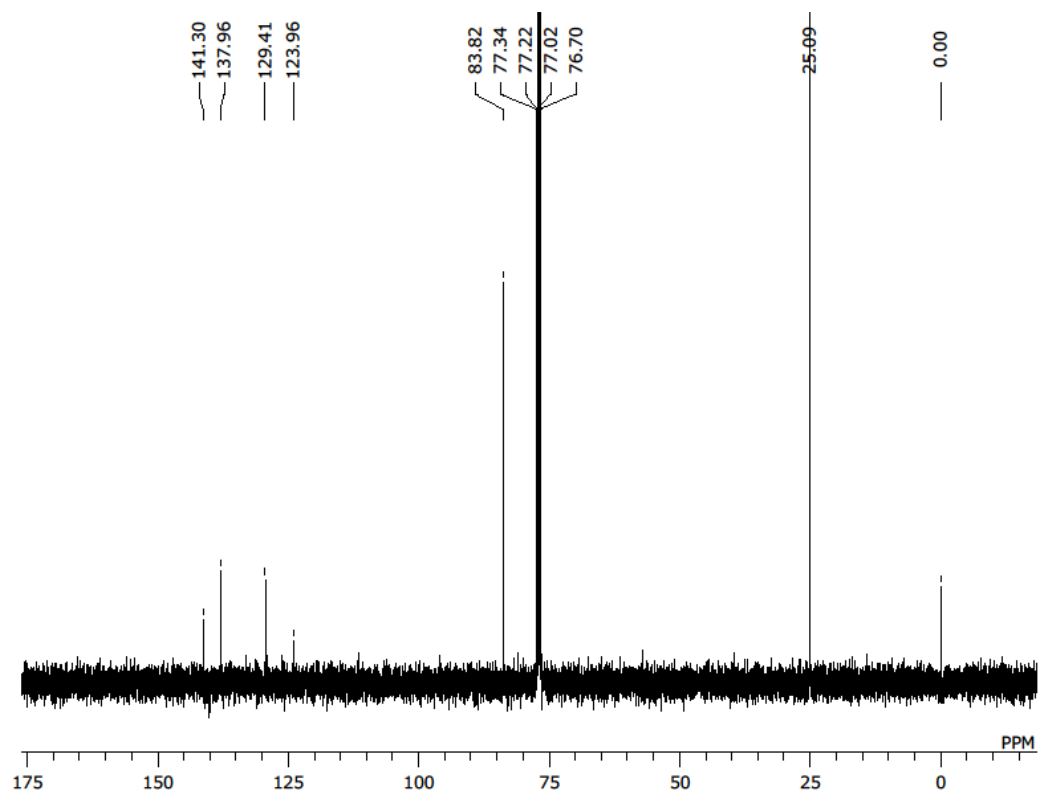


Figure S2-2. ¹³C NMR spectrum of 1,3,6,8-tetraborylpyrene in CDCl₃ at room temperature.

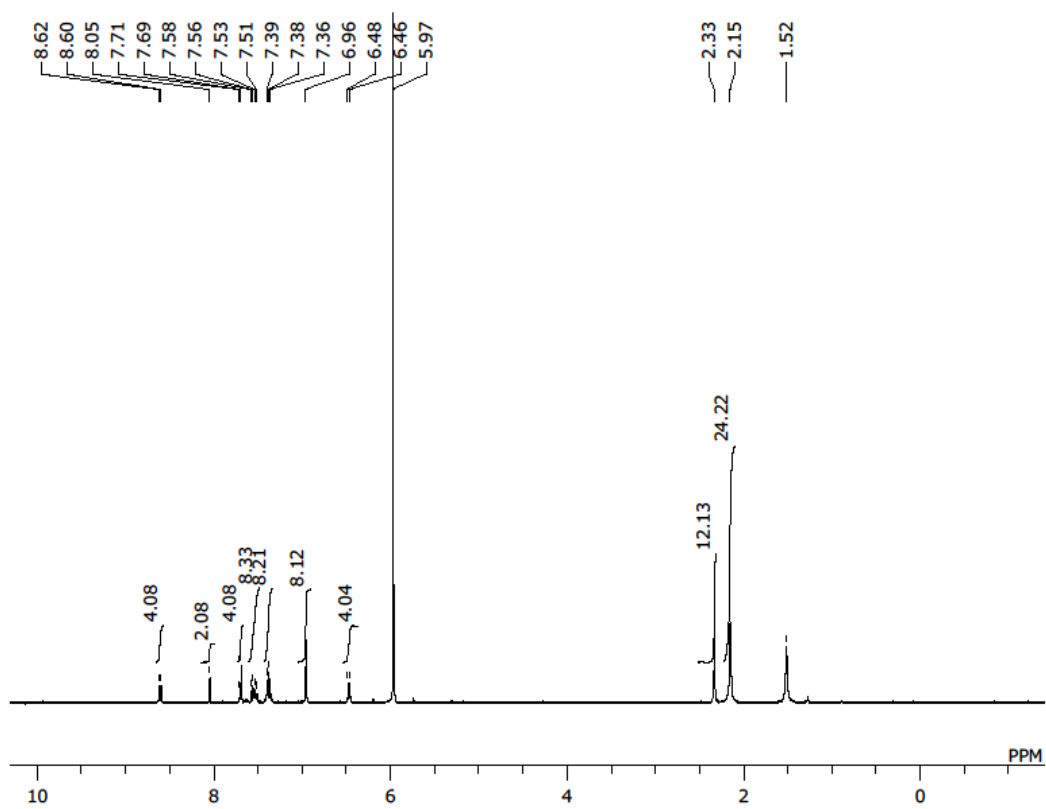


Figure S2-3. ^1H NMR spectrum of **2-1** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ at 60 °C.

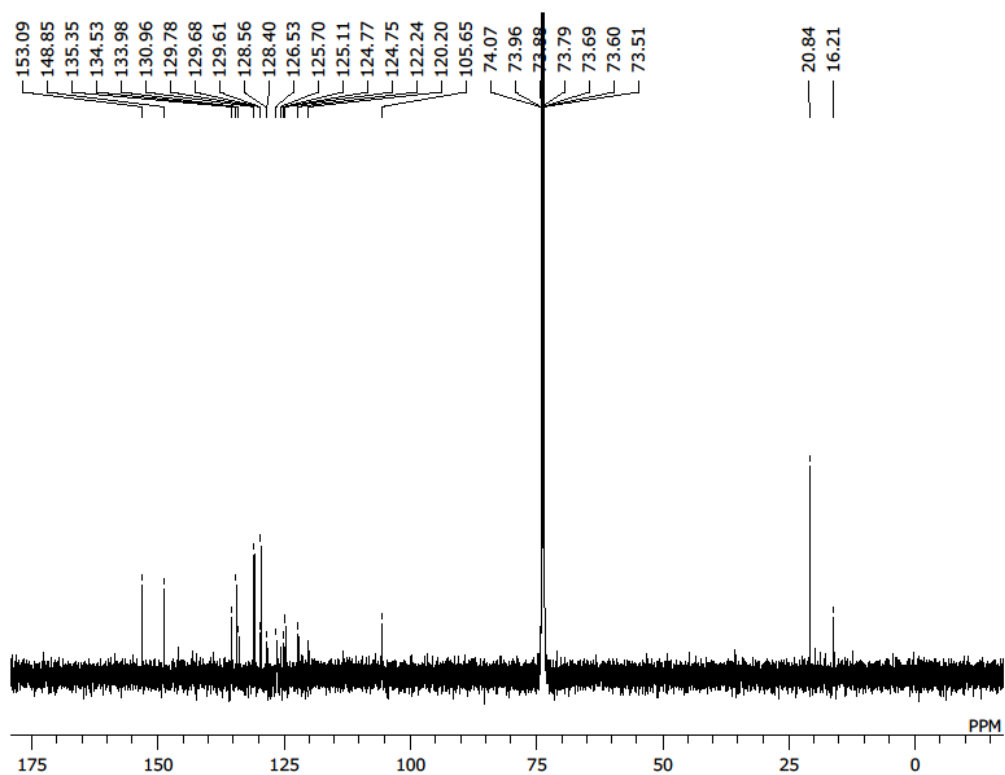


Figure S2-4. ^{13}C NMR spectrum of **2-1** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ at room temperature.

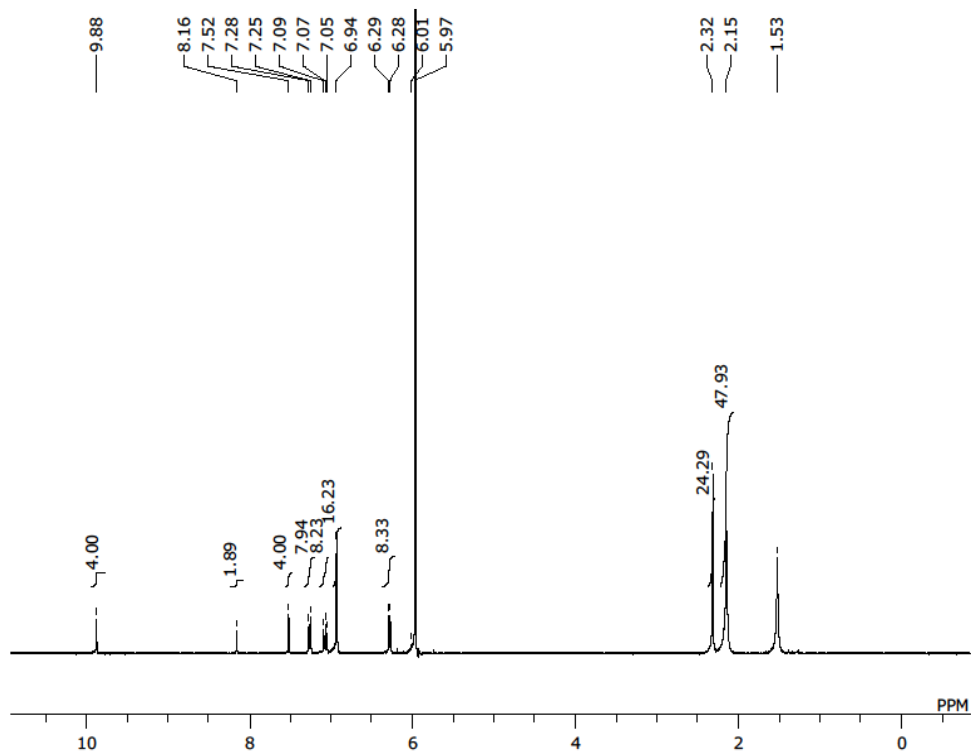


Figure S2-5. ^1H NMR spectrum of **2-2** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ at $60\text{ }^\circ\text{C}$.

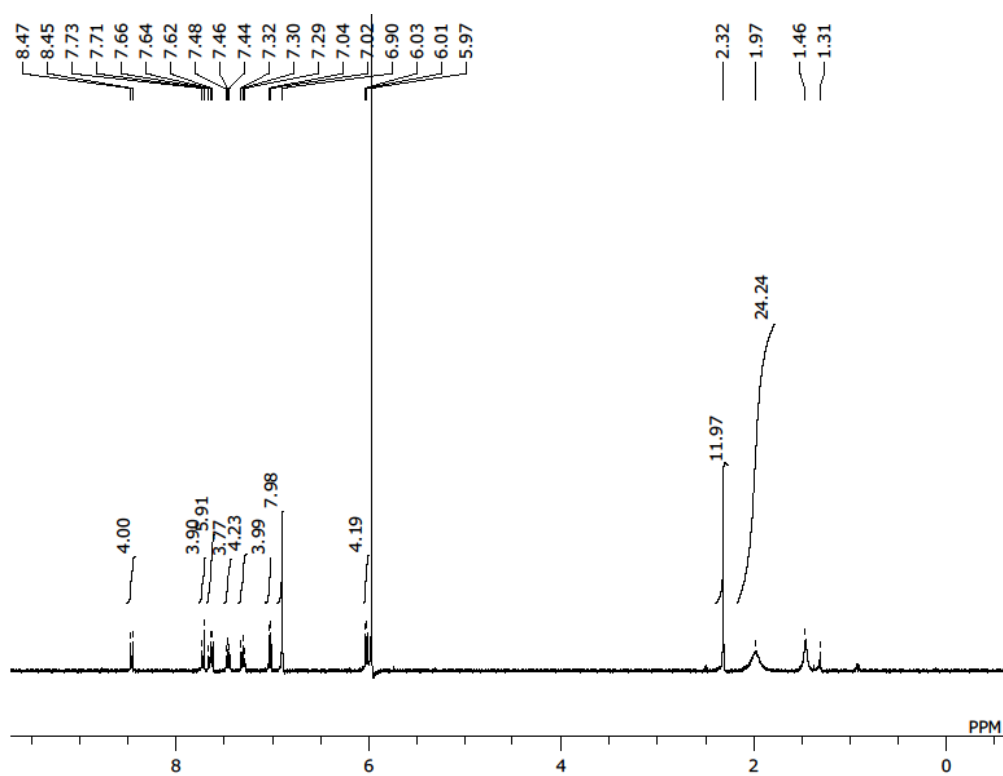


Figure S2-6. ^1H NMR spectrum of **2-3** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ at 100 °C.

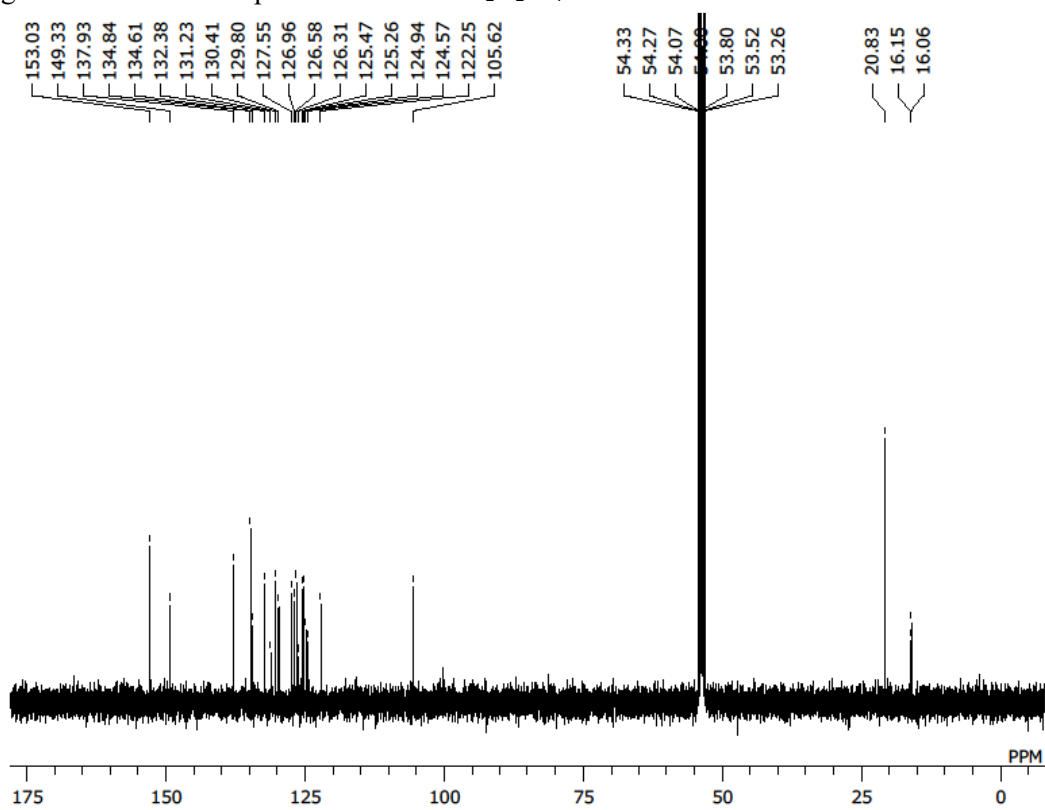


Figure S2-7. ^{13}C NMR spectrum of **2-3** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ at room temperature.

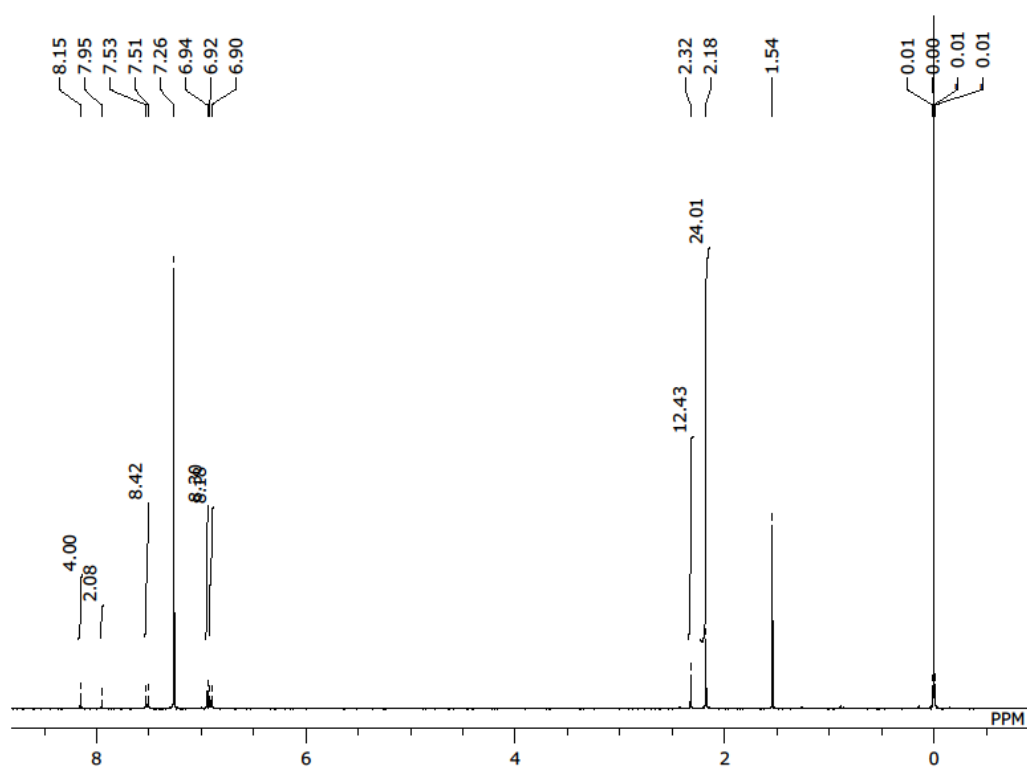


Figure S2-8. ^1H NMR spectrum of **2-4** in CDCl_3 at room temperature.

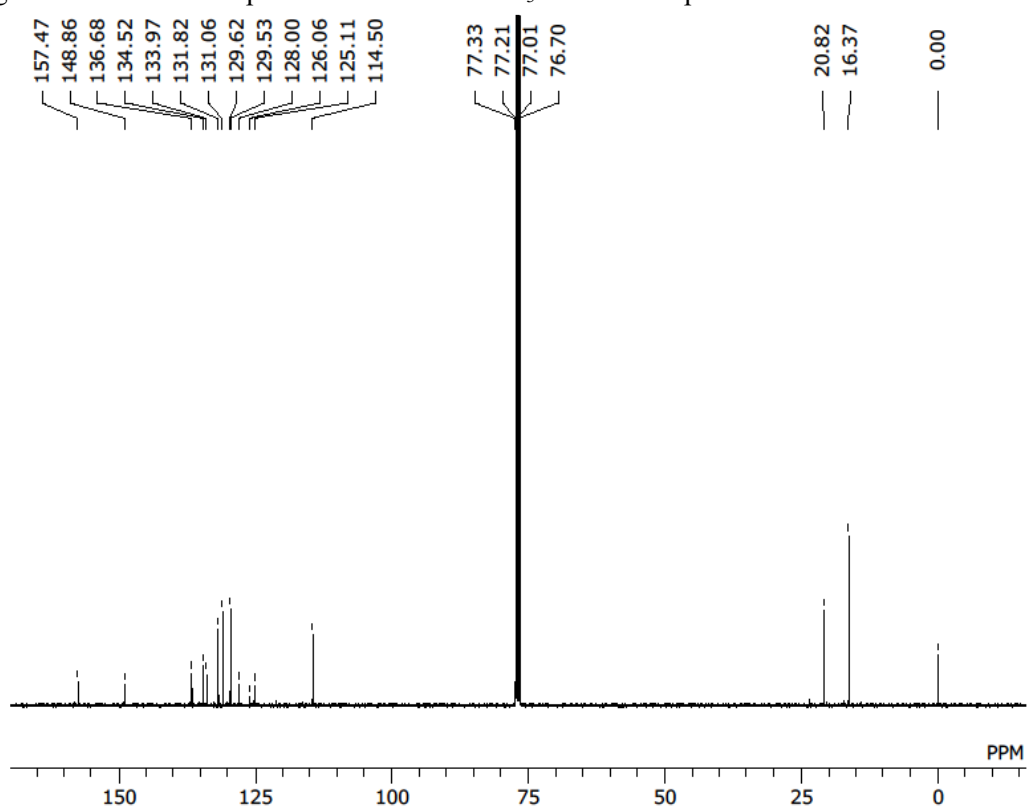


Figure S2-9. ^{13}C NMR spectrum of **2-4** in CDCl_3 at room temperature.

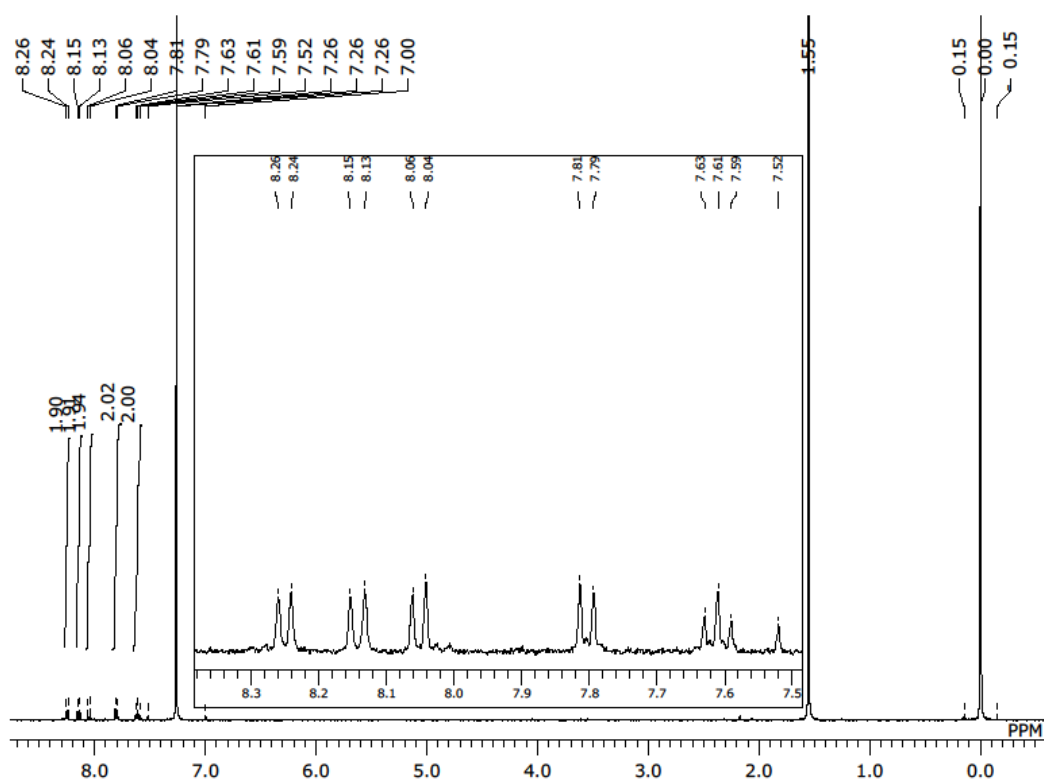


Figure S2-10. ^1H NMR spectrum of 3,9-dibromoperylene in CDCl_3 at room temperature.

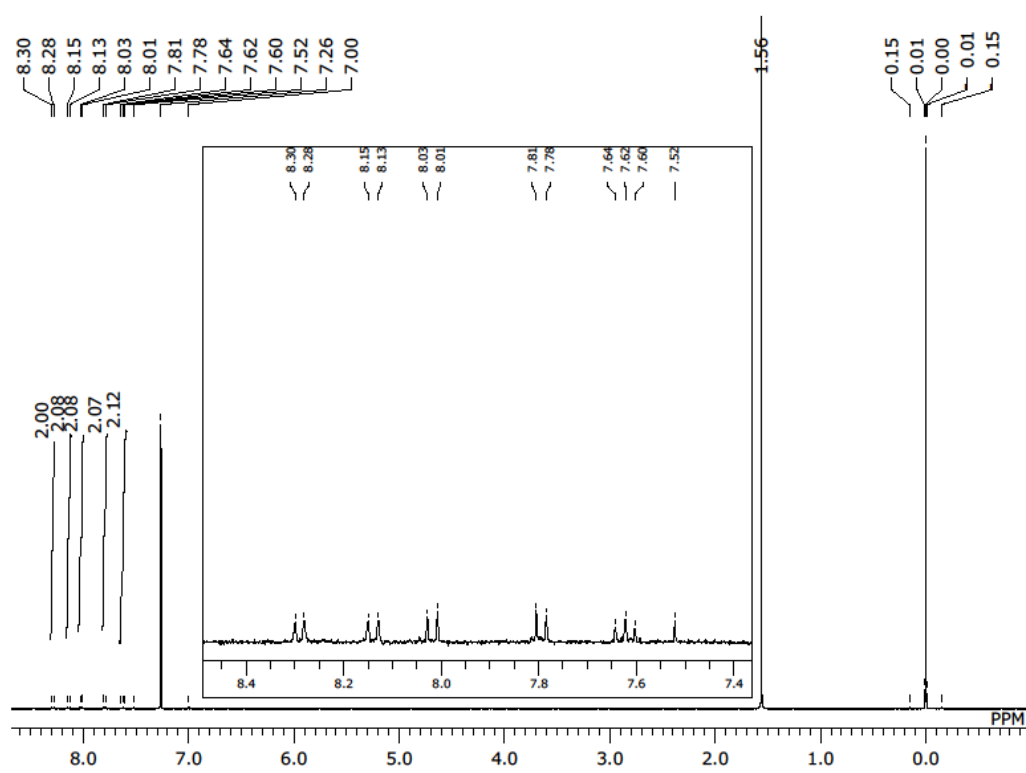


Figure S2-11. ^1H NMR spectrum of 3,10-dibromoperylene in CDCl_3 at room temperature.

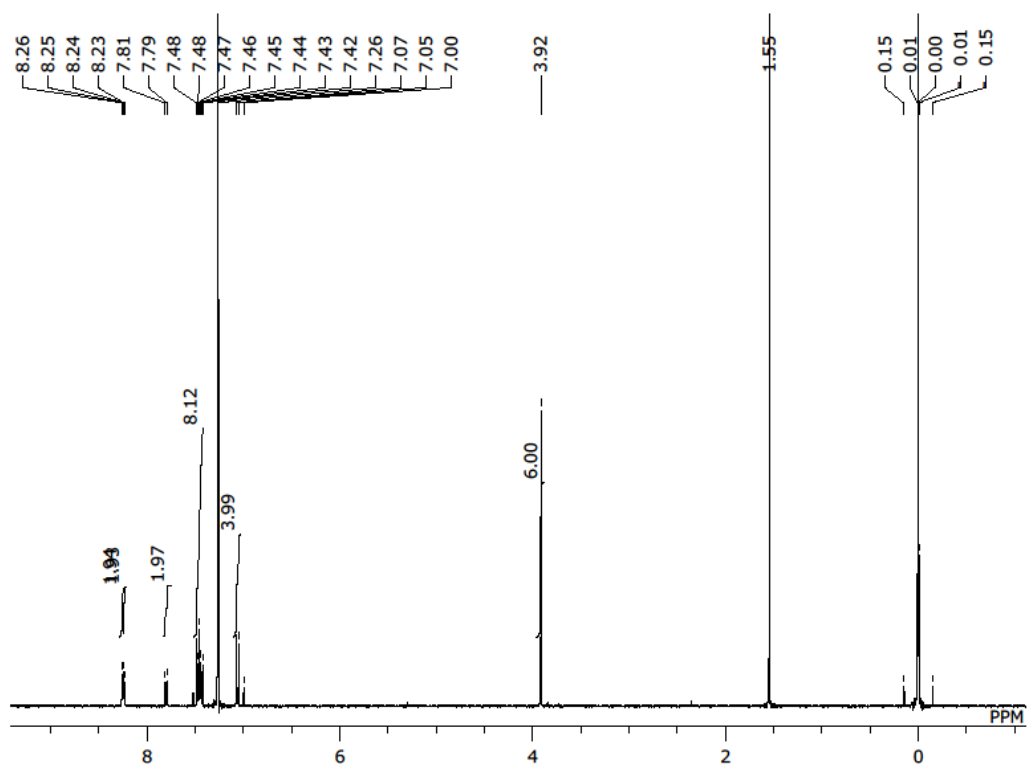


Figure S2-12. ^1H NMR spectrum of **2-5** in CDCl_3 at room temperature.

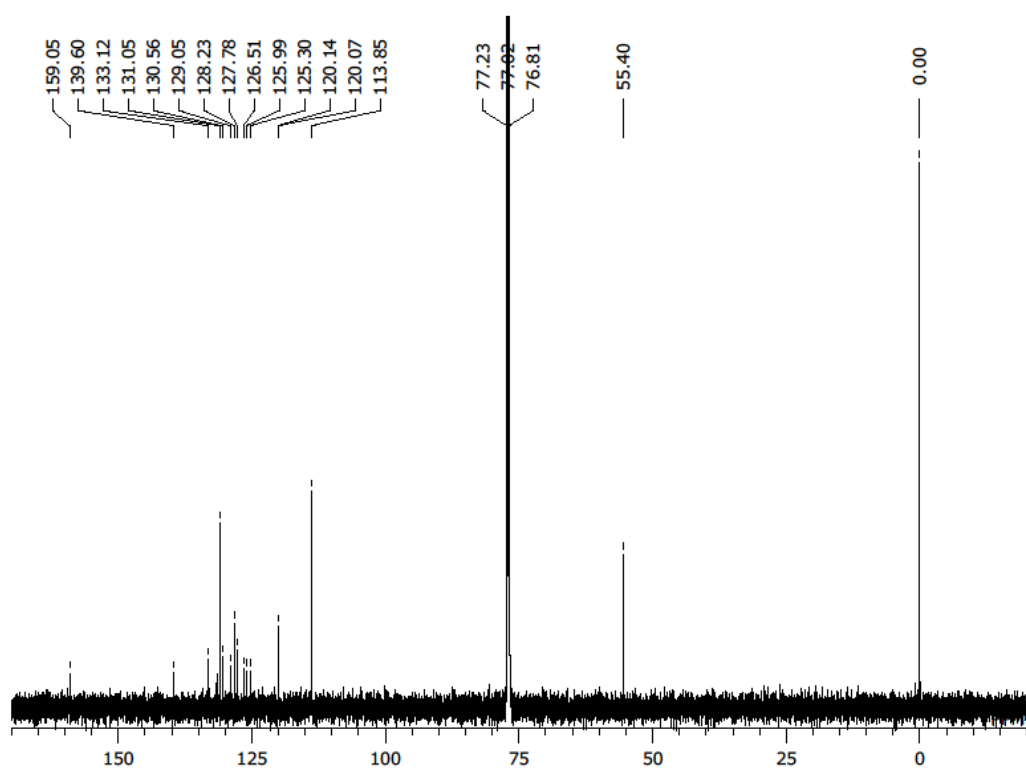


Figure S2-13. ^{13}C NMR spectrum of **2-5** in CDCl_3 at room temperature.

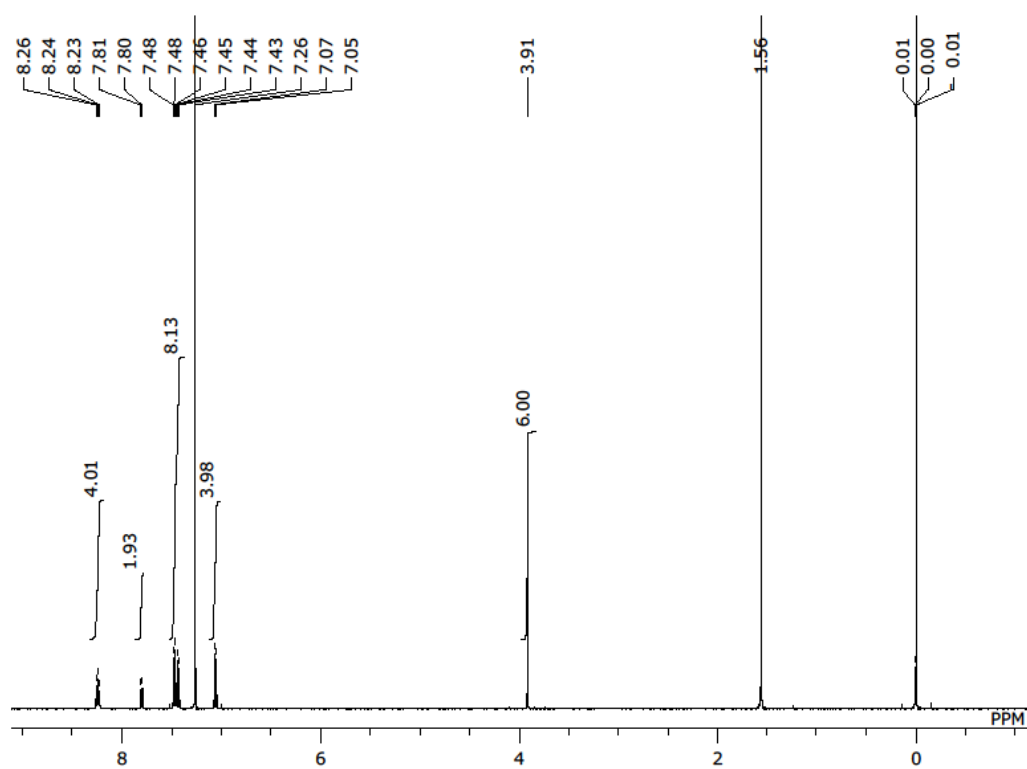


Figure S2-14. ^1H NMR spectrum of **2-6** in CDCl_3 at room temperature.

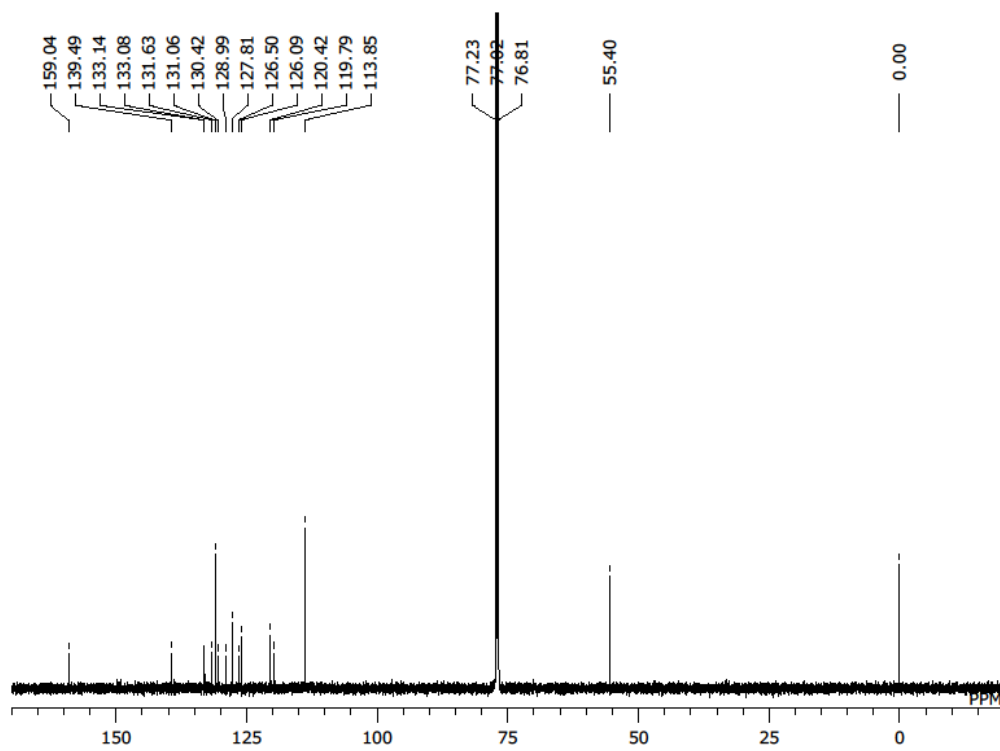


Figure S2-15. ^{13}C NMR spectrum of **2-6** in CDCl_3 at room temperature.

2-18-4 HR-MS

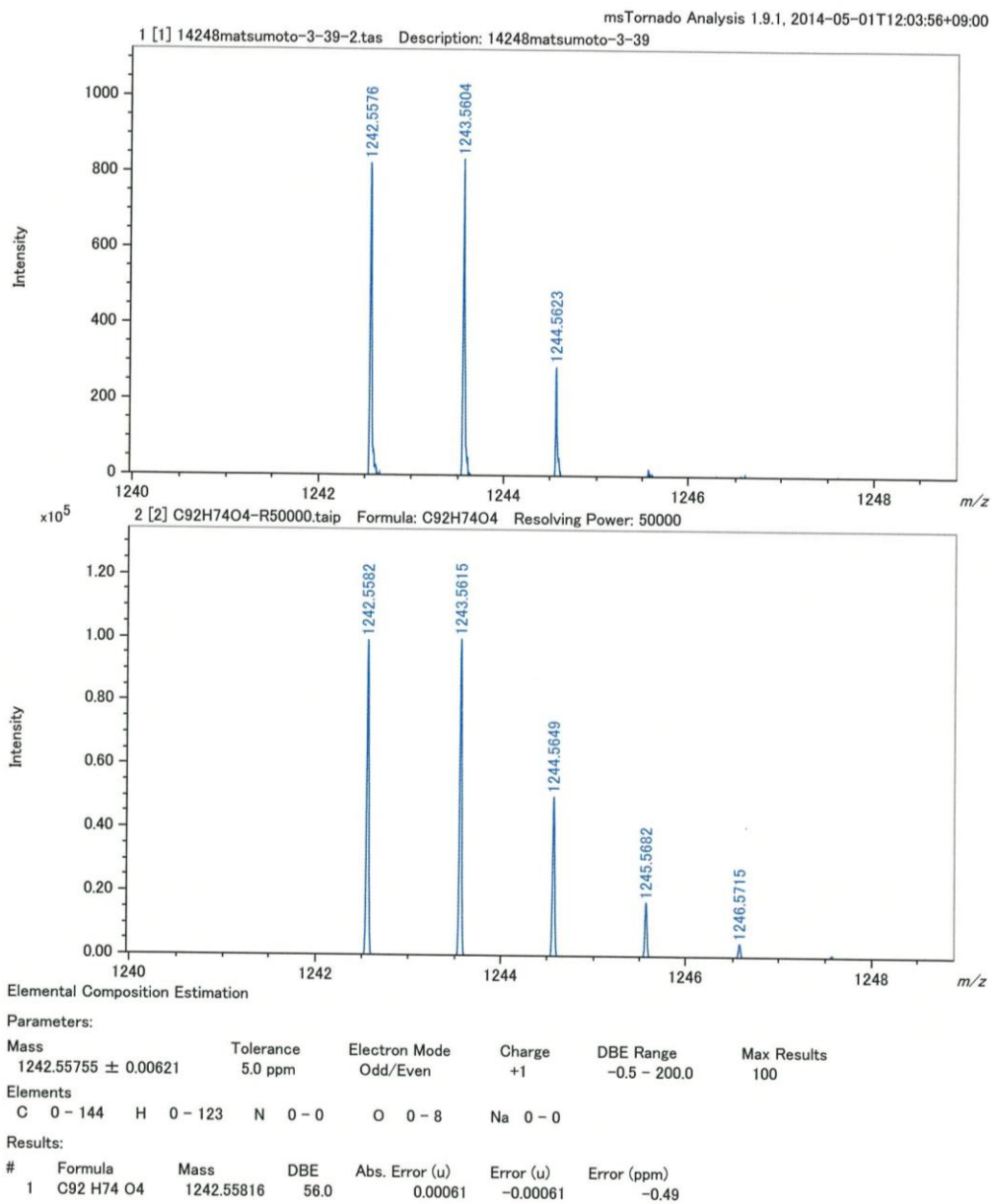


Figure S2-16. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of **2-1**.

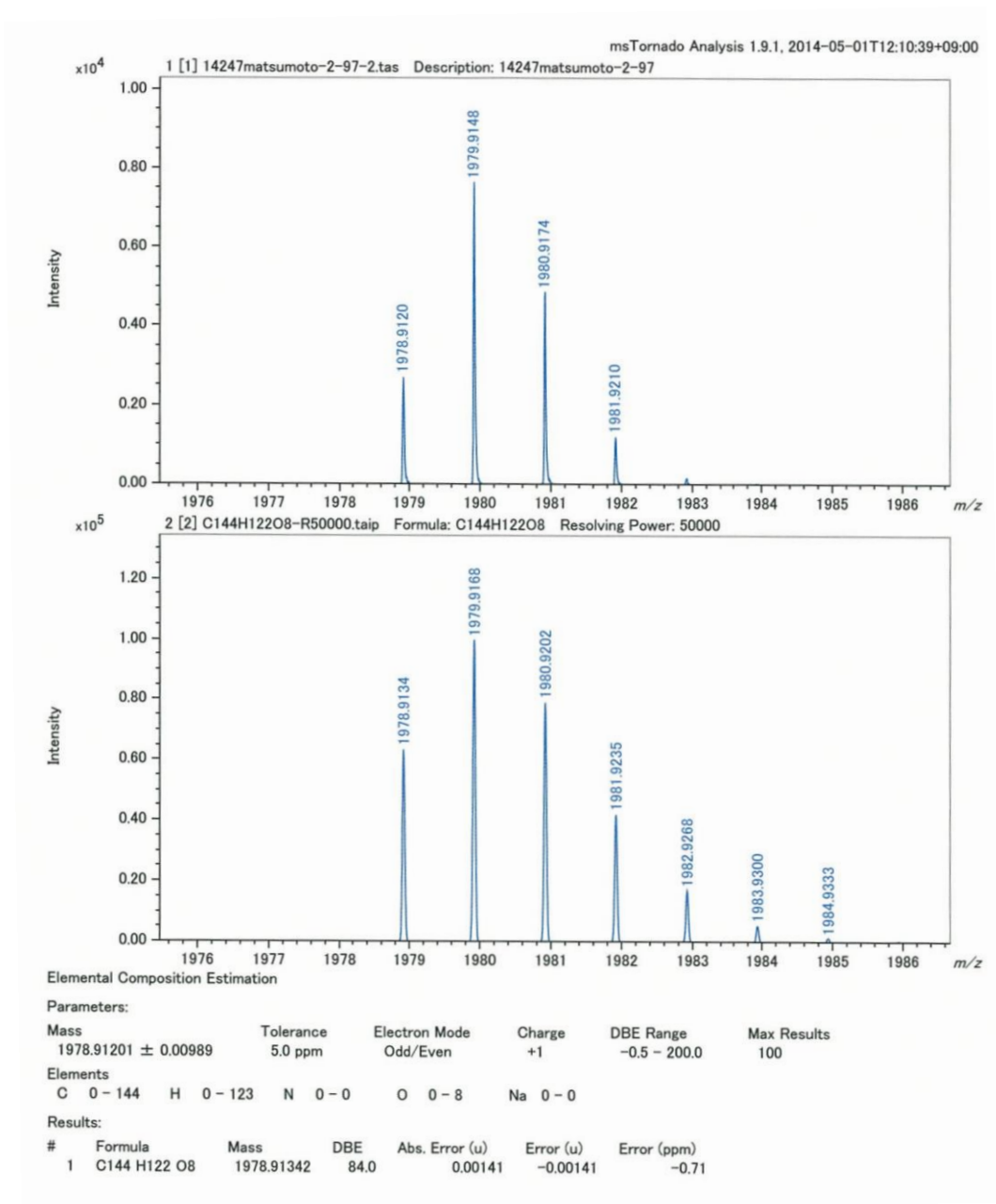


Figure S2-17. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of **2-2**.

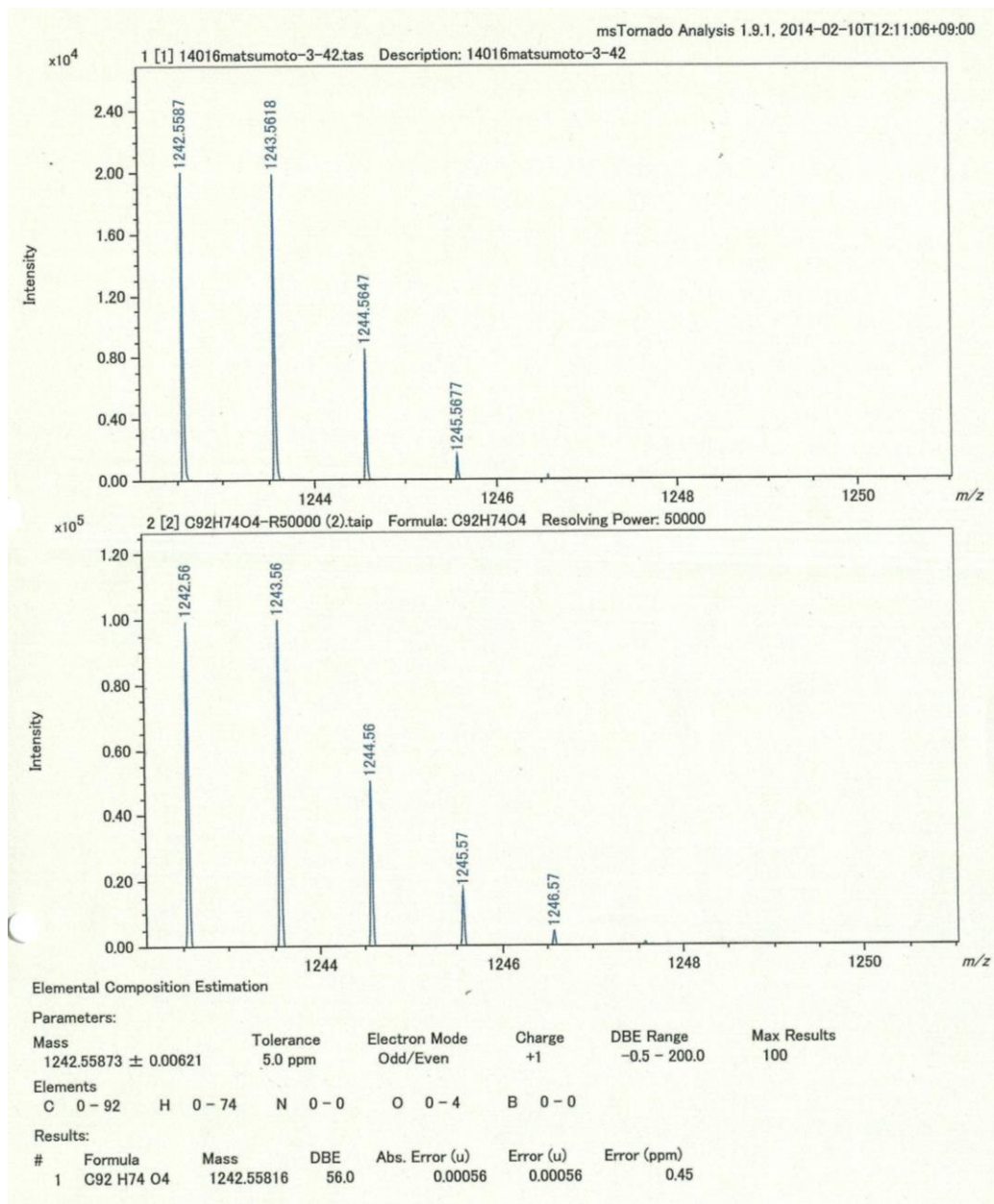


Figure S2-18. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of **2-3**.

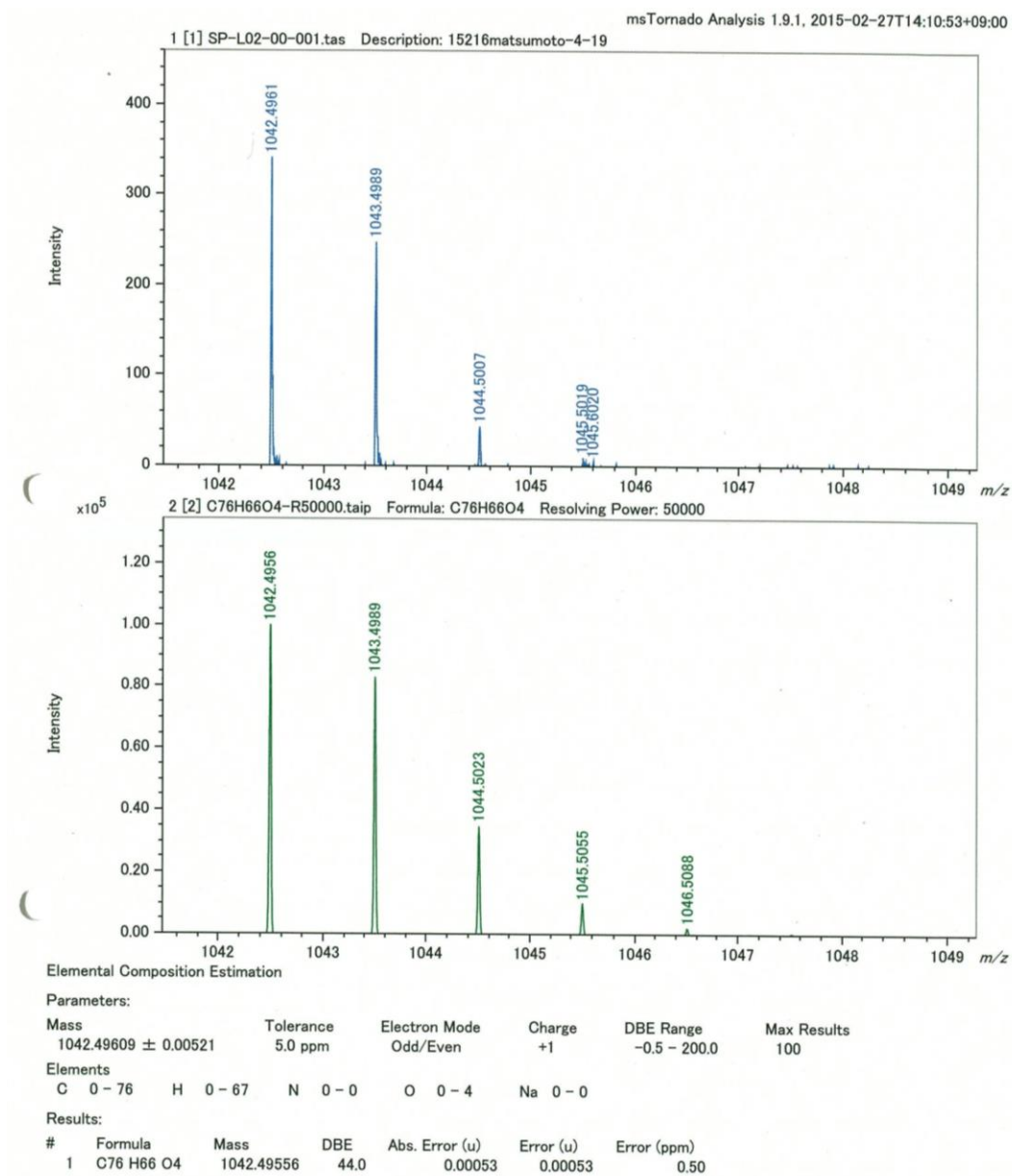


Figure S2-19. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of **2-4**.

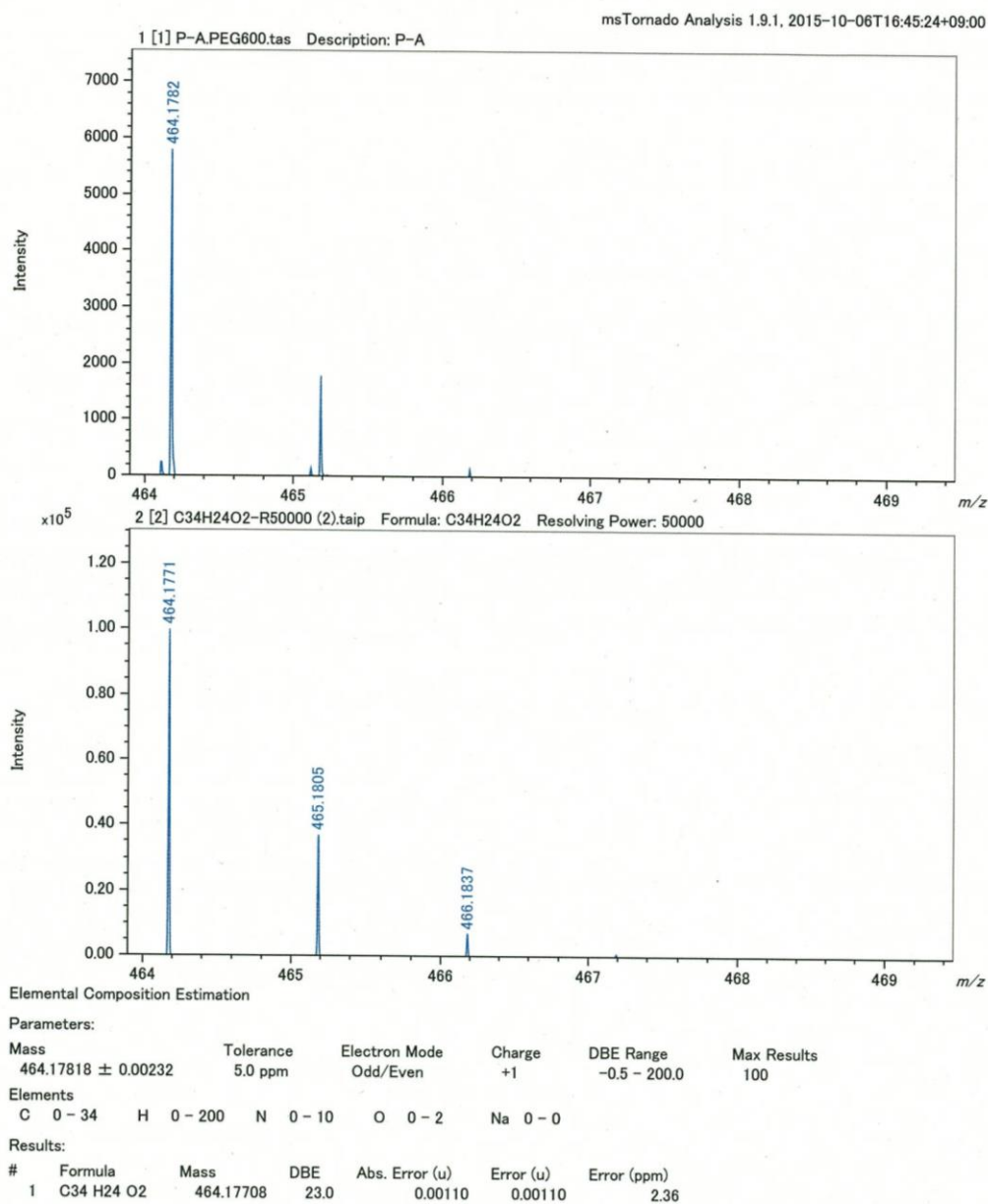
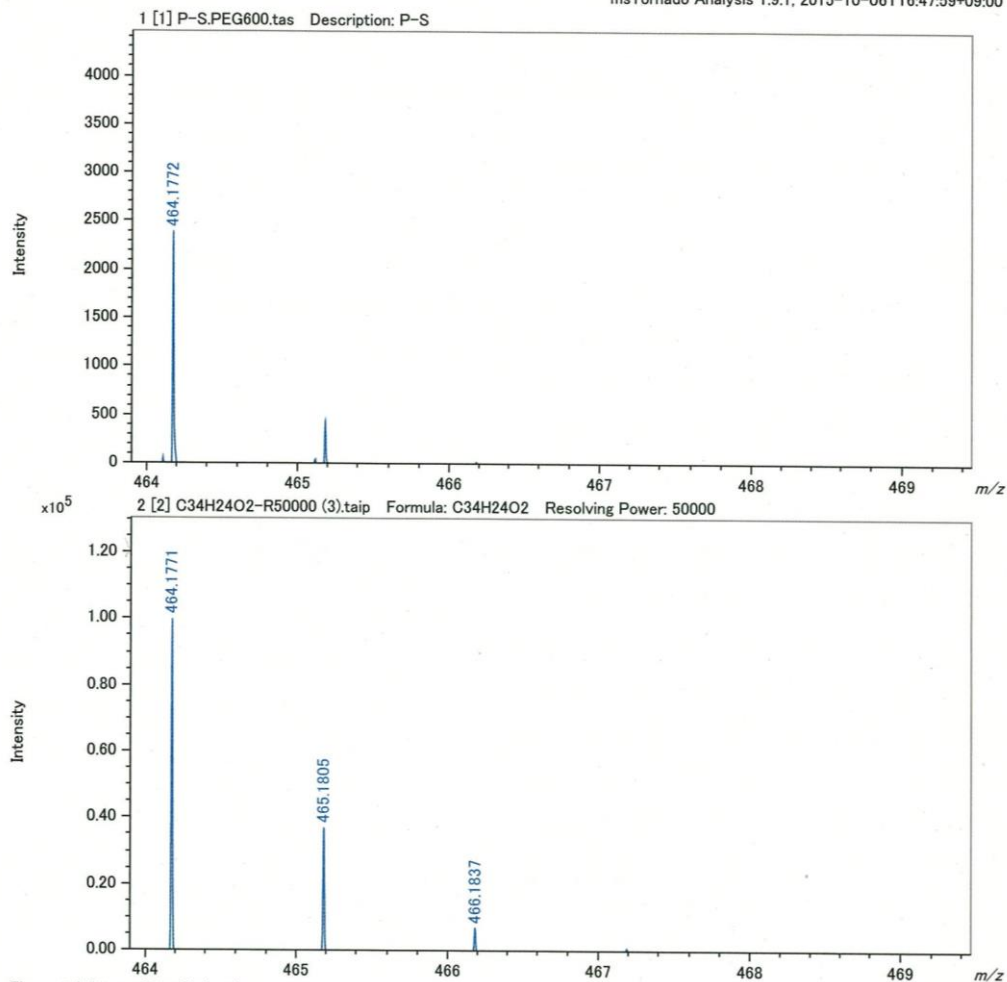


Figure S2-20. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of **2-5**.



Elemental Composition Estimation

Parameters:

Mass	Tolerance	Electron Mode	Charge	DBE Range	Max Results
464.17723 \pm 0.00232	5.0 ppm	Odd/Even	+1	-0.5 - 200.0	100

Elements

C	0 - 34	H	0 - 200	N	0 - 1	O	0 - 2	Na	0 - 0
---	--------	---	---------	---	-------	---	-------	----	-------

Results:

#	Formula	Mass	DBE	Abs. Error (u)	Error (u)	Error (ppm)
1	C34 H24 O2	464.17708	23.0	0.00015	0.00015	0.33

Figure S2-21. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of **2-6**.

2-18-5 X-Ray Crystal Structures

Table S2-1. Crystal data and structure refinement for 1, 3, 6, 8-tetraborylpyrene.

Empirical formula	C ₄₀ H ₅₄ B ₄ O ₈
Formula weight	706.07
Temperature	103(2) K
Wavelength	0.71075 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 12.2939(4) Å <i>b</i> = 10.7476(4) Å <i>β</i> = 109.6730(10)° <i>c</i> = 15.7067(5) Å
Volume	1954.19(11) Å ³
<i>Z</i>	2
Density (calculated)	1.200 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.080 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	756
Crystal size	0.20 × 0.13 × 0.12 mm ³
Theta range for data collection	3.20 to 25.35°
Index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflections collected	26936
Independent reflections	3550 [<i>R</i> (int) = 0.0399]
Completeness to theta = 25.35°	99.5 %
Max. and min. transmission	0.9905 and 0.9842
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	3550 / 4 / 268
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.065
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0742, <i>wR</i> ₂ = 0.2098
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0826, <i>wR</i> ₂ = 0.2218
Largest diff. peak and hole	0.721 and -0.293 e.Å ⁻³

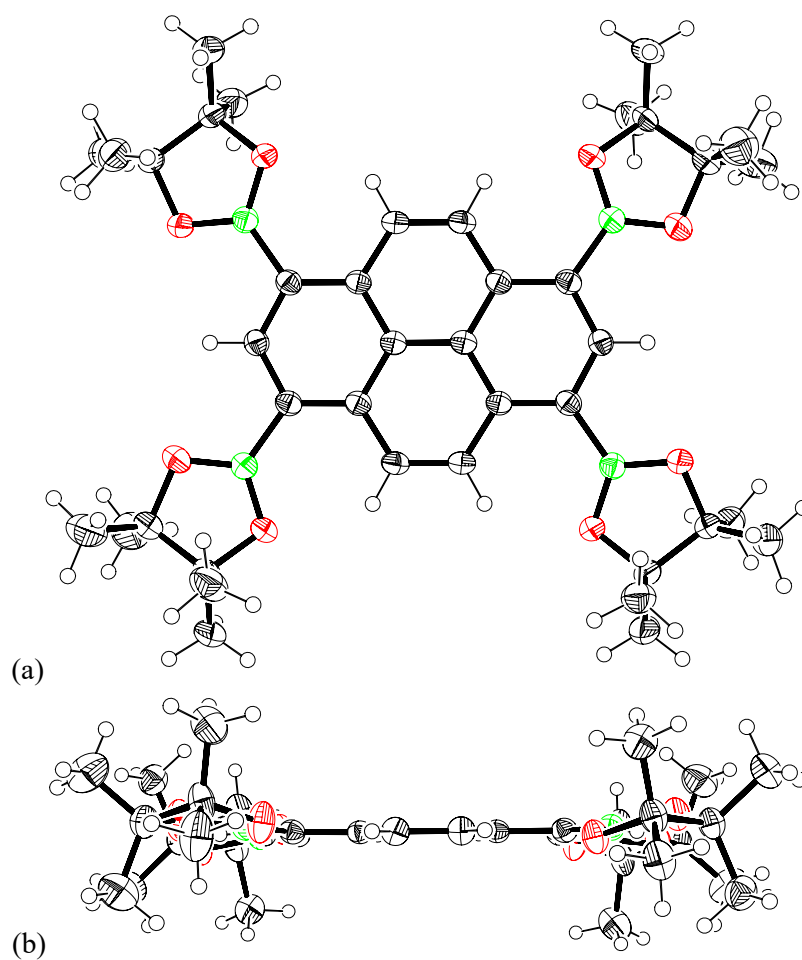


Figure S2-22. X-ray crystal structure of 1, 3, 6, 8-tetraborlypyrene. (a) Top view and (b) side view. Thermal ellipsoids were scaled to 50% probability.

Table S2-2. Crystal data and structure refinement for **2-1**.

Empirical formula	C ₁₂₀ H ₁₀₆ O ₄	
Formula weight	1612.05	
Temperature	90(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 12.656(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 72.271(3)^\circ$
	$b = 12.875(2) \text{ \AA}$	$\beta = 84.227(3)^\circ$
	$c = 16.048(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 63.603(3)^\circ$
Volume	2229.3(7) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.201 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.071 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	858	
Crystal size	0.30 × 0.20 × 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.80 to 25.00°	
Index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 19	
Reflections collected	11554	
Independent reflections	7713 [<i>R</i> (int) = 0.0337]	
Completeness to theta = 25.00°	98.4%	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.9965 and 0.9791	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	7713 / 0 / 538	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.027	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0798, <i>wR</i> ₂ = 0.2054	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.1348, <i>wR</i> ₂ = 0.2467	
Largest diff. peak and hole	0.522 and -0.429 e.Å ⁻³	

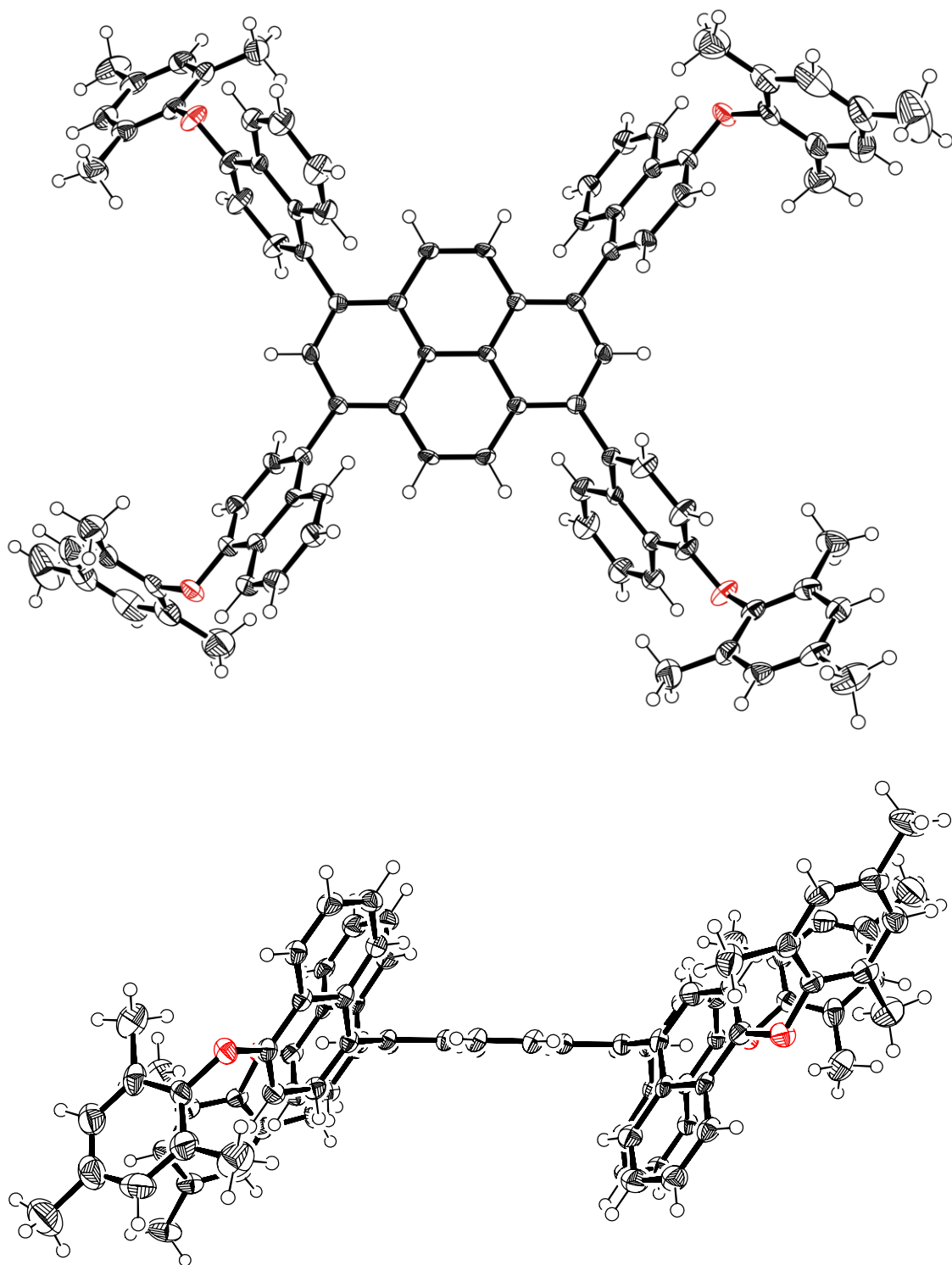


Figure S2-23. X-ray crystal structure of **2-1**. (a) Top view; (b) Side view. Thermal ellipsoids were scaled to 50% probability.

Table S2-3. Crystal data and structure refinement for **2-2**.

Empirical formula	C ₁₄₄ H ₁₂₂ O ₈
Formula weight	1980.42
Temperature	103(2) K
Wavelength	0.71075 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Fddd</i>
Unit cell dimensions	$a = 22.3697(12)$ Å $b = 23.8656(14)$ Å $c = 59.021(4)$ Å
Volume	31509(3) Å ³
Z	8
Density (calculated)	0.835 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.051 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	8400
Crystal size	0.10 × 0.06 × 0.03 mm ³
Theta range for data collection	3.04 to 23.50°
Index ranges	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25, -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26, -66 ≤ <i>l</i> ≤ 66
Reflections collected	89710
Independent reflections	5795 [<i>R</i> (int) = 0.1138]
Completeness to theta = 23.50°	99.2%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9985 and 0.9950
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	5795 / 438 / 411
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.129
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.1258, <i>wR</i> ₂ = 0.3171
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.2317, <i>wR</i> ₂ = 0.3914
Largest diff. peak and hole	0.283 and -0.194 e.Å ⁻³

*The contributions to the scattering arising from the presence of the disordered solvents in the crystals were removed by use of the utility SQUEEZE in the PLATON software package.

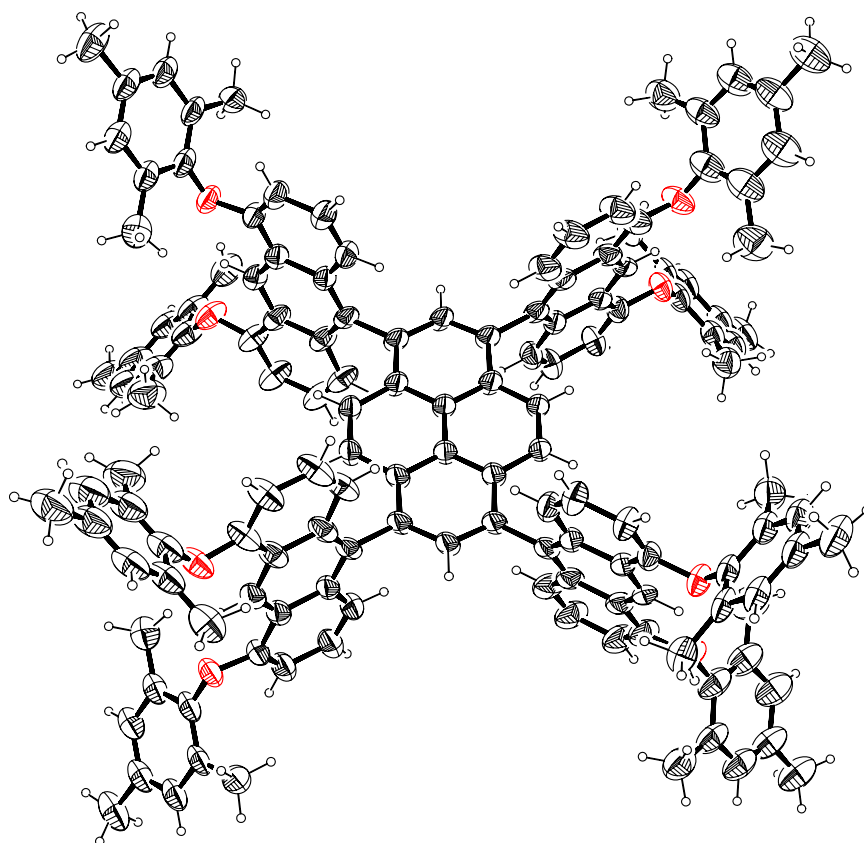


Figure S2-24. X-ray crystal structure of **2-2**. Thermal ellipsoids were scaled to 20% probability.

Table S2-4. Crystal data and structure refinement for **2-3**.

Empirical formula	C ₉₂ H ₇₄ O ₄
Formula weight	1243.51
Temperature	103(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>C2/c</i>
Unit cell dimensions	$a = 42.2144(8)$ Å $b = 8.82075(16)$ Å $\beta = 117.2730(10)^\circ$ $c = 23.4233(4)$ Å
Volume	7752.4(2) Å ³
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	1.065 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.064 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	2632
Crystal size	0.22 × 0.05 × 0.05 mm ³
Theta range for data collection	3.23 to 27.48°
Index ranges	-54 ≤ <i>h</i> ≤ 54, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Reflections collected	65154
Independent reflections	8886 [<i>R</i> (int) = 0.0661]
Completeness to theta = 27.48°	99.9%
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.9968 and 0.9861
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	8886 / 0 / 439
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.054
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0613, <i>wR</i> ₂ = 0.1714
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0797, <i>wR</i> ₂ = 0.1852
Largest diff. peak and hole	0.366 and -0.318 e.Å ⁻³

*The contributions to the scattering arising from the presence of the disordered solvents in the crystals were removed by use of the utility SQUEEZE in the PLATON software package.

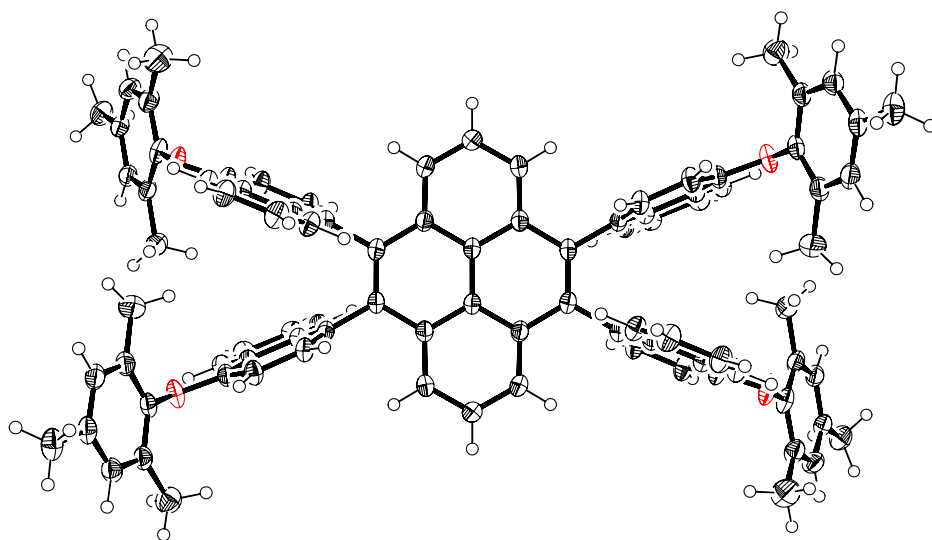


Figure S2-25. X-ray crystal structure of **2-3**. Thermal ellipsoids were scaled to 50% probability.

Table S2-5. Crystal data and structure refinement for **2-4**.

Empirical formula	$C_{88}H_{76}O_4Cl_2$
Formula weight	1268.39
Temperature	90(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 13.968(5)$ Å $b = 7.270(2)$ Å $\beta = 98.652(5)^\circ$ $c = 33.321(11)$ Å
Volume	$3345.1(19)$ Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.259 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.152 mm ⁻¹
$F(000)$	1340
Crystal size	$0.30 \times 0.05 \times 0.03$ mm ³
Theta range for data collection	2.06 to 24.50°
Index ranges	$-16 \leq h \leq 16$, $-7 \leq k \leq 8$, $-38 \leq l \leq 24$
Reflections collected	13134
Independent reflections	5352 [$R(\text{int}) = 0.0935$]
Completeness to theta = 24.50°	95.8%
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.9954 and 0.9558
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5352 / 6 / 430
Goodness-of-fit on F^2	1.006
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0632$, $wR_2 = 0.1288$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1508$, $wR_2 = 0.1651$
Largest diff. peak and hole	0.280 and -0.455 e.Å ⁻³

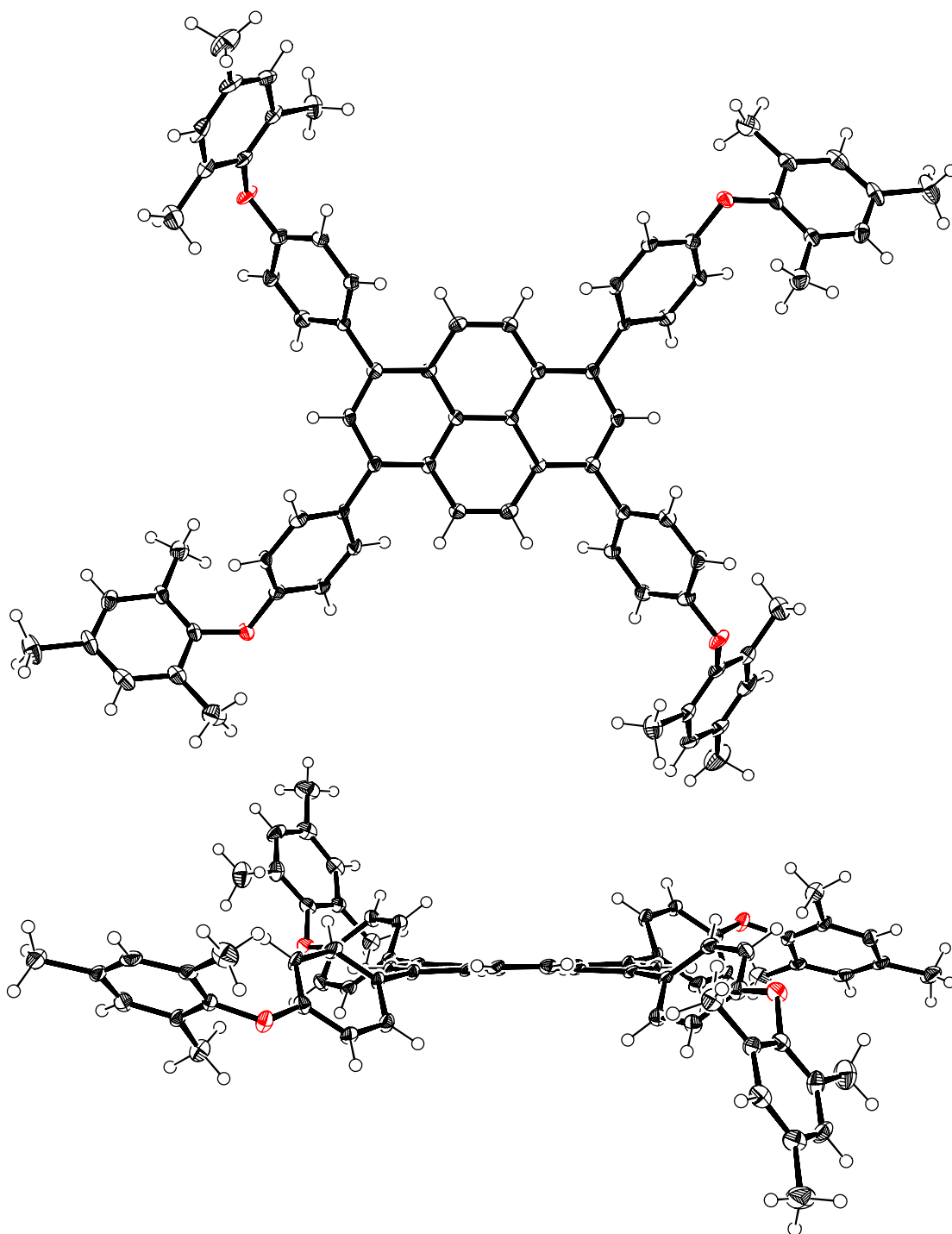


Figure S2-26. X-ray single-crystal structure of **2-4**. (a) Top view and (b) side view. Thermal ellipsoids are scaled at 50% probability. A solvent molecule is omitted for clarity.

Table S2-6. Crystal data and structure refinement for $2\text{-4}^{2+}\cdot 2(\text{SbCl}_6)^-$.

Empirical formula	$\text{C}_{78}\text{H}_{70}\text{O}_4\text{Cl}_4\cdot 2(\text{SbCl}_6)^-$
Formula weight	1882.04
Temperature	103(2) K
Wavelength	0.71075 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	$C2/c$
Unit cell dimensions	$a = 29.816(3)$ Å $b = 7.7391(7)$ Å $\beta = 94.3590(10)^\circ$ $c = 33.751(3)$ Å
Volume	$7765.7(12)$ Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.610 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.296 mm ⁻¹
$F(000)$	3776
Crystal size	$0.06 \times 0.02 \times 0.01$ mm ³
Theta range for data collection	3.00 to 24.41°
Index ranges	$-34 \leq h \leq 34$, $-8 \leq k \leq 8$, $-39 \leq l \leq 39$
Reflections collected	47877
Independent reflections	6346 [$R(\text{int}) = 0.2061$]
Completeness to theta = 24.41°	99.7%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9872 and 0.9263
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6346 / 0 / 457
Goodness-of-fit on F^2	1.000
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0918$, $wR_2 = 0.2272$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1963$, $wR_2 = 0.2886$
Largest diff. peak and hole	0.680 and -0.720 e.Å ⁻³

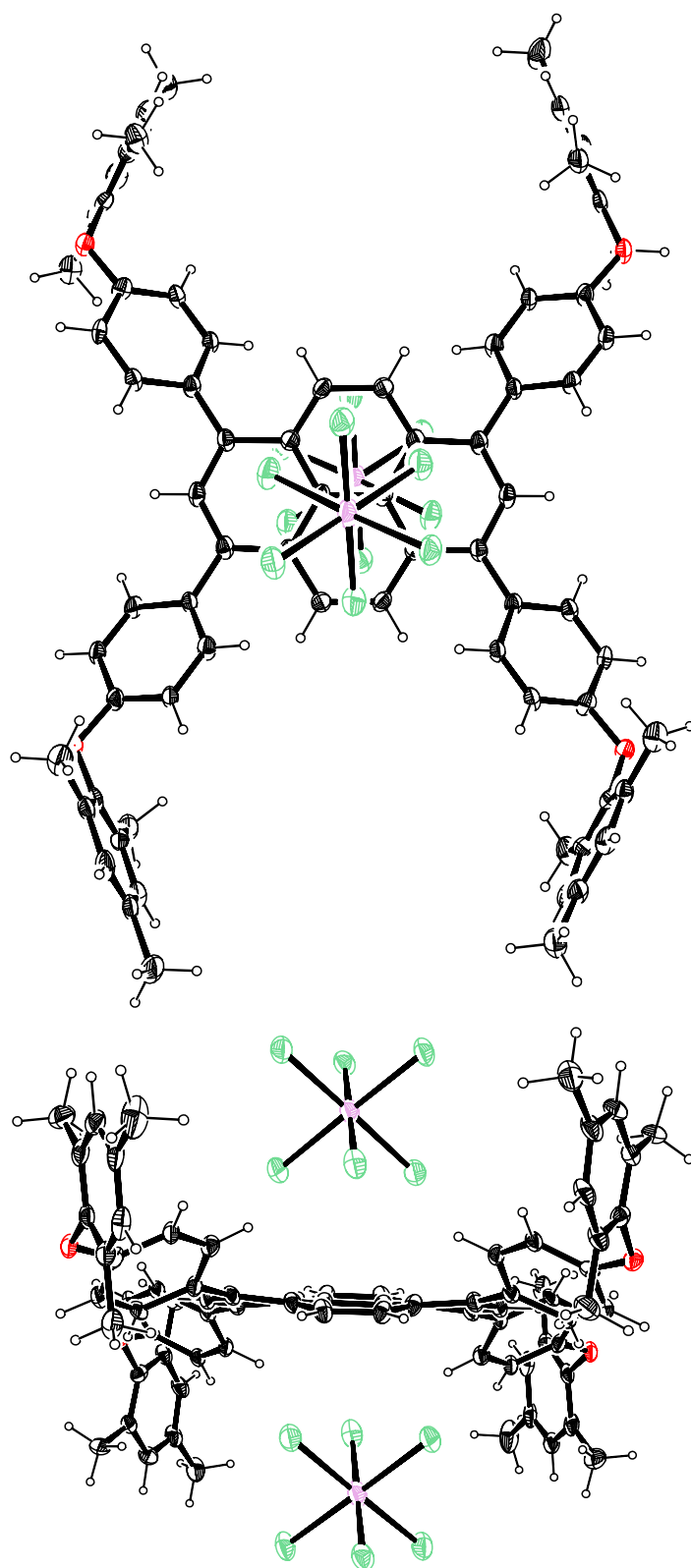


Figure S2-27. Crystal structure of $2-4^{2+} \cdot 2(SbCl_6)^-$. a) Top view and b) side view. Thermal ellipsoids are scaled at 20% probability. A solvent molecule is omitted for clarity.

Table S2-7. Crystal data and structure refinement for **2-5**.

Empirical formula	C ₃₄ H ₂₄ O ₂
Formula weight	464.53
Temperature	90 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>C2/c</i>
Unit cell dimensions	$a = 20.872(5)$ Å $b = 5.9666(14)$ Å $\beta = 98.667(4)^\circ$ $c = 18.176(4)$ Å
Volume	2237.7(9) Å ³
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	1.379 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.084 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	976
Crystal size	0.300 × 0.030 × 0.020 mm ³
Theta range for data collection	1.974 to 26.997°
Index ranges	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 26, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Reflections collected	6664
Independent reflections	2453 [<i>R</i> (int) = 0.0487]
Completeness to theta = 25.242°	99.9%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.998 and 0.889
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	2453 / 0 / 164
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.031
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0596, <i>wR</i> ₂ = 0.1040
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0975, <i>wR</i> ₂ = 0.1224
Largest diff. peak and hole	0.394 and -0.222 e.Å ⁻³

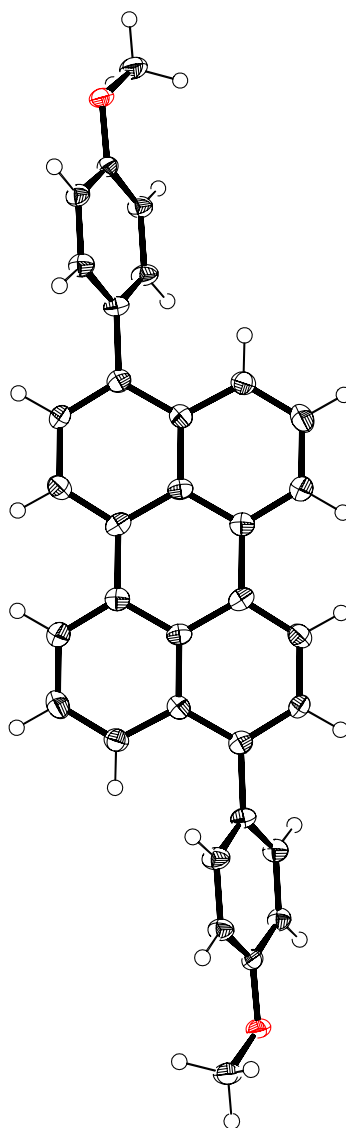


Figure S2-28. X-ray crystal structure of **2-5**. Thermal ellipsoids were scaled to 50% probability.

Table S2-8. Crystal data and structure refinement for **2-6**.

Empirical formula	C ₃₄ H ₂₄ O ₂
Formula weight	464.53
Temperature	90 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>Pn</i>
Unit cell dimensions	$a = 17.474(14)$ Å $b = 5.836(5)$ Å $\beta = 91.671(18)^\circ$ $c = 22.005(18)$ Å
Volume	2243(3) Å ³
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	1.376 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.084 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	976
Crystal size	0.300 × 0.010 × 0.010 mm ³
Theta range for data collection	1.510 to 23.499°
Index ranges	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -6 ≤ <i>k</i> ≤ 6, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Reflections collected	9797
Independent reflections	5248 [<i>R</i> (int) = 0.1465]
Completeness to theta = 23.499°	99.6%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.999 and 0.681
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	5248 / 938 / 654
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.010
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.1175, <i>wR</i> ₂ = 0.2658
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.2322, <i>wR</i> ₂ = 0.3471
Largest diff. peak and hole	1.003 and -0.452 e.Å ⁻³

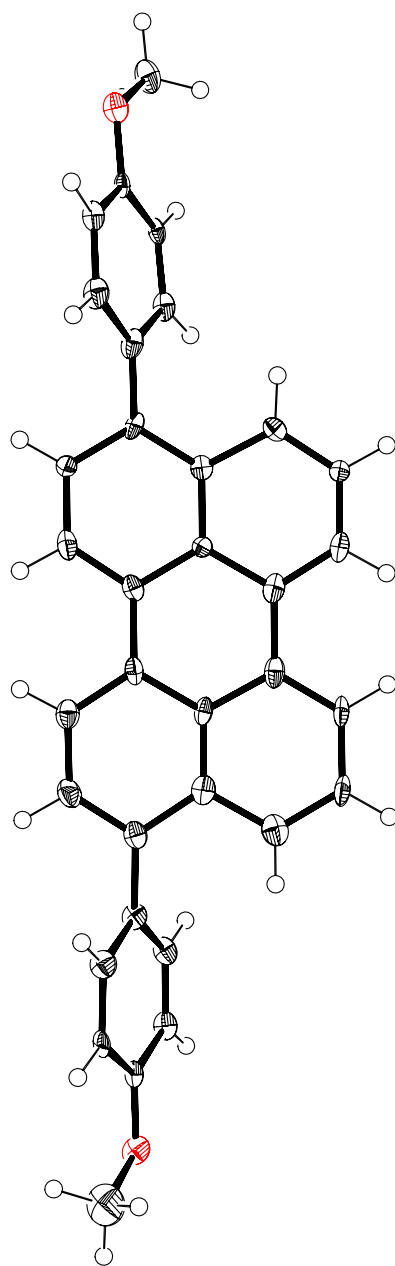


Figure S2-29. X-ray crystal structure of **2-6**. Thermal ellipsoids were scaled to 50% probability.

Table S2-9. Crystal data and structure refinement for $2\cdot 5^{2+}\cdot 2(\text{SbCl}_6)^-$.

Empirical formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{O}_2\cdot 2(\text{SbCl}_6)^-$	
Formula weight	1133.43	
Temperature	103(2) K	
Wavelength	0.71075 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
Unit cell dimensions	$a = 8.4691(8)$ Å	$\alpha = 89.6573(14)^\circ$
	$b = 8.4973(8)$ Å	$\beta = 76.6559(15)^\circ$
	$c = 15.0326(15)$ Å	$\gamma = 74.4931(15)^\circ$
Volume	1012.50(17) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.859 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.158 mm ⁻¹	
$F(000)$	550	
Crystal size	0.050 × 0.040 × 0.010 mm ³	
Theta range for data collection	3.052 to 25.350°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	14161	
Independent reflections	3701 [$R(\text{int}) = 0.0846$]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8%	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	3701 / 0 / 227	
Goodness-of-fit on F^2	1.085	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0509$, $wR_2 = 0.1255$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0658$, $wR_2 = 0.1342$	
Largest diff. peak and hole	0.975 and -1.433 e.Å ⁻³	

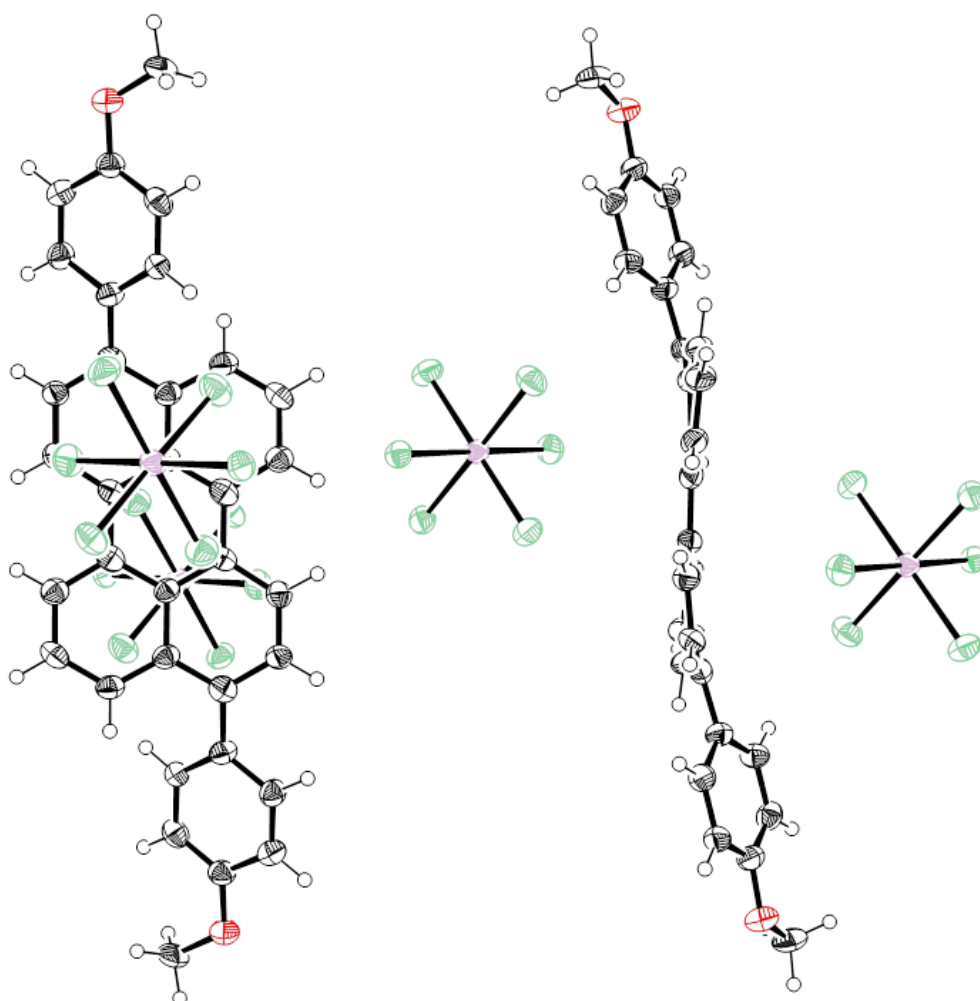


Figure S2-30. Crystal structure of $2-5^{2+} \cdot 2(SbCl_6)^-$. a) Top view and b) side view. Thermal ellipsoids are scaled at 50% probability.

2-19 References

- [1] a) E. Clar, R. Schoental, *Polycyclic Hydrocarbons*, Academic Press Inc., **1964**; b) E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley, New York, **1972**.
- [2] E. Clar, J. W. Wright, *Nature*, **1949**, *163*, 921.
- [3] M. Solà *Front. Chem.* **2013**, *1*, 1. doi: 10.3389/fchem.2013.00022.
- [4] R. Waack, *J. Chem. Educ.* **1962**, *39*, 469.
- [5] a) J. Kruszewski, T. M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 3839; b) T. M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1993**, *33*, 70.
- [6] P. V. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. V. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- [7] Several crystal structures of pyrene have been reported so far at various conditions. a) A. Camerman, J. Trotter, *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 636; b) C. S. Frampton, K. S. Knight, N. Shankland, K. Shankland, *J. Mol. Struct.* **2000**, *520*, 29.
- [8] Several crystal structures of perylene have been reported so far at various conditions: a) D. M. Donaldson, J. M. Robertson, J. G. White, *Proc. Roy. Soc. A.* **1953**, *220*, 311; b) J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1963**, *36*, 1237.
- [9] Several crystal structures of anthracene have been reported so far at various conditions. a) V. C. Sinclair, J. M. Robertson, A. M. Mathieson, *Acta Cryst.* **1950**, *3*, 251; b) A. M. Mathieson, J. M. Robertson, V. C. Sinclair, *Acta Cryst.* **1950**, *3*, 245.
- [10] M. Bühl, A. Hirsch, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1153.
- [11] X. Lu, Z. Chen, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3643.
- [12] A. T. Balaban, D. J. Klein, *J. Phys. Chem. C.* **2009**, *113*, 19123.
- [13] T. Wassmann, A. P. Seitsonen, A. M. Saitta, M. Lazzeri, F. Mauri, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3440.
- [14] a) T. M. Figueira-Duarte, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7260; b) T. M. Figueira-Duarte, P. G. Del Rosso, R. Trattnig, S. Sax, E. I. W. List, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 990.
- [15] T. Oyamada, H. Uchiuzou, S. Akiyama, Y. Oku, N. Shimo-ji, K. Matsushige, H. Sasabe, C. Adachi, *J. Appl. Phys.*, **2005**, *98*, 074506.
- [16] F. Würthner, C. Thalacker, S. Dieke, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2245.
- [17] a) F. M. Winnik, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 587; b) G. Venkataramana, S. Sankararaman, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2739; c) V. Halleux, J.-P. Calbert, P. Brocorens, J. Cornil, J.-P. Declercq, J. L. Bredas, Y. Geerts, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 649; d) D. Rausch, C. Lambert, *Org. Lett.* **2006**,

8, 5037.

- [18] I. B. Berlman, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 3085.
- [19] a) J. N. Moorthy, P. Natarajan, P. Venkatakrishnan, D.-F. Huang, T. Chow, *J. Org. Lett.* **2007**, *9*, 5215; b) Z. Zhao, S. Chen, J. W. Y. Lam, P. Lu, Y. Zhong, K. S. Wong, H. S. Kwok, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2221.
- [20] a) A. J. Fatiadi, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2903; b) A. C. BuchananIII, A. S. Dworkin, G. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5262; c) H. Guenther, P. Kovacic, *Synthetic Commun.* **1984**, *14*, 413; d) K. Yamashita, A. Nakamura, K. Sugiura, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 303.
- [21] M. Banerjee, V. S. Vyas, S. V. Lindeman, R. Rathore, *Chem. Commun.* **2008**, 1889.
- [22] K. K. Laali, P. E. Hansen, E. Gelerinter, J. J. Houserl, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4088.
- [23] R. Kurata, K. Tanaka, A. Ito, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 137.
- [24] L. Ji, R. M. Edkins, A. Lorbach, I. Krummenacher, C. Brückner, A. Eichhorn, H. Braunschweig, B. Engels, P. J. Low, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6750.
- [25] K. Kawasumia, K. Mochidaa, Y. Segawaa, K. Itami, *Tetrahedron*, **2013**, *69*, 4371.
- [26] a) E. C. Ashby, A. B. Goel, R. N. DePriest, H. S. Prasad, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 973; b) K. Müllen, W. Huber, G. Neumann, C. Schnieders, H. Unterberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 801.
- [27] P. Michel, A. Moradpour, P. Penven, L. Firlej, P. Bernier; B. Levy, S. Ravy, A. Zahab, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8285.
- [28] a) Y. Li, Z. Wang, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1385; b) Y. Li, L. Hao, H. Fu, W. Pisula, X. Feng, Z. Wang, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10088.
- [29] S. Nagarajan, C. Barthes, N. K. Girdhar, T. T. Dang, A. Gourdon, *Tetrahedron*. **2012**, *68*, 9371.
- [30] K. K. Laali, M. Tanaka, J. C. Fetzer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1997**, 1315.
- [31] R. Einholz, H. F. Bettinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 9818; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10000.
- [32] a) *Introduction to Molecular Electronics*. M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor, Eds, Oxford Univ. Press: New York. **1995**; b) *Organic Electronics*; H. Klauk, Ed, Wiley-VCH: Weinheim, **2006**.
- [33] A. B. Morgan, J. L. Jurs and J. M. Tour, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *76*, 1257.
- [34] a) M. N. Eliseeva, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15169; b) B. A. G. Hammer, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2034.
- [35] K. Naoda, H. Mori, N. Aratani, B. S. Lee, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**,

51, 9856.

[36] L. Zöphel, V. Enkelmann, R. Rieger, K. Müllen, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4506.

[37] The contributions to the scattering arising from the presence of disordered solvents in the crystals of **2-2** and **2-3** were removed by use of the utility SQUEEZE in the PLATON software package.^[38]

[38] Squeeze-Platon; a) A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*. Utrecht, The Netherlands, **2005**; b) P. van der Sluis and A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1990**, *46*, 194.

[39] Gaussian09, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.

[40] H. J. Nie, C. J. Yao, J. Y. Shao, J. Yao, Y. W. Zhong, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 17454.

[41] a) M. Renz, K. Theilacker, C. Lambert, M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16292; b) M. Renz, M. Kess, M. Diedenhofen, A. Klamt, M. Kaupp, *J. Chem. Theory. Comput.* **2012**, *8*, 4189.

[42] D. W. J. Cruickshank, *Acta Cryst.* **1957**, *10*, 504.

[43] T. Ishida, J. Aihara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7197.

[44] a) P. Schlichting, U. Rohr, K. Müllen, *Liebigs Ann.* **1997**, 395; b) T. Uchida, K. Kozawa, Y. Nagao, T. Misonoo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 1547; c) J.-H. Kim, C. E. Song, I.-N. Kang, W. S. Shin, D.-H. Hwang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3248.

[45] J.-Y. Hu, Y.-J. Pu, G. Nakata, S. Kawata, H. Sasabe, J. Kido, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8434.

[46] a) Y. M. Rhee, T. J. Lee, M. S. Gudipati, L. J. Allamandola, M. Head-Gordon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2007**, *104*, 5274; b) E. K. Campbell, M. Holz, D. Gerlich, J. P. Maier, *Nature*

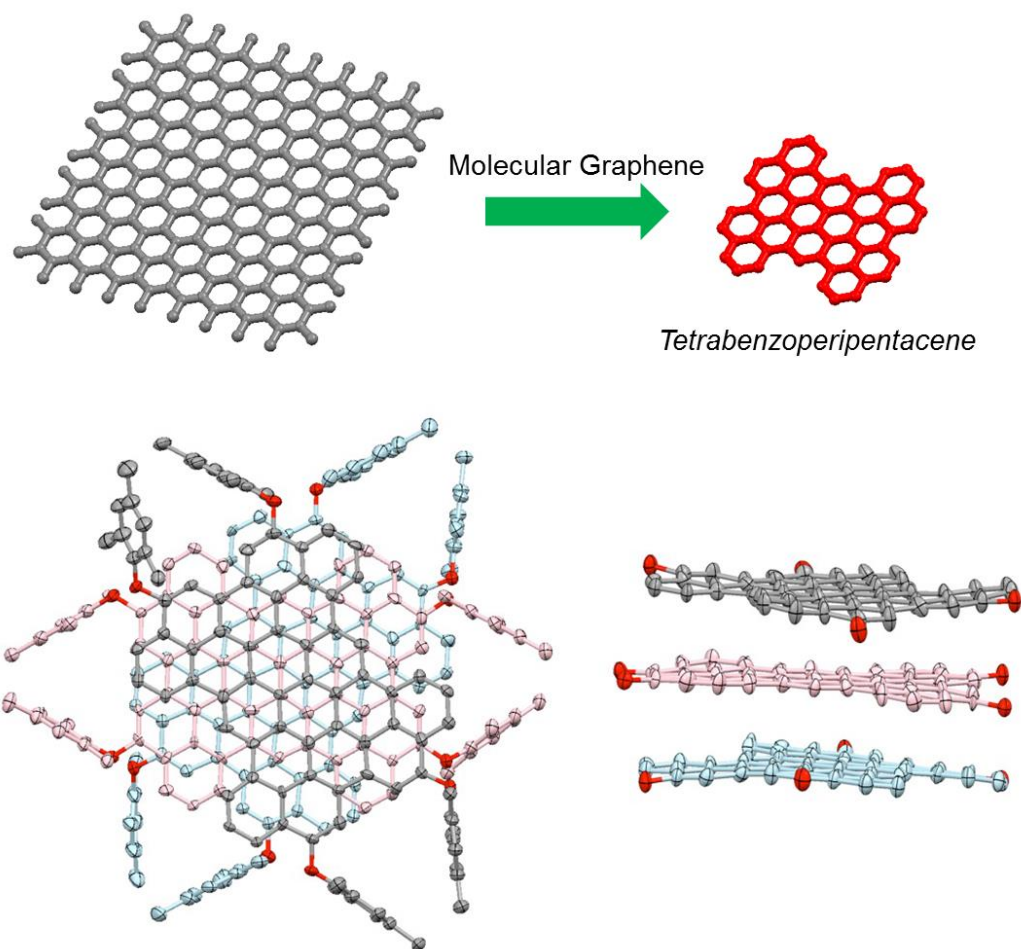
2015, 523, 322; c) S. R. Langhoff, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 2819.

[47] SHELXL-97 and SHELXS-97, program for refinement of crystal structures from diffraction data, University of Gottingen, Gottingen (Germany); G. Sheldrick, T. Schneider, *Methods Enzymol.* **1997**, 277, 319.

[48] T. Kinzel, Y. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14073.

第3章

56 個の sp^2 炭素からなる Tetrabenzoperipentacene の合成と物性



分子性ナノグラフェンはグラフェンの部分構造であり、グラフェンの電子状態や反応点の解明につながる分子として期待されている。さらに、分子性ナノグラフェン自体の光学特性やデバイス特性などにも注目が集まっている。しかしながら、分子サイズの大きな分子性ナノグラフェンを簡便に合成することは、まだ困難である。この章では、56 個の sp^2 炭素からなる Tetrabenzoperipentacene の戦略的な合成法の開拓と物性について議論した。

3-1 序論：ナノグラフェンと分子性ナノグラフェン

マクロなグラフェンでは見られない特性が、ナノスケールサイズのグラフェンでは発現することが知られている。これは、末端構造とその形状がナノグラフェンの電子物性に大きく影響するためである。グラフェンの末端の形状には、アームチェア型とジグザグ型と呼ばれる2種類の典型的な端構造がある(Figure 3-1)。

ナノグラフェンの電子状態が端構造の形状とサイズにどのように影響するかを調査するため、ナノグラフェンを1次元状に切り出したグラフェンナノリボンを用い研究が行われている。アームチェア型ナノリボンは、その幅に依存して金属的または半導体的になることが知られている。この特徴は、カーボンナノチューブの性質と似ている。一方で、ジグザグ型ナノリボンは、金属的性質を示すことが知られている。

ナノグラフェンの作製は、グラフェンの応用や物性の理解だけでなく、新規有機エレクトロニクス材料としての応用も期待されている^[1]。

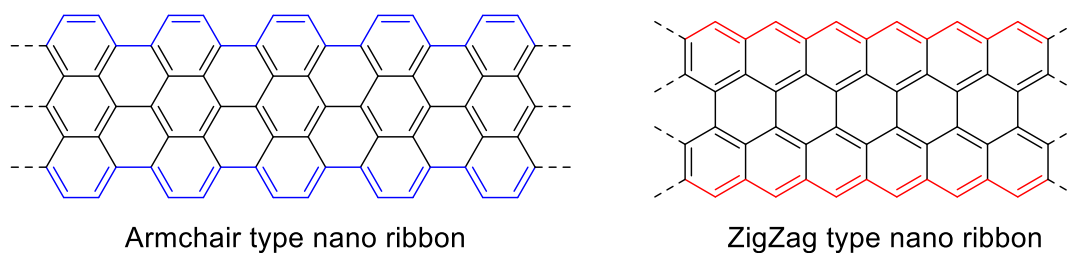


Figure 3-1. Edge types of graphene nano ribbon.

従来のエッチング技術を用いた物理的方法では、サイズや端の構造を制御することは極めて困難であり、ランダムなグラフェンナノリボンを得るのみであった。構造がもたらす電子状態の変化は、ナノグラフェンの性質に大きく影響するため、ランダムな端の構造は大きな問題となる。

この端の構造を制御するための研究が盛んに行われている。代表的な例として、芳香族炭化水素分子を自己組織化した後、脱水素化反応を行う方法がある^[2]。近年では、金属基板等を使わず有機合成の方法のみでナノグラフェンを構築した例もある^[3]。

一方、ナノグラフェンの中でも分子性ナノグラフェンは、完全に定義されたサイズを持つ単一な分子である。このため、構造の明確な分子として扱うことができ、有機化学の分野で用いられる NMR 等の解析方法が適用できる。

また、分子性ナノグラフェンは、分子設計の自由度が高いため、部分的なグラフェンの電子状態の理解だけでなく、有機デバイス特性や分子性触媒等の分子性グラフェン自体の機能性についても注目が集まっており、数多くの分子性ナノグラフェンの報告例がある(Figure 3-2)^[4, 5]。しかしながら、反応の工程数^[6]や中間体の溶解性、反応性^[7]などが分子性ナノグラフェンを構築する上で大きな障害となる(Scheme 3-1 and 3-2)。このため、前駆体の反応性を理解し、戦略的に組み合わせることが、分子性ナノグラフェンを短工程かつ簡便に構築する上で重要である。

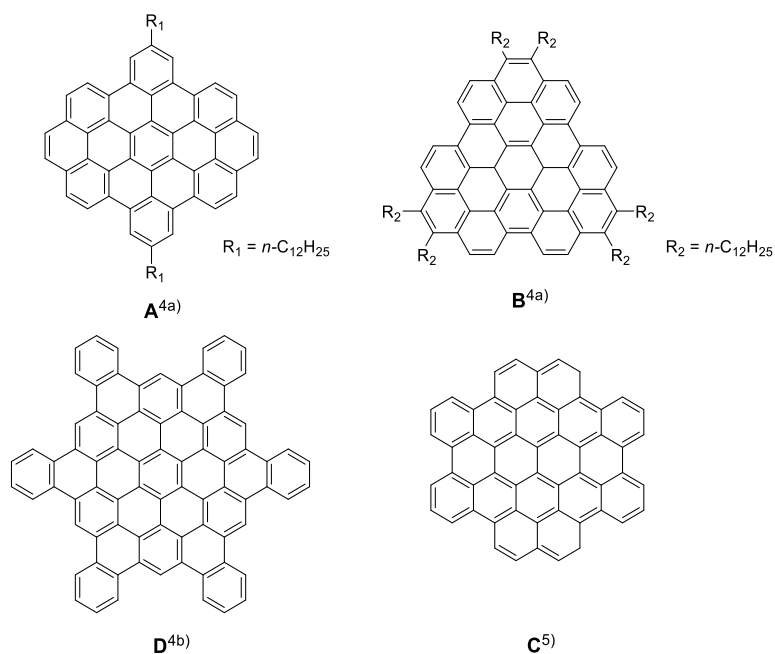
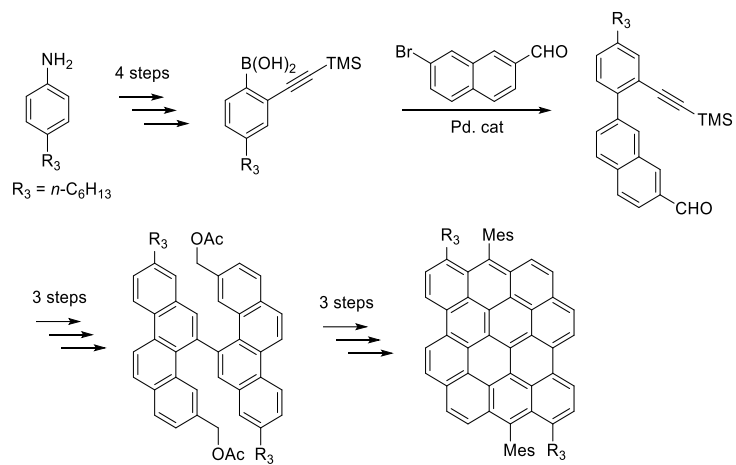
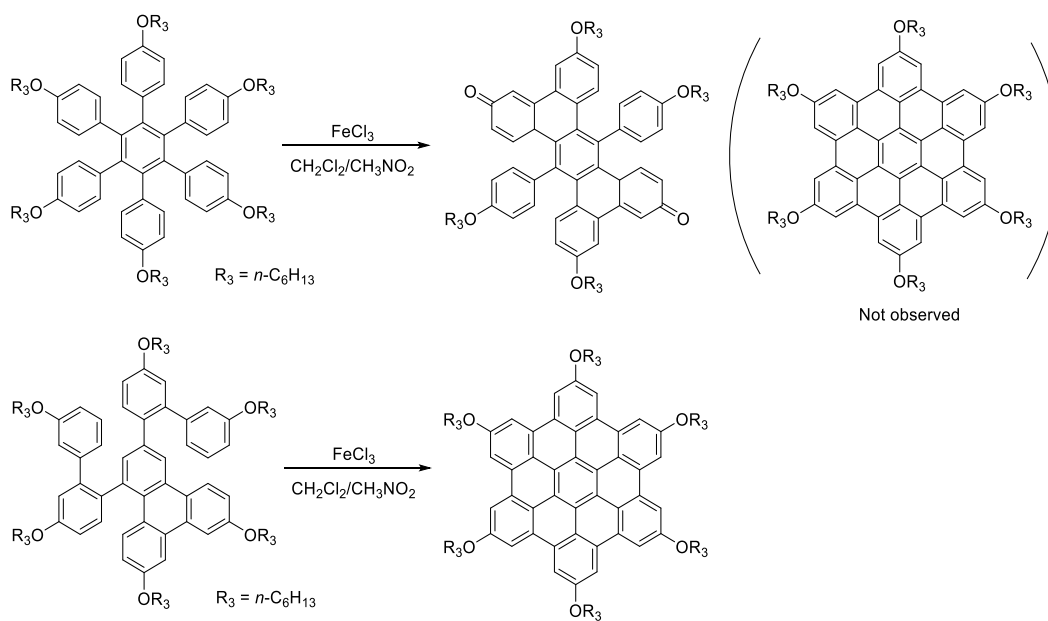


Figure 3-2. Structure of nanographenes.



Scheme 3-1. Synthetic route of dibenzo[hi,st]ovalene.

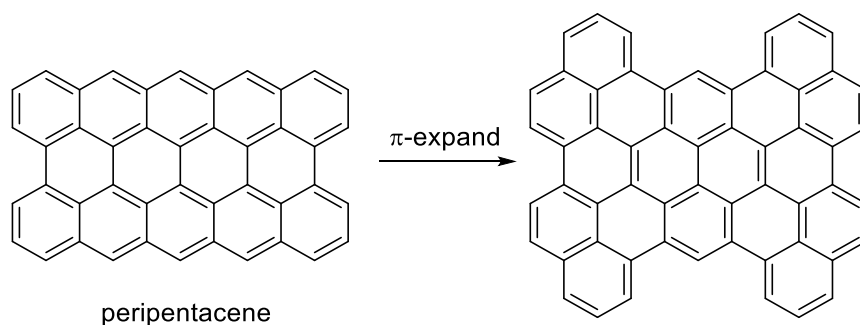


Scheme 3-2. Differences in the reactivity of the precursor.

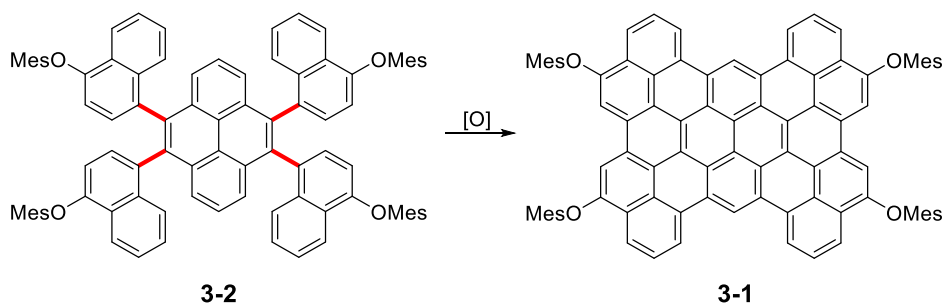
3-2 Tetrabenzoperipentacene の分子設計

ピレンの反応性を活用することで、短工程かつ簡便な分子性ナノグラフェンの構築ができると考えた。実際に、Müllen らがピレンの反応性を利用し、ピレン 2 量体および 3 量体の合成を報告している^[8]。

これらの報告ならびに 2 章で得られた知見をもとに、Tetrabenzoperipentacene を設計した(Scheme 3-3)。ピレンの反応性を残したピレン誘導体^[9]を出発物質として用いることで、続く酸化反応が進行し、短工程かつ簡便に 56 個の sp^2 炭素からなる π 拡張したペリペンタセン誘導体^[10]の合成が達成できると考えた(Scheme 3-4)。さらに、4 つベンゼン環を縮合し π 拡張することで、理論計算上閉殻構造をとり安定に取り扱うことができると考えた^[11]。



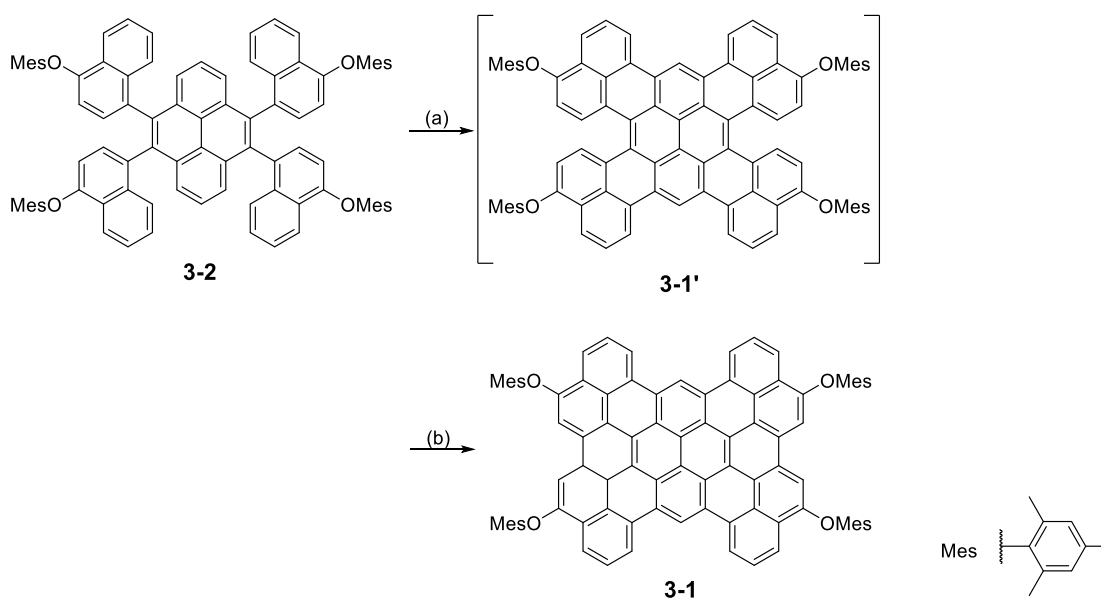
Scheme 3-3. π -expanded structures of a peripentacene.



Scheme 3-4. Synthetic route of tetrabenzoperipentacene 3-1.

3-3 Tetrabenzoperipentacene **3-1** の合成と結晶構造

ピレン誘導体 **3-2** を FeCl_3 または $\text{DDQ}/\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を用いて酸化すると、Scheme 3-5 に示した目的分子である Tetrabenzoperipentacene (**3-1**) と部分的に縮環した **3-1'** の混合物が得られた。再結晶を繰り返すことで目的分子 **3-1** の単離に成功した。次に、段階的に反応することで目的分子 **3-1** の合成法の開拓を行った。まず、ピレン誘導体 **3-2** と FeCl_3 を用いて酸化を行った。その後、マイクロ波合成装置を用いて、 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{DDQ}/\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 存在下で酸化反応を行うことで、目的分子 **3-1** を 17% の収率で得た (Scheme 3-5)。



Scheme 3-5. Synthetic route of Tetrabenzoperipentacene **3-1**. Reaction conditions: (a) FeCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3NO_2 , (b) $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, toluene, microwave, $130\text{ }^\circ\text{C}$, 45 min. Mes=mesityl.

Spiral-MALDI-TOF-MS より観測した同位体ピークは、理論値と一致したが、明瞭な¹H NMR スペクトルを得ることができなかった。NMR の濃度条件下で、ESR 測定を行ったところ、シグナルを観測した。このため、極微量のラジカルがブロードになる要因であると考えた^[12]。そこで、温度可変(-40 °C→60 °C)ならびに、様々な溶媒での NMR 測定を試みたが、シグナルはブロードなままであった。

次に、化合物 **3-1** は酸化に対して敏感であると考えた。そこで、還元剤としてヒドロキノンを追加して、ESR 測定を行ったところ、シグナルは消失した。このため、ヒドロキノンを追加して、NMR 測定を行った。添加前と比べるとシグナルは改善したものの、明瞭なシグナルを得ることはできなかった。次に、化合物 **3-1** 自体の純度に問題があると考え、再結晶を繰り返し、高純度の化合物 **3-1** を得た。その後、ヒドロキノンを追加し、NMR を測定したが、明瞭なシグナルを得ることはできなかった(Figure S3-1)。様々な条件検討を行ったが、NMR が明瞭に観測できない明確な理由は、現在のところ分かっていない。

最終的な構造決定は、単結晶 X 線構造解析によって行った(Figure 3-3)。**3-1** の結晶は、2-プロパノール蒸気を **3-1** のクロロベンゼン溶液中で拡散させることによって得た。**3-1** の結晶は、長方形の形状を示した。興味深いことに、**3-1** は、結晶中で 3 量体の積層構造を形成し、結晶学的に 3 つで 1 ユニットを形成し、それぞれが独立していた。

3 つの分子のコア部分の平面性は極めて高く、1 層ごとに 120°回転し、上下層の炭素位置が半分子ずれてユニットを構成していた。3 分子中の平均面間距離は約 3.4 Å であり、分子間の距離が近いことが明らかになった。さらに、平均結合距離を算出したところ、明確な単結合性と二重結合性が見受けられた(Figure 3-4)。

第 1 章で述べたように、グラファイトは α 型と β 型の 2 種類の積層構造をとることが知られている。 α 型は ABA の積層構造を示し、 β 型は ABC の積層構造を示す。天然では、その安定性から α 型の存在が大部分を占めており、単一な β 型グラファイトの物性を測定したという報告例は現在のところない。しかしながら、**3-1** の 3 分子のパッキング構造は局所的に ABC の積層型を有しており、今後、**3-1** の結晶化溶媒や置換基の検討を行うことで、結晶中で完全な β 型グラファイトの積層構造を形成する可能性を秘めており、 β 型グラファイトの基礎物性を解明する上で重要な指針になると考えられる。

一方、2 量体やカラム積層構造の結晶構造の報告はあるものの、3 分子で独立した結晶構造の報告例はほとんどない。このため、得られた結晶構造の固体物性を測定することは、従来にはない特性を見いだせる可能性がある。

3 分子で 1 ユニットの ABC 型積層構造を形成した要因として、双極子-双極子相互作用と置換基のサイズが考えられる。これまでに、かご状錯体中に 4,5 ジケトピレンを包

撰した際の物性を、藤田らが報告している^[13]。ジケトピレン 3 分子を包摂した場合、ジケトピレンは 1 層ごとに 120°回転した単結晶構造が得られている。これは、局所的な双極子-双極子相互作用よりも分子全体としての正味の双極子モーメントを打ち消し合う方向に作用したためである。3-1 のパッキング構造においても同様に考えられ、双極子-双極子相互作用の打ち消し合いが、3 分子で完結した要因の一つであると考えられる。

次に、十分な溶解度を確保するため、置換基として分子サイズの大きなメシチル基を導入している。ABA 型の積層構造をとった場合、1 層目と 3 層目の分子のメシチル基同士が立体的に込み合う。このため、置換基の立体的な障害が小さい ABC 型の積層構造を形成したと考えられる。

溶媒分子を含まない単結晶を得るため、種々単結晶の作製条件を検討したが、構造解析できるほどの良質な単結晶を得ることはできなかった。

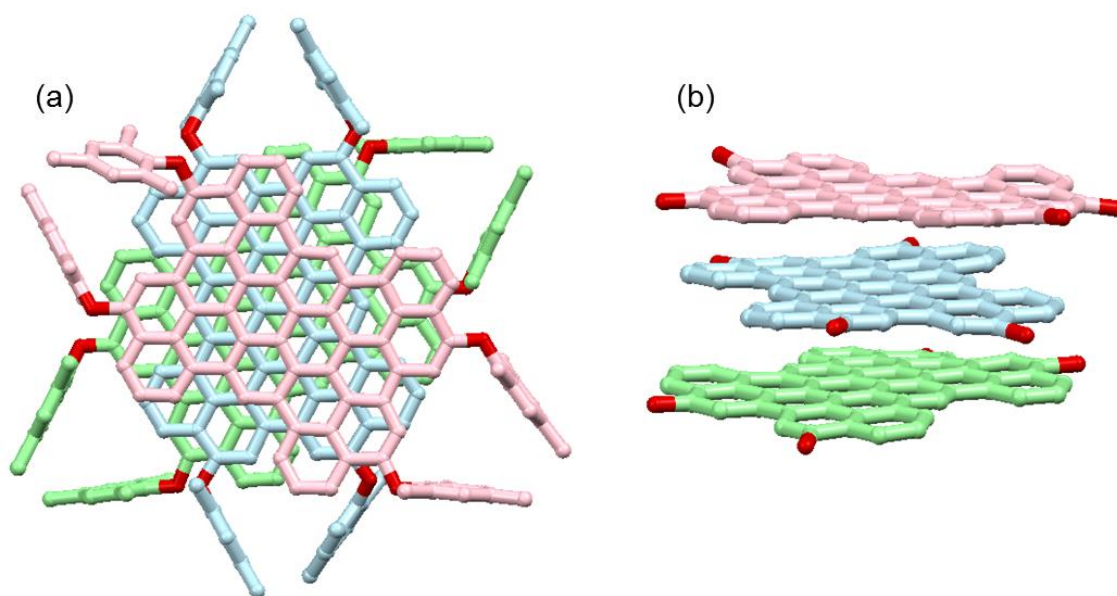


Figure 3-3. Single-crystal X-ray structure of **3-1**. (a) Top view of whole structure in which each layer is colored differently. (b) Side view of the structure without mesityl groups. Hydrogen atoms in (a) and (b), and solvent molecules are omitted for clarity.

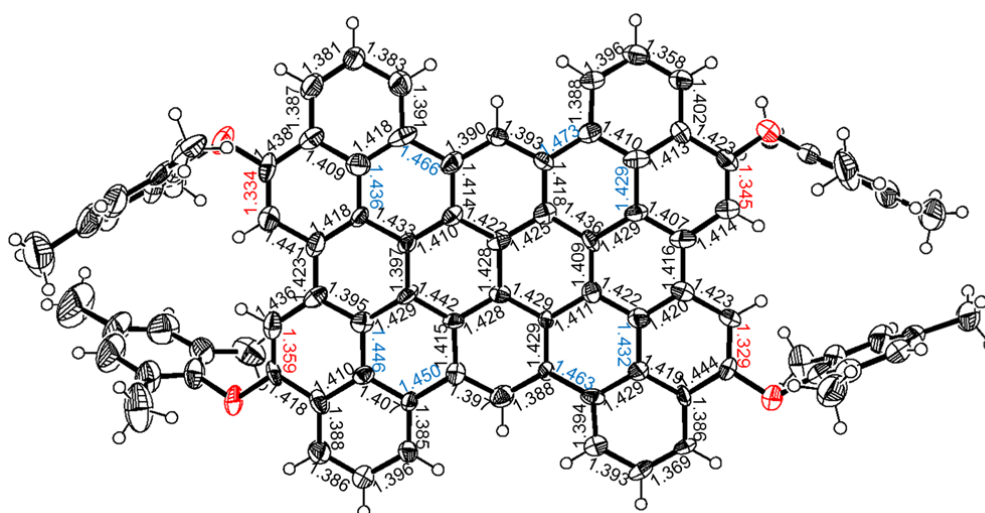


Figure 3-4. The average bond distances of three molecules of single crystal **3-1**. Red is single bond character and blue is double-bond character.

3-4 Tetrabenzoperipentacene 3-1 の光学特性

トルエン溶液中の **3-1** の紫外可視吸収スペクトルは、分子の剛直性を反映した非常に鋭い微細な振動構造を示した(Figure 3-5)。最も長波長に観測された 558.4 nm ($\epsilon = 8.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\text{fwhm} = 189 \text{ cm}^{-1}$)から見積った HOMO-LUMO ギャップは 2.22 eV であった。また、その 0-0 の遷移は許容であることが明らかになった。さらに、蛍光波長は 558.8 nm であり、それから求められるストークスシフトはわずか 13 cm^{-1} (1.6 meV) と極めて小さい値であった。これらは、基底状態ならびに励起状態における分子コンフォメーションが、極めて小さいことを示唆する結果であった。

蛍光スペクトルの振動バンドは、吸収の振動バンドにそれぞれ対応していた(Figure 3-5)。また、吸収の濃度変化($1.4 \times 10^{-6} \text{ M}$ – $8.0 \times 10^{-6} \text{ M}$)を測定したが、スペクトルに変化は見られなかった(Figure S3-3)。これらの結果から、トルエン溶液中では会合していないと考えられる。

化合物 **3-1** の吸収の線幅は、極めて狭かった。2016 年、Würthner らが報告している分子性ナノグラフェンにおいても、吸収の線幅は極めて狭かった^[14]。母骨格がベンゼン環のみで構成され、かつ平面性が高い分子性ナノグラフェンにおいて、分子サイズが大きくなるにつれ、その線幅は狭くなる傾向にある^[6, 14, 15]。このため、**3-1** においても分子の剛直性を反映し、狭い線幅を示したと考えられる。また、吸収の振動構造が多数観測された理由として、多方向の遷移双極子モーメントが混在していることが要因であると考えられるが、現在のところ、計算では再現できていない。

また、**3-1** の蛍光量子収率は比較的高い値を示した($\Phi_{\text{F}} = 0.37$, $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$)。また、その蛍光寿命は 18 ns であった(Figure 3-6)。

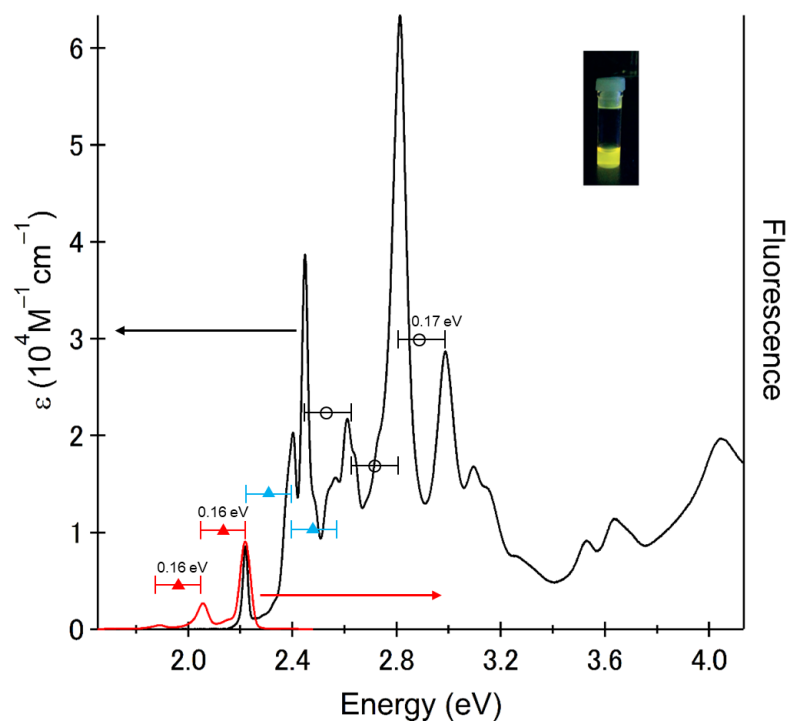


Figure 3-5. UV/Vis absorption (black line) and fluorescence (red line) spectra of **3-1** in toluene at 25 °C. Inset shows a photograph of toluene solution of **3-1** irradiated at $\lambda = 365$ nm. Energy gap of fluorescence (red bars), energy gap of absorption (blue bars and black bars).

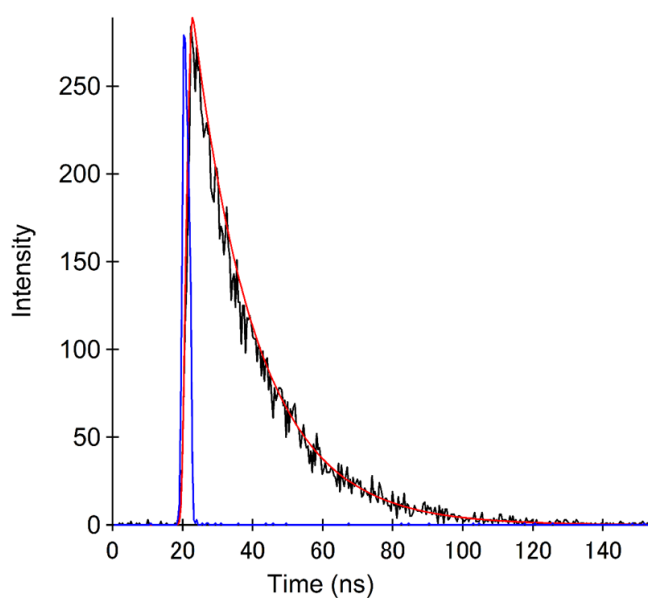


Figure 3-6. Fluorescence lifetime profile (black line), fitted line (red line), and spectra of excitation light (blue line) of **3-1** in toluene with Ar bubbling (Excitation: 400 nm). $\chi^2 = 1.206$.

3-5 Tetrabenzoperipentacene 3-1 の DFT 計算, HOMA, 重なり積分

Gaussian 09 を用いて、DFT 計算(B3LYP/6-31G(d))ならびに時間依存密度汎関数法 (TD-DFT)計算を行った結果を示す(Figure 3-7, 3-8 and 3-9)^[16]。HOMO および LUMO の軌道は、Tetrabenzoperipentacene 骨格全体に非局在化していた。TD-DFT 計算より 534 nm の吸収領域は、HOMO (b_{2g})から LUMO (a_u)への遷移(振動子強度 : $f=0.488$)であり、445 nm の吸収帯は、HOMO-1 (b_{1g})から LUMO (a_u)の遷移($f=1.479$)が大きく寄与していることが示唆された。

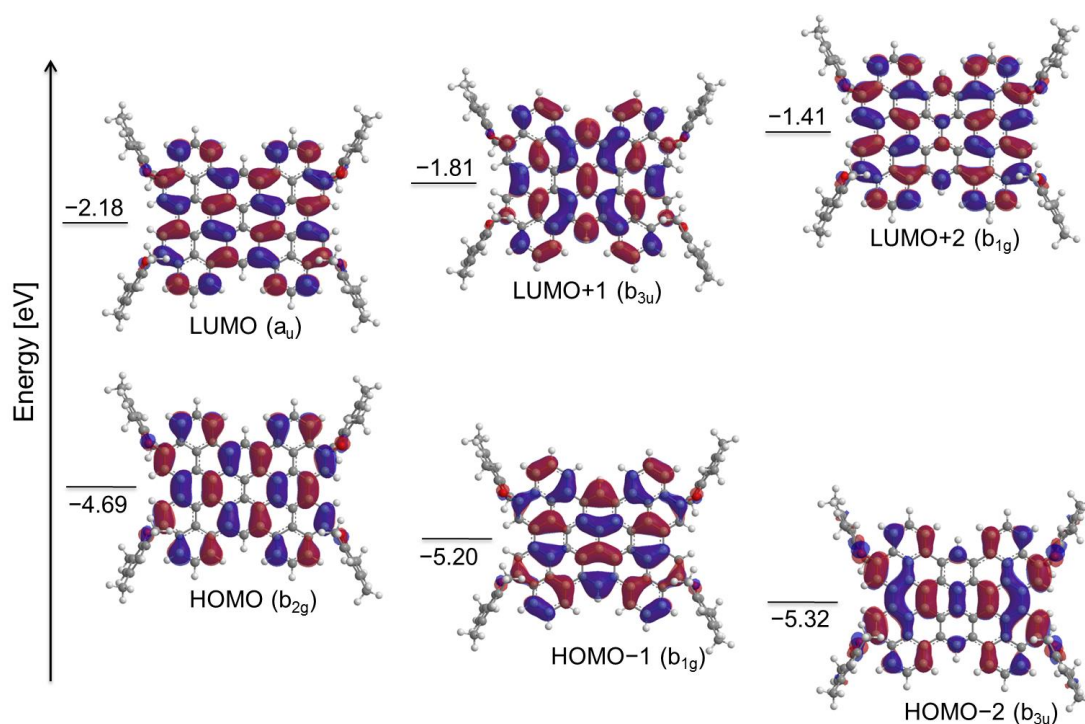


Figure 3-7. MO diagram of 3-1 based on calculations at the B3LYP/6-31G(d) level of theory.

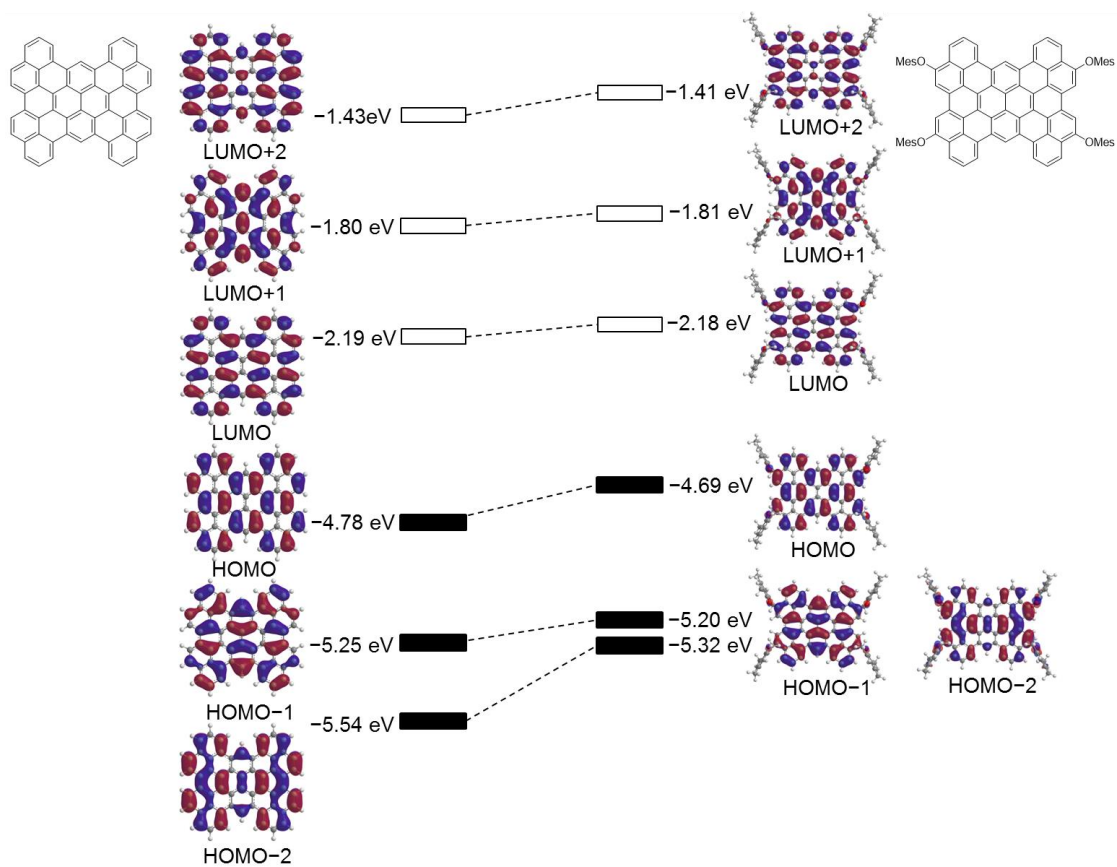
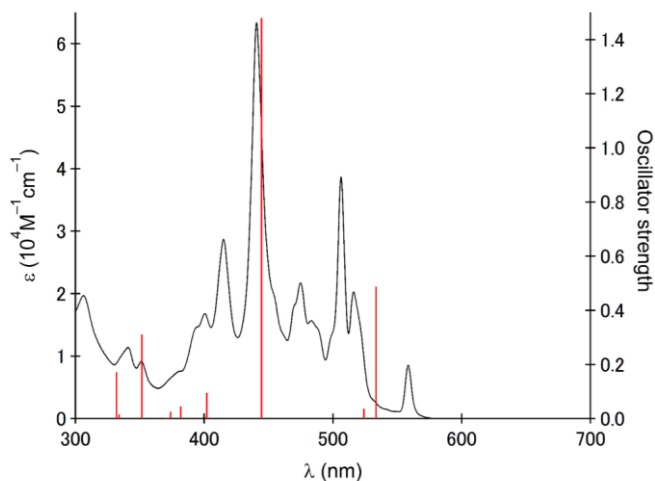


Figure 3-8. The substituent effect of the mesityloxy groups on the electronic structure of **3-1**. MOs of tetrabenzoperipentacene (left) and **3-1** (right), based on the calculations at the B3LYP/6-31G(d) level.



Excited state 1

Energy: 2.32 eV

Wavelength: 533.55 nm,

Oscillator strength: 0.49

Configurations:

HOMO→LUMO (0.684)

HOMO-1→LUMO+1 (-0.154)

Excited state 2

Energy: 2.37 eV

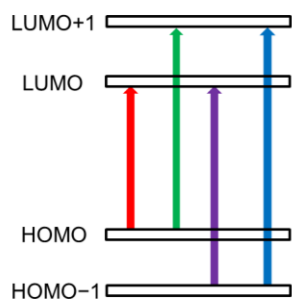
Wavelength: 524.07 nm

Oscillator strength: 0.04

Configurations:

HOMO→LUMO+1 (0.572)

HOMO-1→LUMO (0.410)



Excited state 3

Energy: 2.79 eV

Wavelength: 444.61

Oscillator strength: 1.48

Configurations:

HOMO-1→LUMO (0.567)

HOMO→LUMO+1 (-0.409)

Figure 3-9. The excitation energies and the oscillator strengths of **3-1**, based on the TD-DFT (B3LYP/6-31G(d)) calculations.

次に、DFT 計算より算出した結合距離を基に、相対な芳香族性を評価する指標である HOMA 値を求めた(Figure 3-10)^[17]。その結果、ベンゼン環が 8 個連結した構造を示し、Clar 則に沿った構造であることが分かった。このことから、Tetrabenzoperipentacene **3-1** は閉殻構造を有していると考えられる。

一方、有機半導体材料において分子間の重なりは、電荷輸送の特性に大きく影響することが知られている。一般的に、分子間の大きな重なりは、電荷輸送において有利であるとされている。

得られた結晶構造から、ユニット内での分子の重なりは大きいと考えたため、重なり積分値を Amsterdam Density Functional package (ADF)^[18]を用いて計算した。ユニット内での分子の重なり積分は、84 meV および 79 meV であり、ユニット間での重なり積分値は 8.8 meV であった(Figure 3-11)。これまでに報告例があるペンタセン(79 meV)^[19]、ヘキサセン(87 meV)とルブレン(91 meV)と比較すると、その値は十分高いといえる(Figure 3-12)。

しかしながら、結晶中に溶媒分子が含まれていることや 1 ユニットごとに独立しているため、実際に高い正孔移動度を達成することは困難であると考えられる。このため、溶媒分子を含まない結晶の作製や置換基を検討し^[20]、カラム様のパッキング構造を得ることができれば、高い正孔移動度を達成できると考えられる。

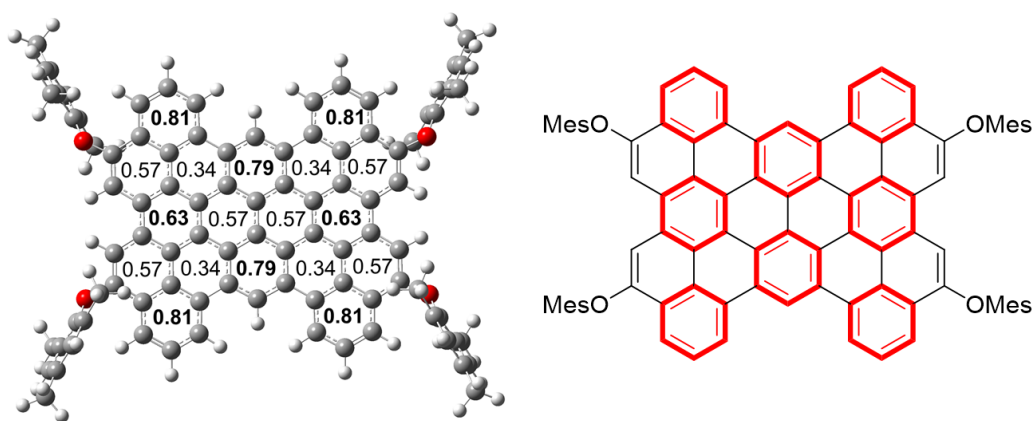


Figure 3-10. HOMA values (left; higher values are represented in bold) and Clar valence structure (right) of **3-1**.

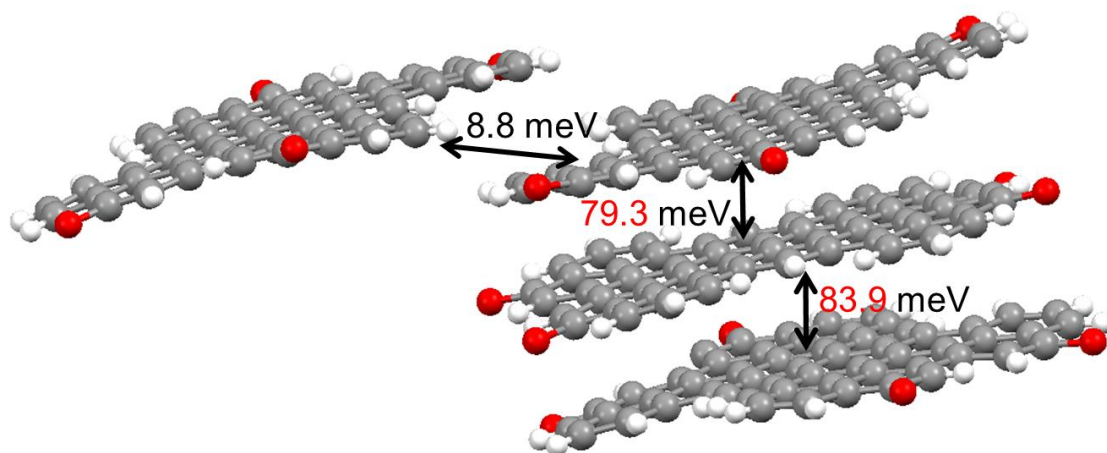


Figure 3-11. The calculated transfer integrals of 3-1.

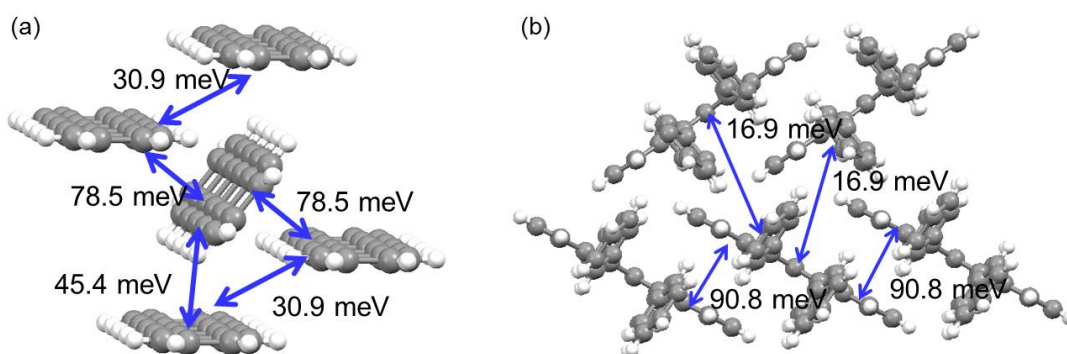


Figure 3-12. The calculated transfer integrals of (a) pentacene and (b) rubrene.

3-6 Tetrabenzoperipentacene 3-1 の電気化学特性

Tetrabenzoperipentacene **3-1** の電気化学的測定は、電解質として Et_4NBF_4 を用いて行った(Figure 3-13)。サイクリックボルタンメトリー(CV)から、可逆的な酸化波を観測することに成功し、それぞれの電位は、 -0.03 V , $+0.23\text{ V}$, $+0.44\text{ V}$ と $+0.73\text{ (}2e^-)\text{ V (Fc/Fc}^+)$ であった。このことから、Tetrabenzoperipentacene **3-1** は、安定かつ多段階に電子の授受が可能であると考えられる。これは単一成分からなる炭素骨格の中で、最大数の電子供与性を誇っていることが明らかになった。また、これまでに C_{60} と C_{70} は 6 個の電子を受容できることが知られているが^[21]、Tetrabenzoperipentacene **3-1** は、 C_{60} とは逆に多電荷を供給できる分子ナノカーボン材料であることが明らかになった。

第 1 酸化電位から、HOMO 準位は -4.77 eV と算出され、DFT 計算とも良い一致を示した。また、還元波はこれらの条件下では観測されなかった。

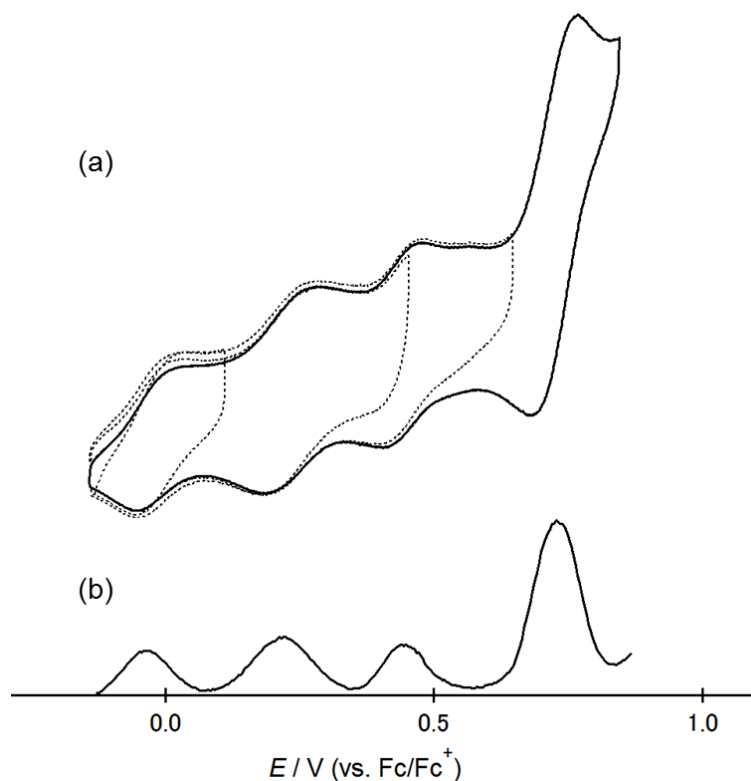


Figure 3-13. (a) CV and (b) DPV of **3-1** in PhCN (0.3 mM) at 0 °C. Scan rate: 5.0 mVs^{-1} , working electrode: glassy carbon, reference electrode: Ag/AgNO_3 , electrolyte: Et_4NBF_4 . Fc/Fc^+ = ferrocene/ferrocenium.

3-7 結論

ピレン誘導体 **3-2** の酸化により、Tetrabenzoperipentacene **3-1** の合成に成功した。結晶構造は非常に平坦であり、ユニット内の平面間の平均距離は約 3.4 Å であった。単結晶構造解析から、**3-1** のパッキング構造は、3 分子で 1 ユニットの形成していた。**3-1** の結晶構造は、局所的ではあるものの β 型グラファイトを切り出した構造を有していた。

また、置換基を検討することで、結晶中で完全な β 型グラファイトのパッキング構造を形成する可能性を秘めており、グラファイトの基礎物性を解明する上で重要な指針になると考えられる。

3-1 の光学測定の結果から、0-0 遷移が許容かつ顕著に小さいストークスシフト (13 cm^{-1}) が確認された。これは分子の剛直性に大きく起因していると考えられる。電気化学測定の結果からは、可逆的な 5 電子酸化波が観測され、単一成分からなる炭素骨格の中で、最大数の電子供与性を誇っていることが明らかになった。これらのことから、**3-1** は、多電荷を安定に供給できる分子ナノカーボン材料であることが明らかになった。

分子性ナノグラフェンを短工程かつ簡便に構築する上で、多環芳香族化合物の反応性は、重要な要素である。この章で得られた知見を様々な多環芳香族化合物に適用させることで、より多様な分子性ナノグラフェンを短工程かつ簡便に構築できると考えられる。また、大きな π 共役平面の重なりや炭素骨格からなる多電子酸化を利用することで、優れた有機エレクトロニクス材料や多電子酸化触媒などの応用にも展開できると考えられる。

3-8 Supporting information

3-8-1 Instrumentation and Materials

^1H NMR (400 MHz) and ^{13}C NMR (100 MHz) spectra were recorded with JEOL JNM-ECX 400 and 300 spectrometers at ambient temperature by using tetramethylsilane as an internal standard. The high-resolution matrix assisted laser desorption/ionization (MALDI) time-of-flight mass spectrum was measured by a JEOL, spiralTOF, JMS-S3000 spectrometer using positive ion modes. Single-crystal diffraction analysis data collection was carried out at low temperature (93 K) on a Rigaku RAXIS-RAPID with graphite monochromated $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$).

UV/Vis absorption spectra were measured with a JASCO UV/Vis/NIR spectrophotometer V-670. Fluorescence spectra were measured with a JASCO FP-6600 spectrophotometer. Fluorescence quantum yields were measured on a Hamamatsu Absolute PL Quantum Yield Measurement System C9920-02. CV measurements were conducted in a solution of 0.1 M Et_4NBF_4 in dry benzonitrile with a scan rate of 5 mV/s at 0 °C in an argon-filled cell. A glassy carbon electrode and a Pt wire were used as a working and a counter electrode, respectively. An Ag/Ag^+ electrode was used as reference electrodes, which were normalized with the half-wave potential of ferrocene/ferrocenium $^+$ (Fc/Fc^+) redox couple.

TLC and gravity column chromatography were performed on Art. 5554 (Merck KGaA) plates and silica gel 60N (Kanto Chemical), respectively. All other solvents and chemicals were reagent-grade quality, obtained commercially, and used without further purification. For spectral measurements, spectral-grade solvents were purchased from Nacalai Tesque.

3-8-2 Experimental Sections

Tetrabenzoperipentacene 3-1: To a solution of FeCl₃ (40.0 mg, 0.24 mmol) in dry CH₃NO₂ (1.0 mL) was added **3-2** (20.0 mg, 0.016 mmol) in dry CH₂Cl₂ (30.0 mL) dropwise over 10 min under Ar at room temperature. After the mixture was stirred for 4 h, the reaction mixture was poured into MeOH (10.0 ml). The precipitate was filtrated and purified by silica gel column chromatography using CH₂Cl₂ as an eluent. The solvent was evaporated and the crude product was obtained. A 30 mL glass microwave vial containing a magnetic stirring bar was filled with Ar. To this vial were added the crude product (14.3 mg), DDQ (100 mg, 0.44 mmol), Sc(OTf)₃ (40.0 mg, 0.081 mmol), and dry toluene (20 mL). The vial was sealed and heated with stirring at 130 °C for 45 min in a Microwave 300 apparatus. After cooled to room temperature, the reaction mixture was poured into water and extracted with CH₂Cl₂. The organic layer was dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. The solid residue was purified by chromatography on silica gel (CHCl₃/hexane). The product was further purified by recrystallization from CHCl₃/MeOH to give **3-1** (3.4 mg, 0.0030 mmol, 17%) as a dark red solid. HR-MS (Spiral-MALDI-TOF) *m/z* calcd for C₉₂H₆₂O₄ [M]⁺: 1230.4643, found 1230.4651.

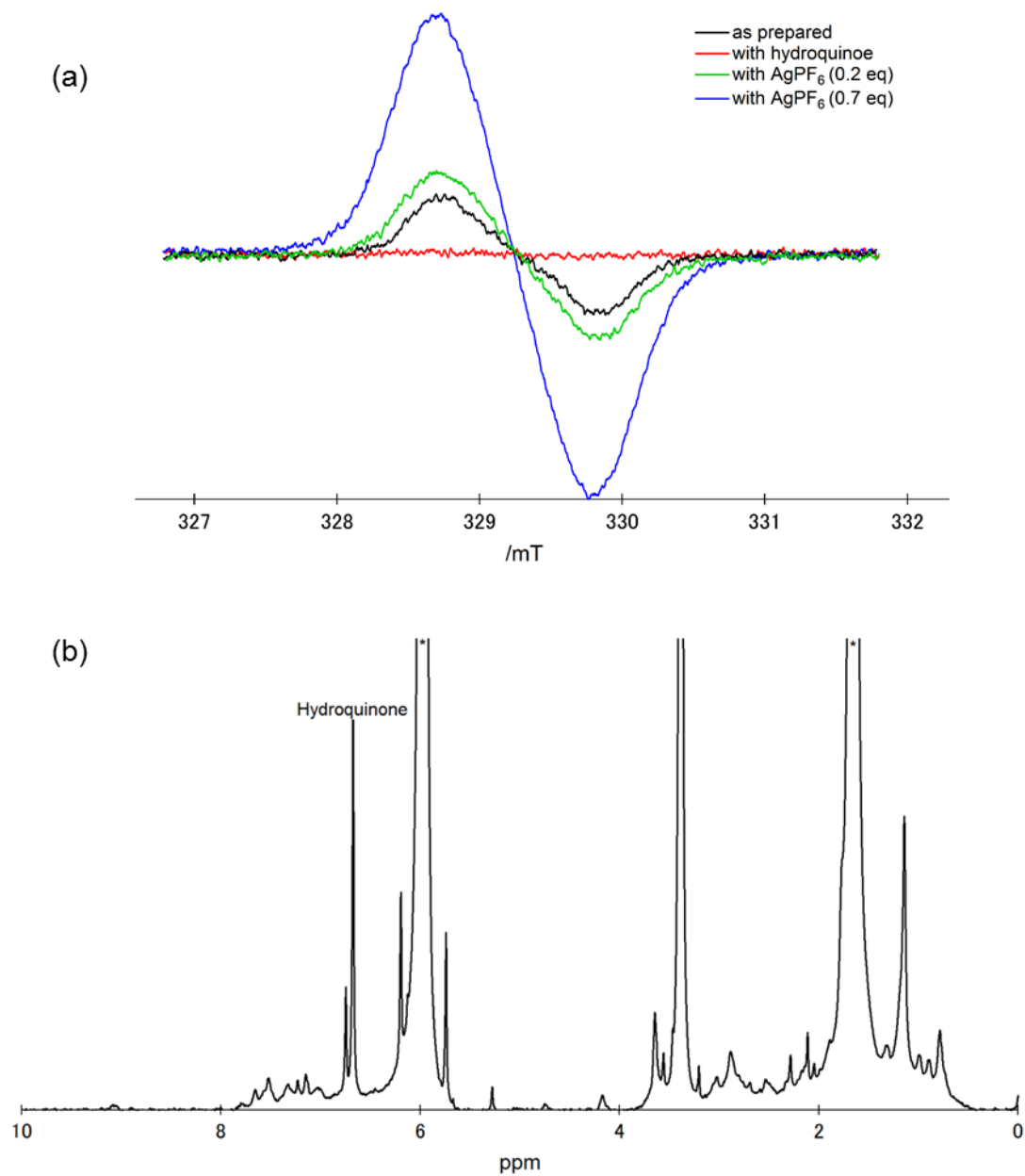


Figure S3-1. (a) ESR spectra of compound **3-1** in CH_2Cl_2 at room temperature. (b) ^1H NMR spectrum of compound **3-1** with an excess amount of hydroquinone in 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 at $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

3-8-3 HR-MS

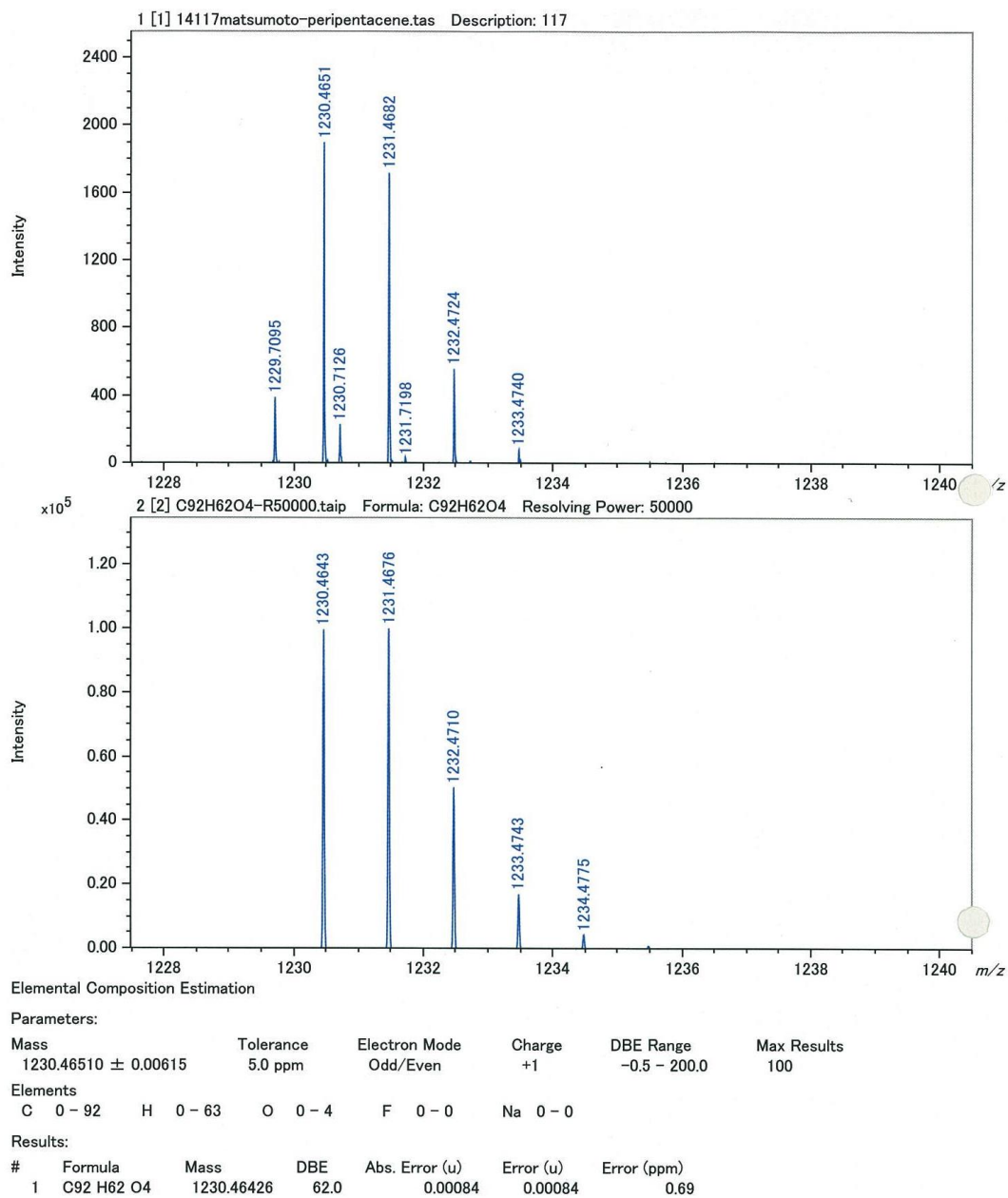


Figure S3-2. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of **3-1**.

3-8-4 UV/Vis absorption spectra

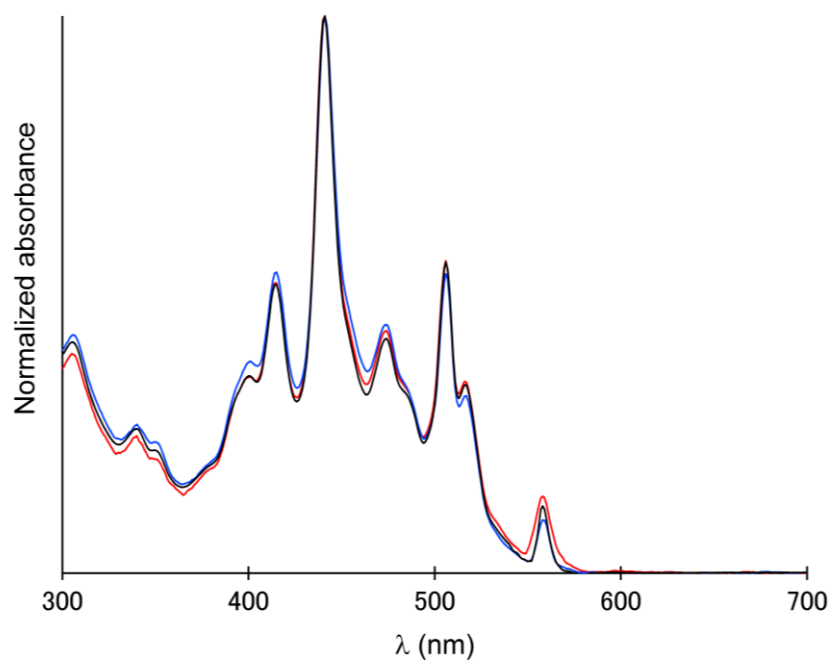


Figure S3-3. UV/Vis absorption spectra of **3-1** in toluene ($[\mathbf{3-1}] = 1.4 \times 10^{-6} \text{ M} - 8.0 \times 10^{-6} \text{ M}$), which exhibit no concentration dependence.

3-8-5 X-Ray Crystal Data

Table S3-1. Crystal data and structure refinement for **3-1**.

Empirical formula	C ₃₀₀ H ₁₈₆ Cl ₁₄ O ₁₂	
Formula weight	4124.28	
Temperature	90 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	<i>P</i> -1	
Unit cell dimensions	$a = 20.184(3)$ Å	$\alpha = 101.825(4)^\circ$
	$b = 23.006(4)$ Å	$\beta = 108.494(3)^\circ$
	$c = 25.131(4)$ Å	$\gamma = 103.028(3)^\circ$
Volume	10288(3) Å ³	
<i>Z</i>	2	
Density (calculated)	1.331 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.130 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	4300	
Crystal size	0.150 × 0.050 × 0.030 mm ³	
Theta range for data collection	1.429 to 25.500°	
Index ranges	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 23	
Reflections collected	48563	
Independent reflections	30244 [<i>R</i> (int) = 0.2079]	
Completeness to theta = 23.500°	99.4%	
Max. and min. transmission	0.996 and 0.871	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	30244/ 2646 / 2959	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.014	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.1149	
<i>R</i> indices (all data)	<i>wR</i> ₂ = 0.3916	
Largest diff. peak and hole	0.421 and -0.384 e.Å ⁻³	

3-9 References

- [1] a) C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7752; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7890; b) M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 132; c) K. P. Loh, Q. Bao, P. K. Ang, J. Yang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2277; d) F. Schwierz, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 487; e) P. Avouris, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4285; f) S. Pang, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2779; g) Z. Sun, D. K. James, J. M. Tour, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2425.
- [2] a) J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature*, **2010**, *466*, 473; b) P. Han, K. Akagi, F. F. Canova, H. Mutoh, S. Shiraki, K. Iwaya, P. S. Weiss, N. Asao, T. Hitosugi, *ACS Nano*, **2014**, *8*, 9181.
- [3] M. G. Schwab, A. Narita, Y. Hernandez, T. Balandina, K. S. Mali, S. De Feyter, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18169.
- [4] a) M. Kastler, J. Schmidt, W. Pisula, D. Sebastiani, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *28*, 9526; b) F. Dötz, J. D. Brand, S. Ito, L. Gherghel, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7707.
- [5] R. Dorel, C. Manzano, M. Grisolia, W.-H. Soe, C. Joachim, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 6932.
- [6] G. M. Paternò, Q. Chen, X.-Ye Wang, J. Liu, S. G. Motti, A. Petrozza, X. Feng, G. Lanzani, K. Müllen, A. Narita, F. Scotognella, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6753.
- [7] S. H. Wadumethrige, R. Rathore, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 5139.
- [8] D. Lorbach, M. Wagner, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10578.
- [9] A. Matsumoto, M. Suzuki, D. Kuzuhara, J. Yuasa, T. Kawai, N. Aratani, H. Yamada, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10956.
- [10] a) R. Dorel, C. Manzano, M. Grisolia, W.-H. Soe, C. Joachim, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6932; b) R. A. Pascal, Jr., *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4809; c) H. M. Duong, M. Bendikov, D. Steiger, Q. Zang, G. Sonmez, J. Yamada, F. Wudl, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4433; d) J. Xiao, H. M. Duong, Y. Liu, W. Shi, L. Ji, G. Li, S. Li, X.-W. Liu, J. Ma, F. Wudl, Q. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6094; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6198.
- [11] E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley, New York, **1972**.
- [12] The solution of **3-1** exhibited a small ESR signal at room temperature in CH₂Cl₂. The signal intensity increased upon the addition of AgPF₆ as an oxidant and decreased upon the

addition of hydroquinone as a reductant, so that the signal was assignable to the cationic species of tetrabenzoperipentacene. Similar ¹H NMR broadening has been reported: a) N. K. S. Davis, A. L. Thompson, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 30; b) Y. Z. Bian, X. H. Chen, D. Y. Wang, C. F. Choi, Y. Zhou, P. H. Zhu, D. K. P. Ng, J. Z. Jiang, Y. X. Weng, X. Y. Li, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4169; c) J. Z. Jiang, W. Liu, K. L. Cheng, K. W. Poon, D. K. P. Ng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 413.

[13] Y. Yamauchi, M. Yoshizawa, M. Akita, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 960.

[14] S. Seifert, K. Shoyama, D. Schmidt, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6390.

[15] X. Feng, J. Wu, M. Ai, W. Pisula, L. Zhi, J. P. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3033.

[16] Gaussian09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

[17] a) J. Kruszewski, T. M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 3839; b) T. M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1993**, *33*, 70.

[18] a) ADF 2008.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>, (accessed July **2011**); b) G. Te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931; c) K. Senthilkumar, F. C. Grozema, F. M. Bickelhaupt, L. D. A. Siebbeles, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 9809.

[19] M. Yamashita, D. Kuzuhara, N. Aratani, H. Yamada, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6309.

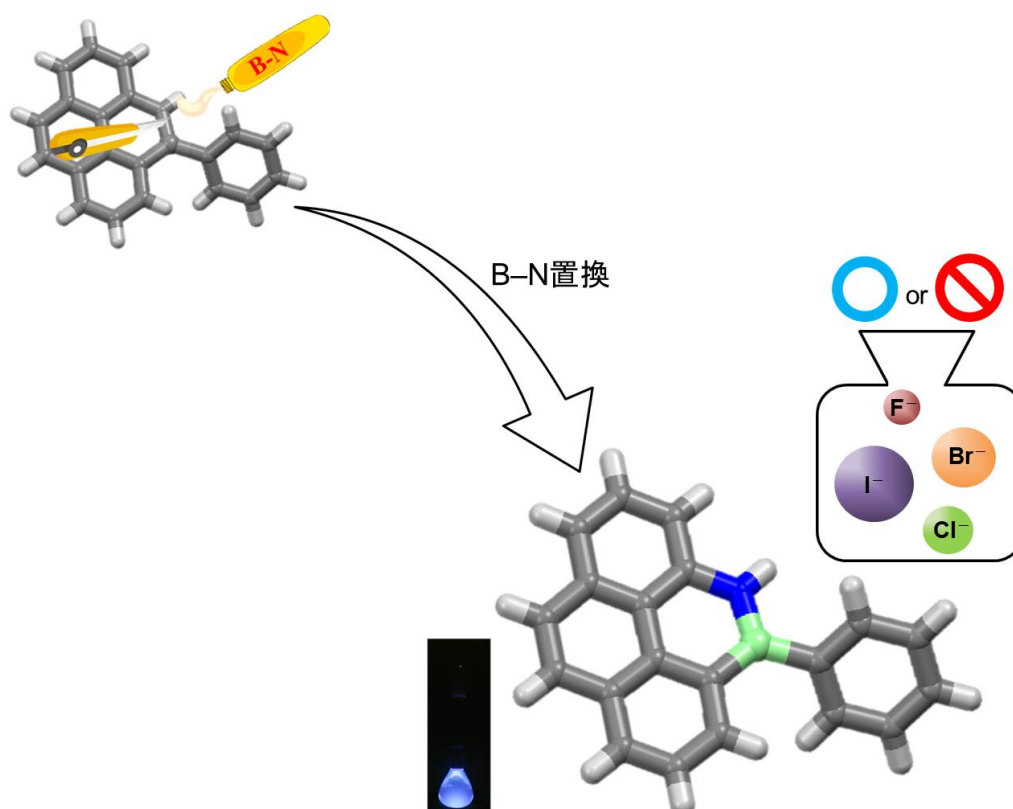
[20] a) J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 15; b) J. Chen, S. Subramanian, S. R. Parkin, M. Siegler, K. Gallup, C. Haughn, D. C. Martin, J. E. Anthony, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 1961.

[21] a) Q. Xie, E. Ptrez-Cordero, L. Echevoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978; b) D.

Dubois, K. M. Kadish, S. Flanagan, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7773; Other bowl-shaped PAHs can also accept multielectrons: c) A. Ayalon, A. Sygula, P.-C. Cheng, M. Rabinovitz, P. W. Rabideau, L. T. Scott, *Science* **1994**, *265*, 1065; d) R. Shenhar, R. Beust, R. E. Hoffman, I. Willner, H. E. Bronstein, L. T. Scott, M. Rabinovitz, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6004; e) N. Treitel, T. Sheradsky, L. Peng, L. T. Scott, M. Rabinovitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3273; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3351; f) T. J. Seiders, E. L. Elliott, G. H. Grube, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7804.

第4章

B-N 置換ピレンの合成とセンシング材料としての有用性の調査



B-N 結合は C=C 結合と等電荷の関係にある。このため、B-N 結合で置換することは、元の多環芳香族化合物の骨格を維持しつつ、その電子状態を変化させることができる。また、B-N 結合で置換することにより、新たな機能性の発現にも期待できる。

この章では、B-N 置換ピレンの合成を行い、B-N 結合を導入したことによる物性の変化について詳細に調査した。また、イオンセンシング分子としての有用性についても検討を行った。

4-1 序論 : B-N 置換芳香族化合物

多環芳香族骨格中の炭素原子をヘテロ原子に置換することで、その物性は大きく変化する。例えば、一般的にドナー分子として用いられているアントラセンの 5, 8, 9, 10 位の炭素原子を窒素原子で置換したピラジノキノキサリン誘導体は、アクセプター性分子として働き、薄膜電界効果トランジスタ(FET : thin-film field-effect transistor)において明確な n 型特性を示す^[1]。また、ヘテロ原子は多様な原子価をとり、その構造も多種多様である。そのため、ヘテロ置換芳香族化合物は、合成法の開拓や構造等の基礎的研究だけでなく、材料等の応用研究においても注目を集めている。

ヘテロ原子の中で、ホウ素原子と窒素原子から構成される B-N 結合は、C=C 結合と等電子の関係性にある(Figure 4-1)。このため、芳香族骨格中の C=C 結合を B-N 結合で置換することは、元の分子骨格を維持しながら、その電子状態や光学的特性などを変化させることができる^[2]。実際に、古くからこの関係性を利用し、様々な B-N 置換芳香族化合物の研究が行われている。

例えば、ベンゼン中の炭素原子をすべて B-N 結合で置換したボラジンを、Stock らが初めて合成している^[3]。ボラジンはベンゼンと同等の構造を有するにも関わらず(Figure 4-2)、電子不足なホウ素と電子豊富な窒素に由来する電荷の偏りが存在し、水やアルコールに対し高い反応性を示す。

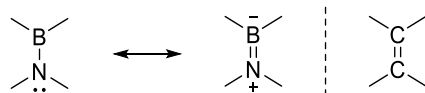


Figure 4-1. Isoelectronic relationship between C=C and B-N units.

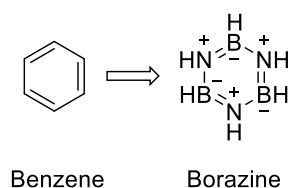


Figure 4-2. Structures of benzene and borazine.

このように炭素原子をホウ素原子と窒素原子で置き換えた化合物の研究は古くから行われている。その中でも Dewar らは、B-N 置換芳香族化合物に関して数多くの研究を報告している。例えば、1-aza-2-boranaphthalene^[4]、9-aza-10-boranaphthalenes^[5]、9-aza-10-boraphenanthrenes^[6]、4a-aza-10a-boraphenanthrene^[7]、13-aza-14-boratriphenylene^[8]、4-aza-5-borapyrene^[9]などが挙げられる(Figure 4-3)。

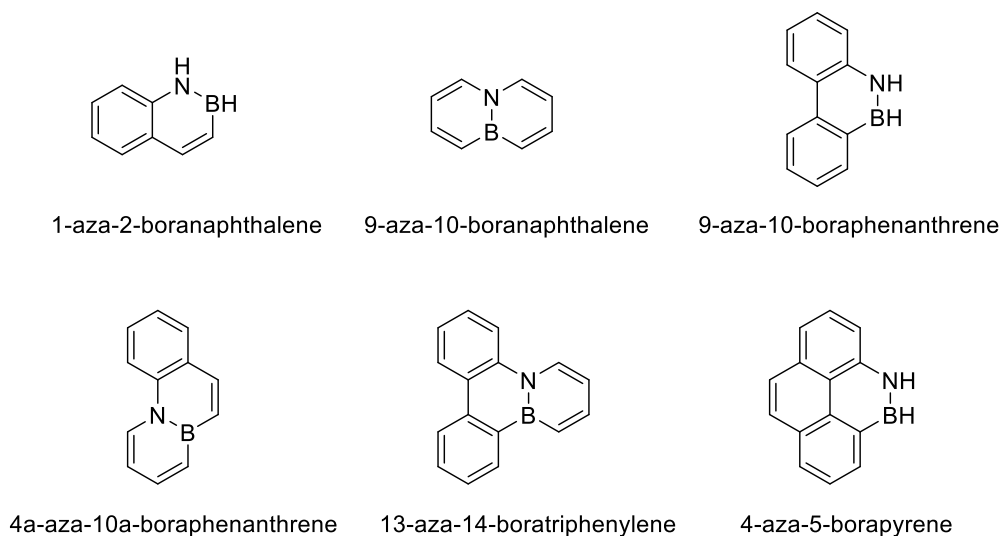


Figure 4-3. BN-substituted aromatic compound derivatives.

Piers らは、フェナントレンの 4a, 4b 位の C-C 結合を B-N 結合で置換した 4a-aza-4b-boraphenanthrene 誘導体を報告している^[10]。4a-aza-4b-boraphenanthrene の蛍光量子収率($\Phi_F = 0.58$ in cyclohexane solution)は、フェナントレン($\Phi_F = 0.09$ in cyclohexane solution)と比べ、大きく向上する^[7]。また、ピレンの C10b, C10c 位を B-N で置換した 10b-aza-10c-borapyrenes は、ピレンの光学的性質(エキシマー形成)を保持しながら、ピレンと比べ狭いバンドギャップを有する^[11]。

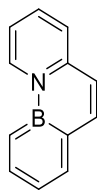


Figure 4-4. Structure of 4a-aza-4b-boraphenanthrene.

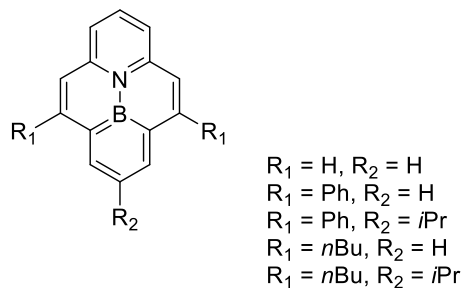


Figure 4-5. Structure of 10b-aza-10c-borapyrenes.

また、 B_2N_2 -quaterphenyl 類縁体のフォトルミネッセンス効率は、*p*-quaterphenyl と比較すると低いが、その発光極大は緑色から赤色の幅広い範囲の蛍光色を与える^[12]。さらに、B-N 置換芳香族化合物の有機発光ダイオード材料^[13a]や時間分解マイクロ波分光法 (TRMC : time-resolved microwave conductivity)による正孔移動度^[13b]の報告もある。このように、B-N 置換芳香族化合物は、その構造や基礎的物性だけでなく、有機エレクトロニクス材料や生物学的に関連する蛍光プローブ材料への応用も期待されている。

その一方で、B-N 置換した分子ナノカーボンの報告例は限られている^[14]。これは、前駆体である BN 置換芳香族化合物の安定性や反応性、合成ルートに起因していると考えられる。

そこで、B-N 置換した分子ナノカーボンの構成要素として、ピレンの 4, 5 位を BN 置換した分子を設計した。

4-2 4-aza-5-phenyl-borapyrene の分子設計

4-aza-5-borapyrene 誘導体は、すでに Dewar らが報告している^[9]。しかしながら、4-aza-5-borapyrene 誘導体(R = H, Cl, OCH₃, CH₃)の光学特性や結晶構造など、基礎的物性は報告されていない。そこでまず、4-aza-5-borapyrene 誘導体(R = H, Cl, OCH₃)の再合成を試みた。質量分析より目的物のピークは観測できたが、単離精製には至らなかった。2次元 TLC(thin-layer chromatography)や経時変化の結果から、4-aza-5-borapyrene 誘導体(R = H, Cl, OCH₃)は水分や大気に対して不安定であることが示唆された。

そこで本研究では、嵩高い置換基であるフェニル基を導入した4-aza-5-phenyl-borapyrene を設計した(Figure 4-6)。ホウ素周辺を立体的に保護することで、水分や大気下でも安定に取り扱うことができ、4-aza-5-phenyl-borapyrene の構造物性を解明できると考えた。また、ハロゲン化物イオン(フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン)の反応選択性についても調査した。

本研究内容は Tübingen 大学の Bettinger 教授との共同研究である。

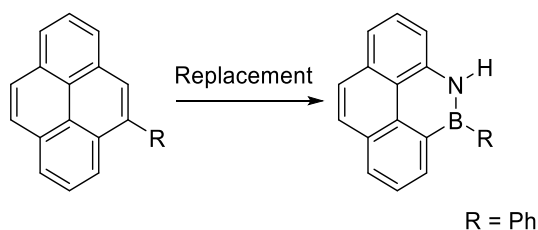
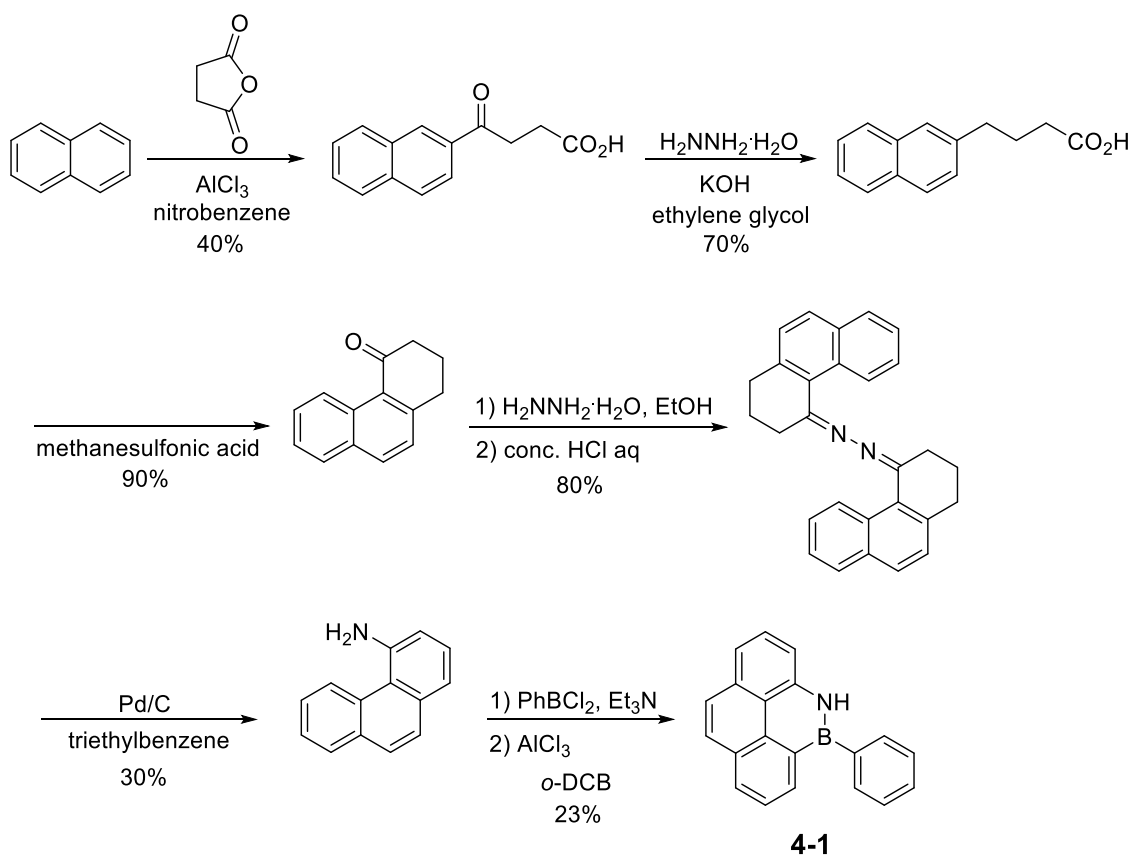


Figure 4-6. The replace of one C=C bond of pyrene into B-N bond.

4-3 4-aza-5-phenyl-borapyrene の合成と結晶構造

4-aza-5-phenyl-borapyrene **4-1** の合成を Scheme 4-1 に示す。既知法に従って 4-phenanthrenamine^[9, 15]を合成した。その後、dichlorophenylborane と AlCl₃を用いて、環化反応を行うことで **4-1** を収率 23%で得た。4-aza-5-phenyl-borapyrene **4-1** は、大気下でも分解することなく、極めて安定であった。目的分子である 4-aza-5-phenyl-borapyrene **4-1** は、質量分析、¹H NMR、¹³C NMR、¹¹B NMR、単結晶 X 線構造解析により同定した。



Scheme 4-1. Synthetic route of 4-aza-5-phenyl-borapyrene **4-1**.

単結晶 X 線構造解析の結果を Figure 4-7 に示す。B-N 結合長は、1.414 Å であり、二重結合性を有していることが明らかになった^[16]。一方で、B-C5a, B-C11, N-C3a の結合長は、1.545 Å, 1.566 Å, 1.400 Å であり、単結合性を示した。また、**4-1** の母骨格からの平均偏差は 0.031 Å であり、極めて高い平面性を有していることが明らかになった。また、母骨格に対してフェニル基は 43°傾いていた。

次に、それぞれの環の芳香族性を調査するために NICS 値 (nucleus-independent chemical shift values)^[17]を算出した(Figure 4-8)。C₄BN 環の NICS (±1) 値は、それぞれ -2.70 と -2.54 であった。4-phenylpyrene の NICS 値 -6.49 と比べるとその値は小さいが、負の値を示していることから、弱い芳香族性を有していると考えられる。

単結晶 X 線構造解析と NICS 値の結果から、4-aza-5-phenyl-borapyrene **4-1** の母骨格の構造は、ピレン様の構造体であることが示唆された。

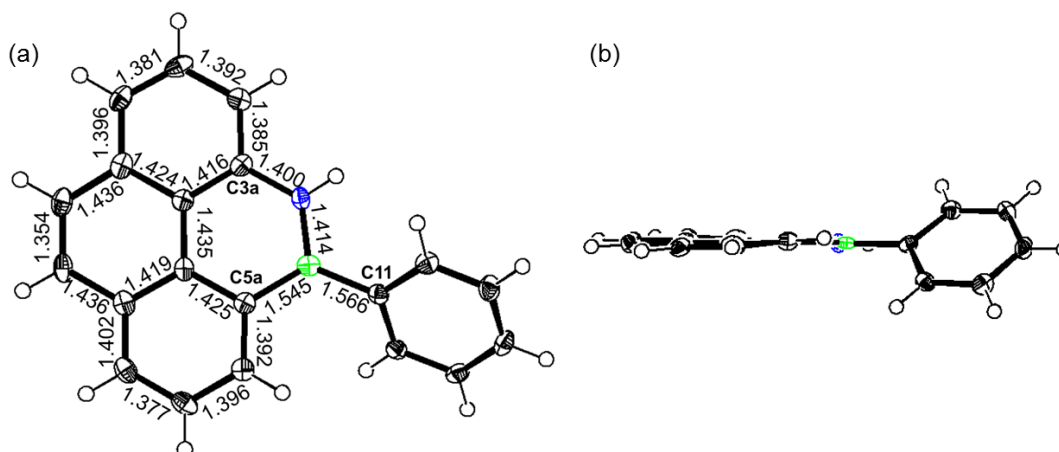


Figure 4-7. Crystal structure of **4-1**: (a) top view, (b) side view of **4-1**.

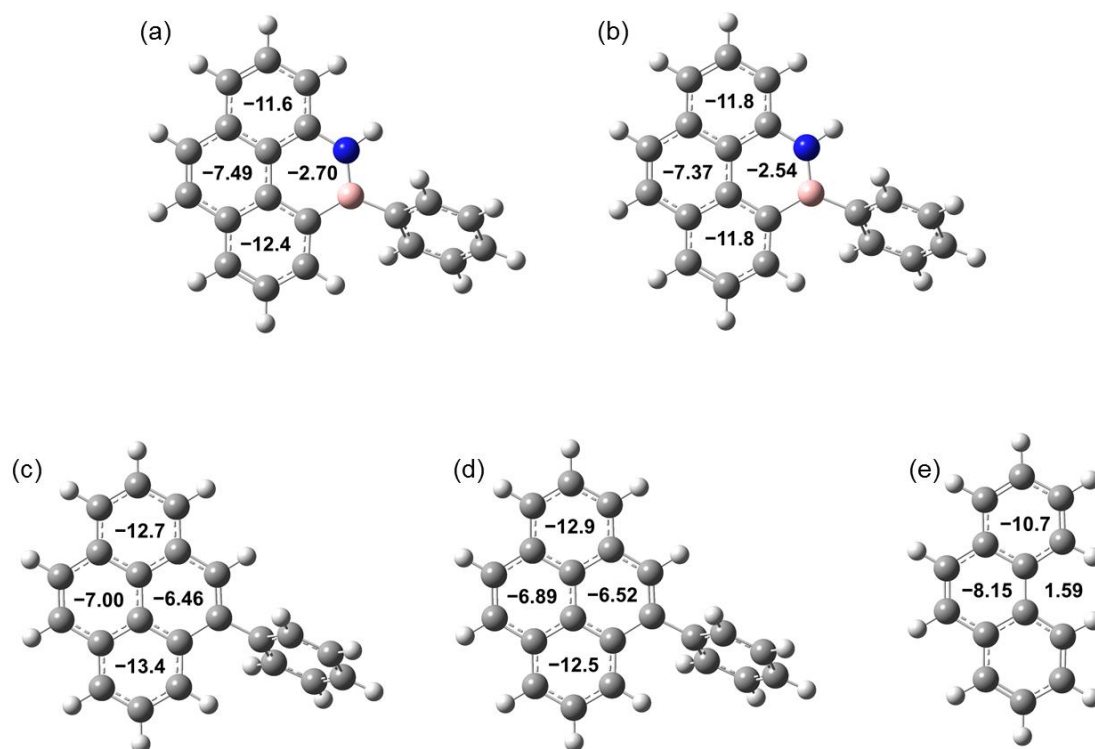


Figure 4-8. (a) NICS (+1) values of **4-1**, (b) NICS (-1) values of **4-1**, (c) NICS (+1) values of 4-phenylpyrene, (d) NICS (-1) values of 4-phenylpyrene, (e) NICS (± 1) values of phenanthrene.

4-4 4-aza-5-phenyl-borapyrene の電気化学特性

4-aza-5-phenyl-borapyrene **4-1** の電気化学的測定の結果を Figure 4-9 に示す。CH₂Cl₂ 中のサイクリックボルタンメトリー(CV)では、不可逆的な酸化波を観測した。また、**4-1** の微分パルスボルタンメトリー(DPV)から、第1酸化電位を 0.72 V (Fc / Fc⁺)と算出した。

得られた第1酸化電位から算出した HOMO のエネルギー準位は、-5.52 eVであった。また、CH₂Cl₂ 中では還元波は、観測されなかった。

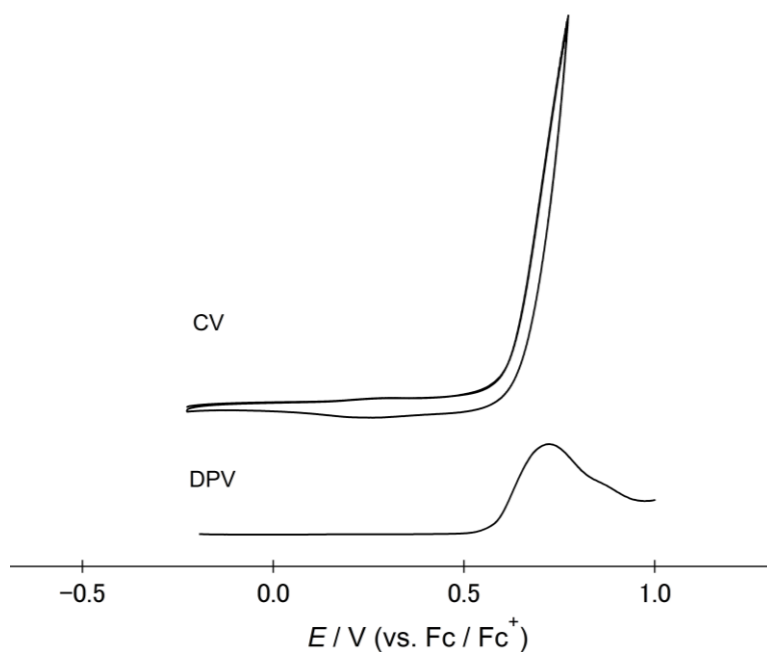


Figure 4-9. Cyclic voltammogram (CV) and differential pulse voltammogram (DPV) of **4-1** in CH₂Cl₂. Conditions; 0.1 M TBAPF₆/CH₂Cl₂, Scan rate = 100 mVs⁻¹, [**4-1**] = 0.5 mM, working electrode: glassy carbon; counter electrode: Pt.

4-5 4-aza-5-phenyl-borapyrene の光学特性

4-aza-5-phenyl-borapyrene **4-1** の紫外可視吸収および蛍光スペクトルを Figure 4-10 に示す。分子の剛直性を反映した明瞭な振動構造を観測し、ストークスシフトも 362 cm^{-1} と小さな値を示した。また、**4-1** の蛍光スペクトルは、4-phenylpyrene^[18]の蛍光スペクトルと酷似していたが、蛍光量子収率の値は大きく異なっていた。4-phenylpyrene の蛍光量子収率は 5.5% であり、**4-1** の蛍光量子収率は 20.7% と中程度の値を示した。これは、 $S_0+h\nu\rightarrow S_1$ 遷移の違いが影響していると考えられる。4-phenylpyrene の $S_0\rightarrow S_1$ 遷移は軌道対称性禁制のため、4-phenylpyrene の振動子強度 f とモル吸光係数 ϵ_{max} は極めて小さい。

一方、B-N 結合で置換することで禁制遷移が解消され、4-aza-5-phenyl-borapyrene **4-1** の振動子強度 f とモル吸光係数 ϵ_{max} は、4-phenylpyrene に比べ大きく、蛍光速度係数の値は、4-aza-5-phenyl-borapyrene **4-1** の方が大きな値を有すると考えられる。その結果、蛍光量子収率に大きな差が生じたと考えられる。

通常、ピレンは高濃度条件下でエキシマーを形成し、その極大蛍光波長は 100 nm 程度長波長側にシフトすることが知られている^[19]。そこで、**4-1** においても蛍光スペクトルの濃度変化を測定した(Figure 4-11)。そのシフト値は、20 nm と極めて小さいことから、積極的なエキシマー形成は生じていないことが示唆された。これは、立体的に嵩高いフェニル基がエキシマー形成を阻害していると考えられる。

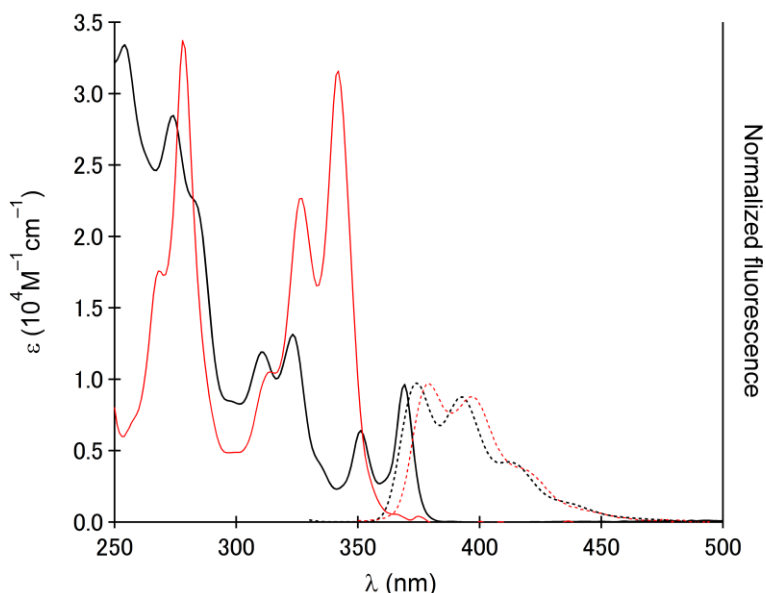


Figure 4-10. UV/Vis absorption and fluorescence spectra of **4-1** (black) and 4-phenylpyrene (red) in CH_2Cl_2 .

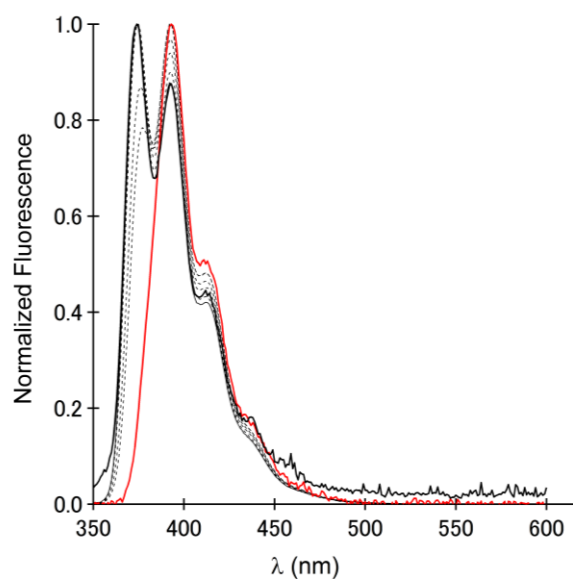


Figure 4-11. Concentration-dependent fluorescence spectra; black line is 1.6×10^{-8} M and red line is 7.2×10^{-4} M.

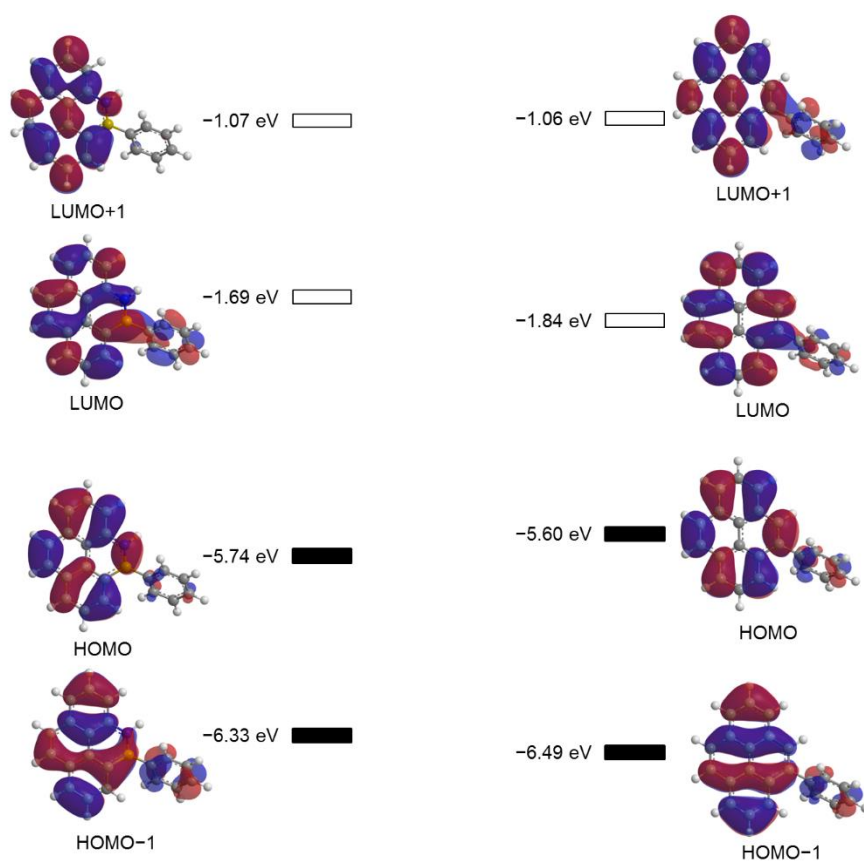


Figure 4-12. Molecular orbital diagrams of **4-1** (left) and 4-phenylpyrene (right).

次に 4-aza-5-phenyl-borapyrene **4-1** の溶媒依存性を測定した(Figure 4-13 and 4-14)。吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルとも、顕著な溶媒効果は見られなかった。

単結晶 X 線構造解析ならびに光学特性の結果から、4-aza-5-phenyl-borapyrene **4-1** の基底状態と励起状態における大きな構造変化はなく、B-N 結合が二重結合性を有する構造が支配的であると考えられる(Scheme 4-2)。

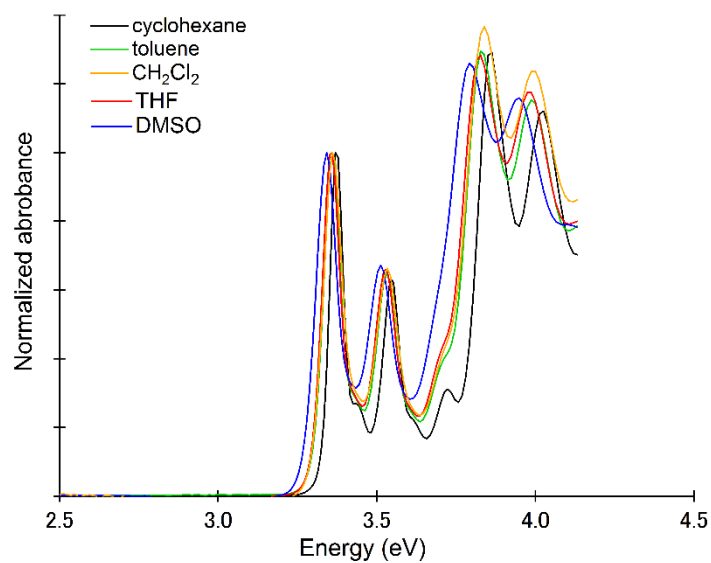


Figure 4-13. UV/Vis absorption spectra of **4-1** in cyclohexane (black), toluene (green), CH₂Cl₂ (yellow), THF (red) and DMSO (blue).

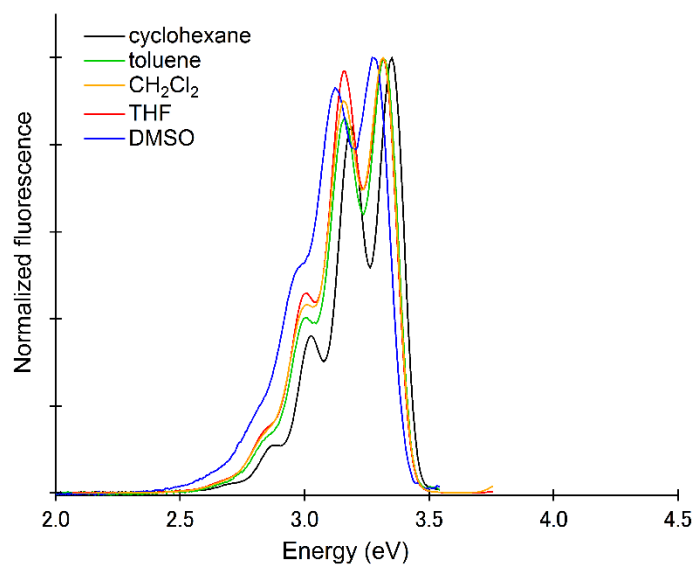
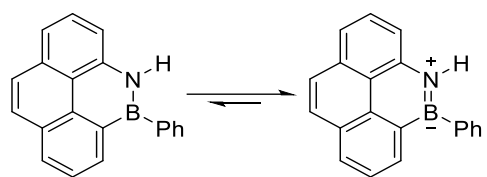


Figure 4-14. Fluorescence spectra of **4-1** in cyclohexane (black), toluene (green), CH₂Cl₂ (yellow), THF (red) and DMSO (blue).



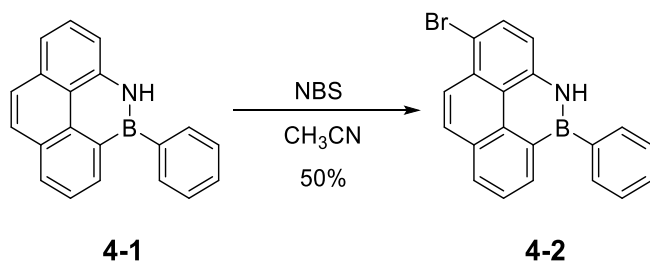
Scheme 4-2. Resonance structure of **4-1**.

4-6 4-aza-5-phenyl-borapyrene の反応性

4-aza-5-phenyl-borapyrene **4-1** の反応性を調査した。臭素化剤として取り扱いが容易な N-ブロモスクシンイミド(NBS)を用いて臭素化を行ったところ、モノブロモ体 **4-2** が位置選択的に中程度の収率で得られた(Scheme 4-3)。最終的な構造決定は、単結晶 X 線構造解析により明らかにした(Figure 4-15)。

4-2 の B-N 結合長は 1.410 Å であり、二重結合性を有していた。一方で、B-C5a, B-C11, N-C3a の結合長は、1.544 Å, 1.574 Å, 1.396 Å であり、単結合性を示した。**4-2** の母骨格からの平均偏差は 0.016 Å であり、極めて高い平面性を有していることが明らかになった。

次に、**4-1** の求電子ハロゲン化は選択的に 1 位で起こり、これは無置換ピレンの反応点と同じであった。Figure 4-16 から分かるように、炭素の 1, 6 位における HOMO の軌道係数は比較的大きく、静電ポテンシャルから、1, 6 位が負電荷を有していた。その一方で、6 位の炭素位置はフェニル基の立体障害により、込み合っている。これら軌道的な制約ならびに求電子剤である NBS を用いたことで、位置選択的に反応が進行したと考えられます。



Scheme 4-3. Synthesis of 1-bromo-4-aza-5-phenyl-borapyrene **4-2**.

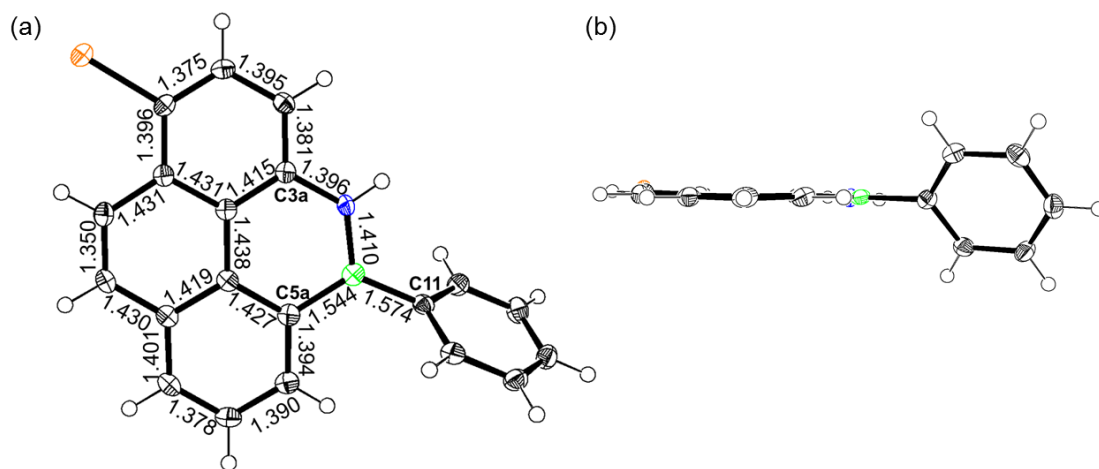


Figure 4-15. Crystal structure of **4-2**: (a) top view and (b) side view of **4-2**.

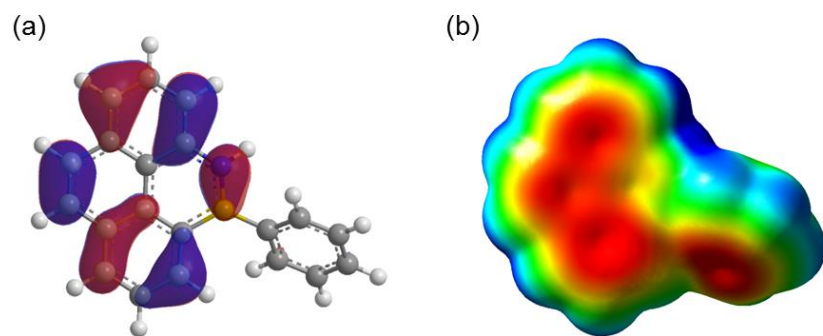


Figure 4-16. (a) Highest occupied molecular orbital and (b) Electrostatic Potential of **4-1**.

一方、アニオン種の認識やセンシングに関する研究が盛んに行われている。その中で、フッ化物イオンは、我々の生活において身近に用いられているが、人体への必要量はごく微量であり、過剰な摂取は有害である。そのため、フッ化物イオンを迅速かつ定性、定量的に検出することは、重要な課題である。様々なアプローチで研究が行われている中で、アリールホウ素化合物をプローブとしたフッ化物イオンの検出がある^[20, 21]。

これらの報告のもと、ホウ素原子を有する 4-aza-5-phenyl-borapyrene **4-1** のハロゲン化物イオンに対する反応性ならびに選択性について調査した。まず、フッ化物イオン源としての *n*-Bu₄NF (TBAF)を用いた。フッ化物イオンの添加(1 当量)に伴い 310–370 nm にみられた特徴的な吸収スペクトルが消失し、400 nm 付近に新しいブロード吸収帯が現れた(Figure 4-17a)。さらに、350–450 nm における特徴的な蛍光スペクトルは、フッ化物イオンの添加に伴い、ブロードになり、蛍光強度は著しく減少した(Figure 4-17b)。

紫外可視吸収および蛍光スペクトルから等吸収点を確認できた。また、¹⁹F NMR ならびに ¹¹B NMR の化学シフトを観測した(Figure 4-19 and 4-20)。さらに、¹H NMR より **4-1** の NH の脱プロトン化は観測されなかった(Figure 4-21)。これらのことから、フッ化物イオンは、ホウ素上に配位していると考えられる(Scheme 4-4)。また、TD-DFT 計算より算出された振動子強度は、実験値と比較的良好な相関を示した(Figure 4-22)。

一方、*n*-Bu₄NCl (TBACl)、*n*-Bu₄NBr (TBABr)、*n*-Bu₄NI (TBAI)を用いて同様の操作を行ったが、紫外可視吸収および蛍光スペクトルに変化はなかった。

分子内におけるルイス酸-塩基相互作用は、ホウ素の求電子性を低下させていると考えられる^[22]。また、ホウ素上にフェニル基により、ホウ素周辺は立体障害に込み合っている^[22]。このため、イオンサイズの小さいフッ化物イオンのみが、選択的に検出されたと考えられる。

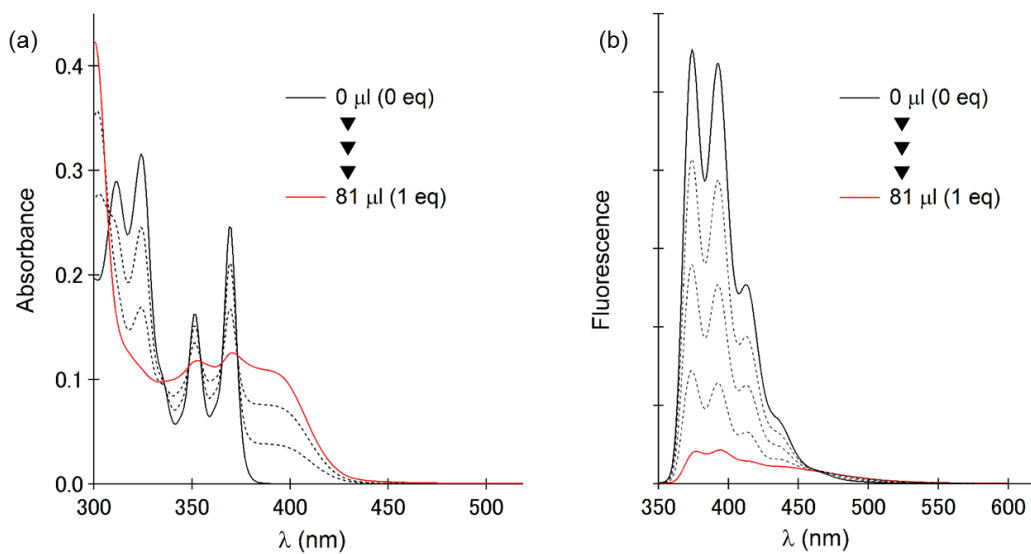


Figure 4-17. (a) UV/Vis absorption spectral change of **4-1** (2.7×10^{-5} M) in dry THF upon addition of *n*-Bu₄NF and (b) Fluorescence spectral change of **4-1** (2.7×10^{-5} M) in dry THF upon addition of *n*-Bu₄NF ($\lambda_{\text{exc}} = 323$ nm).

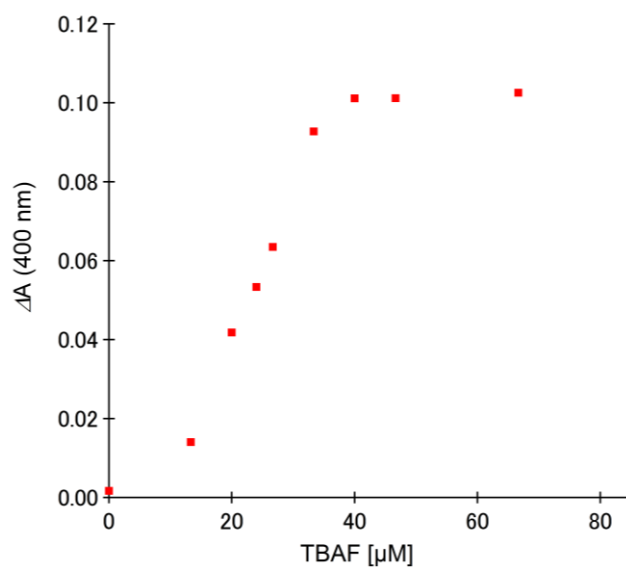


Figure 4-18. UV/Vis of titration of **4-1** (2.68×10^{-5} M, 3 mL) with TBAF in dry THF.

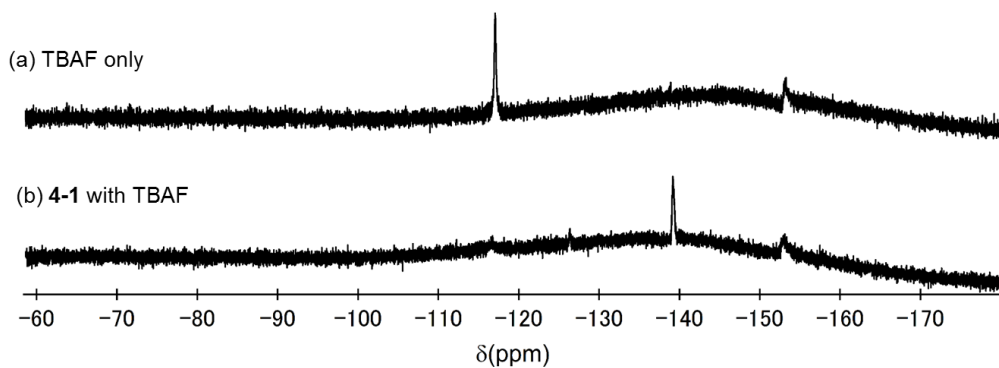


Figure 4-19. (a) ^{19}F NMR spectrum of TBAF in $\text{THF-}d_8$ and (b) ^{19}F NMR spectrum of TBAF (1 eq) and **4-1** in $\text{THF-}d_8$.

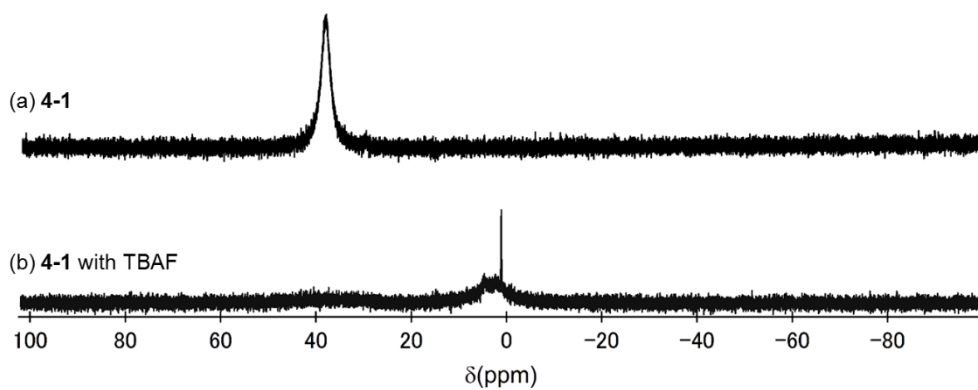


Figure 4-20. (a) ^{11}B NMR spectrum of **4-1** in CDCl_3 and (b) ^{11}B NMR spectrum of TBAF (6 eq) and **4-1** in CDCl_3 .

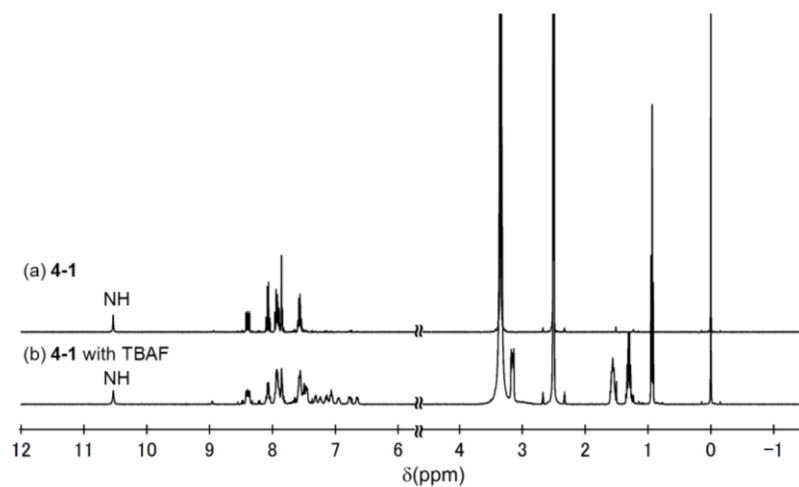
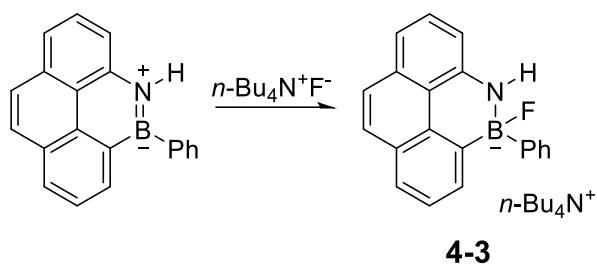
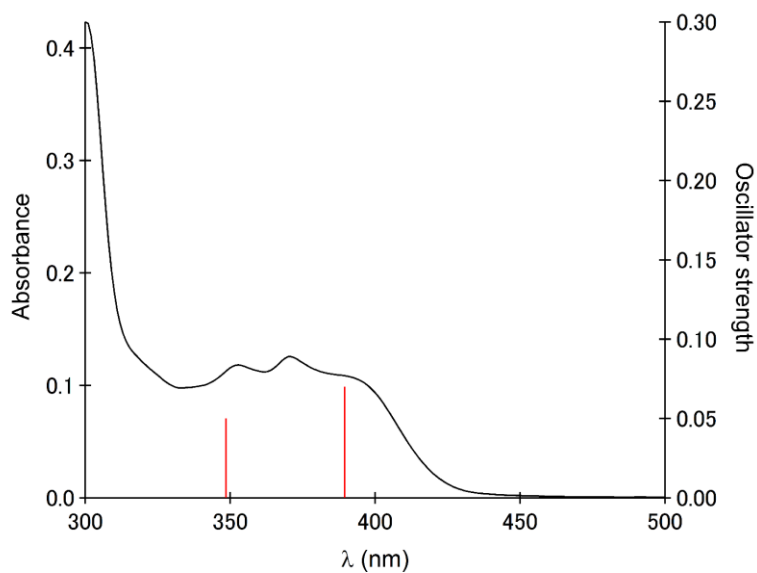


Figure 4-21. (a) ^1H NMR spectrum of **4-1** in $\text{DMSO-}d_6$ and (b) ^1H NMR spectrum of TBAF (1 eq) and **4-1** in $\text{DMSO-}d_6$.



Scheme 4-4. Reaction of 4-aza-5-phenyl-borapyrene **4-1** and tetrabutylammonium fluoride.



	Excited state 1	Excited state 2
Energy	3.18 eV	3.56 eV
Wavelength	389.51 nm	348.55nm
Oscillator strength	0.073	0.047
Configurations	HOMO→LUMO (0.688) HOMO-1→LUMO+4 (-0.124)	HOMO→LUMO+4 (0.665) HOMO-1→LUMO (0.201)

Figure 4-22. The excitation energies and the oscillator strengths of **4-3**, based on the TD-DFT (B3LYP/6-311++G(d)) calculations.

4-7 結論

出発物質のナフタレンから 6 段階で 4-aza-5-phenyl-borapyrene **4-1** を合成した。置換基としてフェニル基を導入したことで、ホウ素周辺を立体的に保護でき、酸素や水分に対して分解することなく、安定に取り扱うことができた。

単結晶 X 線構造解析から、B-N 結合は二重結合性を有しており、C₄BN 環の NICS 値は弱い芳香族性を示した。また、紫外可視吸収および蛍光スペクトルの顕著な溶媒効果は、観測されなかった。これらの結果から、4-aza-5-phenyl-borapyrene **4-1** はピレン様の構造を有していると考えられる。

4-phenylpyrene の蛍光量子収率と比較すると、**4-1** の蛍光量子収率は大きく向上した。B-N 結合で置換することで、軌道の対称性が崩れ、S₀+hν→S₁ 遷移が禁制遷移から許容遷移になったことが大きな要因であると考えられる。また、**4-1** においても蛍光スペクトルの濃度変化を測定したところ、20 nm だけしか長波長側にシフトしておらず、積極的なエキシマー形成は生じていないことが示唆された。これは、立体的に嵩高いフェニル基がエキシマーの形成を阻害していると考えられる。

4-1 のハロゲン化物イオンに対する反応性ならびに選択性について調査した。フッ化物イオンの添加に伴い 310–370 nm にみられた特徴的な吸収スペクトルが消失し、400 nm 付近に新しいブロード吸収帯が現れた。さらに、350–450 nm における特徴的な蛍光スペクトルはブロードになり、蛍光強度は著しく減少した。一方で、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンを添加した際のスペクトルの変化は、確認できなかった。

以上の結果から、**4-1** のホウ素上のフェニル基の導入により空隙が限られているため、イオンサイズの小さいフッ化物イオンのみが、選択的に検出できたと考えられる。既に報告のあるフッ素イオンセンシング材料と比較した場合、添加前後の可視域の吸収の変化は乏しく、目視での変化を容易には確認できない。このため、フッ化物イオンセンシング材料としての性能は現在のところ低い。今後、実用性のあるフッ化物イオンセンサー材料として利用するためには、π 共役の拡張による吸収の長波長化や置換基の導入による水溶性の向上を行う必要がある。

BN 置換することで蛍光量子収率の大幅な向上やルイス酸といった機能の付与することができ、センシング材料などの分子設計の指針になると考えられる。また、BN 置換ピレンを用いた分子ナノカーボンの合成法の開拓にもつなげることができると考えられる。

4-9 Supporting information

4-9-1 Instrumentation and Materials

^1H NMR (400 MHz or 600 MHz), ^{13}C NMR (100 MHz or 150 MHz), ^{11}B NMR (192 MHz) and ^{19}F NMR (564 MHz) spectra were recorded with JEOL JNM-ECX 400 and JEOL JNM-ECA 600 spectrometers at ambient temperature by using tetramethylsilane ($\delta = 0$ ppm) as an internal standard, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($\delta = 0$ ppm) and hexafluorobenzene ($\delta = -163.9$ ppm) as an external standard. The high-resolution MS were measured by a JEOL JMS-700 MStation spectrometer operating in electron impact (EI) mode. X-ray crystallographic data were recorded at 90 K on a Bruker APEX II X-Ray diffractometer equipped with a large area CCD detector by using graphite monochromated Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) or at 103 K on a Rigaku R-Axis RAPID/S using Mo-K α radiation. The diffraction data were solved with the SIR-97 program and refined with the SHELX-97 program.^[23]

UV/Vis absorption spectra were measured with a JASCO UV/Vis/NIR spectrophotometer V-670. Fluorescence spectra were measured with a JASCO FP-6600 spectrophotometer. Fluorescence quantum yields were measured on a Hamamatsu Absolute PL Quantum Yield Measurement System C9920-02.

CV measurements were conducted in a solution of 0.1 M TBAPF₆ in dry dichloromethane with a scan rate of 100 mV/s at room temperature in an argon-filled cell. A glassy carbon electrode and a Pt wire were used as a working and a counter electrode, respectively. An Ag/Ag⁺ electrode was used as reference electrodes, which were normalized with the half-wave potential of ferrocene/ferrocenium⁺ (Fc/Fc⁺) redox couple.

TLC and gravity column chromatography were performed on Art. 5554 (Merck KGaA) plates and silica gel 60N (Kanto Chemical), respectively. Gel permeation chromatography (GPC) was performed on JAI LC-9225NEXT eluted with chloroform. All other solvents and chemicals were reagent-grade quality, obtained commercially, and used without further purification. For spectral measurements, spectral-grade solvents were purchased from Nacalai Tesque.

Density functional theory (DFT) calculations were employed with Gaussian 09 package.^[24] Ground states of neutral and radical cation state were calculated the (U)B3LYP level of theory with basis set 6-311++G(d). The calculated absorptions were computed at the TD-DFT level with the same functional. NICS values were calculated at the B3LYP/6-311++G(d) level using optimized structure and the standard GIAO procedure.

4-9-2 Experimental Sections

4-Aza-5-phenyl-borapyrene 4-1: To a solution of 4-aminophenanthren (30 mg, 0.16 mmol) in dry *o*-dichlorobenzene (7 mL) under argon was added triethylamine (0.2 ml, 1.4 mmol) and phenyldichloroborane (0.05 mL, 0.39 mmol). The reaction mixture stirred at room temperature for 1 h and the heated to 180 °C for 7 h. After cooled to room temperature, the organic products were extracted with CH₂Cl₂ and washed with water. The organic layer was dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was dissolved in CHCl₃ and filtered with a pad of neutral alumina (Al₂O₃). After the solvent of filtrate was removed in vacuo, the crude product was purified by recycling GPC. **4-1** was given as a white solid (10 mg, 0.036 mmol, 23%). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 10.53 (s, 1H), 8.42 (d, *J* = 6.8 1H), 8.37 (d, *J* = 8.0 1H), 8.10-8.04 (m, 2H), 7.96-7.89 (m, 4H), 7.87-7.84 (m, 2H) and 7.60-7.52 (m, 3H) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 138.96, 133.78, 133.70, 138.83, 131.81, 130.32, 129.60, 128.72, 127.90, 127.27, 127.12, 126.96, 125.56, 120.07, 118.56 and 114.91 ppm. The two signal of the carbon to the boron was not observed; ¹¹B NMR (192 MHz, CDCl₃): δ = 37.91 (br s) ppm; HR-MS (EI) for C₂₀H₁₄N¹⁰B (M⁺) found: 278.1241; calcd, 278.1256; UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = (ε [M⁻¹cm⁻¹]) = 310 (1.1 × 10⁴), 323 (1.3 × 10⁴), 351 (6.3 × 10³), and 369 (9.6 × 10³) nm.

1-Bromo-4-aza-5-phenyl-borapyrene 4-2: To a solution of 4-Aza-5-phenyl-borapyrene **4-1** (11 mg, 0.039mmol) in CH₃CN (5 ml) was added NBS (8 mg, 0.045 mmol) at ice bath under nitrogen in the dark for 1 h. After stirring at room temperature for 4 h, the organic products were extracted with CH₂Cl₂ and washed with NaHSO₃aq and water. The organic layer was dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by recycling GPC. **4-2** was given as a white solid (7 mg, 0.020 mmol, 50%). ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 10.66 (s, 1H), 8.47 (ddd, *J* = 7.2, 7.2, 1.2 2H), 8.29-8.26 (m, 2H), 8.16 (d, *J* = 8.4 1H), 8.02 (dd, *J* = 7.2, 7.2 1H), 7.93-7.92 (m, 2H), 7.86 (d, *J* = 8.4 1H) and 7.60-7.55 (m, 3H) ppm; ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 138.82, 134.59, 133.68, 131.19, 130.63, 130.11, 129.99, 129.43, 129.31, 128.74, 127.80, 126.26, 124.82, 120.02, 115.96 and 112.48 ppm. The two signal of the carbon to the boron was not observed; ¹¹B NMR (192 MHz, CDCl₃): δ = 37.93 (br s) ppm; HR-MS (EI) for C₂₀H₁₃N⁷⁹Br¹⁰B (M⁺) found: 356.0358; calcd, 356.0361; UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 278, 317, 330, 357, 375 nm.

4-9-3 NMR

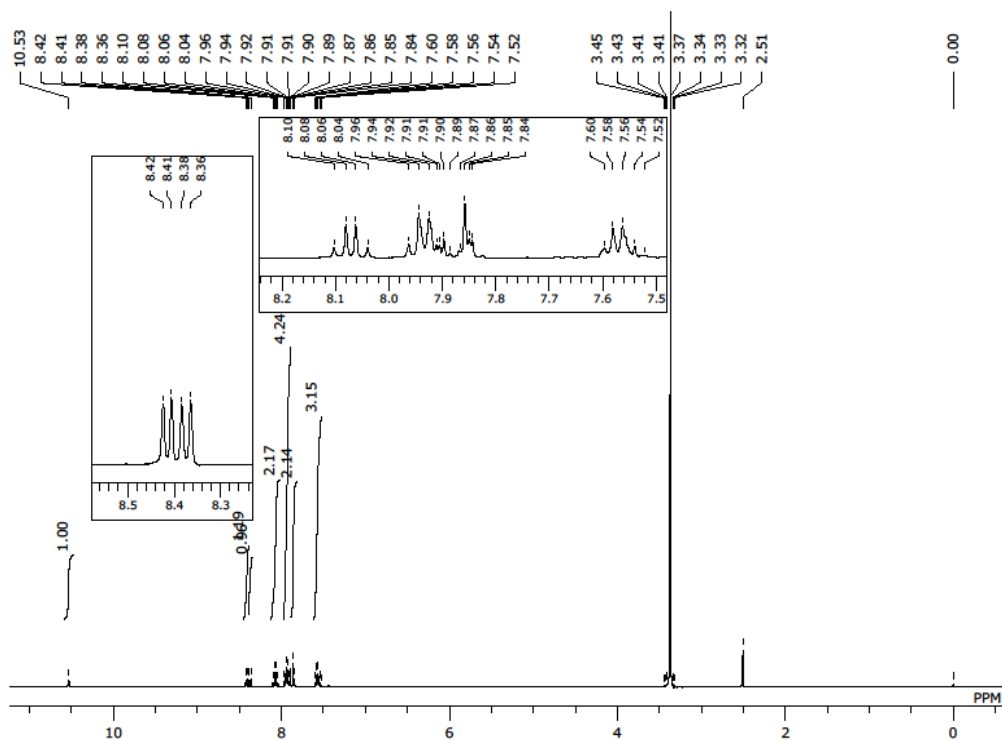


Figure S4-1. ¹H NMR spectrum of 4-1 in DMSO-*d*₆ at room temperature.

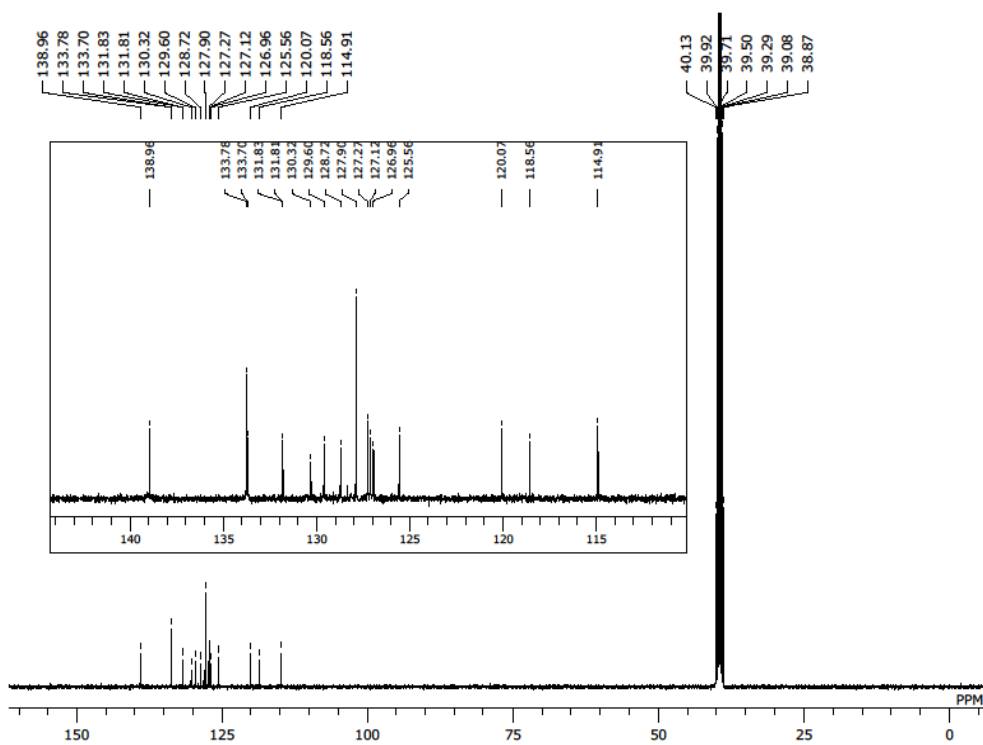


Figure S4-2. ¹³C NMR spectrum of 4-1 in DMSO-*d*₆ at room temperature.

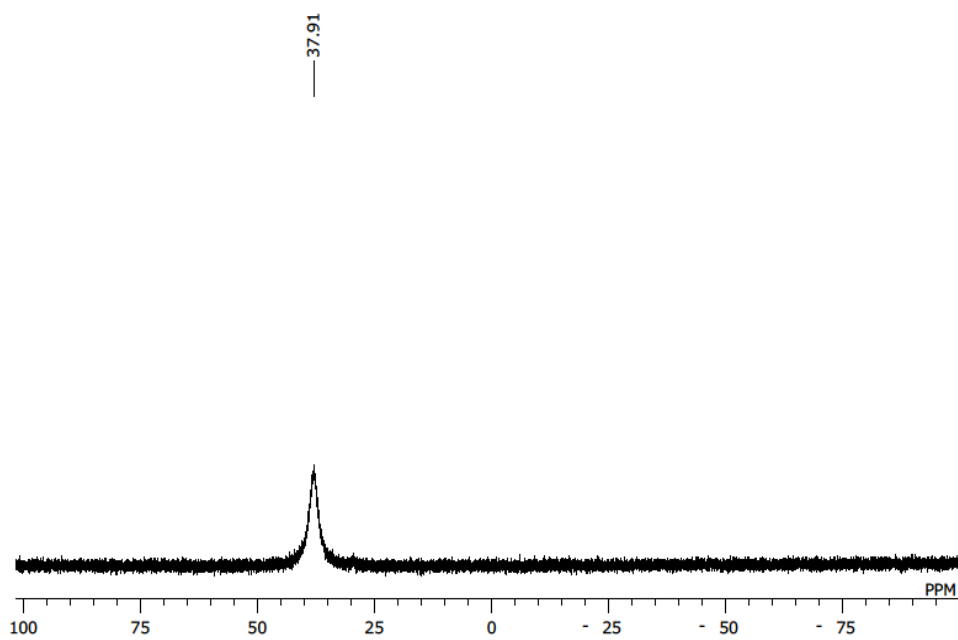


Figure S4-3. ^{11}B NMR spectrum of **4-1** in CDCl_3 at room temperature.

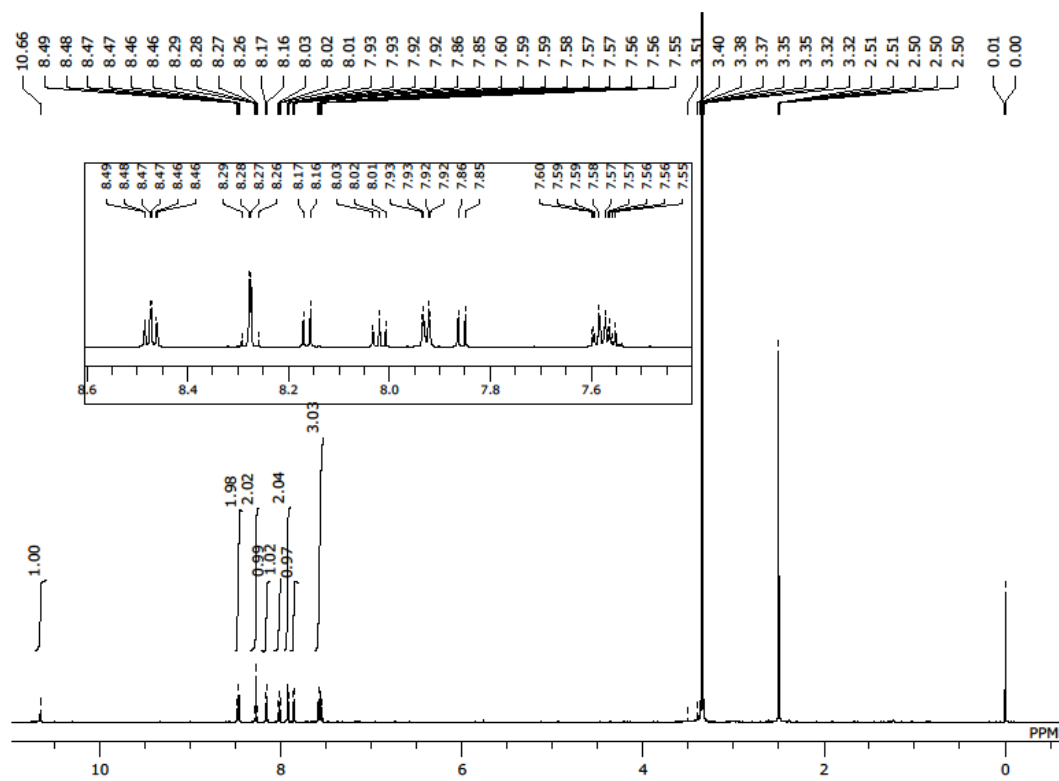


Figure S4-4. ^1H NMR spectrum of **4-2** in $\text{DMSO}-d_6$ at room temperature.

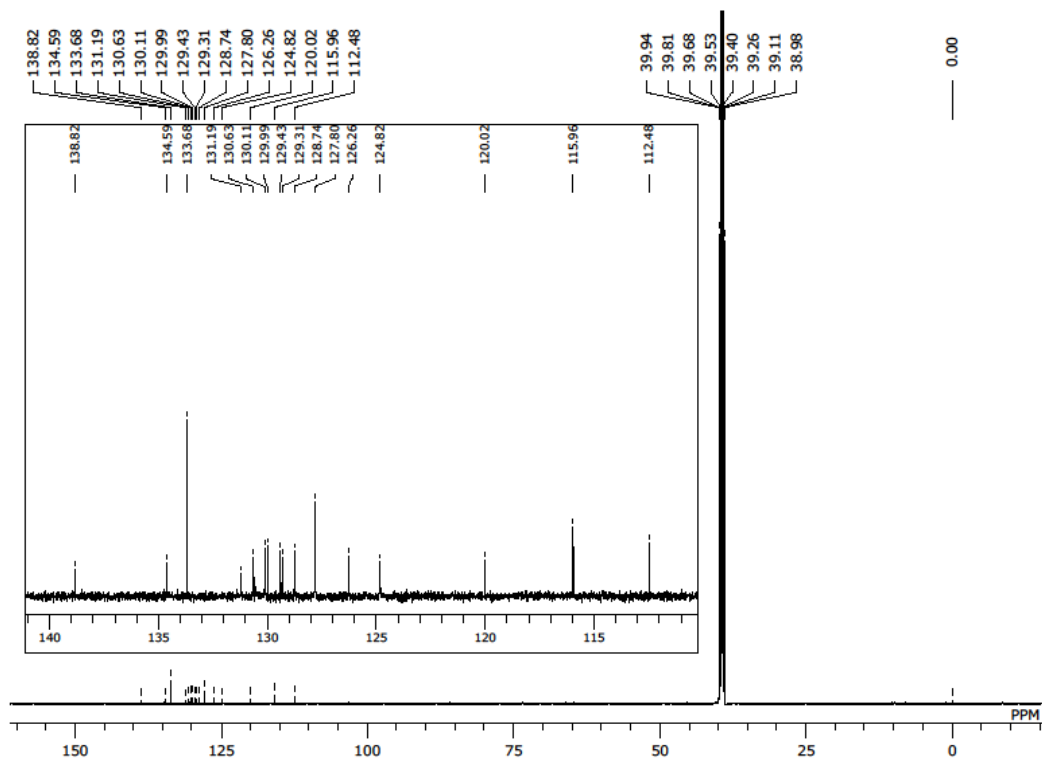


Figure S4-5. ^{13}C NMR spectrum of **4-2** in $\text{DMSO-}d_6$ at room temperature.

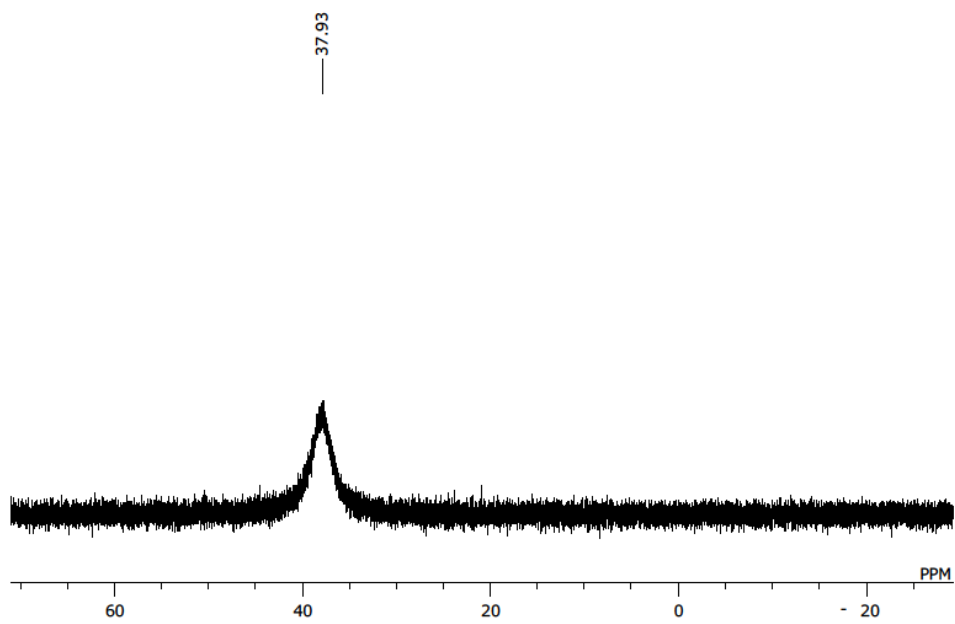


Figure S4-6. ^{11}B NMR spectrum of **4-2** in CDCl_3 at room temperature.

4-9-4 HR-MS

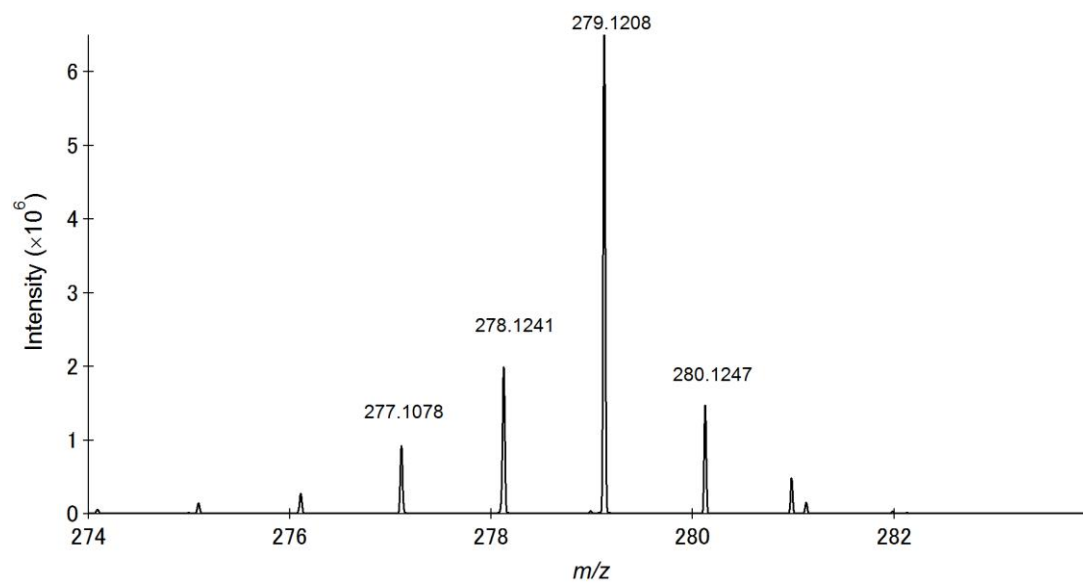


Figure S4-7. HR- Electron Impact (EI) mass spectrum of 4-1.

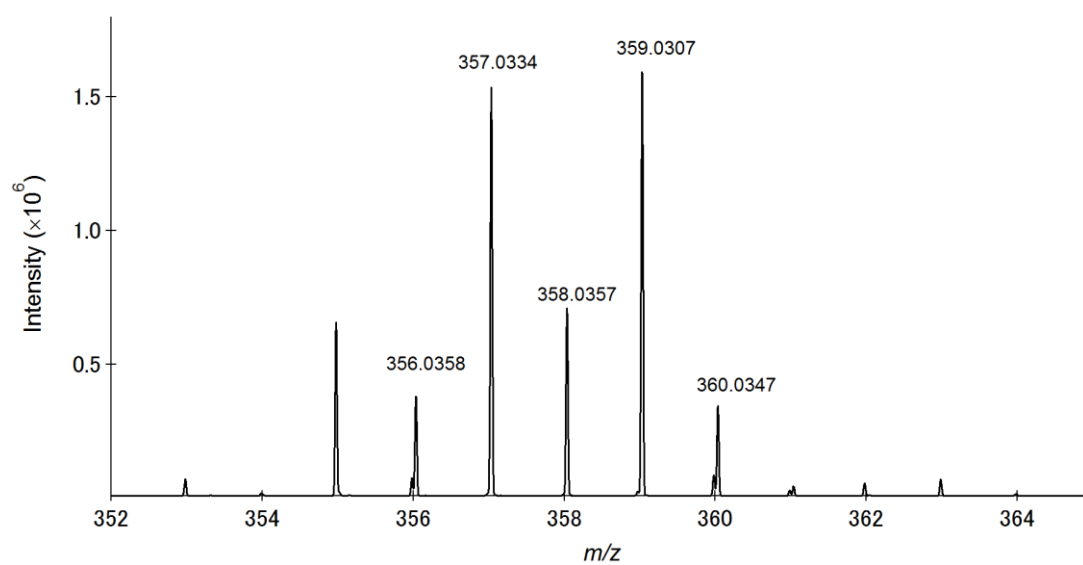


Figure S4-8. HR- Electron Impact (EI) mass spectrum of 4-2.

4-9-5 UV/Vis Absorption and Fluorescence upon addition of halide ions

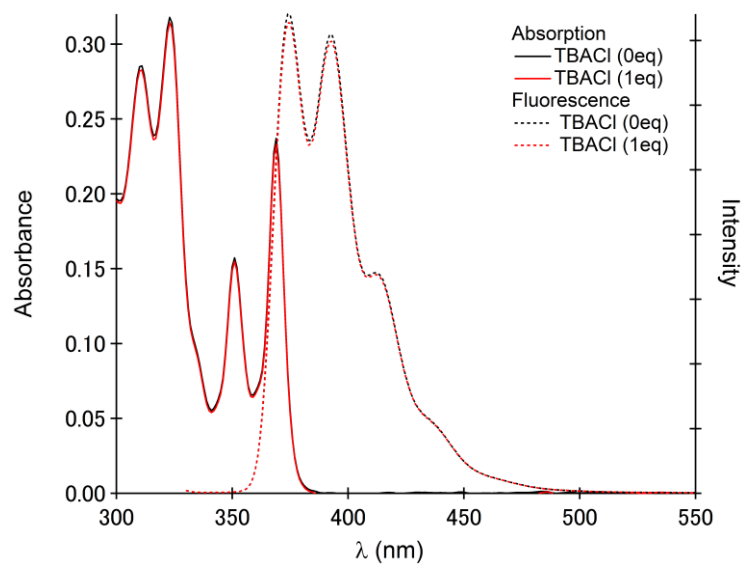


Figure S4-9. UV/Vis absorption and fluorescence spectra of **4-1** upon addition of TBACl in CH₂Cl₂.

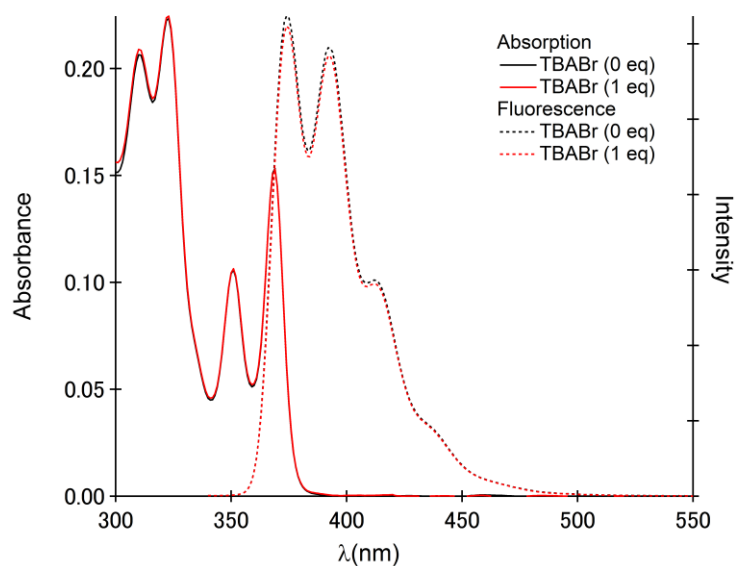


Figure S4-10. UV/Vis absorption and fluorescence spectra of **4-1** upon addition of TBABr in CH₂Cl₂.

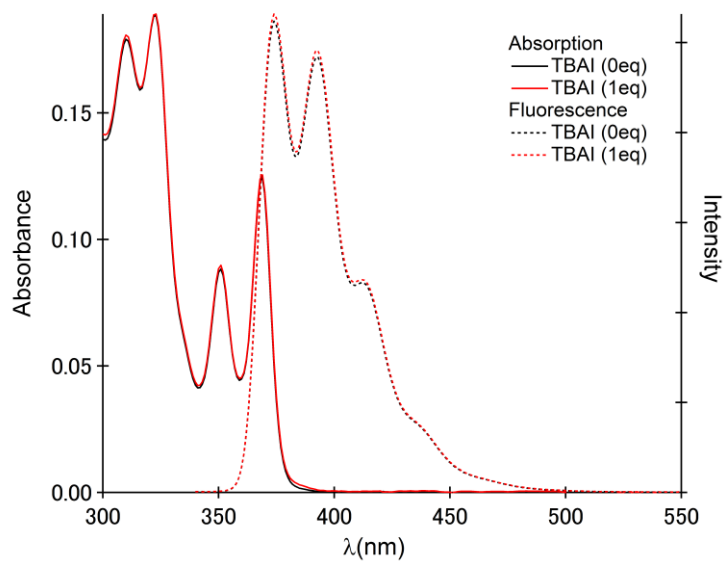


Figure S4-11. UV/Vis absorption and fluorescence spectra of **4-1** upon addition of TBAI in CH₂Cl₂.

4-9-6 X-Ray Crystal Structures

Table S4-1. Crystal data and structure refinement for **4-1**.

Empirical formula	C ₂₀ H ₁₄ BN
Formula weight	279.13
Temperature	90 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pna2</i> ₁
Unit cell dimensions	$a = 10.2788(11)$ Å $b = 7.6137(8)$ Å $c = 36.040(4)$ Å
Volume	2820.5(5) Å ³
<i>Z</i>	8
Density (calculated)	1.315 g/m ³
Absorption coefficient	0.075 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1168
Crystal size	0.200×0.100×0.020 mm ³
Theta range for data collection	2.260 to 25.998°
Index ranges	$-8 \leq h \leq 12$, $-9 \leq k \leq 9$, $-44 \leq l \leq 42$
Reflections collected	15453
Independent reflections	5494 [<i>R</i> (int) = 0.0489]
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.998 and 0.911
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	5494 / 1 / 397
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.992
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0427, <i>wR</i> ₂ = 0.0797
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0763, <i>wR</i> ₂ = 0.0932
Absolute structure parameter	0.5
Largest diff. peak and hole	0.184 and -0.183 e.Å ⁻³

Table S4-2. Crystal data and structure refinement for 4-2.

Empirical formula	C ₂₀ H ₁₃ BNBr
Formula weight	358.03
Temperature	103 (2) K
Wavelength	0.71075 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 13.3765(3) Å <i>b</i> = 6.04740(14) Å <i>β</i> = 109.398(8)°. <i>c</i> = 19.6067(5) Å
Volume	1496.01(9) Å ³
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	1.590 g/m ³
Absorption coefficient	2.744 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	720
Crystal size	0.200 × 0.050 × 0.010 mm ³
Theta range for data collection	3.160 to 27.482°.
Index ranges	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Reflections collected	23815
Independent reflections	3421 [<i>R</i> (int) = 0.0652]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Empirical
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	3421 / 0 / 208
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.042
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0349, <i>wR</i> ₂ = 0.0650
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0477, <i>wR</i> ₂ = 0.0685
Largest diff. peak and hole	0.507 and -0.479 e.Å ⁻³

4-10 References

- [1] J. Nishida, Naraso, S. Murai, E. Fujiwara, H. Tada, M. Tomura, Y. Yamashita, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 2007.
- [2] a) Z. Liu, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 248; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 242; b) M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 8; c) P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074; d) J.-S. Lu, S.-B. Ko, N. R. Walters, Y. Kang, F. Sauriol, S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4544.
- [3] A. Stock, E. Pohland, *Chem. Ber.*, **1926**, *59B*, 2215.
- [4] a) M. J. S. Dewar, R. Dietz, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2728; b) M. J. S. Dewar, R. Dietz, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 3253.
- [5] a) M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, B. P. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5698; b) M. Dewar, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2137; c) F. A. Davis, M. J. S. Dewar, R. Jones, S. D. Worley, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2094.
- [6] a) M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, R. Pettit, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3073; b) M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, *Tetrahedron*, **1959**, *7*, 213; c) M. J. S. Dewar, R. Dietz, V. P. Kubba, A. R. Lepley, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1754; d) M. J. S. Dewar, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 187; e) M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1757.
- [7] M. J. S. Dewar, C. Kaneko, M. K. Bhattacharjee, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4884.
- [8] G. C. Culling, M. J. S. Dewar, P. A. Marr, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1125.
- [9] M. J. S. Dewar, W. H. Poesche, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1757.
- [10] M. J. D. Bosdet, C. A. Jaska, W. E. Piers, T. S. Sorensen, M. Parvez, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1395.
- [11] M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, T. S. Sorensen, M. Parvez, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5028; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4940.
- [12] C. A. Jaska, W. E. Piers, R. McDonald, M. Parvez, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5234.
- [13] a) W. Zhang, F. Zhang, R. Tang, Y. Fu, X. Wang, X. Zhuang, G. He, X. Feng, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3618; b) T. Hatakeyama, S. Hashimoto, S. Seki, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18614.
- [14] M. Krieg, F. Reicherter, P. Haiss, M. Ströbele, K. Eichele, M.-J. Treanor, R. Schaub, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8284.
- [15] M. W. van der Meijden, E. Gelens, N. M. Quirós, J. D. Fuhr, J. E. Gayone, H. Ascolani, K. Wurst, M. Lingenfelder, R. M. Kellogg, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1484.

- [16] a) X. Wang, F. Zhang, J. Liu, R. Tang, Y. Fu, D. Wu, Q. Xu, X. Zhuang, G. He, X. Feng, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5714; b) M. Lepeltier, O. Lukoyanova, A. Jacobson, S. Jeeva, D. F. Perepichka, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7007.
- [17] P. V. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. V. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- [18] K. Mochida, K. Kawasumi, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 10716.
- [19] a) I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press, New York, **1971**. (b) A. Sharma, S. G. Schulman, *Introduction to Fluorescence Spectroscopy*, Wiley Interscience, New York, **1999**.
- [20] B. G. Ramsey, *J. Phys. Chem.*, **1966**, *70*, 611.
- [21] a) S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6335; b) S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11372.
- [22] a) M. Lepeltier, O. Lukoyanova, A. Jacobson, S. Jeeva, D. F. Perepichka, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7007; b) C. R. Wade, A. E. J. Broomsgrrove, S. Aldridge, F. P. Gabbaï, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 3958.
- [23] SHELXL-97 and SHELXS-97, program for refinement of crystal structures from diffraction data, University of Göttingen, Göttingen (Germany); G. Sheldrick, T. Schneider, *Methods Enzymol.* **1997**, *277*, 319.
- [24] Gaussian 09, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.

第5章

総括

この章では、本研究の総括と今後の展望について述べる。

5-1 総括と今後の展望

本博士論文では、多環芳香族化合物であるピレンの特性を活かした分子ナノカーボンの構築ならびにそれらの物性解明を目的に研究を行った。

第2章では、比較的安価で汎用性の高いピレンとペリレン誘導体を合成、比較し、それらのラジカルカチオンやジカチオン種の光学特性や電子状態等の物性を系統的に調査した。ジカチオン体の単結晶 X 線構造解析および理論計算から、酸化に伴い芳香族性が変化することを明らかにした。得られた複数の実験的および理論的証拠から、Clar 則がジカチオン状態においても適用できることを実験事実として明らかにした。

酸化に伴う芳香族性の変化は、他の多環芳香族化合物でも十分に起こりうると考えられ、この章で得られた知見は、新規 π 共役系分子の酸化種の安定性や構造的な特性を予測する上で、有用な知見になると考えられる。さらに、ジカチオン種における芳香族性の変化を利用し、新たな有機反応の開拓に発展させることができると考えられる。例えば、中性状態では反応しない部位に、高価な遷移金属触媒を使わず置換基を導入できる可能性があり、これまで以上に分子設計の幅を広げることができると考えられる。

第3章では、2章の知見をもとに 56 個の sp^2 炭素からなる Tetrabenzoperipentacene の合成法の開拓と物性解明を行った。ピレン誘導体 **3-2** の酸化により、Tetrabenzoperipentacene **3-1** の合成に成功した。**3-1** の結晶構造は非常に平坦であり、ユニット内の平面間の平均距離は約 3.4 Å であった。単結晶構造解析から、**3-1** のパッキング構造は、3 分子で 1 ユニットの形成し、ABC 型の積層型を有していた。現在、単一成分として ABC 型 (β 型)積層構造の物性を観測した例はない。**3-1** の置換基を検討することで、結晶中で完全な β 型グラファイトの積層構造を形成する可能性を秘めており、グラファイトの基礎物性を解明する上で重要な指針になると考えられる。

3-1 の光学測定の結果から、0-0 遷移は許容かつ顕著に小さいストークスシフト (13 cm^{-1}) を示し、分子の剛直性を反映した結果であった。さらに、電気化学測定の結果から、可逆的な 5 電子酸化波が観測された。単一成分からなる炭素骨格の中で、 C_{60} と C_{70} は 6 個の電子を受容できることが知られているが、**3-1** は多電荷を安定に供給できる分子ナノカーボン材料であることが明らかになった。今後、 π 共役平面の大きな重なりや炭素骨格のみからなる多電子酸化を利用し、優れた有機エレクトロニクス材料や多電子酸化触媒としての応用が期待できる。

本章の知見をもとに、ピレンだけでなく、ペンタセンやコロネンなど、様々な多環芳香族化合物を用いることで、より多様な分子性ナノグラフェンを短工程かつ簡便に構築できる可能性がある。

第4章では、機能性の付与を目的にピレン骨格のC=C結合をB-N結合で置換した4-aza-5-phenyl-borapyrene **4-1**の合成と物性解明を行った。単結晶X線構造解析から、**4-1**のB-N結合は二重結合性を有しており、C₄BN環のNICS値は弱い芳香族性を示した。また、紫外可視吸収および蛍光スペクトルの顕著な溶媒効果は、観測されなかった。これらの結果から、**4-1**はピレン様の構造を有していることを明らかにした。

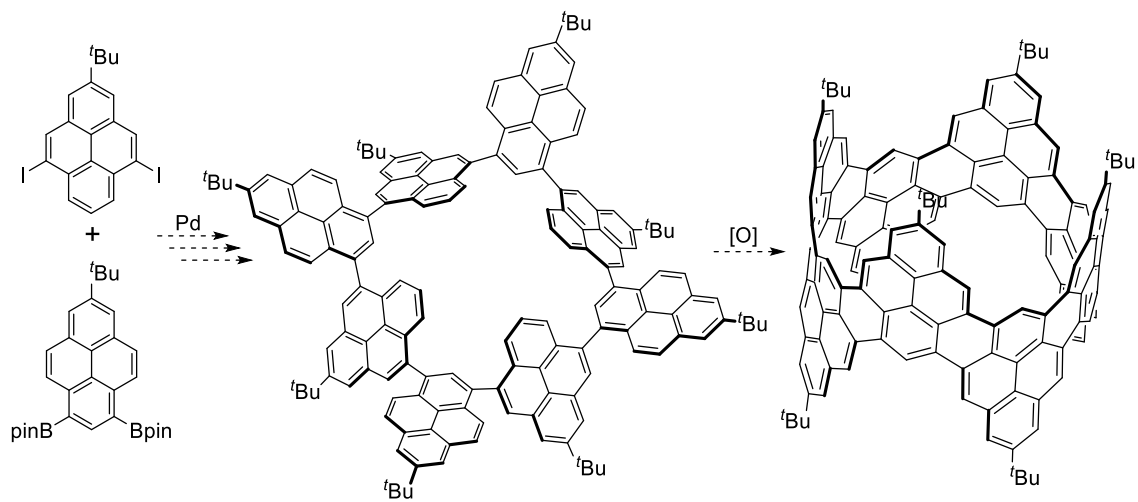
B-N結合で置換することにより、その蛍光量子収率を大幅に向上することに成功した。これは、B-N結合で置換することで軌道対称性が崩れ、S₀→S₁の禁制遷移が解消されたためであると考えられる。さらに、**4-1**のハロゲン化物イオンに対するセンシングについて調査したところ、フッ化物イオンのみを選択的に検出できた。

BN置換ピレンの反応性や構造的特性の解明は、BN置換した分子ナノカーボンの合成法の開拓に展開できると考えられる。また、4章の研究内容はTübingen大学のBettinger教授との共同研究である。

本博士論文で得られた知見、すなわちピレンの臭素化やカップリング反応、反応性の制御を活用することで、ピレン環状体を構築することができると考えられる。さらに、ピレンの反応性を残しているため、続く縮環反応が進行し、これまで合成例のないZigZag型カーボンナノチューブを合成できる可能性を秘めている(Scheme 5-1)。

以上本博士論文では、ピレンの特性を活かした分子ナノカーボンの構築ならびにそれらの物性解明に成功した。今後、分子ナノカーボンは、有機化学の分野だけでなく、化学反応の触媒、ガス貯蔵材料、有機エレクトロニクスなど幅広い分野の発展を担う分子として期待されており、本研究の結果は、分子ナノカーボンを創製する上で、有用な知見になると考えられる。

最後に本博士論文で得られた知見が、分子ナノカーボン分野の発展に貢献することを望む。



Scheme 5-1. Synthetic route of ZigZag type carbon nano tube.

研究業績

1. “A kinetically protected pyrene: molecular design, bright blue emission in the crystalline state and aromaticity relocation in its dicationic species”,
A. Matsumoto, M. Suzuki, D. Kuzuhara, J. Yuasa, T. Kawai, N. Aratani, H. Yamada,
Chem. Commun., **2014**, 50, 10956–10958.
2. “Tetrabenzoperipentacene: Stable Five-Electron Donating Ability and a Discrete Triple-Layered β -Graphite Form in the Solid State”,
A. Matsumoto, M. Suzuki, D. Kuzuhara, H. Hayashi, N. Aratani, H. Yamada,
Angew. Chem. Int. Ed., **2015**, 54, 8175–8178.
3. “Aromaticity Relocation in Perylene Derivatives upon Two-Electron Oxidation To Form Anthracene and Phenanthrene”,
A. Matsumoto, M. Suzuki, H. Hayashi, D. Kuzuhara, J. Yuasa, T. Kawai, N. Aratani,
H. Yamada,
Chem. Eur. J. **2016**, 22, 14462–14466.
4. “Studies on Pyrene and Perylene Derivatives upon Oxidation and Application to a Higher Analogue”,
A. Matsumoto, M. Suzuki, H. Hayashi, D. Kuzuhara, J. Yuasa, T. Kawai, N. Aratani,
H. Yamada,
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2017**, 90, 667–677.

謝辞

本研究を進めるにあたり終始あたたかいご指導と激励を賜りました奈良先端科学技術大学院大学の山田 容子教授ならびに荒谷 直樹准教授に謹んで感謝の意を表します。また学位審査を担当していただき研究に関する助言をくださいました、光情報分子科学研究室 河合 壯教授並びに超分子集合体科学研究室 廣田 俊教授に厚く御礼申し上げます。

平素よりご助力を賜りました葛原 大軌助教(現 岩手大学 理工学部 工学研究科 助教)、鈴木 充朗助教、林 宏暢特任助教をはじめ奈良先端科学技術大学院大学職員の皆様に厚く御礼申し上げます。

ESR 測定において多大なる援助をくださいました湯浅 順平助教(現 東京理科大学 理学部第一部 応用化学科 講師)、単結晶 X 線構造解析においてお世話になった RIGAKU の佐藤 寛泰博士、学部生の時に研究の指導をしていただいた愛媛大学の御崎 洋二教授、白旗 崇准教授に心より感謝いたします。

ラボステイ先であるドイツの Tübingen 大学の Holger Bettinger 教授とその研究メンバーに改めて感謝いたします。

機器分析において多大なる援助をくださいました、物質創成科学研究科技術職員の淺野間 文夫様、岡島 康雄様、片尾 昇平様、河端 俊介様、西川 嘉子様がこの場を借りて深く感謝いたします。研究室の先輩・後輩の皆様、同回生の岡部 拓也氏、田村 悠人氏、田本 彬氏に心より感謝いたします。

本研究は、奈良先端科学技術大学院大学支援財団ならびに日本学術振興会特別研究員 (DC2)による研究資金援助のもと行われたものであり、ここに謝意を表します。

最後になりましたが、これまで自分の思う道を進むことに対し、暖かく見守りそして辛抱強く支援して下さった両親に深く深く感謝の意を表して謝辞とします。