

# 博士論文

分子性グラフェンの芳香族性と機能開拓に関する研究

田本 彬

2018年3月16日

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

## 目次

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| 第一章 緒論                               |    |
| 1-1 $\pi$ 共役分子と機能性                   | 1  |
| 1-2 分子性グラフェン                         | 1  |
| 1-3 反芳香族性部分構造を組み込んだ分子性グラフェン          | 4  |
| 1-4 本論文の概要                           | 7  |
| 1-5 参考文献                             | 8  |
| 第二章 ピレンに基づく拡張 $\pi$ 共役分子の構築と機能開拓     |    |
| 2-1 序論                               | 9  |
| 2-2 ノナベンゾコロネン(NBC)の合成                | 10 |
| 2-3 NBC の基礎物性                        | 14 |
| 2-4 NBC とフラーレンの共結晶                   | 21 |
| 2-5 単結晶を用いた電荷移動度の測定                  | 23 |
| 2-6 結論                               | 29 |
| 2-7 実験項                              | 31 |
| 2-8 補足                               | 45 |
| 2-9 参考文献                             | 48 |
| 第三章 シクロオクタテトラエンの酸化によるベンゼン環への環縮小反応の解明 |    |
| 3-1 序論                               | 50 |
| 3-2 トリデカシクレンからの酸化縮環反応の検討             | 52 |
| 3-2-1 酸化による 8 員環から 7 員環への環縮小反応の解明    | 52 |
| 3-2-2 スピロラクトン構造を持つ 7 員環分子の性質         | 55 |
| 3-2-3 酸化による 7 員環から 6 員環への環縮小反応の検討    | 61 |
| 3-2-4 まとめ                            | 63 |
| 3-3 別ルートの検討                          | 64 |
| 3-3-1 脱塩化水素による合成                     | 64 |
| 3-3-2 まとめ                            | 68 |
| 3-4 結論                               | 68 |
| 3-5 実験項                              | 70 |
| 3-6 補足                               | 72 |
| 3-7 参考文献                             | 75 |
| 第四章                                  |    |
| 4-1 総括                               | 77 |
| 4-2 論文リスト                            | 79 |
| 4-3 謝辞                               | 80 |

## 略語

### Device

|       |  |
|-------|--|
| OFET  | Organic field-effect transistor        |
| OLED  | Organic light-emitting diode           |
| OPV   | Organic photovoltaics                  |
| OSC   | Organic semiconductor                  |
| SCFET | Single crystal field-effect transistor |
| TRMC  | Time-resolved microwave conductivity   |

### Theoretical calculation

|        |  |
|--------|--|
| ADF    | Amsterdam density functional program     |
| DFT    | Density functional theory                |
| HOMO   | Highest occupied molecular orbital       |
| LUMO   | Lowest unoccupied molecular orbital      |
| TD-DFT | Time-dependent density functional theory |

### Compound

|                  |                                     |
|------------------|-------------------------------------|
| COT              | Cyclooctatetraene                   |
| DBU              | 1, 8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene |
| HBC              | Hexabenzocoronene                   |
| HBF <sub>4</sub> | Tetrafluoroboric acid               |
| HMDS             | Hexamethyldisilazane                |
| ICl              | Iodine monochloride                 |
| NBC              | Nonabenzocoronene                   |
| NBS              | N-Bromosuccinimide                  |
| TAT              | Tetraacenaphtatetraphenylene        |
| TCPTP            | Tetracyclopentatetraphenylene       |
| TfOH             | Trifluoromethanesulfonic acid       |
| TIPS             | Triisopropylsilyl                   |
| PVA              | Polyvinyl alcohol                   |

### Measurement

|     |                                |
|-----|--------------------------------|
| CV  | Cyclic voltammetry             |
| DPV | Differential pulse voltammetry |

### Other

|      |  |
|------|--|
| GPC  | Gel permeation chromatography            |
| HOMA | Harmonic oscillator model of aromaticity |
| NICS | Nucleus-independent chemical shift       |

## 第一章 緒論

### 1-1. $\pi$ 共役分子と機能性

近年、有機発光ダイオード(OLED)や有機薄膜太陽電池(OPV)、有機電界効果トランジスタ(OFET)などに用いられる有機半導体(OSC)材料の研究が盛んに行われている。有機半導体の特性は、主に分子間の $\pi$ 電子の重なりによって発現する。有機半導体として用いられる $\pi$ 共役分子の一例としてアセン化合物がある。アセン化合物は、ベンゼン環が直線状に縮環した化合物であり、アントラセン<sup>[1]</sup>やテトラセン<sup>[2]</sup>、ペンタセン<sup>[3]</sup>などが知られている(Figure 1-1)。縮環数が増加するにしたがって極大吸収波長が長波長シフトし、正孔輸送特性が向上するが、同時に、分子の安定性や溶解性が著しく低下する傾向にある。これは、縮環数の増加に伴い $\pi$ 電子が非局在化してHOMO-LUMO準位間のエネルギーは狭くなる一方、HOMOのエネルギー準位が高くなることによって酸化に対して不安定となるためである。通常、大気下で安定に取り扱えるのはペンタセンまでである。また、溶解性の低下は $\pi$ 平面の拡張に伴い、分子間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用が強くなるためである。したがって、有機材料では機能を維持しながら分子の安定性、溶解性を確保した分子のデザインが重要となる。

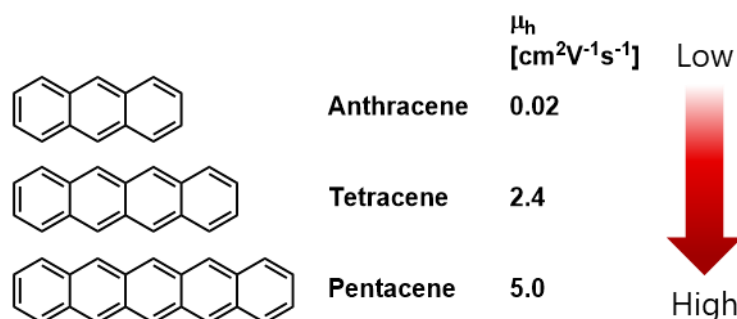
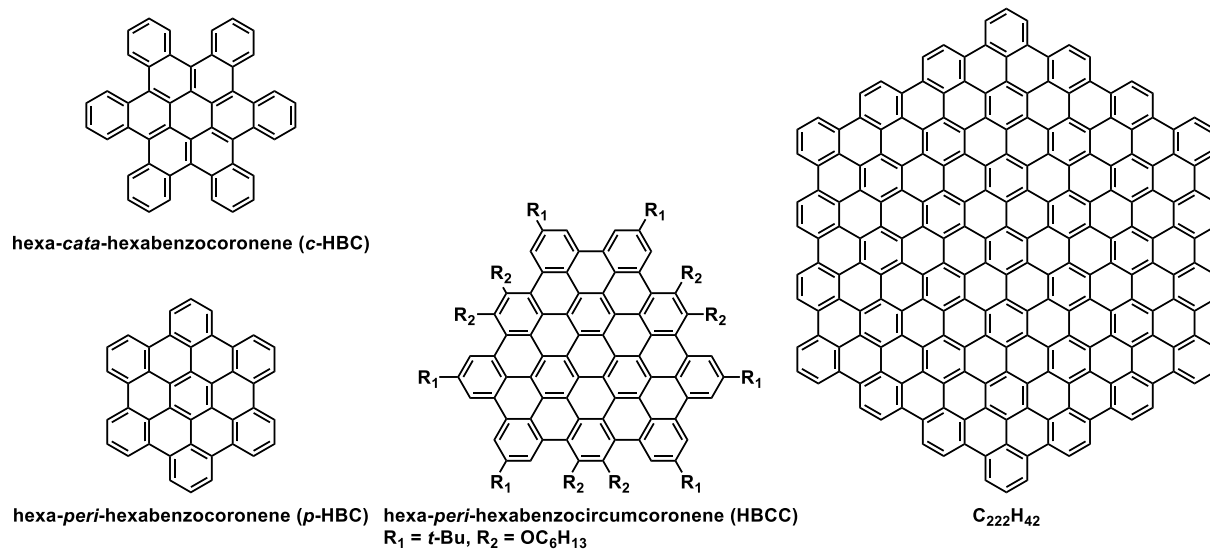


Figure 1-1. Structures and hole mobility of acenes <sup>[1-3]</sup>.

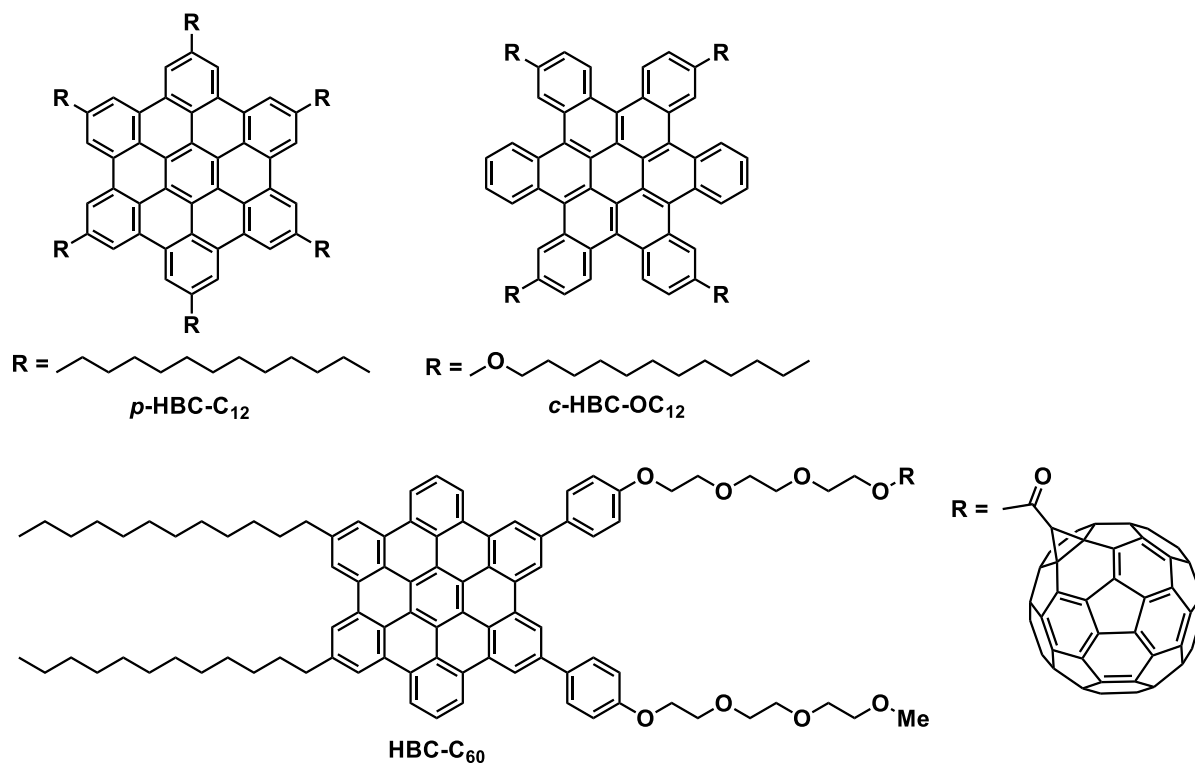
### 1-2. 分子性グラフェン

アセン化合物は直線状にベンゼン環が縮環した化合物であるが、二次元にベンゼン環が縮環した $\pi$ 共役分子としてピレンやペリレン、コロネンがあり、これらの分子は容易に化学修飾が可能である。さらに、 $\pi$ 共役が拡張された分子は分子性グラフェンとして研究が行われている。分子性グラフェンやナノグラフェンは厳密な定義はこれまでなされていないが、本論文では、1 nm以上の二次元に $\pi$ 共役を拡張した分子を分子性グラフェンとする。



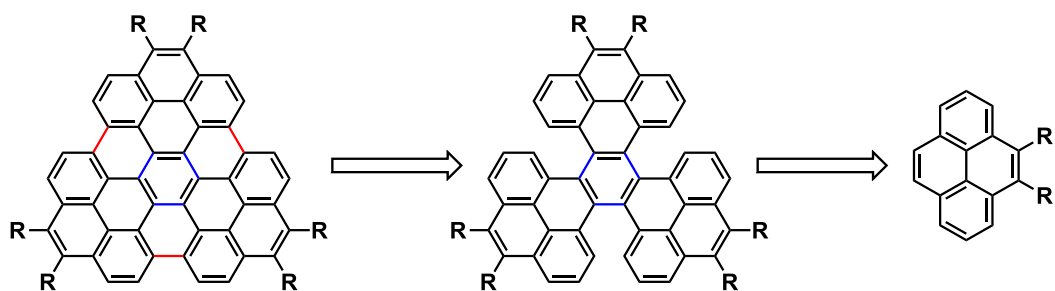
**Figure 1-2.** Structures of molecular graphene [4-6].

これまでに報告された最大の分子性グラフェンは2002年にMüllenらによって合成された  $sp^2$  炭素 222 個を持つ分子である<sup>[5]</sup>。分子の同定は有機溶媒に溶解しないため質量分析と固体状態での吸収スペクトルのみであった。また、2014年にWeiらによって合成された **HBCC** は単結晶 X 線構造解析による構造解析が行われたが物性との相関までは調査されていない<sup>[6]</sup> (Figure 1-2)。



**Figure 1-3.** Structures of HBC derivatives [7-9].

分子性グラフェンではコロネンに 6 つベンゼン環を縮環したヘキサベンゾコロネン(**HBC**)が容易に合成、誘導体化できることから多く研究されている<sup>[4]</sup>。Müllen らは長鎖アルキル基を導入し液晶性を有する ***p*-HBC-C<sub>12</sub>** を合成して zone-cast 法による薄膜トランジスタ(TFT)を作製し、正孔移動度  $\mu_h = 5.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を報告している<sup>[7]</sup>。Nuckolls らは、長鎖アルコキシ基を導入した ***c*-HBC-OC<sub>12</sub>** を合成し、正孔移動度  $\mu_h = 2.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を報告した<sup>[8]</sup>。相田らは、両親媒性置換基をもつ **HBC** を合成し、親水性置換基の片方の末端にフラーレン C<sub>60</sub> を導入することでナノチューブ(**HBC-C<sub>60</sub> Nanotube**)の形成に成功している。**HBC-C<sub>60</sub> Nanotube** は **HBC** が正孔輸送層、フラーレン C<sub>60</sub> が電子輸送層として働き正孔移動度  $\mu_h = 9.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、電子移動度  $\mu_e = 1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  のアンビポーラー特性を報告した<sup>[9]</sup> (Figure 1-3)。これらの研究では、 $\pi$  共役分子の溶解性を確保するために長鎖置換基を導入することで液晶性を有しており、自己集合によるカラム構造を形成する。しかしながら、原子レベルでの詳細な構造と物性の相関までは解明されていない。

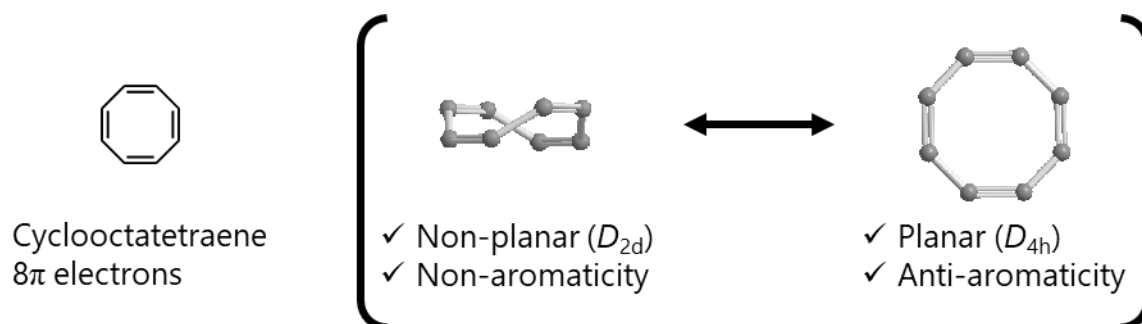


**Scheme 1-1.** Retrosynthetic scheme of NBC.

本研究では、より高移動度の材料創成を志向し HBC よりも  $\pi$  共役が拡張された分子性グラフェンの合成を目指した。分子性グラフェンの合成では、ピレンを鍵分子として用いることで簡便な合成に挑戦した。ピレンを 3 つ組み合わせることでコロネンに 9 つベンゼン環が縮環したノナベンゾコロネン(NBC)を合成できると考えた(Scheme 1-1)。NBC は様々な置換基を選択でき、 $60^\circ$  回転して重なることで一次元の重なりを阻害されない。またベイエリアと呼ばれるスペースに置換基導入など行うことが可能であり、機能性向上に利用することができる。こうした NBC の利点を活かしながら、結晶構造を明らかにすることで原子レベルの構造と物性の相関を調査することとした。

### 1-3. 反芳香族性部分構造を組み込んだ分子性グラフェン

これまでに報告されている分子性グラフェンは芳香族分子の縮合化合物である。分子性グラフェンに反芳香族性を導入して構造と物性の相関を研究した例はない。芳香族性はヒュッケル則にならない、平面環構造で  $(4n+2)\pi$  の電子を有する分子で発現する。一方、反芳香族性は平面環構造で  $4n\pi$  の電子を有する分子で発現するが、一般的に不安定で反応性が高い。



**Figure 1-4.** Structure and aromaticity of cyclooctatetraene.

シクロオクタテトラエン(COT)は通常  $8\pi$  電子系で非平面のタブ構造となるので非芳香族性を示す。しかしながら、COT が平面構造をとった場合反芳香族性を示すことが報告されている<sup>[10]</sup> (Figure 1-4)。

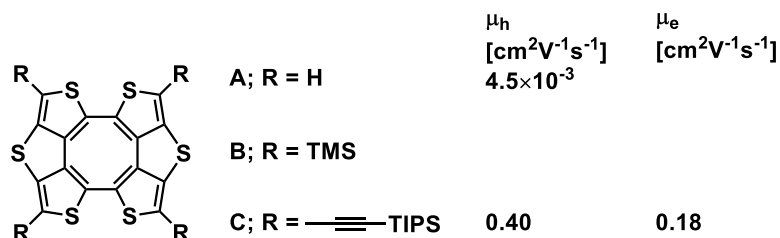
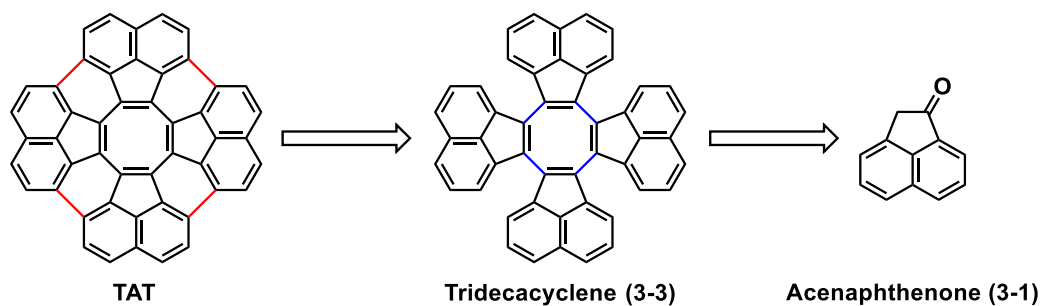


Figure 1-5. Structure and carrier mobility of Sulfur-bridged tetrathienylene<sup>[11]</sup>.

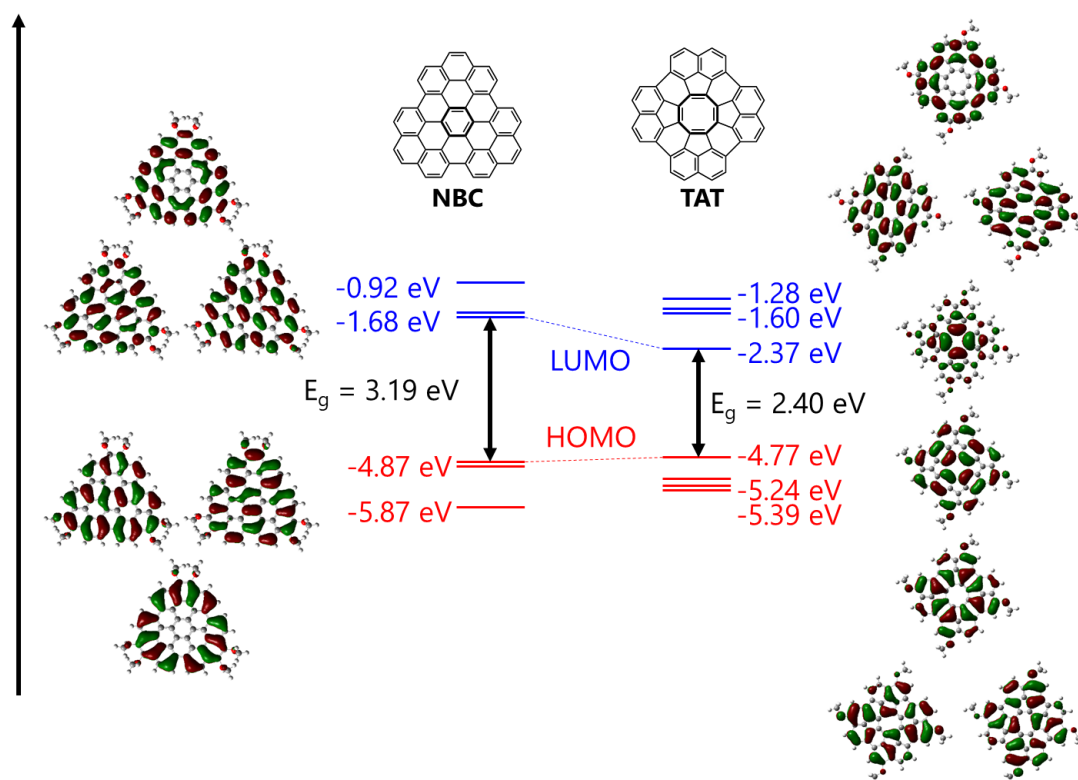
西長らはテトラチエニレンを硫黄架橋した化合物 **A-C** を合成し、**C** の単結晶電界効果トランジスタ(SCFET)の測定において正孔、電子ともに電荷輸送特性を有するアンビポーラー特性を示した( $\mu_h = 0.40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $\mu_e = 0.18 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )<sup>[11]</sup> (Figure 1-5)。著者の知る限りでは反芳香族分子で伝導度を報告したのはこれが唯一の例である。しかしながら **C** は溶解性を確保するために嵩高い置換基である TIPS 基が 4 カ所に導入されている。結晶構造から TIPS 基の反発を避けるように  $\pi$  平面がずれて重なっており、 $\pi$  平面間の重なりが小さくなっていることから改良の余地がある。

著者らは、COT の周辺をナフタレンで縮環したテトラアセナフタテトラフェニレン(TAT)の合成に挑戦した(Scheme 1-2)。TAT は  $sp^2$  炭素 48 個を有しており NBC の構造異性体である。TAT は **C** よりも  $\pi$  平面が拡張されており、 $\pi$ - $\pi$  相互作用が強く電荷輸送特性に有利に働くと予想される。ここで、NBC と TAT の分子軌道計算の結果を示す(Figure 1-6)。NBC と比べて TAT の HOMO 準位は 0.10 eV 上昇し、LUMO 準位は 0.69 eV と大幅に低下している。NBC と TAT は同じ  $sp^2$  炭素数を持ちながら中心環構造の違いで電子状態は大きく異なり電荷輸送特性の違いに興味をもたれた。TAT の合成はトリデカシクレン(**3-3**)の縮環反応から簡便に合成できると考えた。**3-3** は 2000 年に Scott らによってフラーレンの部分骨格の副生成物として報告された<sup>[12]</sup>。近年、**3-3** の 2 電子還元体は、安定な芳香族性ジアニオンになることが Whalley らによって報告された<sup>[13]</sup>。このジアニオンはヒュッケル則により  $10\pi$  の電子を持ち芳香族性を示した。

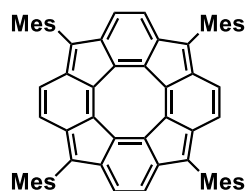




**Scheme 1-2.** Retrosynthetic scheme of **TAT**.



**Figure 1-6.** MOs of **NBC** and **TAT** based on the B3LYP/6-31G(d) level of theory.



**Figure 1-7.** Structure of tetracyclopentatetraphenylene (**TCPTP**)<sup>[14]</sup>.

著者らが **TAT** の合成を目指している間に、戸部らはテトラシクロペンタテトラフェニレン(**TCPTP**)を報告した<sup>[14]</sup> (Figure 1-7)。**TCPTP** は溶解性を確保する置換基としてメシチル基を 4 ヲ所導入しており、結晶構造から平面 **COT** 構造をとり、中心の 8 員環は反芳香族性を示した。

本研究では、トリデカシクレン骨格から **TAT** の簡便な合成を目指した。また、**TAT** の結晶構造を明らかとし、中心環構造がバルクの物性に与える影響について調査することを目的とした。

#### 1-4. 本論文の概要

緒論では、アセンを例として  $\pi$  共役の拡張が物性に与える効果と課題について述べた。2次元に  $\pi$  共役平面を拡張した分子性グラフェンでは詳細な構造と物性の相関について明らかにされていない。また、これまでに分子性グラフェンに反芳香族性を導入した例はない。そこで、著者らは、分子性グラフェンの簡便な合成に挑戦した。また、合成した分子の構造-物性相関について調査した。

第二章では、多環芳香族分子であるピレンを用いて分子性グラフェンである **NBC** の簡便な合成に挑戦した。**NBC** の基礎物性を報告するとともに結晶構造から電荷輸送特性が期待された。さらに、**NBC** とフラーレンの共結晶を作製し、**NBC** とフラーレンがそれぞれカラム構造を形成し電荷輸送特性が期待された。そこで、単結晶を用いて時間分解マイクロ波伝導度測定(**TRMC**)と単結晶電界効果トランジスタ(**SCFET**)による電荷輸送特性について調査した。2つの結晶の電荷輸送特性の比較を行い結晶構造と物性の相関について考察した。

第三章では、平面 **COT** 構造を有する分子性グラフェンである **TAT** の合成を目指し、トリデカシクレンの酸化縮環反応を試みた。しかしながら、**TAT** は得られず中程度の収率で副生成物が得られたため副生成物の同定を行った。**TAT** の合成が達成できなかった要因を明らかにするために反応機構の解明を、結晶構造解析を駆使して行った。また、この結果をもとに、酸化反応を経ない脱塩化水素による新たなルートを設計し合成に挑戦した。

最後に第四章では、本論文で得られた 2次元に  $\pi$  共役を拡張した分子性グラフェンの構造と物性の相関に関して総括した。

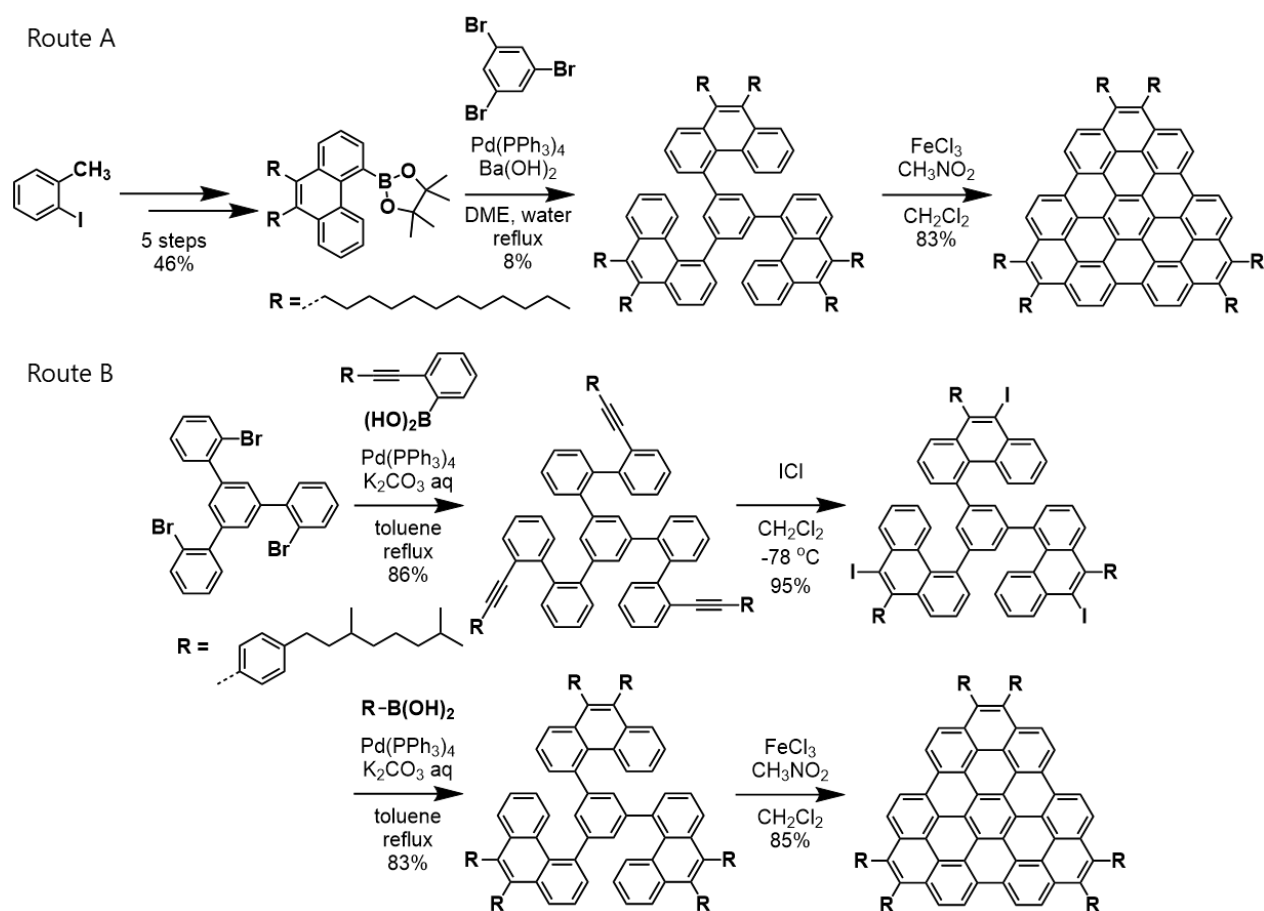
## 1-5. 参考文献

- [1] A. N. Aleshin, J. Y. Lee, S. W. Chu, J. S. Kim, Y. W. Park, *Appl. Phys. Lett* **2004**, *84*, 5383.
- [2] C. Reese, W-J. Chung, M-m. Ling, M. Roberts, Z. Bao, *Appl. Phys. Lett* **2006**, *89*, 202108.
- [3] Y. Takeyama, S. Ono, Y. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett* **2012**, *101*, 083303.
- [4] X. Feng, W. Pisula, K. Müllen, *Pure Appl. Chem* **2009**, *81*, 2203-2224.
- [5] C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Räder, K. Müllen, *Chem. Eur. J* **2002**, *8*, 1424-1429.
- [6] Q. Zhang, H. Peng, G. Zhang, Q. Lu, J. Chang, Y. Dong, X. Shi, J. Wei, *J. Am. Chem. Soc* **2014**, *136*, 5057–5064.
- [7] W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula, K. Müllen, *Adv. Mater* **2005**, *17*, 684-688.
- [8] S. Xiao, M. Myers, Q. Miao, S. Sanaur, K. Pang, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Angew. Chem. Int. Ed* **2005**, *44*, 7390-7394.
- [9] Y. Yamamoto, G. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, T. Minari, K. Tsukagoshi, T. Aida, *Pros. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 21051-21056.
- [10] T. Nishinaga, T. Ohmae, M. Iyoda, *Symmetry* **2010**, *2*, 76-97.
- [11] a) T. Ohmae, T. Nishinaga, M. Wu, M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc* **2010**, *132*, 1066-1074.; b) T. Nishinaga, T. Ohmae, K. Aita, M. Takase, M. Iyoda, T. Arai, Y. Kunugi, *Chem. Commun* **2013**, *49*, 5354.
- [12] a) R. B. M. Ansems, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc* **2000**, *122*, 2719-2724.; b) M. M. Boorum, Y. V. Vasil'ev, T. Drewello, L. T. Scott, *Science* **2001**, *294*, 828-831.
- [13] a) D. P. Sumy, A. D. Finke, A. C. Whalley, *Chem. Commun* **2016**, *52*, 12368-12371.; b) D. P. Sumy, N. J. Dodge, C. M. Harrison, A. D. Finke, A. C. Whalley, *Chem. Eur. J* **2016**, *22*, 4709-4712.
- [14] S. Nobusue, H. Miyoshi, A. Shimizu, I. Hisaki, K. Fukuda, M. Nakano, Y. Tobe, *Angew. Chem. Int. Ed* **2015**, *54*, 2090-2094.

## 第二章 ピレンに基づく拡張 $\pi$ 共役分子の構築と機能開拓

### 2-1. 序論

**NBC** は  $sp^2$  炭素 48 個から構成されており  $D_{3h}$  の対称性を持つ分子性グラフェンである。著者が研究を開始した時には、**NBC** 骨格自体はすでに Müllen らによって報告されていた<sup>[1, 2]</sup>。一見すると短いステップ数で合成できそうな対称性の高い **NBC** 骨格であるにもかかわらず、彼らはベンゼンのトリアリール化を経由するルートを選択し(Scheme 2-1, Route A)、ヨードトルエンから 5 段階で得られるフェナントレン誘導体と、1,3,5-トリブロモベンゼンを用いてさらに 2 段階の反応で **NBC** 骨格の分子性グラフェンを合成している。



Scheme 2-1. Synthesis of trizigzagHBCs<sup>[1, 2]</sup>.

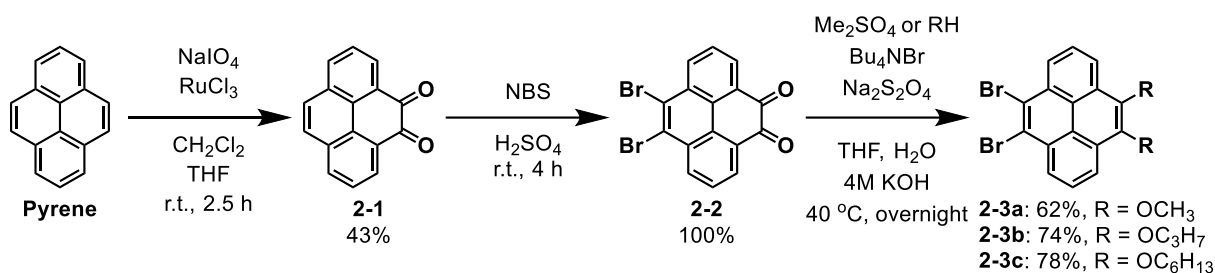
Route A では長鎖アルキル基を導入したフェナントレン誘導体を合成したのち、鈴木クロスカップリング反応により前駆体を低収率ながら合成した。最後に塩化鉄(III)を用いた酸化縮環反応により長鎖アルキル基をもつ分子性グラフェンを合成している<sup>[1]</sup>。Route B では、1,3,5-トリス 2-ブromoフェニル

ベンゼンを鍵分子として鈴木クロスカップリング反応、続いて塩化ヨウ素(ICI)を用いた分子内環化反応によりフェナントレン骨格を形成し、再び鈴木クロスカップリング反応による置換基を導入し、ベンゼン環の1,3,5位にフェナントレン骨格を導入した前駆体を合成した。最後にRoute Aと同様に塩化鉄(III)を用いた酸化縮環反応により長鎖アルキル基をもつアリアル基を導入した分子性グラフェンの合成を報告している<sup>[2]</sup>。これらの分子性グラフェンでは、光学特性や長鎖アルキル基をもつ分子性グラフェンで見られる液晶状態について議論された。さらに、理論計算によりNBC骨格の2分子が60°ずれて重なったときに電荷移動度に相関がある重なり積分が最大になるという結果が報告された<sup>[3]</sup>。

これまでの研究では、3回対称のNBC骨格を合成するためにベンゼン環の1,3,5位にフェナントレン骨格を導入した。そのため低収率または多段階の合成が必要であった。また、長鎖アルキル基を導入しているため液晶状態をとり原子レベルでの詳細な構造については解明されてこなかった。そこで、著者らは出発原料として市販されているピレンを用いた簡便で迅速なNBCの新規合成ルートの開拓を目指した。さらにNBCに導入する置換基に対して $\pi$ - $\pi$ 相互作用を阻害しない短鎖の置換基を選択することで溶解性を確保しながら単結晶の作製に挑戦した。NBCの結晶構造を明らかにすることで原子レベルでの物性の解明を目指した。

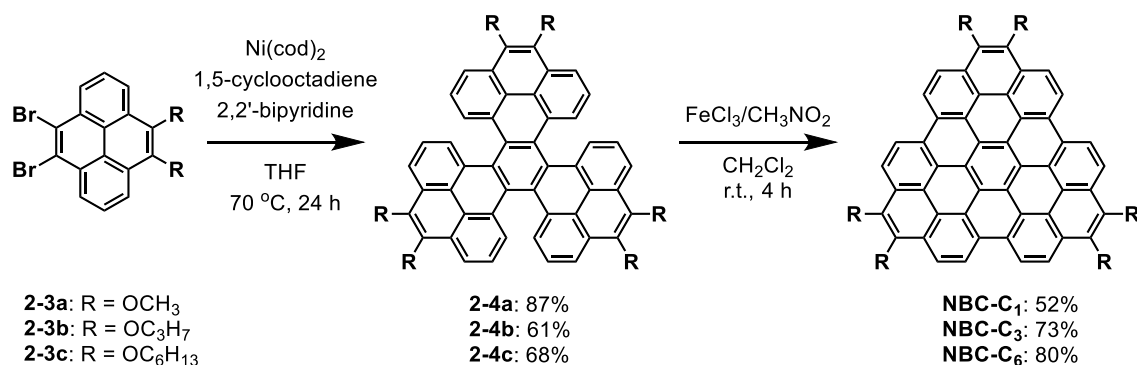
## 2-2. ノナベンゾコロネン(NBC)の合成

我々が開発したルートをScheme 2-2に示す。ピレンから4,5-ジブromo 9,10-ジアルコキシピレン**2-3**を既知の合成法に従って中程度の収率で合成した<sup>[4, 5]</sup>。ピレンに対して過ヨウ素酸ナトリウムおよび塩化ルテニウム(III)を用いた酸化反応を行うことでジケトピレン**2-1**を得た。**2-1**を濃硫酸中で、N-ブromosuccinimide(NBS)を用いてブrom化し9,10-ジブromoピレン4,5-ジケトン**2-2**を得た。次に置換基(R)がメトキシ基(R=OCH<sub>3</sub>)の**2-3a**をジメチル硫酸より、置換基がプロピルオキシ基(R=OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)の**2-3b**をプロパノールより、n-ヘキシルオキシ基(R=OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)の**2-3c**をヘキサノールよりそれぞれ合成した(Scheme 2-2)。



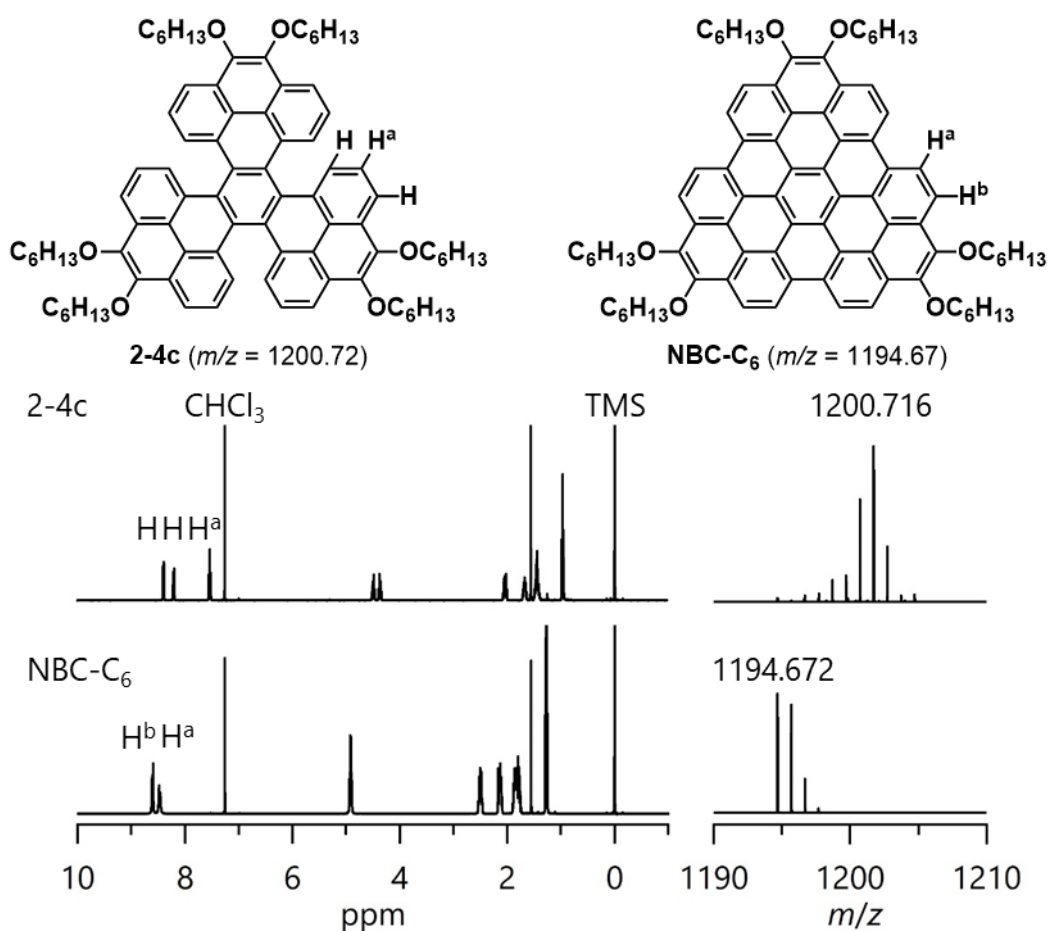
**Scheme 2-2.** Synthesis of compounds **2-3**<sup>[4, 5]</sup>.

次に **NBC** の前駆体である環状ピレン 3 量体 **2-4** の合成に関して文献を参考に行った<sup>[6]</sup>。 **2-3** の 3 量環化反応に Ni(cod)<sub>2</sub> を用い、高収率で **2-4** を合成した。最後に、得られた **2-4** に塩化鉄(III)を用いて縮環酸化反応を行い、**NBC** の合成に成功した(Scheme 2-3)<sup>[7]</sup>。



**Scheme 2-3.** Synthesis of **NBC**<sup>[6, 7]</sup>.

最初に合成したメトキシ基を有する **NBC-C<sub>1</sub>** は有機溶媒への溶解性が低く、種々の測定が行えなかった。そこで、アルキル基の長さを検討することで溶解性を向上させることに成功した。プロピルオキシ基及びヘキシルオキシ基を有する **NBC-C<sub>3</sub>**, **NBC-C<sub>6</sub>** が得られたことを <sup>1</sup>H NMR および MALDI-TOF-MS スペクトルにより同定した(Figure 2-1)。

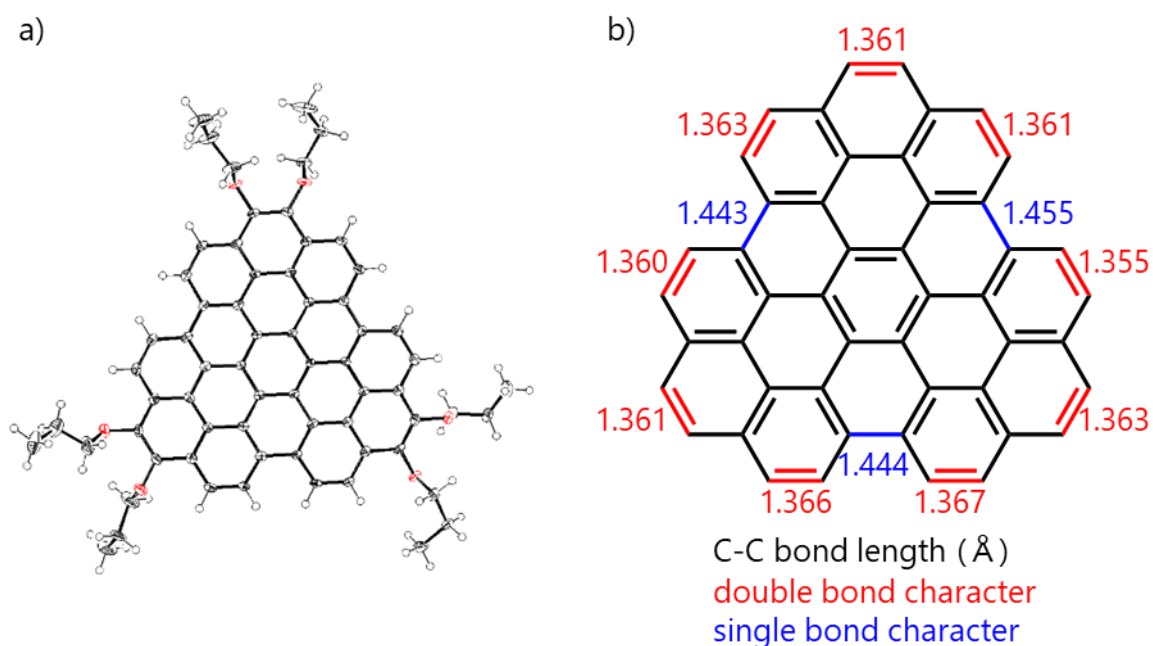


**Figure 2-1.** 400 MHz  $^1\text{H}$  NMR spectra in  $\text{CDCl}_3$  (left) and MALDI-TOF-MS spectra (right) of **2-4c** (top) and **NBC-C<sub>6</sub>** (bottom).

**2-4c** は、 $^1\text{H}$  NMR より芳香族領域の 8.20 ppm と 8.40 ppm に 2 水素分のダブルレットと 7.54 ppm に  $\text{H}^a$  のトリプレットが確認できる。MALDI-TOF-MS からも **2-4c** が合成できていることを確認した。**NBC-C<sub>6</sub>** は縮環を行うことで  $^1\text{H}$  NMR より芳香族領域の 8.63 ppm の  $\text{H}^a$  および 8.71 ppm の  $\text{H}^b$  のダブルレット 2 本に帰属できた。MALDI-TOF-MS からも水素 6 個分の減少を確認しており、**2-4c** の酸化により欠陥なく **NBC-C<sub>6</sub>** が生成していることを確認した。

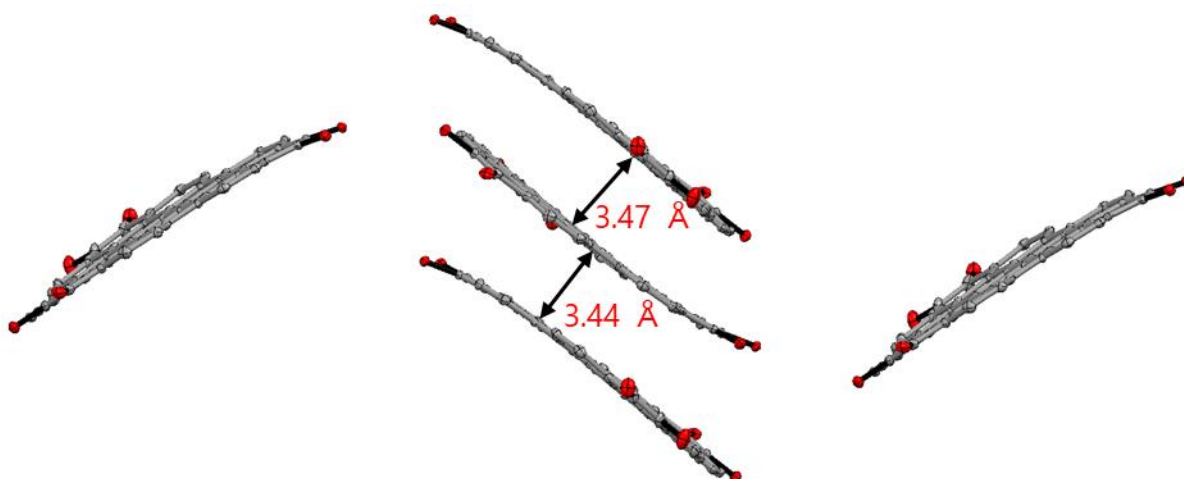
**NBC-C<sub>3</sub>** に関してジクロロエタン/エタノールの系から単結晶が得られたので、単結晶 X 線構造解析によって、結晶構造を明らかにした(Figure 2-2)。単位格子内にジクロロエタンを 1 分子含む構造が得られた。 $\pi$  平面分子のコアにあたる 48 炭素の平均平面からのズレ (mean-plane deviation) が 0.09 Å と、わずかに歪んだ分子構造が得られた。この歪みの原因は、置換基であるアルコキシ基の酸素原子にあると考えられる。隣接することによる酸素原子の反発により 6 員環が歪むことが分子性グラフェンで報告されている<sup>[8]</sup>。各 C-C 結合距離を求めたところ、エッジ部分において 1.36 Å と二重結合性を示し、

ベイエリアにおいて 1.45 Å と単結合性を示すことがわかった。またパッキング構造から 1 次元のカラム構造を形成しており、2 分子間の面間距離は 3.44 Å と 3.47 Å であった。C-C のファンデルワールス半径の和が 3.4 Å であるので、NBC-C<sub>3</sub> は結晶中で強い  $\pi$ - $\pi$  相互作用が示唆された (Figure 2-3)。カラム方向の 2 分子では、60° ずれて重なっていることが示され、NBC 骨格における電荷輸送特性において理想的な重なり方をしていることがわかった。



**Figure 2-2.** a) X-ray crystal structure of NBC-C<sub>3</sub>. Thermal ellipsoids are scaled at 50% probability. Solvent molecules are omitted for clarity. And b) bond length of NBC-C<sub>3</sub>.

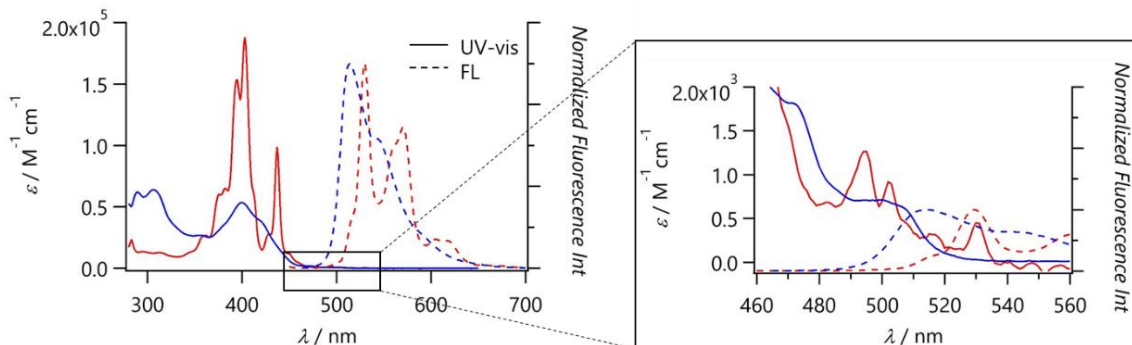




**Figure 2-3.** X-ray structure (packing structure) of NBC-C<sub>3</sub>. Propyl groups are omitted for clarity.

### 2-3. NBC の基礎物性

得られたプロピルオキシ基を有する **2-4b**, NBC-C<sub>3</sub> の紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを示す。**2-4b** では、300 nm と 400 nm 付近に特徴的な吸収を示し、515 nm に蛍光を示した。NBC-C<sub>3</sub> では、400 nm と 438 nm に特徴的な吸収を示し、**2-4b** と比較して  $\pi$  共役平面の拡張によるレッドシフトをしている。蛍光は 530 nm に観測され、NBC の光学特性は文献と良い一致を示した (Figure 2-4)。**2-4b** および NBC-C<sub>3</sub> とともに 460~560 nm に弱い吸収が確認できた。これは、この構造の対称性では禁制である 0-0 遷移に由来する吸収である。吸収スペクトルと蛍光スペクトルの差であるストークスシフトが非常に小さく **2-4b** では 544 cm<sup>-1</sup>、NBC-C<sub>3</sub> では 0 cm<sup>-1</sup> であり、基底状態と励起状態の分子構造の変化が極めて小さく、剛直な構造を有した分子性グラフェンに見られる特徴である<sup>[9]</sup>。また、蛍光量子収率は **2-4b** では 3.1%、NBC-C<sub>3</sub> では 4.6%であった (Table 2-1)。

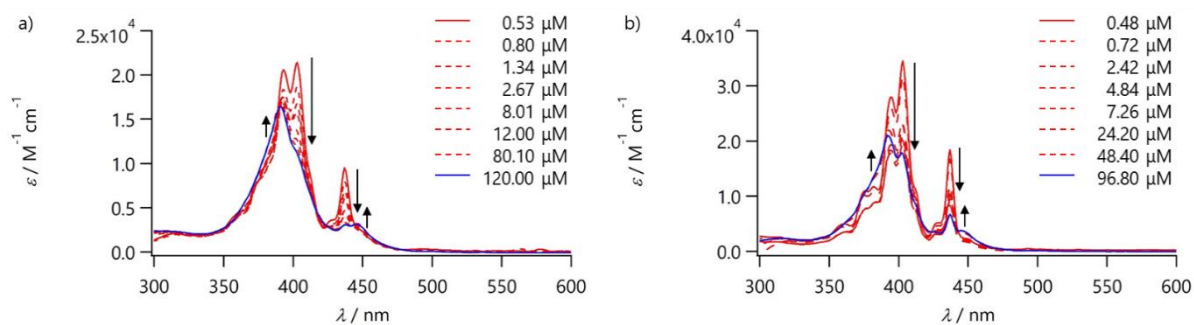


**Figure 2-4.** UV-vis absorption and fluorescence spectra of **2-4b** (12  $\mu\text{M}$ , blue) and **NBC-C<sub>3</sub>** (5  $\mu\text{M}$ , red) in toluene.

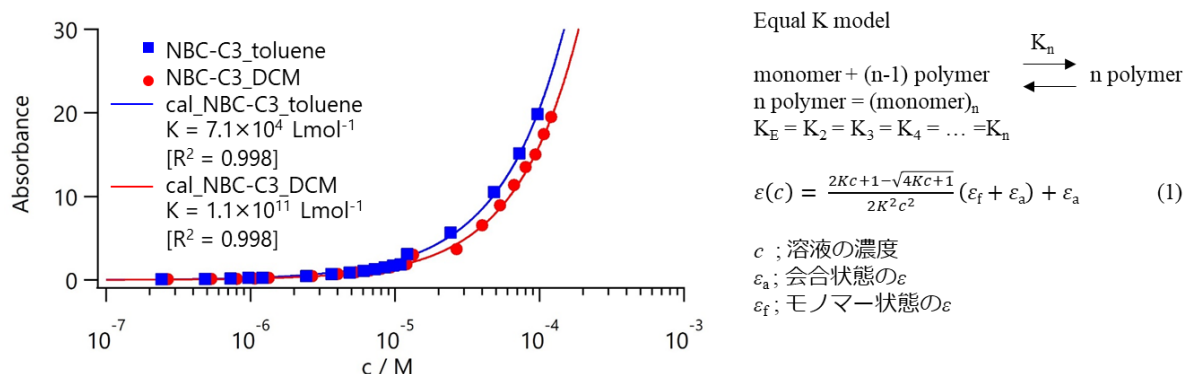
**Table 2-1.** Optical properties of compounds of **2-4b** (12  $\mu\text{M}$ ) and **NBC-C<sub>3</sub>** (5  $\mu\text{M}$ ).

|                          | $\lambda_{\text{abs}} (\epsilon)$<br>/ nm ( $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) | $\lambda_{\text{fl}}$<br>/ nm | $\phi$<br>/ % |
|--------------------------|---|-------------------------------|---------------|
| <b>2-4b</b>              | 289 (6.2), 306 (6.4), 400 (5.4),<br>473 (1.8), 500 (0.7)                            | 514                           | 3.1           |
| <b>NBC-C<sub>3</sub></b> | 394 (16.5), 403 (18.8), 437 (9.3),<br>495 (1.3), 502 (0.9), 530 (0.5)               | 530, 571                      | 4.6           |

得られた化合物の吸収スペクトルを測定する過程で、スペクトルに濃度依存があることを見出した。**NBC-C<sub>3</sub>**の吸収スペクトルの濃度変化をトルエンと塩化メチレン溶液で測定し、分子の凝集した割合を表す会合係数  $K_n$  を求めた (Figure 2-5)。ペリレンビスイミドの場合に同様の会合体形成が Würthner らによって調査されており、そのときの会合係数  $K_n$  は、式(1)によって求められている<sup>[10, 11]</sup>。今回の  $\pi$  平面分子もペリレンビスイミド同様に、結晶構造で示されたようなカラム構造の会合体になっていると仮定し、 $K_n$  を算出した。カーブフィッティングにより求めた  $K_n$  の値はトルエン溶液では  $K_n = 7.1 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ 、塩化メチレン溶液では  $K_n = 1.1 \times 10^{11} \text{ L mol}^{-1}$  であり、溶媒により異なる会合係数を示す結果となった。この違いは、トルエンが  $\pi$  平面分子の  $\pi$  スタックを阻害するために、会合状態を形成しにくいからである。塩化メチレンでは  $\pi$  スタックを阻害できないため会合状態を形成しやすく会合定数に  $10^6$  倍という大きな差が生じたと考えられる (Figure 2-6)。

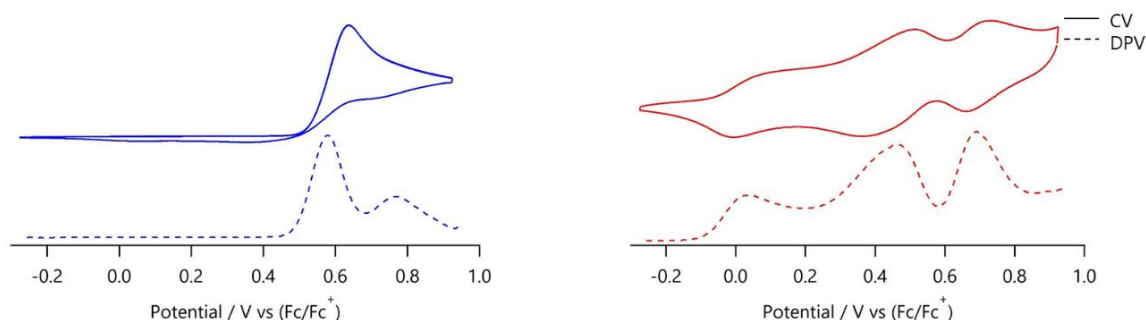


**Figure 2-5.** Concentration dependence of absorption spectra of **NBC-C<sub>3</sub>** a) in DCM and b) in toluene.



**Figure 2-6.** Curve fitting of spectral changes of **NBC-C<sub>3</sub>** in DCM (red) and toluene (blue).

次に溶媒に塩化メチレンを用いて **2-4b**, **NBC-C<sub>3</sub>** の酸化電位をサイクリックボルタンメトリー (CV) と微分パルスボルタンメトリー (DPV) によって測定した (Figure 2-7)。 **2-4b** では CV より非可逆な酸化波が得られ、 **2-4b** が酸化に対して不安定であることがわかった。 DPV より酸化電位を見積もったところ 0.58, 0.77 V でそれぞれ 1 電子ずつ酸化されていることがわかり、 HOMO 準位は 5.38 eV と見積もられた。 一方、 **NBC-C<sub>3</sub>** では CV より可逆な酸化波が得られ、 **2-4b** と比べて酸化に対して安定であることがわかった。 DPV より 0.04 V で 1 電子、 0.46 V および 0.69 V でそれぞれ 2 電子ずつ酸化され、計 5 電子酸化されることがわかった。 DPV の第一酸化電位から HOMO 準位を見積もったところ 4.84 eV と見積もられ、 **2-4b** と比べて 0.54 eV 上昇していた (Table 2-2)。 また、 **2-4b**, **NBC-C<sub>3</sub>** の還元電位は塩化メチレンの電位窓では測定を行うことができなかった。



**Figure 2-7.** CV and DPV of **2-4b** (left, blue line) and **NBC-C<sub>3</sub>** (right, red line) in DCM. Condition; 0.10 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, scan rate = 0.05 Vs<sup>-1</sup>, [**2-4b**] = 0.50 mM, [**NBC-C<sub>3</sub>**] = 0.50 mM, working electrode: glassy carbon, counter electrode: Pt, reference electrode: Ag/AgNO<sub>3</sub>.

**Table 2-2.** Electrochemical properties of **2-4b** and **NBC-C<sub>3</sub>**.

|                          | $E^1_{\text{ox}}$<br>/V <sup>a)</sup> | $E^2_{\text{ox}}$<br>/V <sup>a)</sup> | $E^3_{\text{ox}}$<br>/V <sup>a)</sup> | HOMO<br>/eV <sup>b)</sup> |
|--------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|
| <b>2-4b</b>              | 0.58                                  | 0.77                                  | -                                     | 5.38                      |
| <b>NBC-C<sub>3</sub></b> | 0.04                                  | 0.46                                  | 0.69                                  | 4.84                      |

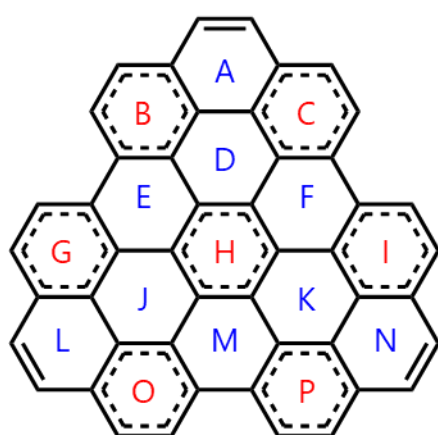
a) Versus Fc/Fc<sup>+</sup>

b)  $E_{\text{HOMO}}$  (eV) =  $-(4.8 + E_{\text{ox}}^{\text{onset}})$ .

0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Scan rate = 0.05 Vs<sup>-1</sup>

**NBC-C<sub>3</sub>** の芳香族性について、Harmonic oscillator model of aromaticity (HOMA)を用いて検討を行った。HOMA は完全な芳香族であると推定される C-C 結合の最適値(1.38 Å)からの結合長の規格和で定義され、式(2)によって求められる<sup>[12]</sup>。典型的な芳香族化合物であるベンゼンの HOMA の値は 1 であり、非芳香族の HOMA の値は 0 で相対的に評価される。**NBC-C<sub>3</sub>** の結晶構造から得られた結合距離にもとづき、HOMA を算出した結果を Figure 2-8 に示す。B, C, G, H, I, O, P の 6 員環において HOMA の値が 0.72~0.80 と 1 に近い値を示し、これらの位置において高い芳香族性を有していると考えられる。また A, L, N の 6 員環においても HOMA の値が 0.68~0.74 と比較的 1 に近い値を示し、これはエッジ部分において二重結合性を有することが要因である。一方、D, E, F, J, K, M の 6 員環の HOMA の値は 0.52~0.63 とその他の 6 員環と比べて低い値を示し、芳香族性が弱く、そのなかでも E, F, M の 6 員環に関してはベイエリアの単結合性が要因である。これら計算結果と結晶構造の結合距離より B, C, G, H, I, O, P の 6 員環 7 つに芳香族性が局在化し Clar 則により安定化していると考えられる(Figure 2-8)。



$$\text{HOMA} = 1 - \frac{257.7}{n} \sum_i^n (d_{\text{opt}} - d_i)^2 \quad (2)$$

n ; C-C結合の数

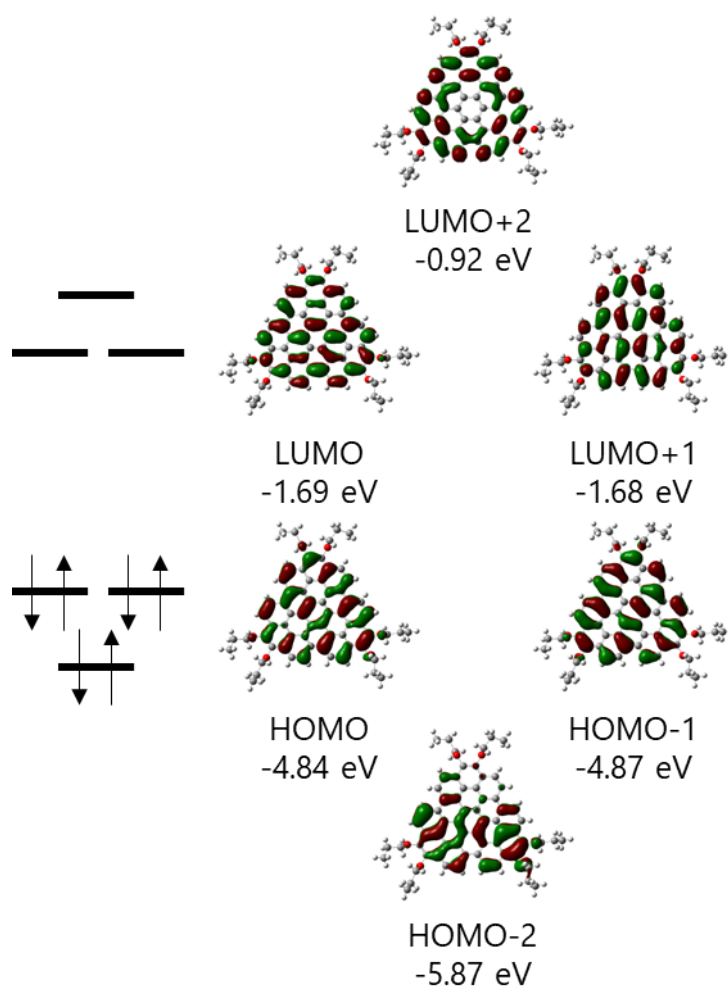
$d_{\text{opt}}$  ; 最適化された結合距離(1.388 Å)

$d_i$  ; C-Cの実測値

|      | A    | B    | C    | D    | E    | F    | G    | H    |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| HOMA | 0.74 | 0.80 | 0.76 | 0.54 | 0.60 | 0.64 | 0.74 | 0.72 |
|      | I    | J    | K    | L    | M    | N    | O    | P    |
| HOMA | 0.72 | 0.52 | 0.63 | 0.68 | 0.62 | 0.71 | 0.79 | 0.73 |

**Figure 2-8.** Structure of NBC and calculated values of HOMA.

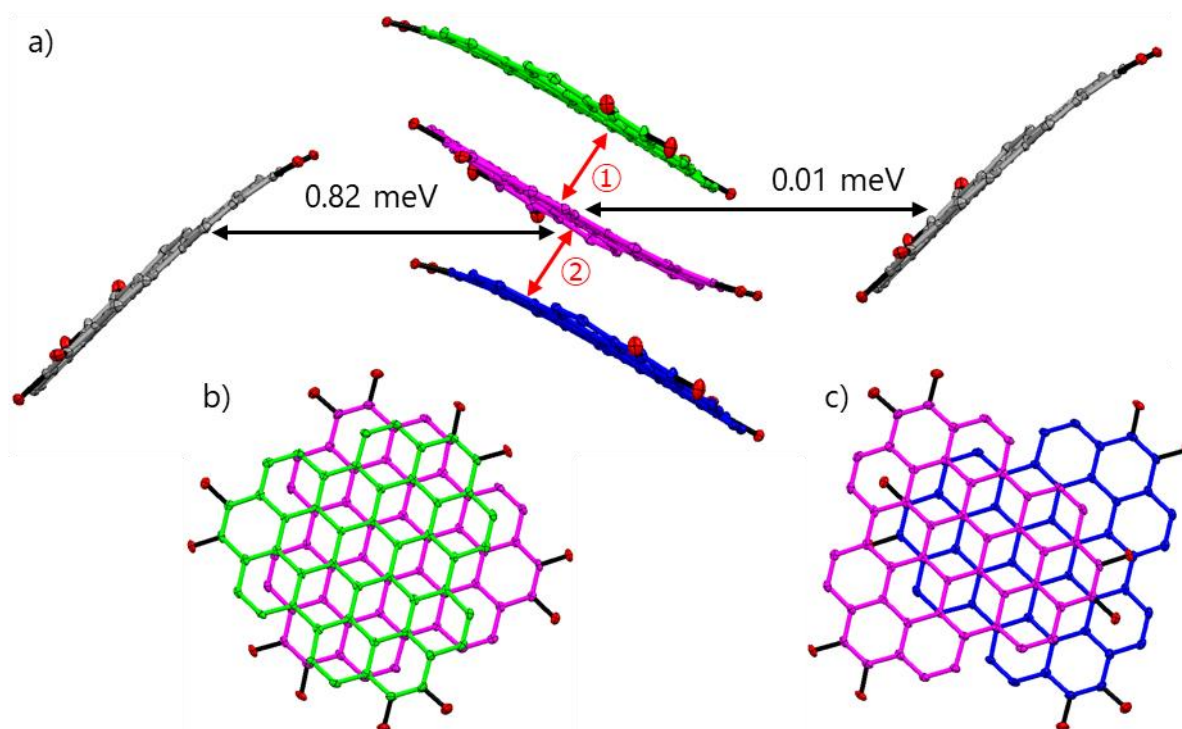
得られた結晶構造を基に **NBC-C<sub>3</sub>** の密度汎関数法(DFT)を用いて分子軌道計算を行い、エネルギー準位を求めた。分子軌道計算の結果から HOMO, LUMO とともに縮退していることがわかった。また計算結果から HOMO 準位は -4.84 eV であり DPV から求めた値と良い一致を示した (Figure 2-9)。



**Figure 2-9.** MOs of NBC-C<sub>3</sub> based on the B3LYP/6-31G(d) level of theory.

さらに NBC-C<sub>3</sub> の結晶構造を基に Amsterdam Density Functional program (ADF)を用いて電荷移動度に相関する重なり積分  $V$  (charge transfer integral) を計算した (Figure 2-10) [13, 14]。計算によって求まる移動度  $\mu$  は、この  $V$  と再配列エネルギー  $\lambda$  の積で表される。その結果カラム方向の正孔移動度に相関がある  $V_{\text{hole}}$  は面間①で 102 meV、②で 77.9 meV と見積もられた。この値は同様の計算手法で得られたヘキサセンやルブレンの最大の値である 87 meV、91 meV に匹敵する値である [15, 16]。面間距離が近い②で①よりも重なり積分の値が小さくなった要因は  $\pi$  平面の重なりが大きく関わっていると考えられ、面間①と②では  $\pi$  平面の重なりに大きな違いがみられた (Table 2-3)。また、同様にカラム方向の電子移動度に相関する  $V_{\text{ele}}$  の値は 49 meV と 25 meV の比較的大きな値が求められた。今回得られた結晶は結晶中に溶媒分子を含んでおり、カラム方向以外の重なり積分は非常に小さい値であった。この結果から  $\pi$  スタック方向に電荷輸送特性を示す可能性があることが示唆された。NBC の単結晶をニトロベンゼン/アセトニトリルの系から作製す

ると結晶中に溶媒が含まれていない単結晶を得た。結晶構造から **NBC** の面間距離が  $3.51 \text{ \AA}$  でジクロロエタン結晶と比べて面間距離が広がり  $\pi$ - $\pi$  相互作用が弱くなっていた。また、同様の手法で面間の重なり積分を求めたところ  $V_{\text{hole}} = 1.0 \text{ meV}$ ,  $V_{\text{ele}} = 39.7 \text{ meV}$  で非常に小さい値であった。これらの結果から以降の電荷移動度の測定はジクロロエタンを含む単結晶を用いて測定を行った。



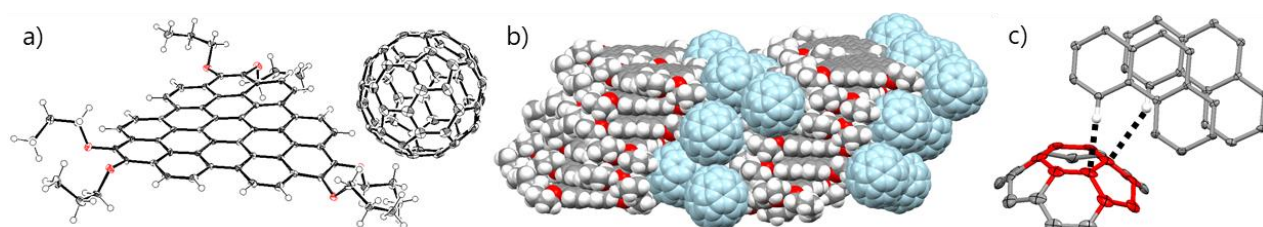
**Figure 2-10.** a) Schematic presentation of packing of **NBC-C<sub>3</sub>**. b) Top view of upper two planes. c) Top view of lower two planes.

**Table 2-3.** The calculated transfer integrals of **NBC-C<sub>3</sub>** based on the GGA:BP/DZP level.

|   | Interplanar distance / $\text{\AA}$ | $V_{\text{hole}}$ / meV | $V_{\text{ele}}$ / meV |
|---|-------------------------------------|-------------------------|------------------------|
| ① | 3.47                                | 102.8                   | 48.9                   |
| ② | 3.44                                | 77.9                    | 25.2                   |

## 2-4. NBC とフラーレンの共結晶

合成した NBC は、中心骨格が炭素 48 個のみから構成される比較的大きな  $\pi$  共役平面であり、電子供与性のドナー材料として働くことが期待される。一方、フラーレンは電子受容性のアクセプター材料として、有機薄膜太陽電池などに広く応用されている。今回この 2 種類の分子を用いることでドナーアクセプター型の共結晶として電子、光学特性において興味深い特性が得られるのではないかと考え共結晶を作製した。これまでに Müllen らによって周辺 18 カ所がメトキシ基で置換された HBC とフラーレン C<sub>60</sub> の共結晶が報告されている<sup>[17]</sup>。共結晶はこの HBC とフラーレン C<sub>60</sub> を 1 対 1 の二硫化炭素溶液から作製しており、この作製法を参考にして共結晶の作製に挑戦した。



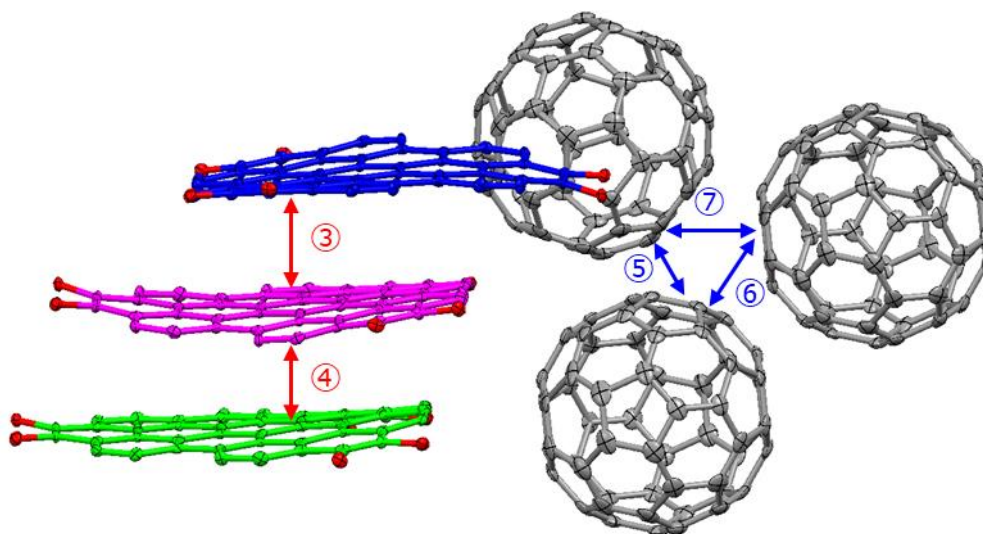
**Figure 2-11.** X-ray crystal structure of NBC-C<sub>60</sub> cocrystal a) ORTEP representation, b) Packing structure and c) CH- $\pi$  interaction between NBC and C<sub>60</sub> fullerene.

結晶は NBC-C<sub>3</sub> とフラーレン C<sub>60</sub> をモル比で 1 対 1 になるように測りとり、トルエンに溶解させて調整した溶液から蒸気拡散法にて作製した。X 線構造解析から結晶構造は分子組成が 1 対 1 の共結晶が得られ、結晶中には溶媒を含まず、フラーレン C<sub>60</sub> はディスオーダーせず回転が固定化されていた(Figure 2-11 (a))。また、NBC, C<sub>60</sub> それぞれがカラム構造を形成していることがわかった(Figure 2-11 (b))。今回フラーレン C<sub>60</sub> が固定化された要因としては、NBC のベイエリアのプロトンとフラーレン C<sub>60</sub> の 6 員環との CH- $\pi$  相互作用によるものであると考えている(Figure 2-11 (c))。これまでに報告されているフラーレン C<sub>60</sub> を含む共結晶では通常フラーレン C<sub>60</sub> が回転ディスオーダーしているため、今回得られた共結晶はフラーレン C<sub>60</sub> が固定化されている数少ない例である。共結晶構造中の  $\pi$  平面分子は、mean-plane deviation が 0.14 Å であり、単一成分の結晶の時と比べて歪みはずかになくなっており、 $\pi$  共役分子間の面間距離は 3.49 と 3.54 Å であった。これはフラーレン C<sub>60</sub> を固定化し並んでいることが影響していると考えられる。さらに共結晶のカラム構造は  $\pi$  平面分子が  $\pi$  スタック方向にカラムを形成し、それに沿ってフラーレン C<sub>60</sub> のカラムが並んでおり、全体はそれぞれの繰り返し構造をとっている。これは、ドナー、アクセプターが交互に層をな



した分離積層構造であった。この構造は有機薄膜太陽電池における理想的な構造であると報告されており、この共結晶の物性を測定することで新たな知見が得られる可能性があり大変興味もたれた。

そこで、単一成分の結晶と同様に ADF を用いて重なり積分  $V$  を求めた (Figure 2-12)。単一成分の結晶同様に、 $\pi$  平面分子の面間③と④では値が異なり、 $V_{\text{hole}}$  は③で 37 meV、④で 82 meV と単一成分の結晶と比較して平均が小さくなった。一方で、 $V_{\text{ele}}$  は③で 86 meV と④で 53 meV と単一成分の結晶と比べて平均は大きな値が得られた (Table 2-4)。一方、フラーレン  $C_{60}$  間では  $V$  がホール、電子共に  $\pi$  平面分子ほどの値は得られなかった。



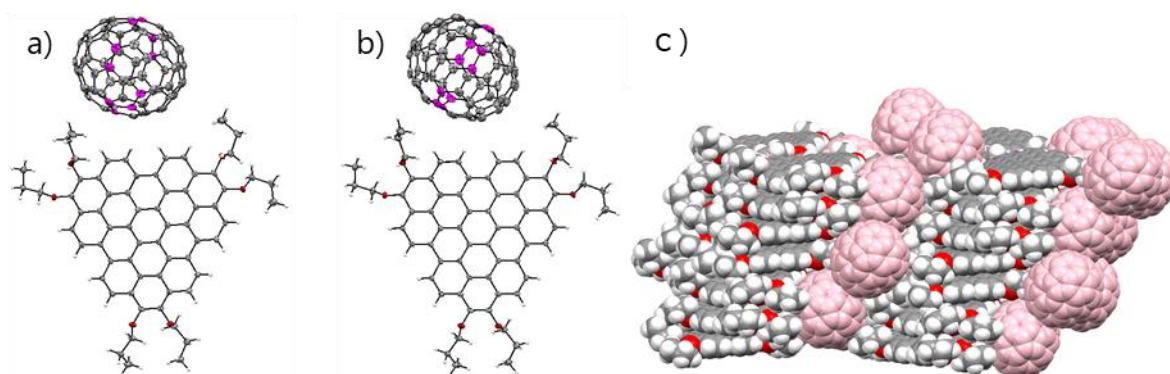
**Figure 2-12.** The calculated transfer integrals of NBC- $C_{60}$  cocrystal.

**Table 2-4.** The calculated transfer integrals of NBC- $C_{60}$  based on the GGA:BP/DZP level.

|   | Interplanar distance / Å | $V_{\text{hole}}$ / meV | $V_{\text{ele}}$ / meV |   | Distance between centroids / Å | $V_{\text{hole}}$ / meV | $V_{\text{ele}}$ / meV |
|---|--------------------------|-------------------------|------------------------|---|--------------------------------|-------------------------|------------------------|
| ③ | 3.49                     | 36.7                    | 85.6                   | ⑤ | 14.32                          | 0.02                    | 0.05                   |
| ④ | 3.54                     | 81.7                    | 52.5                   | ⑥ | 10.75                          | 7.8                     | 16.5                   |
|   |                          |                         |                        | ⑦ | 10.23                          | 0.3                     | 7.1                    |

また *o*-ジクロロベンゼン / 2-プロパノールの系でフラーレン  $C_{70}$  から同

様に単結晶を作製した。フラーレン C<sub>60</sub> の共結晶と同様に結晶中に溶媒分子を含むことなく共結晶が得られた。得られた結晶構造はフラーレン C<sub>70</sub> が 6:4 で回転ディスオーダーしているものの、フラーレン C<sub>60</sub> と同じ位置を占めていた。4 割の割合で含まれる構造を Figure 2-13 (a)に示し、6 割で含まれる構造を Figure 2-13 (b)に示す。NBC に対してフラーレン C<sub>70</sub> の傾き方が異なり回転ディスオーダーとなっている。共結晶構造中の  $\pi$  平面分子は mean-plane deviation が 0.15 Å であり、単一成分の結晶やフラーレン C<sub>60</sub> の共結晶の時と比べてわずかに歪みが大きくなっていた。 $\pi$  共役分子間の面間距離は 3.49 Å と 3.57 Å であった。これはフラーレン C<sub>70</sub> がフラーレン C<sub>60</sub> よりも炭素 10 個分大きいためであると考えられる。フラーレン C<sub>70</sub> の共結晶においてもフラーレン C<sub>60</sub> の共結晶同様に、それぞれの分子がカラム構造を形成し全体はそれぞれの繰り返しになっている(Figure 2-13(c))。



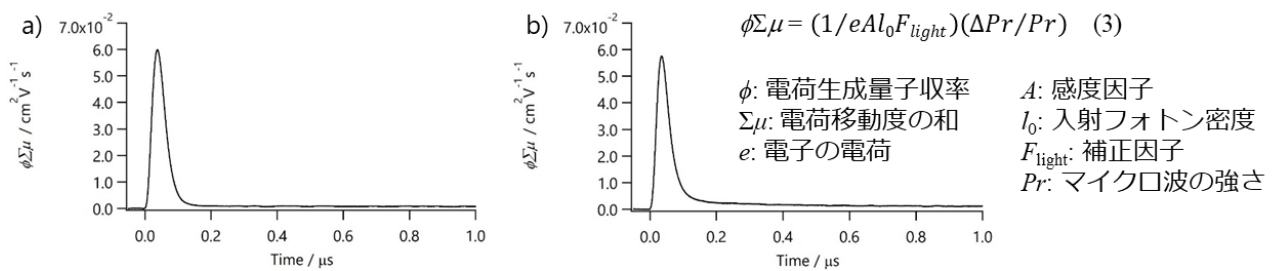
**Figure 2-13.** X-ray crystal structure of NBC-C<sub>70</sub> cocrystal a) minor structure, b) major structure and c) packing structure.

## 2-5. 単結晶を用いた電荷移動度の測定

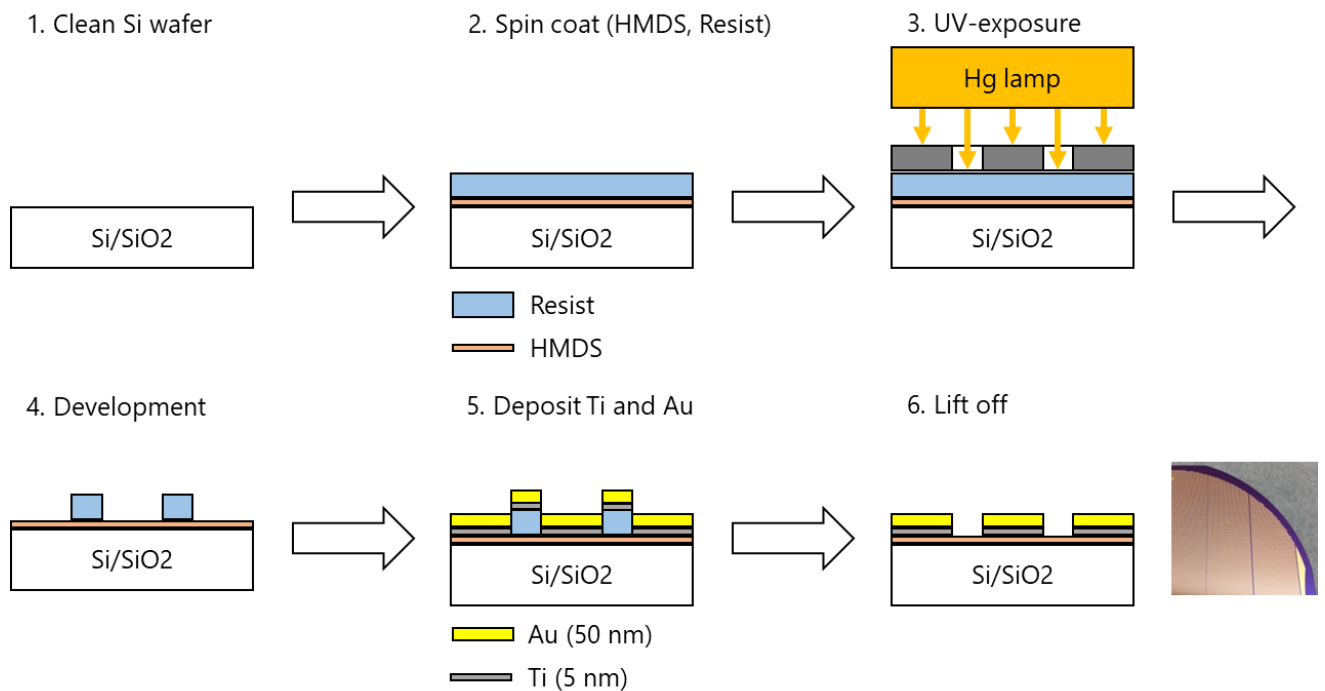
実際に、NBC-C<sub>3</sub> の単結晶、NBC-C<sub>60</sub> および NBC-C<sub>70</sub> の共結晶を用いて電荷移動度の測定を行った。TRMC ではサンプルに励起レーザーを入射し、サンプル内で電荷を生成させ、続いてマイクロ波を照射し、誘導吸収の差をエネルギー差として求め式(3)から電荷生成量子収率 $\phi$ と電荷移動度の和 $\Sigma\mu$ の積として算出される。TRMC の特徴として固体状態だけでなく溶液状態でも測定でき、電極との接触を必要とせずに電荷移動度を求めることが可能である。測定はまず Time-Resolved Microwave Conductivity (TRMC)法により行い、結晶をガラス基板上に載せポリビニルアルコール (PVA)溶液により固定し、分散膜を作製し測定を行った(Figure 2-14)<sup>[18]</sup>。

NBC-C<sub>3</sub> の単結晶では、TRMC の時間スケールでは電荷が生成しているスペクトルを確認できなかった。一方、NBC-C<sub>60</sub> および NBC-C<sub>70</sub> の共結晶では

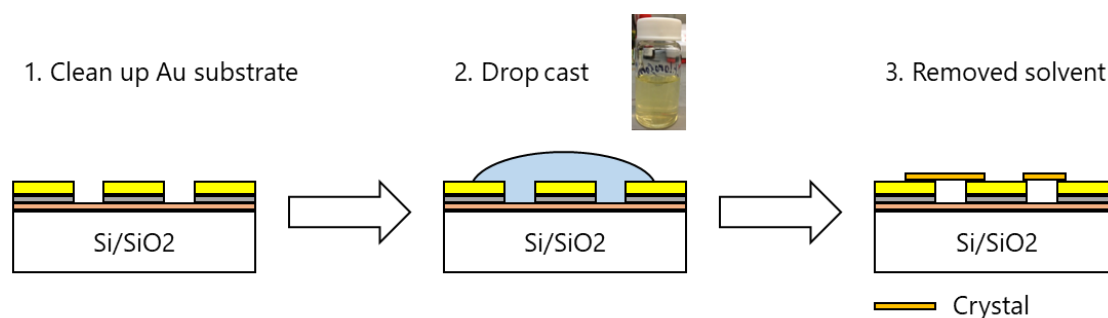
キャリアが生成しているスペクトルが確認でき、その値は  $\phi\Sigma\mu \approx 6.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  であった。解析の結果、電荷の生成寿命が短く、生成したキャリアは拡散せず近傍で再結合していることがわかった。有機半導体材料の一般的な  $\phi\Sigma\mu$  は  $10^{-3} \sim 10^{-5}$  オーダーで報告されており、NBC-C<sub>60</sub> の  $\phi\Sigma\mu$  は非常に高く、優れた電荷輸送特性が期待された。この値は、仮に電荷生成量子収率  $\phi = 10^{-3}$  であるならば電荷移動度の和である  $\Sigma\mu = 60 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  となり、有機材料としては非常に大きな電荷移動度の値である<sup>[19]</sup>。TRMCの結果から  $\Sigma\mu$  の値が非常に大きいと予想されるため、ホッピング伝導モデルからバンド伝導モデルを検討する必要がある。



**Figure 2-14.** TRMC spectra of a) NBC-C<sub>60</sub> and b) NBC-C<sub>70</sub>. Conditions; crystal with PVA film,  $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$ ,  $\mu$ -wave: 10 mW, 22.9 GHz.

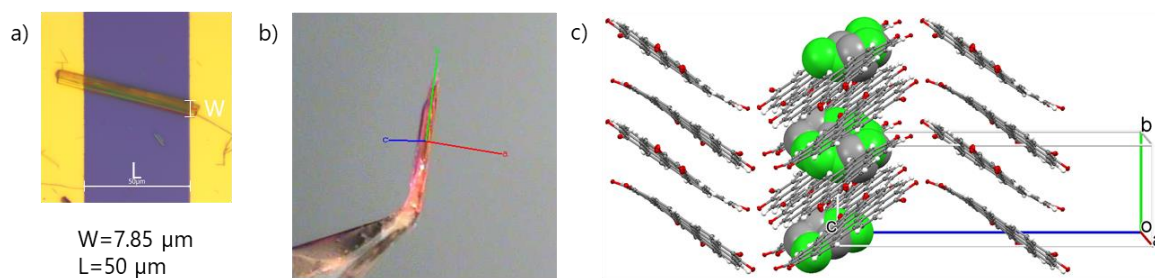


**Figure 2-15.** Fabrication of Au substrate by photolithography.

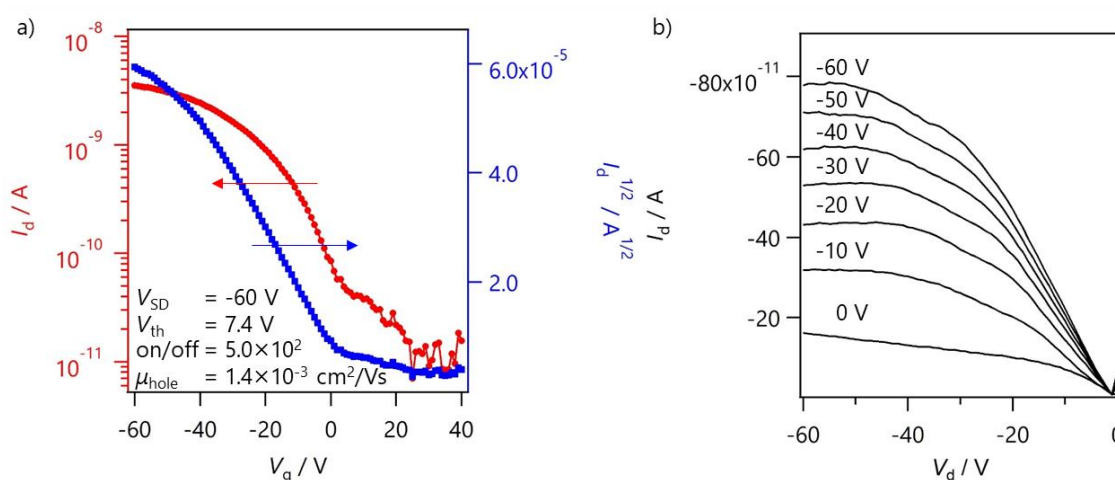


**Figure 2-16.** Fabrication of SCFET device.

TRMCの結果から結晶中を電荷が移動していることが示されたので、単結晶を用いた FET 素子を作製して電荷移動度の測定を行った。測定法は単結晶有機電界効果トランジスタ(SCFET)法により行い、ボトムゲートボトムコンタクト型 SCFET を作製した<sup>[20]</sup>。洗浄した n-Si/SiO<sub>2</sub> 基板にヘキサメチルジシラザン(HMDS)で表面処理を行い、フォトリソグラフィによって金電極(50 nm)をパターンニングし基板を用意した(Figure 2-15)。金がパターンニングされた基板に単結晶の分散溶液をドロップキャスト、溶媒を留去し、金電極間に単結晶が架橋している箇所を SCFET 素子とした(Figure 2-16)。**NBC-C<sub>3</sub>**のみの結晶の測定はすべての素子で大気中、室温で行いソース・ドレイン電極間の電圧  $V_d = -60$  V に設定した。ゲート電圧  $V_g$  を 40 V から -60 V に掃引することで得られた  $I_d$ - $V_g$  曲線から閾値電圧  $V_{th}$  および on/off 比、電荷移動度  $\mu$  を算出した。素子の写真を Figure 2-17(a)に示す。X 線構造解析を行った結果から結晶の長軸方向とカラムの成長方向が同じであることを確認した(Figure 2-17 b and c)。得られた SCFET の結果を Figure 2-18 にまとめた。**NBC-C<sub>3</sub>** は正孔移動度  $1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  を示し、これまでに報告されている  $\pi$  平面分子と同等の値であった<sup>[21]</sup>。これらの結果から、カラム方向に対して電荷輸送特性を示したが、カラム間に溶媒分子を含んでおり電荷移動度を低下させる要因であると考えている。

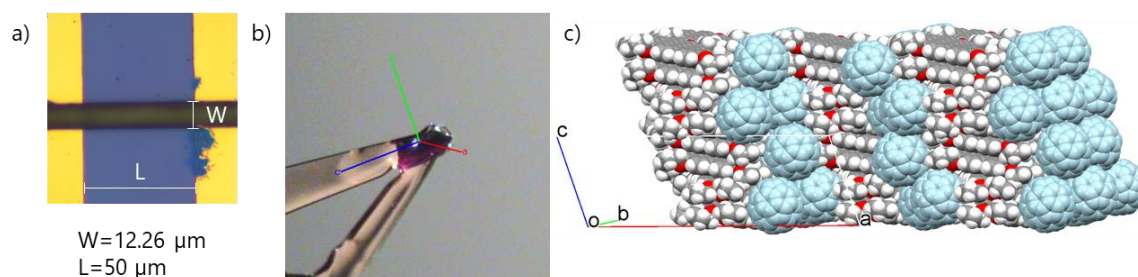


**Figure 2-17.** a) Photograph of device of SCFET, b) Photograph of single crystal and c) Packing structure with cell axis of **NBC-C<sub>3</sub>**.

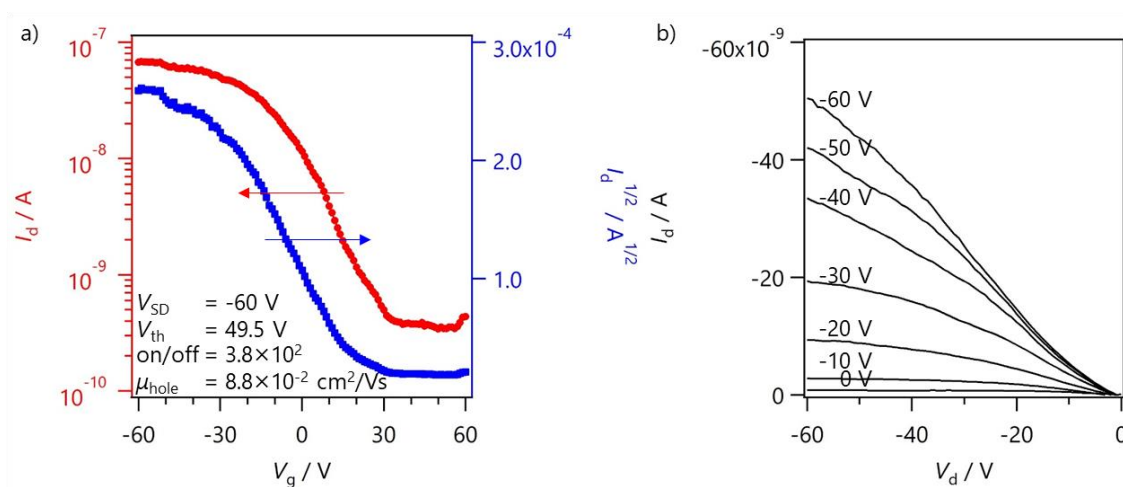


**Figure 2-18.** a) Transfer curves and b) output curves of **NBC-C<sub>3</sub>**.

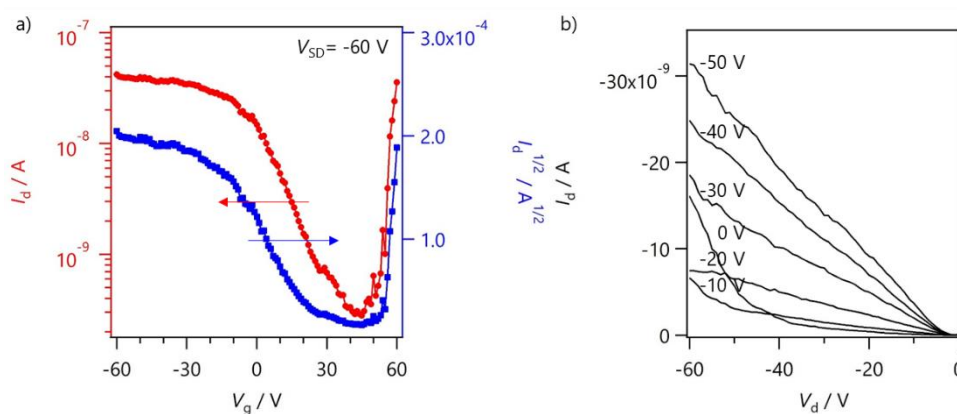
**NBC-C<sub>60</sub>** の SCFET の素子の写真を Figure 2-19(a)に示す。**NBC-C<sub>3</sub>** の結晶同様、結晶の長軸方向とカラムの成長方向が同じであることを確認した(Figure 2-19 b and c)。共結晶では、素子は大気下または真空中で測定を行った。大気下では正孔移動度  $8.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を示し、**NBC-C<sub>3</sub>** のみの単結晶と比べて 50 倍の値を示した(Figure 2-20)。真空中では大気下では観測されなかった電子輸送特性を示し、電子移動度  $4.9 \times 10^{-1} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を示した(Figure 2-21)。これは、大気下では酸素などが電子をトラップしてしまうことによる。この結果から **NBC-C<sub>60</sub>** の共結晶では正孔、電子ともに輸送特性を示したことからアンビポーラー特性を有することが明らかとなった。



**Figure 2-19.** a) Photograph of device of SCFET, b) Photograph of single crystal and c) Packing structure with cell axis of **NBC-C<sub>60</sub>**.



**Figure 2-20.** a) Transfer curves and b) output curves of **NBC-C<sub>60</sub>** measured by ambient condition.



**Figure 2-21.** a) Transfer curves and b) output curves of SCFET of **NBC-C<sub>60</sub>** measured by vacuum condition.

最後に、電荷移動度の実測値と理論値について考察を行った。理論値ではホッピング伝導機構によって電荷輸送が行われていると仮定し算出を行った<sup>[22]</sup>。Marcus 理論より隣り合う 2 分子間の電荷移動確率  $W$  は式(4)から表される。

$$W_i = \frac{V_i^2}{\hbar} \left( \frac{\pi}{\lambda k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\right) \quad (4)$$

$V_i$ : 重なり積分  
 $\lambda$ : 再配向エネルギー  
 $\hbar$ : プランク定数  
 $k_B$ : ボルツマン定数  
 $T$ : 温度

再配向エネルギー  $\lambda$  は式(5)から算出し、各エネルギーを(U)B3LYP/6-31G(d) level より求めた。

$$\lambda = (E_+^* - E_+) + (E^* - E) \quad (5)$$

$E_+^*$ : 電荷・励起状態  
 $E_+$ : 電荷・基底状態  
 $E^*$ : 中性・励起状態  
 $E$ : 中性・基底状態

電荷移動確率  $W$  を用い、拡散係数  $D$  は式(6)により表される。

$$D = \frac{1}{6} \sum_i r_i^2 W_i P_i \quad (6)$$

$r_i$ : 2分子の重心間距離

$i$ 番目の分子間でホッピングが起こる確率

$$P_i = \frac{W_i}{\sum_i W_i} \quad (7)$$

電荷移動度  $\mu$  は、Einstein の関係より拡散係数  $D$  を用いて式(8)により算出される。

$$\mu = \frac{e}{k_B T} D \quad (8)$$

$e$ : 電気素量

算出した電荷移動度  $\mu$  の結果を Table 2-5 にまとめた。

**Table 2-5.** The calculated carrier mobility of intercolumn of **NBC** in single crystal (**NBC**) and cocrystal (**NBC-C<sub>60</sub>**).

|                           |      | $\lambda$<br>/ eV | $V_1$<br>/ eV | $r_1$<br>/ Å | $V_2$<br>/ eV | $r_2$<br>/ Å | $\mu_{\text{calc}}$<br>/ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ | $\mu_{\text{SCFET}}$<br>/ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ |
|---------------------------|------|-------------------|---------------|--------------|---------------|--------------|--|---|
| <b>NBC</b>                | hole | 0.26              | 0.102         | 5.18         | 0.078         | 3.71         | 0.38   | $1.4 \times 10^{-3}$  |
|                           | ele  | 6.14              | 0.048         | 5.18         | 0.025         | 3.71         | $< 10^{-20}$   | -   |
| <b>NBC-C<sub>60</sub></b> | hole | 0.25              | 0.037         | 4.81         | 0.082         | 4.19         | 0.21   | $5.3 \times 10^{-2}$  |
|                           | ele  | 0.22              | 0.086         | 4.81         | 0.053         | 4.19         | 0.39   | $4.9 \times 10^{-1}$  |

**NBC** 単体のカラム間では正孔移動度  $0.38 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  と見積もられ SCFET の実測値よりも高い値を示した。電子移動度は再配向エネルギーが非常に大きいため  $10^{-20}$  オーダー以下と見積もられ、実際に SCFET から観測されていない。これらの結果から **NBC** 単体ではカラム方向に対して正孔輸送特性のみを有していることが示された。一方、共結晶における **NBC** のカラム間では正孔移動度  $0.21 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、電子移動度  $0.39 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  と算出された。フラーレン間では重なり積分の値が小さく、フラーレン間が離れていることからホッピング伝導機構では電荷移動度の寄与は小さいと考えられる。共結晶の SCFET の結果とも良い一致を示しており、共結晶となることでフラーレンからの摂動を受けて **NBC** はカラム方向に対して正孔、電子輸送特性を示しアンビポーラー特性を発現したと考えられる。今回は、ホッピング伝導機構により電荷移動度を算出したが、TRMC の結果から電荷移動度  $\Sigma\mu = 60 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  と予想されておりバンド伝導機構についても考慮が必要である。こうした結果は、共結晶となることで **NBC** の電荷輸送特性が向上したことを示す結果である。

## 2-6. 結論

今回、 $sp^2$  炭素 48 個から構成された分子性グラフェンである **NBC** の合成ルートを改善し、ピレンから出発して 5 ステップで合成に達成し、短工程・サブグラムスケールでの単離に成功した。**NBC-C<sub>1</sub>** は有機溶媒への溶解性が低かったが、置換基を検討することで **NBC-C<sub>3</sub>** および **NBC-C<sub>6</sub>** において溶解性を向上させることができ基礎物性を測定することができた。UV-vis 吸収スペクトルより **NBC** は **2-4** と比較して、縮環することで  $\pi$  共役が広がり長波シフトし、分子が剛直になることでストークスシフトは小さくなった。X



線結晶構造解析により **NBC-C<sub>3</sub>** の結晶構造を明らかにし、エッジ部分の 2 重結合性とベイエリアの単結合性を明らかにするとともに、2 分子間の面距離が分子間の面距離が 3.44 Å と 3.47 Å と求め、 $\pi$  スタックによる相互作用を明らかにした。さらに結晶構造を用いた ADF 計算から  $V_{\text{hole}}$  の最大値は 102 meV と求めたことから、同様の手法で求めたヘキサセンやルブレンの値よりも大きいことが明らかになった。

フラーレン C<sub>60</sub> および C<sub>70</sub> と **NBC-C<sub>3</sub>** の共結晶を作製し、X 線結晶構造解析により結晶構造を明らかにした。両共結晶とも 1 対 1 で各成分がカラム構造を形成し、フラーレン C<sub>60</sub> はディスオーダーすることなく  $\pi$  共役分子に固定化されていることを明らかにした。フラーレン C<sub>70</sub> の場合は 6:4 の割合で回転ディスオーダーしていた。

上記の結晶構造は、ドナーとアクセプターが交互に層をなしてカラム形成している。TRMC 測定により固体状態の電荷輸送特性を測定した。その結果、有機材料としては高い電荷移動度を示した。また SCFET 法によって共結晶の電荷輸送特性を測定した。その結果、正孔、電子ともに輸送特性を示し、アンビポーラー特性を有することを明らかとした。

## 2-7. 実験項

**General:**  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were obtained with JEOL JNM-ECP 400 and ECX 400 spectrometers at ambient temperature by using tetramethylsilane as an internal standard.

Spiral MALDI mass spectra were measured with a JEOL spiralTOF, JMS-S3000. The high-resolution atmosphere pressure chemical ionization (APCI) MS were performed on a BRUKER DALTONICS micrOTOF using positive and negative ion modes.

UV/vis/NIR spectra were measured with a JASCO UV/vis/NIR spectrophotometer V-570. Emission spectra were measured with a JASCO FP-6600 spectrofluorometer. Absolute fluorescence quantum yields were measured on Absolute PL Quantum Yield Measurement System C9920-02 (Hamamatsu Photonics).

**Materials:** TLC and gravity column chromatography were performed on Art. 5554 (Merck KGaA) plates and silica gel 60N (Kanto Chemical), respectively. Commercially available reagents and solvents for synthesis were reagent-grade quality, and used without further purification. For spectral measurements, spectral-grade dichloromethane were purchased from Nacalai Tesque.

**Electrochemical Measurements:** CV measurements were conducted in a solution of 0.10 M  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  with a scan rate of 0.05 V/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  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  electrode was used as reference electrodes, which were normalized with the half-wave potential of ferrocene/ferrocenium $^+$  ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) redox couple.

**X-ray Crystallographic Analysis:** The diffraction data was collected at 100 K with a Rigaku VariMaxRAPID/an imaging plate diffractometer with graphite-monochromated  $\text{Mo-K}\alpha$  radiation from the corresponding set of confocal optics. The diffraction data were solved with 29 the SIR-97 program and refined with the SHELX-97 program<sup>[23]</sup>.

**Theoretical Calculations:** The geometries of compounds were fully optimized using the density functional theory (DFT). The functional and basis set used in the DFT calculations were the Becke's three-parameter hybrid functional combined with the Lee-Yang-Parr correlation functional (B3LYP) and the 6-31G(d) basis set, respectively. Equilibrium geometries were verified by the frequency calculations, where no imaginary frequency was found. All the calculations were carried out using the Gaussian 09 suite of programs.

**7,8,15,16,23,24-Hexamethoxyhexabenzoc[1d1,de,ij,no,st,xy]trinaphthylene 2-**

**4a:** In a glovebox, Ni(cod)<sub>2</sub> (295 mg, 1.07 mmol) was added in schlenk flask and then 1,5-cyclooctadiene (0.17 ml, 1.35 mmol), 2,2'-bipyridine (167 mg, 1.07 mmol) and THF (10 ml) were added at room temperature under argon. The solution was stirred for 10 min and then a solution of compound **2-3a** (300 mg, 0.71 mmol) in THF (20 ml) was added dropwise. After the mixture was stirred at 70 °C for 24 h, it was added to water and filtered. The residue was washed with CHCl<sub>3</sub> to give the compound **2-4a** (160 mg, 0.20 mmol, 87%) as a yellow solid. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.40 (d, *J* = 7.2, 6H), 8.22 (d, *J* = 8.0, 6H), 7.56 (t, *J* = 7.6, 6H) and 4.30 (s, 18H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): No data; HR-MS (Spiral MALDI): *m/z*: calcd for C<sub>54</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>, 780.25 [M]<sup>+</sup>; found: 780.23; UV-vis: No data.

**7,8,15,16,23,24-Hexapropoxyhexabenzoc[1d1,de,ij,no,st,xy]trinaphthylene 2-**

**4b:** In a glovebox, Ni(cod)<sub>2</sub> (1.73 g, 6.29 mmol) was added in schlenk flask and then 1,5-cyclooctadiene (0.92 ml, 7.50 mmol), 2,2'-bipyridine (980 mg, 6.27 mmol) and THF (50 ml) were added at room temperature under argon. The solution was stirred for 10 min and then a solution of compound **2-3b** (2.00 g, 4.22 mmol) in THF (50 ml) was added dropwise. After the mixture was stirred at 70 °C for 24 h, it was added to water and extracted with CHCl<sub>3</sub>. The organic phase was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and concentrated. The crude product was separated by silica gel column chromatography (CHCl<sub>3</sub>/hexane = 1:1). The product was purified by recrystallization (CHCl<sub>3</sub>/EtOH) to give the compound **2-4b** as yellow solid (815 mg, 0.85 mmol, 61%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.40 (d, *J* = 8.0, 6H), 8.20 (d, *J* = 7.6, 6H), 7.54 (t, *J* = 8.0, 6H), 4.43 (m, 12H), 2.06 (m, 12H) and 1.23 (t, 18H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 143.67, 130.34, 129.39, 128.40, 127.61, 124.54, 121.99, 119.61, 75.34, 23.91 and 10.89 ppm; HR-MS (Spiral MALDI): *m/z*: calcd for C<sub>66</sub>H<sub>60</sub>O<sub>6</sub>, 948.44 [M]<sup>+</sup>; found: 949.44; UV-vis (toluene): λ<sub>max</sub> (ε [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]) = 306 (63961), 400 (53509), and 416 (sh, 40594) nm.

**7,8,15,16,23,24-Hexakis(hexyloxy)hexabenzoc[1d1,de,ij,no,st,xy]trinaphthyl-**

**ene 2-4c:** In a glovebox, Ni(cod)<sub>2</sub> (736 mg, 2.68 mmol) was added in schlenk flask and then 1,5-cyclooctadiene (0.39 ml, 3.18 mmol), 2,2'-bipyridine (419 mg, 2.68 mmol) and THF (30 ml) were added at room temperature under argon. The solution was stirred for 10 min and then a solution of compound **2-3c** (1.00 g, 1.78 mmol) in THF (30 ml) was added dropwise. After the mixture was stirred at 70 °C for 24 h, it was added to water and extracted with CHCl<sub>3</sub>. The organic phase was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and concentrated. The crude product was separated by silica gel column chromatography (CHCl<sub>3</sub>/hexane = 1:1). The product was purified by recrystallization (CHCl<sub>3</sub>/EtOH) to give the compound **2-4c** as yellow solid (556 mg,

0.46 mmol, 78%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.40 (dd, *J* = 7.6, 6H), 8.20 (d, *J* = 7.6, 6H), 7.54 (t, *J* = 7.6, 6H), 4.40 (m, 12H), 2.04 (m, 12H), 1.68 (m, 12H) 1.44 (m, 24H) and 0.97 (t, 18H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 143.73, 130.34, 129.40, 128.39, 127.61, 124.54, 121.98, 119.61, 73.87, 31.84, 30.65, 26.04, 22.74 and 14.13 ppm; HR-MS (Spiral MALDI): *m/z*: calcd for C<sub>84</sub>H<sub>96</sub>O<sub>6</sub>, 1200.72 [M]<sup>+</sup>; found: 1201.72; UV-vis (toluene): λ<sub>max</sub> (ε [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]) = 306 (65029), 400 (53501), and 416 (sh, 40722) nm.

**5,6,11,12,17,18-Hexamethoxy-diphenanthro[3,4,5,6-uvabc;3',4',5',6'-efghi]ovalene NBC-C<sub>1</sub>: 2-4a** (23 mg, 0.03 mmol) was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (600 ml) under N<sub>2</sub>. FeCl<sub>3</sub> (88 mg, 0.54 mmol) dissolved in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (4 ml) was added dropwise over 5 min. After the reaction mixture was stirred at rt for 5 h, it was poured into MeOH, forming a precipitate. The precipitate was recovered by filtration and washed with MeOH, 1 M HCl and CHCl<sub>3</sub> to give NBC-C<sub>1</sub> (12 mg, 0.02 mmol, 52%) as a yellow powder. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> and CS<sub>2</sub>): δ = 8.32 (d, *J* = 7.2, 6H), 8.12 (d, *J* = 8.0, 6H), and 4.24 (s, 6H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): No data; HR-MS (Spiral MALDI): *m/z*: calcd for C<sub>54</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>, 774.20 [M]<sup>+</sup>; found: 774.21 ; UV-vis: No data.

**5,6,11,12,17,18-Hexapropoxy-diphenanthro[3,4,5,6-uvabc;3',4',5',6'-efghi]ovalene NBC-C<sub>3</sub>: 2-4b** (80 mg, 0.08 mmol) was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 ml) under N<sub>2</sub>. FeCl<sub>3</sub> (246 mg, 1.52 mmol) dissolved in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (3 ml) was added dropwise over 5 min. After the reaction mixture was stirred at rt for 3 h, it was poured into MeOH, forming a precipitate. The precipitate was recovered by filtration and washed with MeOH and 1 M HCl. The crude product was separated by silica gel column chromatography (CHCl<sub>3</sub>/hexane = 1:1). The product was purified by recrystallization (CHCl<sub>3</sub>/EtOH) to give NBC-C<sub>3</sub> as orange solid (55 mg, 0.06 mmol, 73%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.63 (d, *J* = 7.6, 6H), 8.49 (s, 6H), 4.90 (t, *J* = 6.4, 6H) 2.52 (m, 12H) and 1.69 (t, 18H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 143.51, 123.66, 122.12, 119.23, 118.72, 118.11, 115.00, 76.01, 24.52, and 11.40 ppm; HR-MS (Spiral MALDI): *m/z*: calcd for C<sub>66</sub>H<sub>54</sub>O<sub>6</sub>, 942.39 [M]<sup>+</sup>; found: 942.39; UV-vis (toluene): λ<sub>max</sub> (ε [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]) = 395 (153193), 403 (187538), and 437 (98232) nm.

**5,6,11,12,17,18-Hexakis(hexyloxy)-diphenanthro[3,4,5,6-uvabc;3',4',5',6'-efghi]ovalene NBC-C<sub>6</sub>: 2-4c** (120 mg, 0.10 mmol) was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (90 ml) under N<sub>2</sub>. FeCl<sub>3</sub> (292 mg, 1.80 mmol) dissolved in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (5 ml) was added dropwise over 5 min. After the reaction mixture was stirred at rt for 4 h, it was

poured into MeOH, forming a precipitate. The precipitate was recovered by filtration and washed with MeOH and 1 M HCl. The crude product was separated by silica gel column chromatography (CHCl<sub>3</sub>/hexane = 1:1). The product was purified by recrystallization (CHCl<sub>3</sub>/EtOH) to give **NBC-C<sub>6</sub>** as orange solid (96 mg, 0.08 mmol, 80%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.71 (d, *J* = 8.4, 6H), 8.63 (d, *J* = 8.8, 6H), 4.95 (t, 12H), 2.51 (m, 12H), 2.14 (m, 12H), 1.80(m, 24H) and 1.26 (t, 18H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 143.68, 123.81, 122.37, 119.51, 118.86, 118.37, 115.31, 74.60, 32.38, 31.40, 26.63, 23.11 and 14.46 ppm; HR-MS (Spiral MALDI): *m/z*: calcd for C<sub>84</sub>H<sub>90</sub>O<sub>6</sub>, 1194.67 [M]<sup>+</sup>; found: 1194.67; UV-vis (toluene): λ<sub>max</sub> (ε [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]) = 395 (159213), 403 (199951), and 437 (103986) nm.

(NMR spectra)

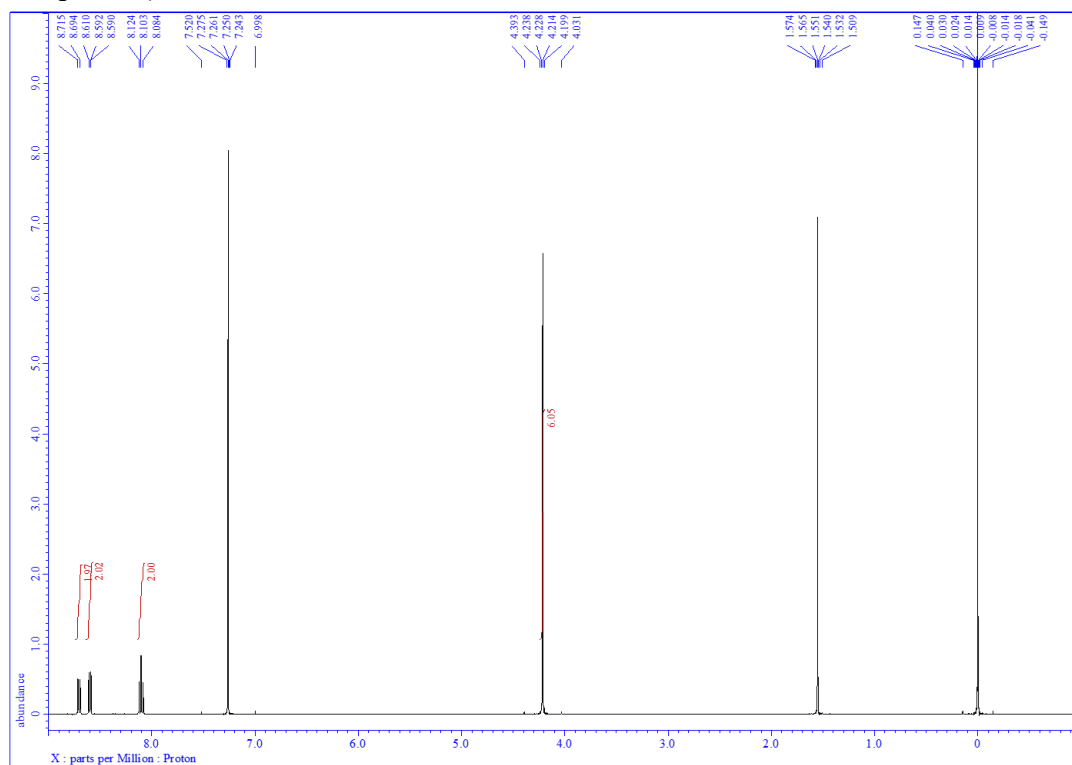


Figure 2-22.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **2-3a** in  $\text{CDCl}_3$  at room temperature.

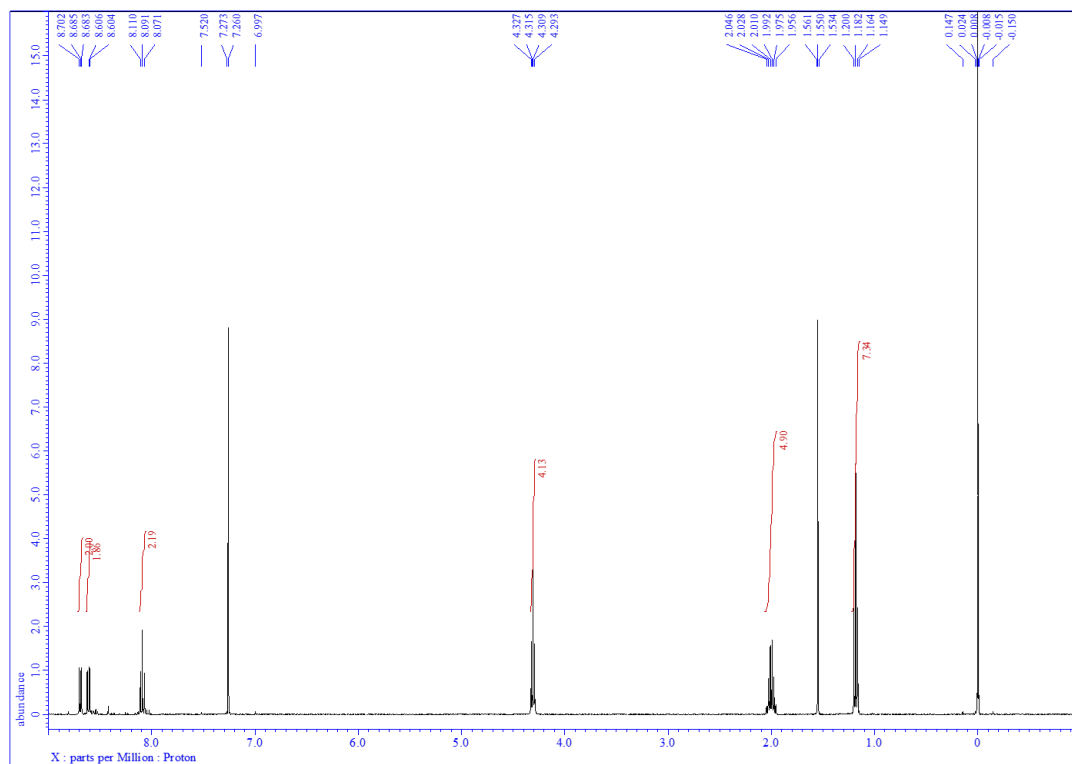


Figure 2-23.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **2-3b** in  $\text{CDCl}_3$  at room temperature.

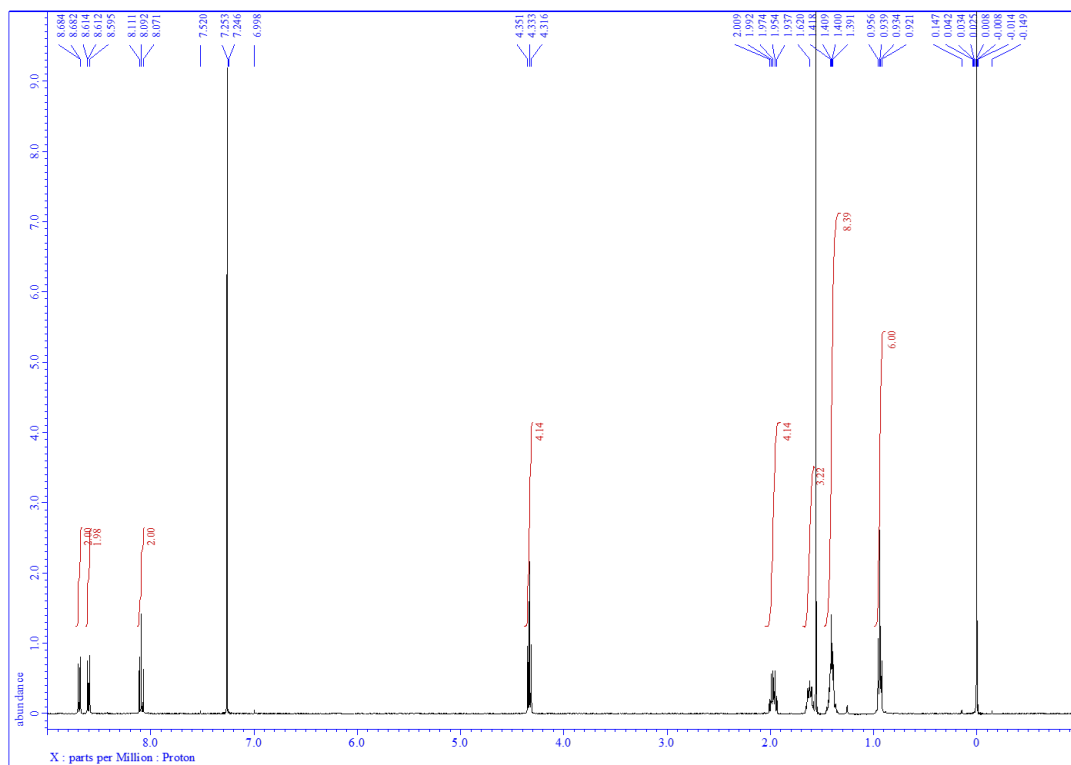


Figure 2-24. <sup>1</sup>H NMR spectrum of 2-3c in CDCl<sub>3</sub> at room temperature.

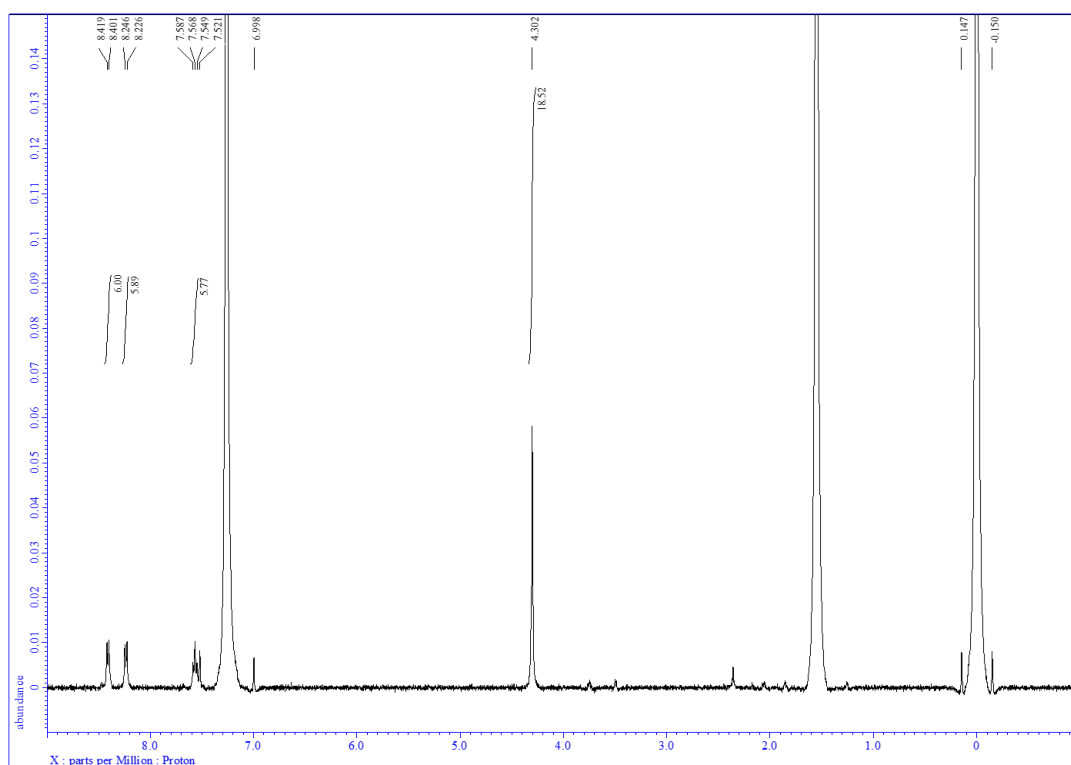


Figure 2-25. <sup>1</sup>H NMR spectrum of 2-4a in CDCl<sub>3</sub> at room temperature.

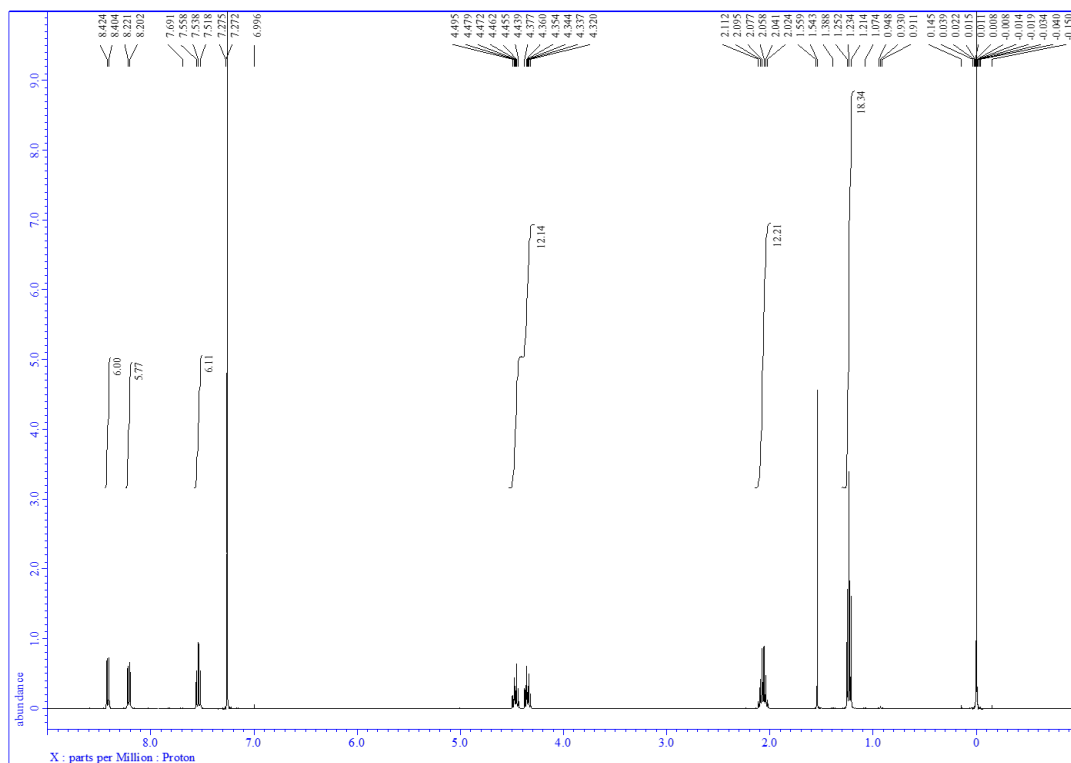


Figure 2-26.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **2-4b** in  $\text{CDCl}_3$  at room temperature.

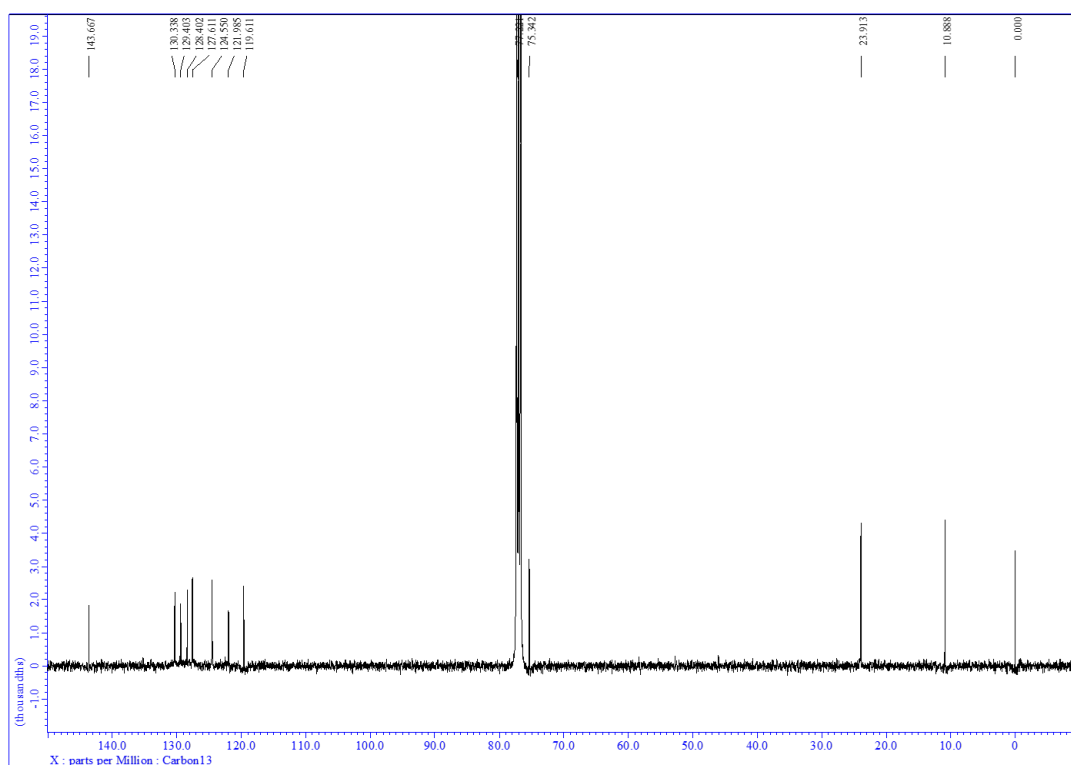


Figure 2-27.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **2-4b** in  $\text{CDCl}_3$  at room temperature.



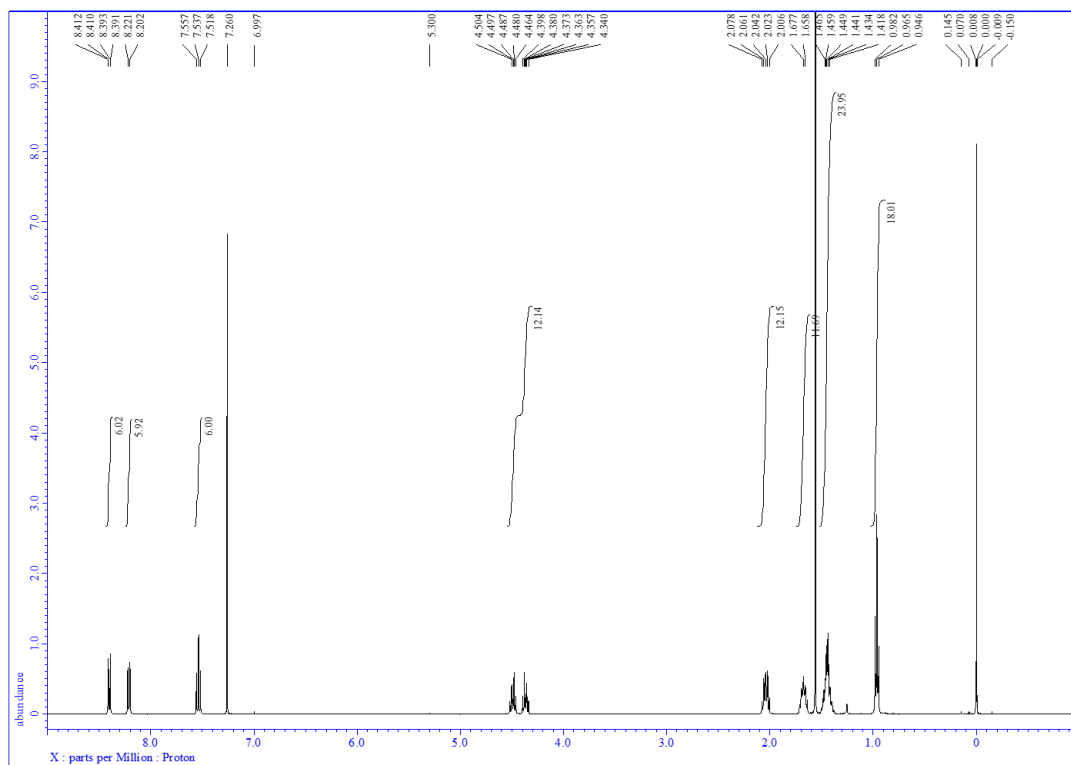


Figure 2-28.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2-4c in  $\text{CDCl}_3$  at room temperature.

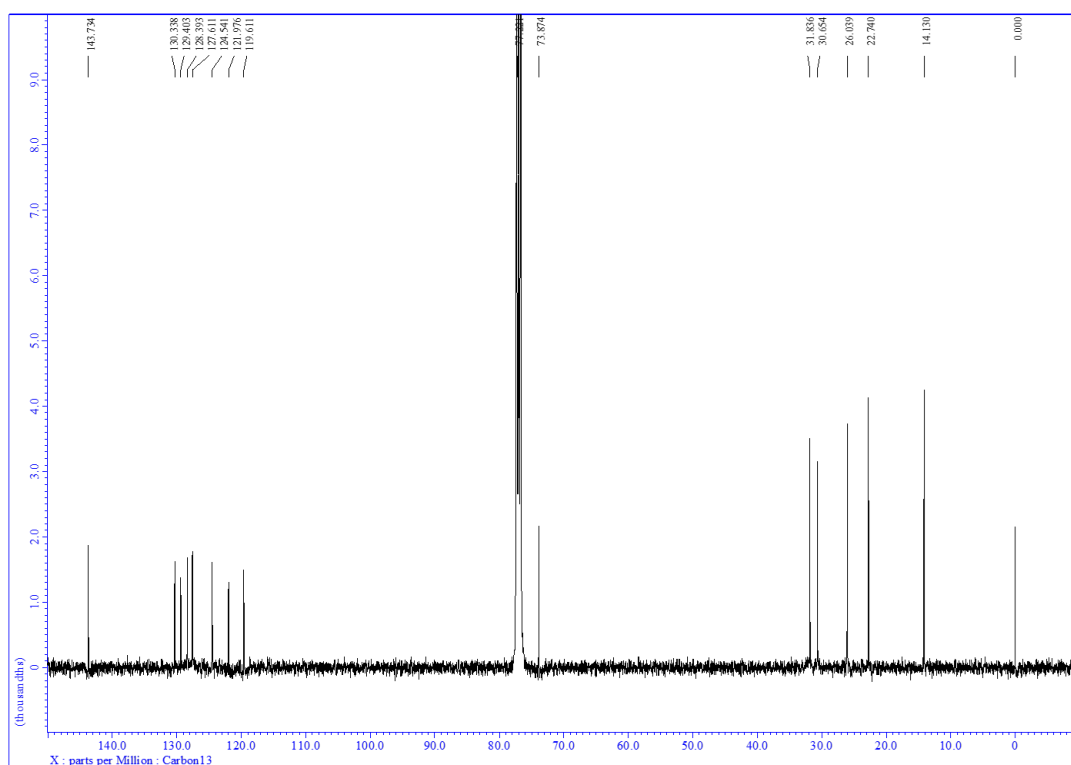
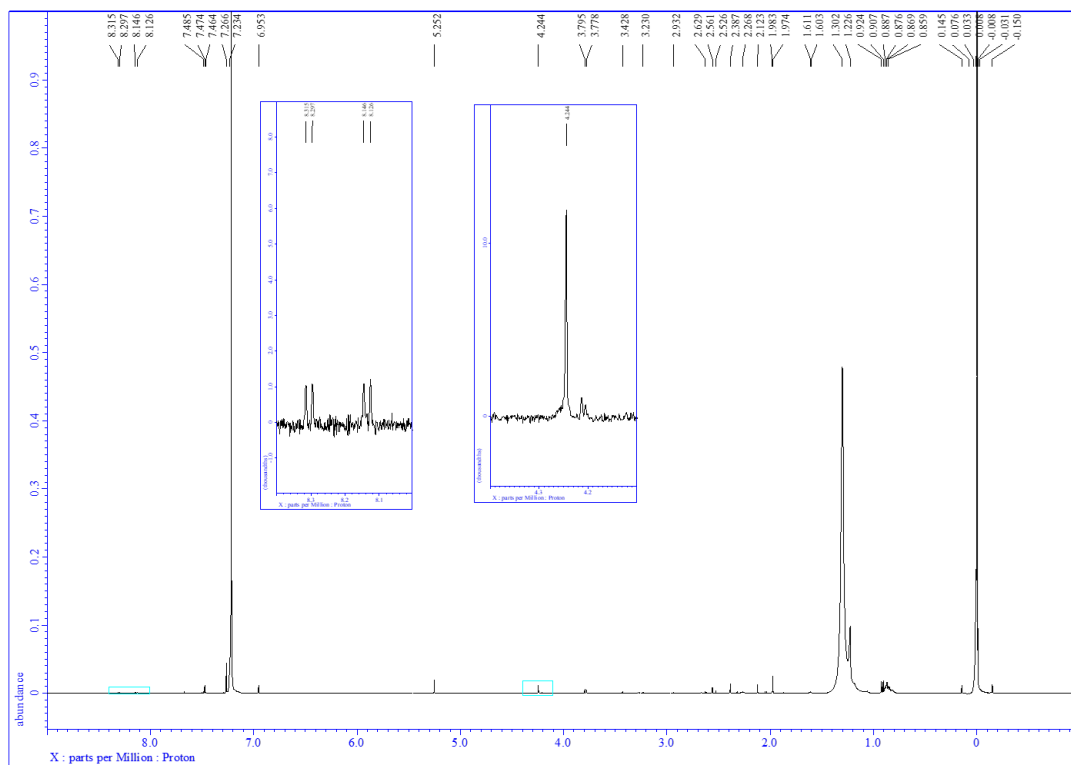


Figure 2-29.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 2-4c in  $\text{CDCl}_3$  at room temperature.



**Figure 2-30.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of NBC-C<sub>1</sub> in  $\text{CDCl}_3$  at room temperature.

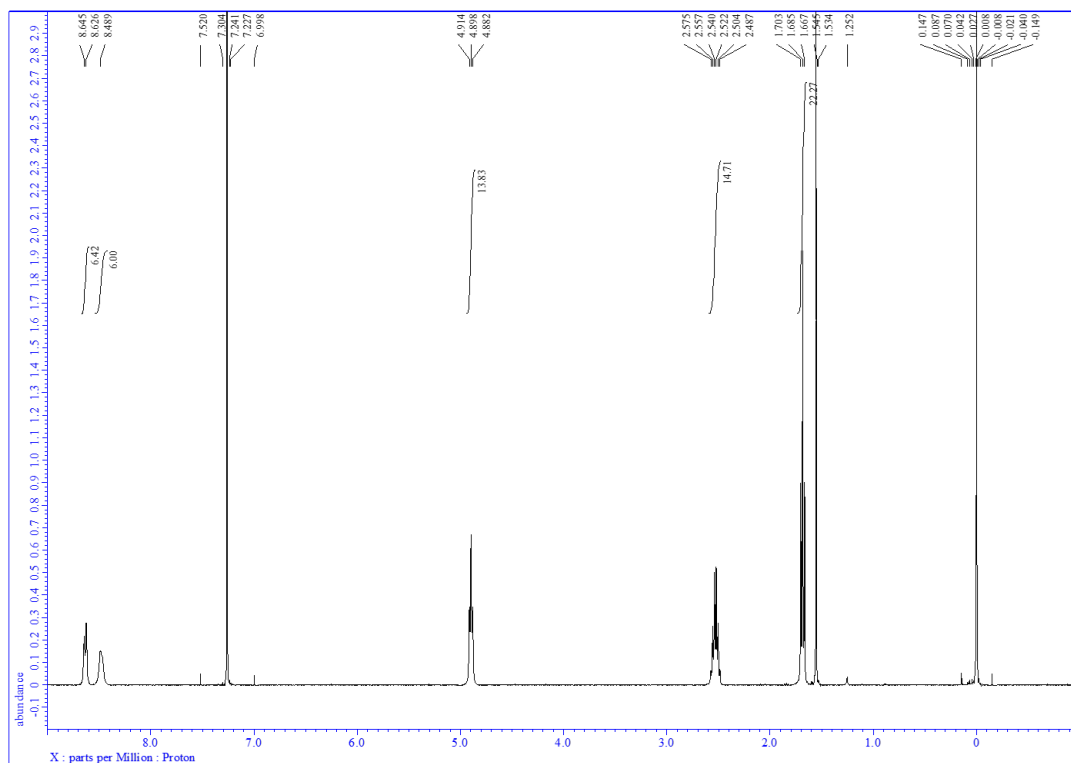


Figure 2-31.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of NBC- $\text{C}_3$  in  $\text{CDCl}_3$  at room temperature.

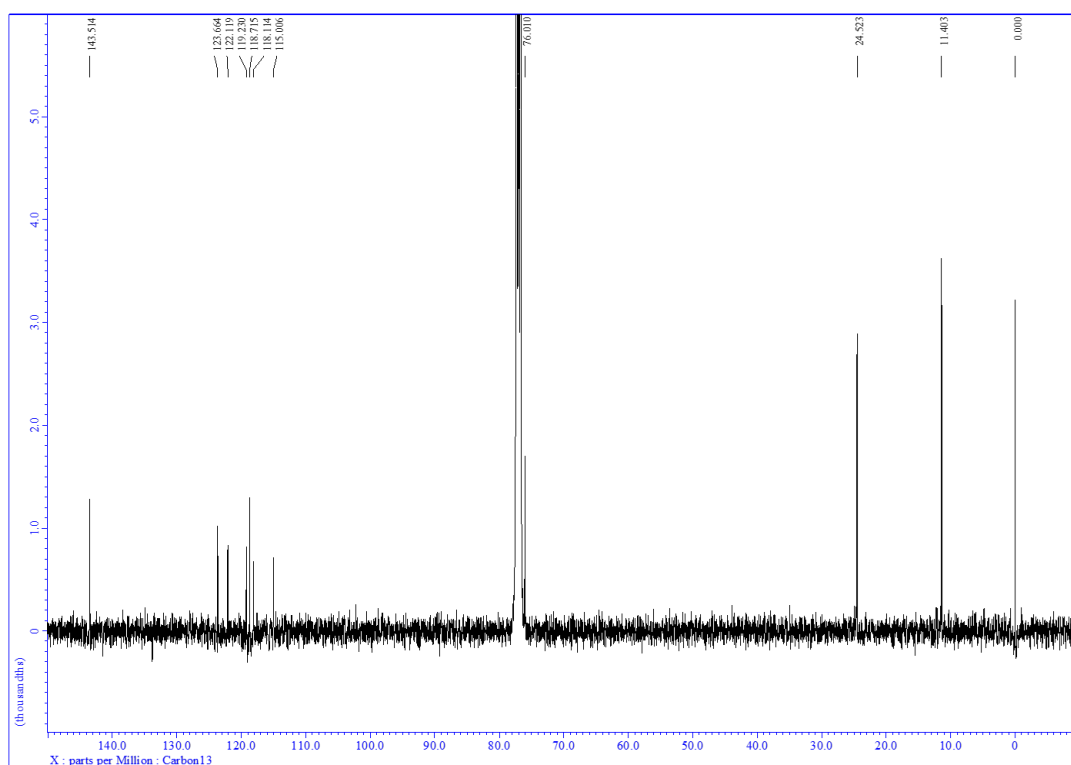


Figure 2-32.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of NBC- $\text{C}_3$  in  $\text{CDCl}_3$  at room temperature.

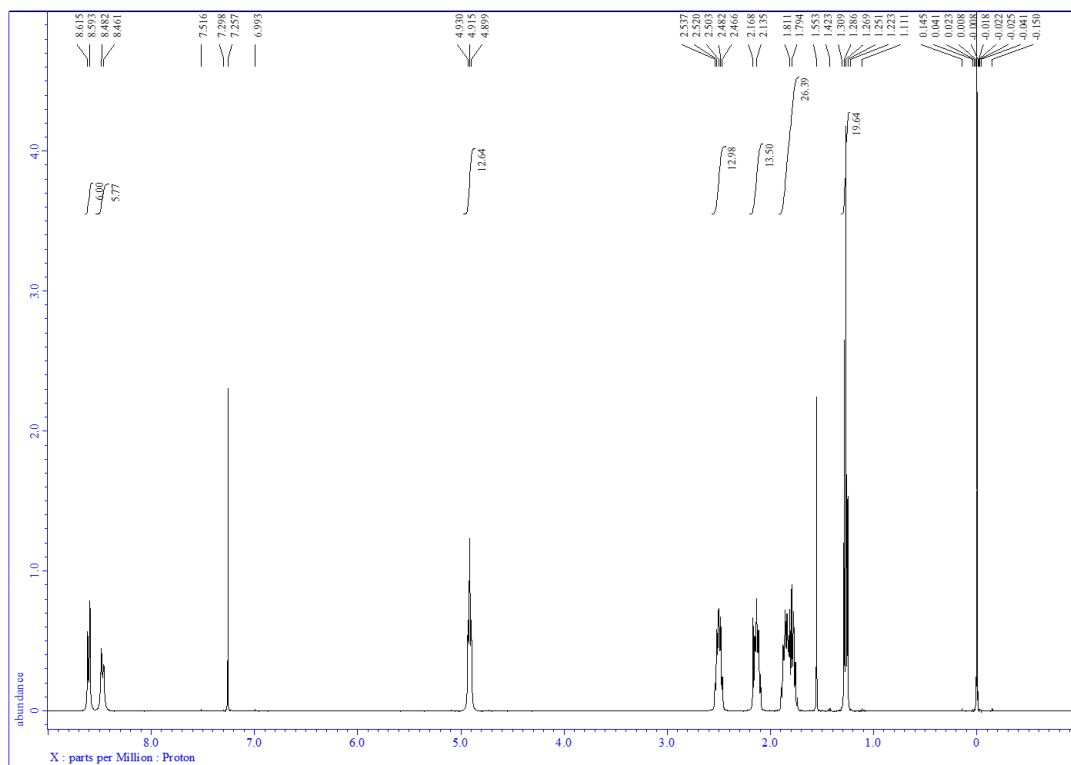


Figure 2-33.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of NBC-C<sub>6</sub> in CDCl<sub>3</sub> at room temperature.

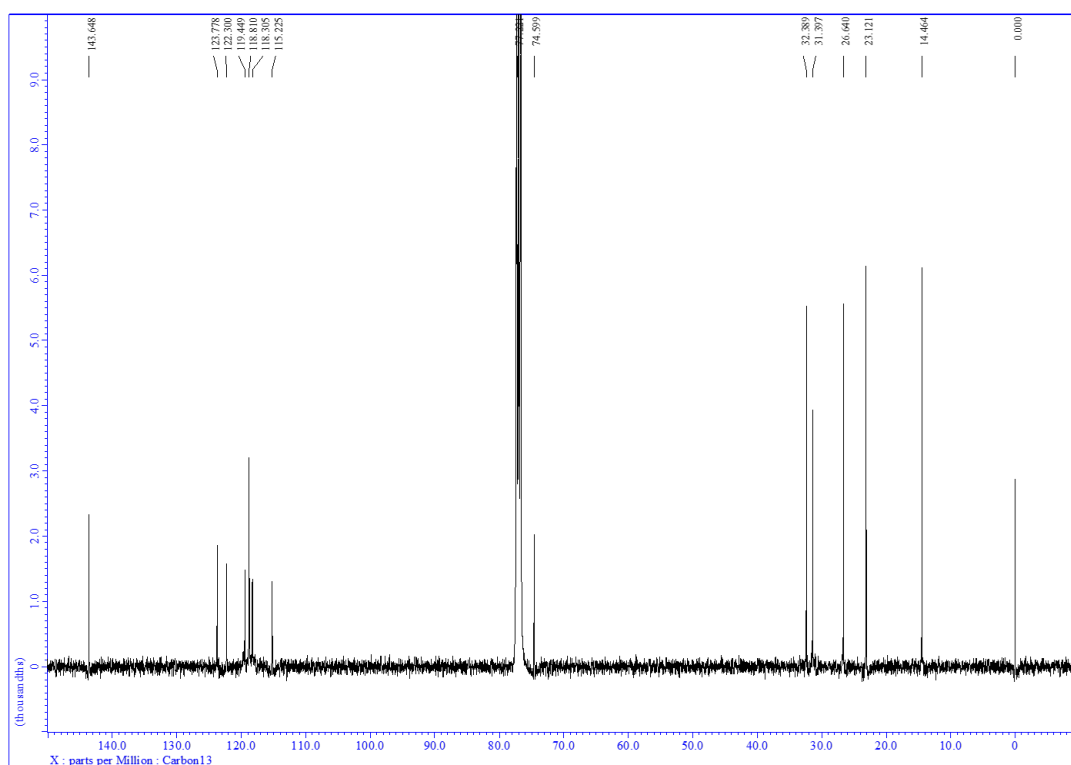


Figure 2-34.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of NBC-C<sub>6</sub> in CDCl<sub>3</sub> at room temperature.

(HR-MS spectra)

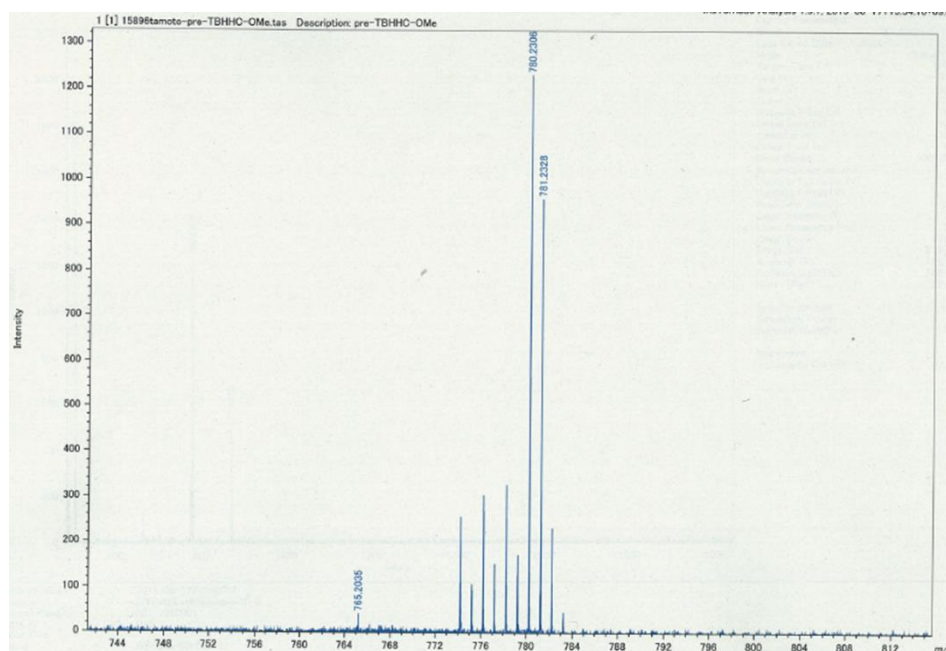


Figure 2-35. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of 2-3a.

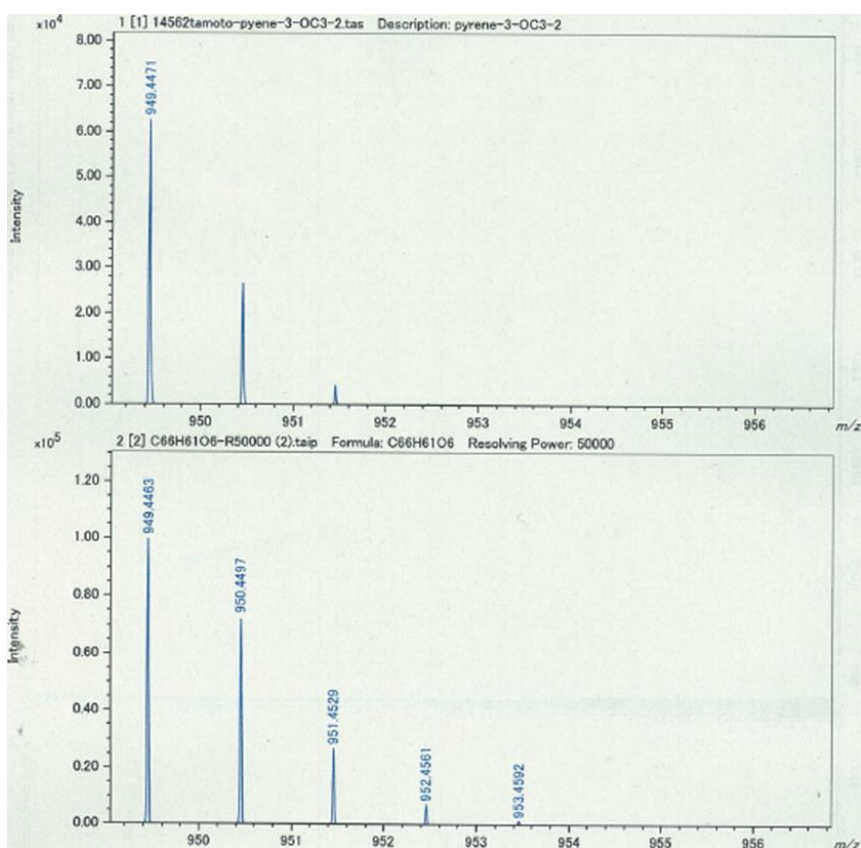


Figure 2-36. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of 2-3b.

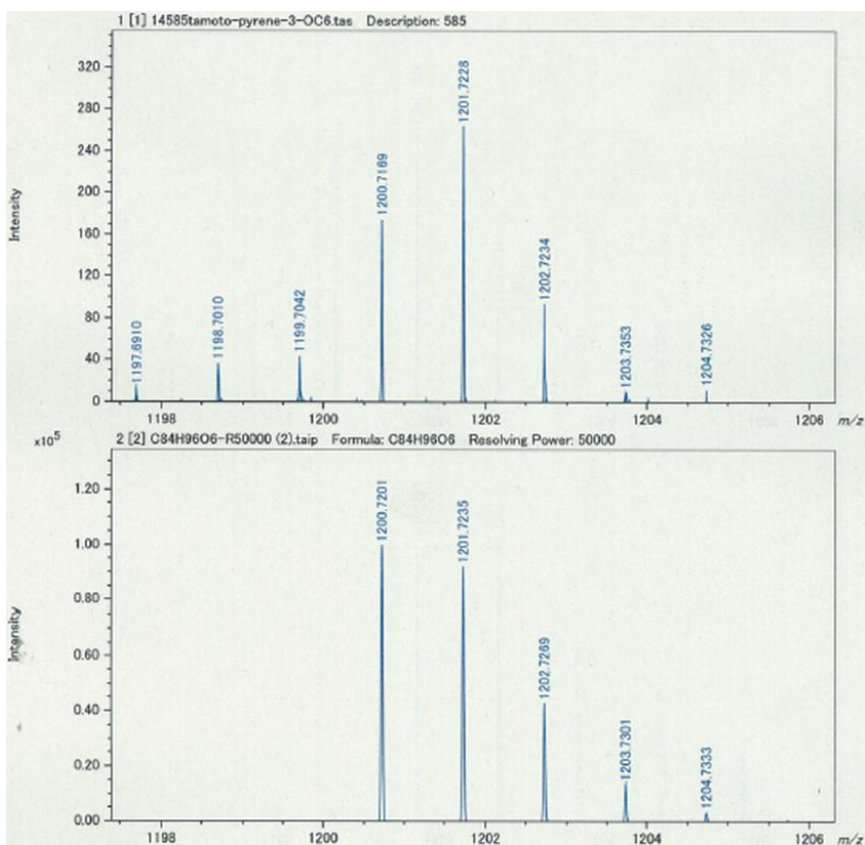


Figure 2-37. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of 2-3c.

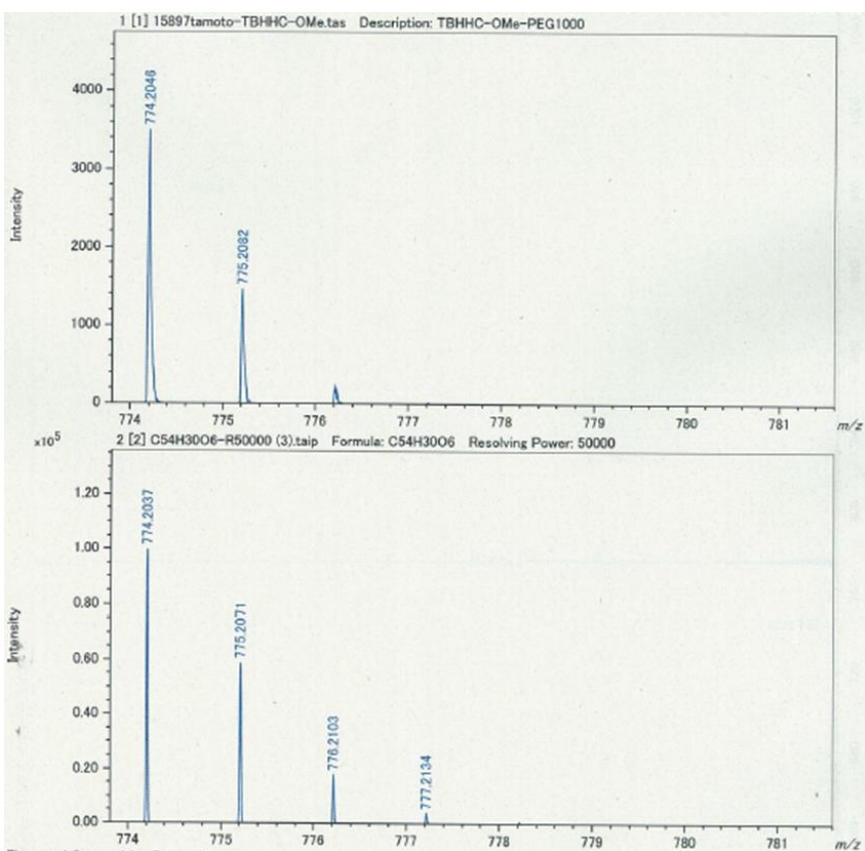


Figure 2-38. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of NBC-C<sub>1</sub>.

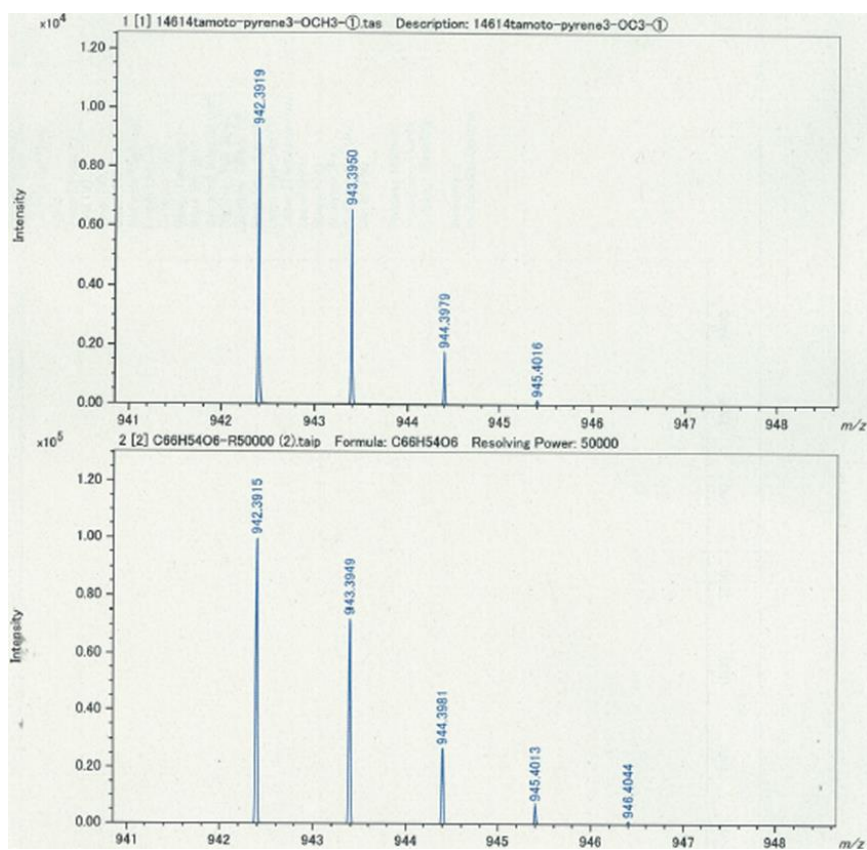


Figure 2-39. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of NBC-C<sub>3</sub>.

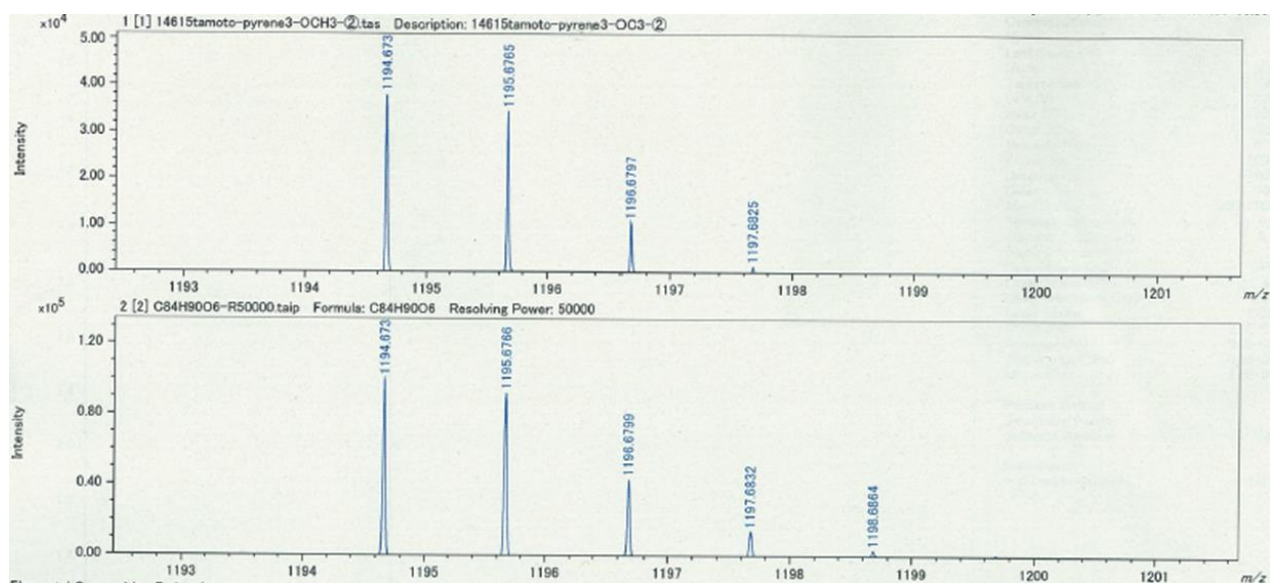


Figure 2-40. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of NBC-C<sub>6</sub>.

## 2-8. 補足

**Table 2-6.** Crystal data and structure refinement for **NBC-C<sub>3</sub>**.

|  |   |                        |
|--|---|------------------------|
| Empirical formula                                    | C <sub>66</sub> H <sub>54</sub> O <sub>6</sub> C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                        |
| Formula weight                                       | 1038.01   |                        |
| Temperature  | 90 K  |                        |
| Wavelength   | 0.71073 Å   |                        |
| Crystal system                                       | Monoclinic  |                        |
| Space group  | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>  |                        |
| Unit cell dimensions                                 | <i>a</i> = 22.008(6) Å  |                        |
|  | <i>b</i> = 8.514(2) Å   | <i>β</i> = 92.510(5) ° |
|  | <i>c</i> = 26.625(7) Å  |                        |
| Volume   | 4984(2) Å <sup>3</sup>  |                        |
| <i>Z</i>   | 4   |                        |
| Density (calculated)                                 | 1.383 g/cm <sup>3</sup>   |                        |
| Absorption coefficient                               | 0.190 mm <sup>-1</sup>  |                        |
| <i>F</i> (000)                                       | 2176  |                        |
| Crystal size   | 0.30 x 0.05 x 0.05 mm <sup>3</sup>  |                        |
| Theta range for data collection                      | 1.53 to 26.00°  |                        |
| Index ranges   | -27 ≤ <i>h</i> ≤ 26, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 32                 |                        |
| Reflections collected                                | 27926   |                        |
| Independent reflections                              | 9794 [ <i>R</i> (int) = 0.0718]   |                        |
| Completeness to theta = 26.00°                       | 99.9%   |                        |
| Max. and min. transmission                           | 0.9906 and 0.9452   |                        |
| Refinement method                                    | Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>                            |                        |
| Data / restraints / parameters                       | 9794 / 1 / 724  |                        |
| Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>             | 1.017   |                        |
| Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0742, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1792               |                        |
| <i>R</i> indices (all data)                          | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1563, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2353               |                        |
| Largest diff. peak and hole                          | 0.773 and -0.593 e.Å <sup>-3</sup>  |                        |



**Table 2-7.** Crystal data and structure refinement for **NBC-C<sub>60</sub>**.

|  |   |
|--|---|
| Empirical formula                                    | C <sub>66</sub> H <sub>54</sub> O <sub>6</sub> C <sub>60</sub>                      |
| Formula weight                                       | 1663.69   |
| Temperature  | 90 K  |
| Wavelength   | 0.71073 Å   |
| Crystal system                                       | Monoclinic  |
| Space group  | <i>C2/c</i>   |
| Unit cell dimensions                                 | $a = 50.779(8)$ Å<br>$b = 17.505(3)$ Å $\beta = 108.558(3)$ °<br>$c = 16.937(3)$ Å. |
| Volume   | 14272(4) Å <sup>3</sup>   |
| <i>Z</i>   | 8   |
| Density (calculated)                                 | 1.549 g/cm <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient                               | 0.094 mm <sup>-1</sup>  |
| <i>F</i> (000)                                       | 6864  |
| Crystal size   | 0.20 x 0.10 x 0.02 mm <sup>3</sup>  |
| Theta range for data collection                      | 1.67 to 23.50°  |
| Index ranges   | -56 ≤ <i>h</i> ≤ 56, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 19                       |
| Reflections collected                                | 32454   |
| Independent reflections                              | 10524 [ <i>R</i> (int) = 0.1065]  |
| Completeness to theta = 23.50°                       | 99.7%   |
| Max. and min. transmission                           | 0.9981 and 0.9814   |
| Refinement method                                    | Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>                                  |
| Data / restraints / parameters                       | 10524 / 0 / 1195  |
| Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>             | 1.004   |
| Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0570, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1014                     |
| <i>R</i> indices (all data)                          | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1380, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1310                     |
| Largest diff. peak and hole                          | 0.237 and -0.341 e.Å <sup>-3</sup>  |

**Table 2-8.** Crystal data and structure refinement for **NBC-C<sub>70</sub>**.

|  |  |
|--|--|
| Empirical formula                                    | C <sub>66</sub> H <sub>54</sub> O <sub>6</sub> C <sub>70</sub>                             |
| Formula weight                                       | 1783.79  |
| Temperature  | 100 K  |
| Wavelength   | 1.54178 Å  |
| Crystal system                                       | Monoclinic   |
| Space group  | <i>C2/c</i>  |
| Unit cell dimensions                                 | $a = 51.2436(12)$ Å.<br>$b = 17.8533(4)$ Å $\beta = 109.9249(13)$ °<br>$c = 17.5115(4)$ Å. |
| Volume   | 15061.7(6) Å <sup>3</sup>  |
| Z  | 8  |
| Density (calculated)                                 | 1.573 g/cm <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient                               | 0.748 mm <sup>-1</sup>   |
| <i>F</i> (000)                                       | 7344   |
| Crystal size   | 0.49 x 0.03 x 0.03 mm <sup>3</sup>   |
| Theta range for data collection                      | 2.64 to 68.08°   |
| Index ranges   | -61 ≤ <i>h</i> ≤ 60, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21                              |
| Reflections collected                                | 96554  |
| Independent reflections                              | 13690 [ <i>R</i> (int) = 0.0574]   |
| Completeness to theta = 68.08°                       | 99.5%  |
| Max. and min. transmission                           | 0.9779 and 0.7107  |
| Refinement method                                    | Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters                       | 13690 / 1260 / 1917  |
| Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>             | 1.042  |
| Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0368, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0877                            |
| <i>R</i> indices (all data)                          | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0457, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0932                            |
| Largest diff. peak and hole                          | 0.222 and -0.214 e.Å <sup>-3</sup>   |

## 2-9. 参考文献

- [1] M. Kastler, J. Schmidt, W. Pisula, D. Sebastiani, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9526-9534.
- [2] X. Feng, J. Wu, M. Ai, W. Pisula, L. Zhi, J. P. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3033-3036.
- [3] X. Feng, V. Marcon, W. Pisula, M. R. Hansen, J. Kirkpatrick, F. Grozema, D. Andrienko, K. Kremer, K. Müllen, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 421-426.
- [4] L. Zöphel, D. Beckmann, V. Enkelmann, D. Chercka, R. Rieger, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6960-6962.
- [5] L. Zöphel, K. S. Mali, P. S. Reddy, M. Wagner, S. D. Feyter, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3264-3267.
- [6] Z-h. Zhou, T. Yamamoto, *J. Organometal. Chem.* **1991**, *414*, 119.
- [7] D. Lorbach, M. Wagner, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10578-10580.
- [8] Q. Zhang, H. Peng, G. Zhang, Q. Lu, J. Chang, Y. Dong, X. Shi, J. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5057-5064.
- [9] A. Matsumoto, M. Suzuki, D. Kuzuhara, H. Hayashi, N. Aratani, H. Yamada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8175-8178.
- [10] F. Wurthner, C. Thalacker, S. Diele, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2245-2253.
- [11] R. B. Martin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3044-3064.
- [12] T. M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1993**, *33*, 70-78.
- [13] ADF 2008.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [14] 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*, 931-967.
- [15] M. Watanabe, Y. J. Chang, S-W. Liu, T-H. Chao, K. Goto, Md. M. Islam, C-H. Yuan, Y-T. Tao, T. Shinmyozu, T. J. Chow, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 574-578.
- [16] V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, J. A. Roger, *Science*. **2004**, *303*, 1644-1646.
- [17] Z. Wang, F. Dötz, V. Enkelmann, and K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1247-1250.
- [18] A. Saeki, S. Seki, Y. Koizumi, S. Tagawa, *J. Photochem. Photobiol. A.* **2007**, *186*, 158-165.
- [19] A. Saeki, Y. Koizumi, T. Aida, S. Seki, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1193-1202.
- [20] A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, M.M. Ling, S. Liu, R. J. Tang, C. Reese, M. E. Roberts, Y. Yang, F. Wudl, Z. Bao, *Nature*. **2006**, *444*, 913-917.
- [21] S. Pola, C-H. Kuo, W-T Peng, Md. M. Islam, I. Chao, Y-T. Tao, *Chem. Mater.*

**2012**, 24, 2566-2571.

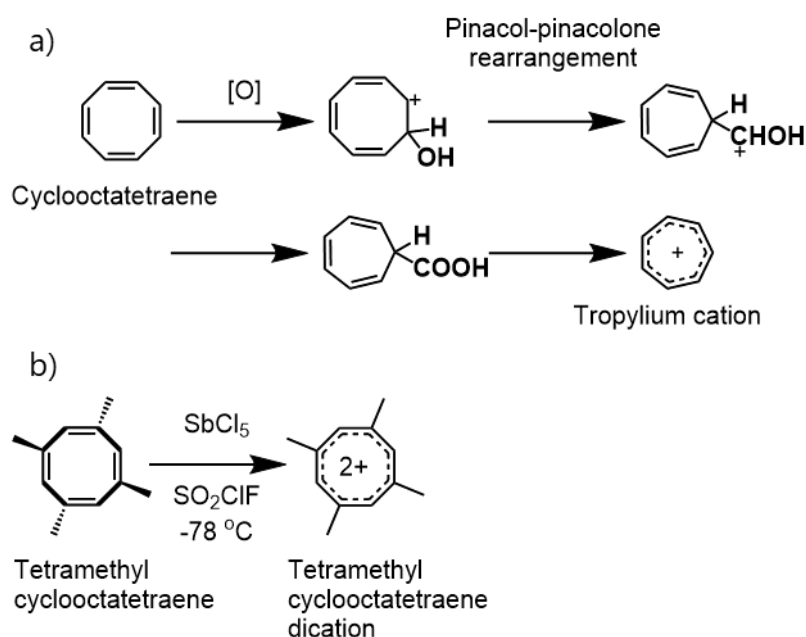
[22] W-Q. Deng, W. A. GoddardIII, *J. Phys. Chem. B.* **2004**, 108, 8614-8621.

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

### 第三章 シクロオクタテトラエンの酸化によるベンゼン環への環縮小反応の解明

#### 3-1. 序論

1957年、Ganellin と Pettit によってシクロオクタテトラエン(COT)の酸化による転位反応でトロピリウム塩が生成すると報告された<sup>[1]</sup>。しかしながら、この論文では詳細な反応機構や中間体に関しては報告されていない。この反応はピナコール転位と電子移動による過程を経て進行すると予想された(Scheme 3-1(a))。

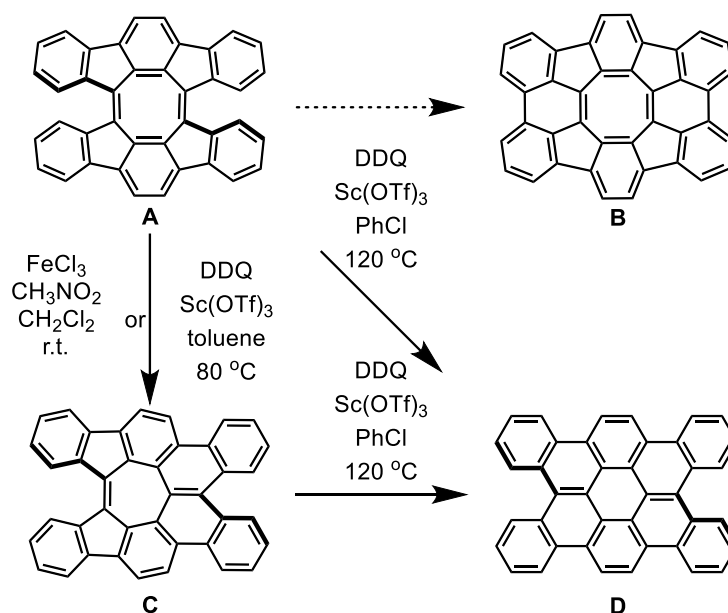


**Scheme 3-1.** a) Ganellin and Pettit's proposal for the reaction of cyclooctatetraene upon oxidation and b) Two-electron oxidation of tetramethylcyclooctatetraene by  $\text{SbCl}_5$ .

これ以降 60 年間、この反応に関連した論文が 2 例報告されているが詳細については解明されていなかった<sup>[2]</sup>。この転位反応に関して芳香族性という観点から考えると、構造の安定化が 1 つのドライビングフォースになると考えられる。すなわち、非平面で非芳香族性の  $8\pi$  電子系である COT の酸化は、転位反応によって平面で  $6\pi$  電子系であるトロピリウムカチオンを形成し芳香族性を獲得する<sup>[3]</sup>。こうした報告例がある中で、Olah らはメチル化した COT の 2 電子酸化によって室温で芳香族性の  $6\pi$  電子系となる COT ジカチオンを報告している(Scheme 3-1(b))<sup>[4]</sup>。

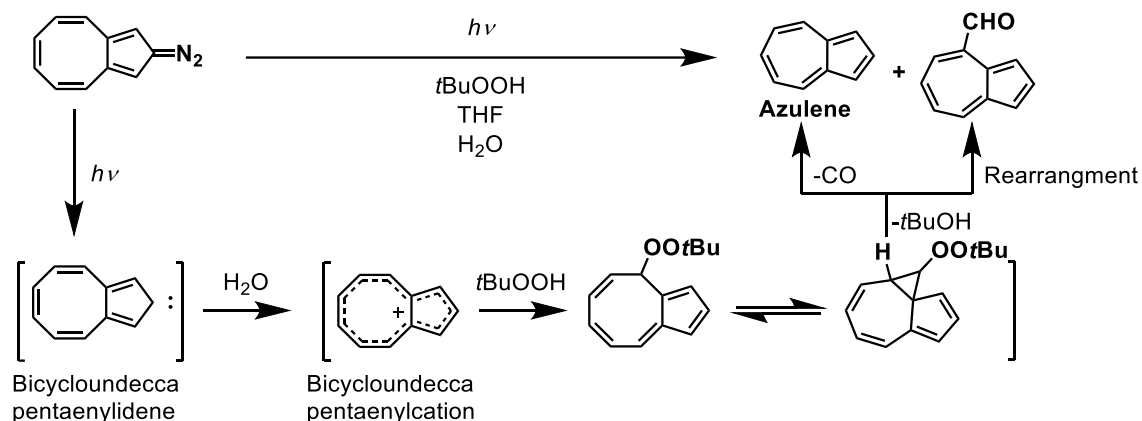
最近戸部および川瀬らによって相次いで、酸化による転位反応が進行し 8

員環が環縮小する論文が報告された<sup>[5,6]</sup>。戸部らは、中心に COT 骨格をもち湾曲した **A** の酸化反応により 8 員環 (**A**) が 7 員環 (**C**) に転位し、続いて 6 員環をもつテトラベンゾクロネン (**D**) が生成し、段階的に転位反応が進行すると報告した<sup>[5]</sup> (Scheme 3-2)。



**Scheme 3-2.** Rearrangement from **A** to **D** upon oxidation.

この転位反応は、**A** から **B** への縮環反応による結合形成よりも、酸触媒によるカチオン中間体からの転位が優位に進行すると報告された。また、Scott と川瀬らはビシクロウンデカペンタエニルカチオンが過酸化水素による酸化により脱カルボニルを経由してアズレンを生成すると報告した<sup>[6]</sup> (Scheme 3-3)。



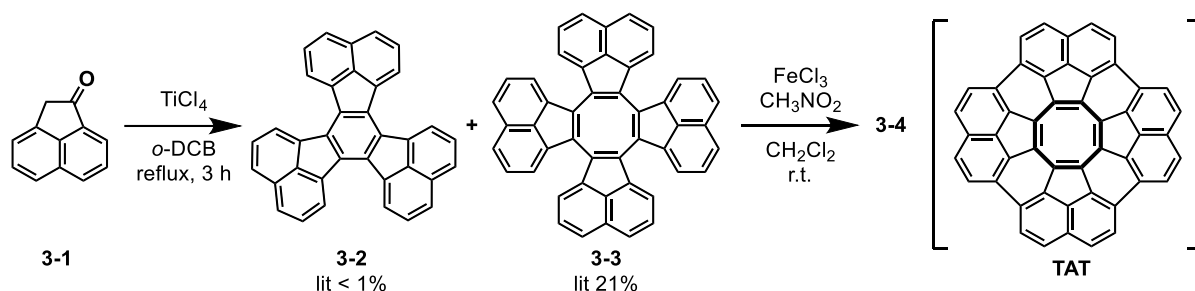
**Scheme 3-3.** Rearrangement from aromatic carbene to azulene via cation.

### 3-2. トリデカシクレンからの酸化縮環反応の検討

#### 3-2-1. 酸化による8員環から7員環への環縮小反応の解明

著者は中心に非平面 COT 構造をもつ **3-3** の酸化縮環反応によって中心に平面 COT 構造をもつ **TAT** の合成に挑戦した。しかしながら、**TAT** は得られず、代わりに **3-4** が中程度の収率で得られることに気が付いた。**TAT** の合成が達成できなかった原因を調査するため **3-4** の同定を行った。そこで、**3-3** から **3-4** への反応機構の解明と **3-4** の物性について調査した。

トリデカシクレン(**3-3**)を既知の合成法に従いアセナフテノン(**3-1**)から合成し、**3-3** が優先的に得られる合成法を選択した<sup>[7]</sup>(Scheme 3-4)。**3-1** の *o*-ジクロロベンゼン溶液をルイス酸である塩化チタン(IV)還流中に加えアルドール環化反応を行い、**3-3** を得た。**3-3** の単結晶がクロホルム/ヘキサンから得られたので X 線構造解析を行った(Figure 3-1)。結晶構造から中心の 8 員環はタブ構造の 1,3-alternate 構造をとっていた。



Scheme 3-4. Synthetic route from **3-1** to **3-4**.

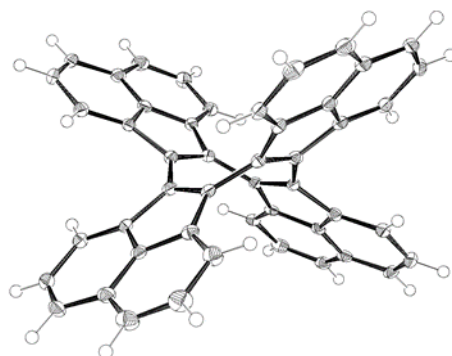
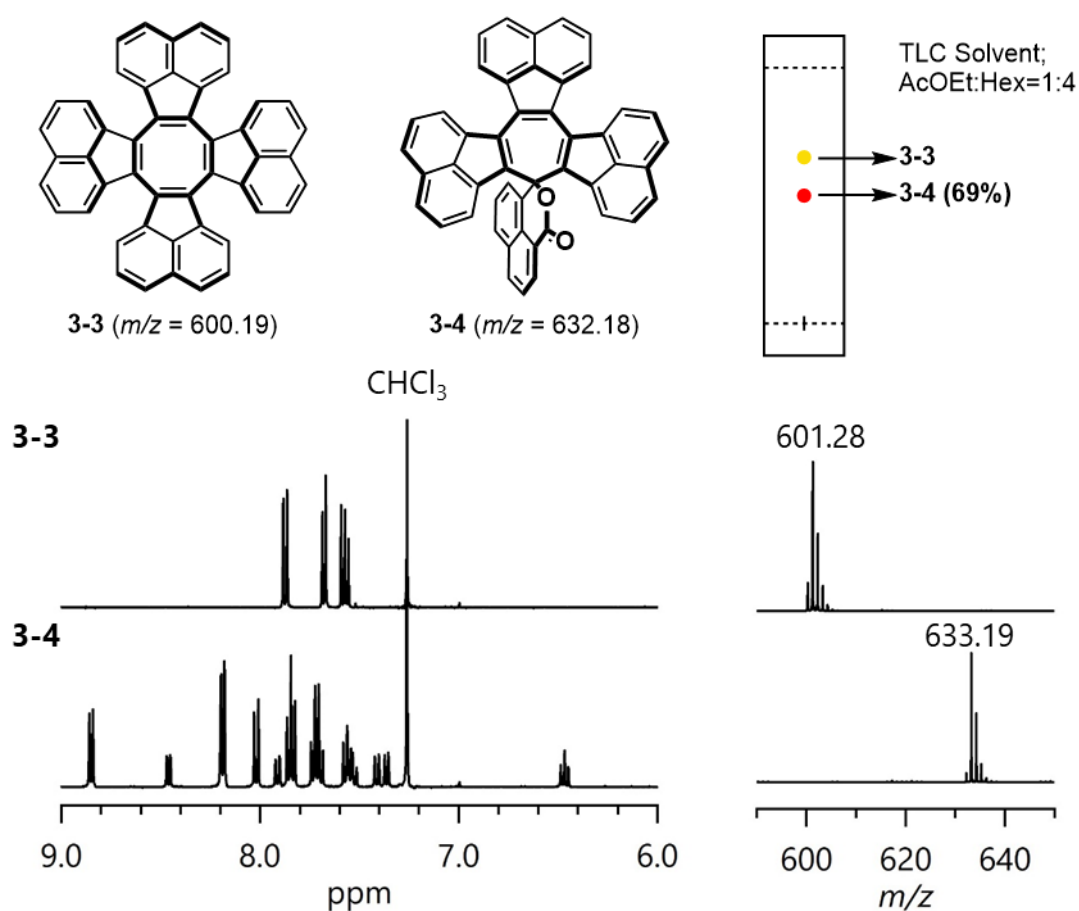


Figure 3-1. Crystal structure of **3-3**. Thermal ellipsoids are scaled at 50% probability. Solvent molecules are omitted for clarity.

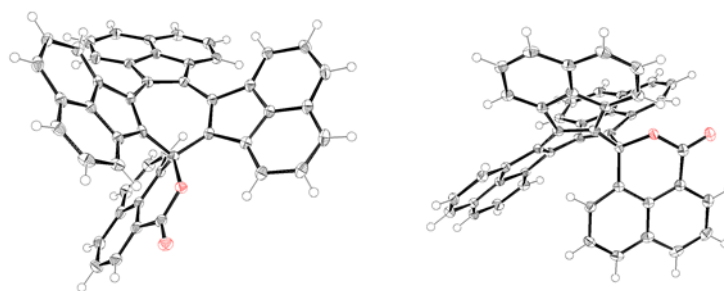
次に、**3-3** に塩化鉄(III)を用いた酸化縮環反応を行い **TAT** の合成に挑戦した。しかしながら、期待していた **TAT** は得られず赤色の **3-4** が単離された。

質量分析の結果、**3-3** から分子量が 32 mass 増加した  $m/z = 633.1874$  のイオンピークが観測された。 $^1\text{H NMR}$  スペクトルは、ナフチル基に由来する 10 本のダブルットと 5 本のトリプレットピークを示し、**3-3** と比較して対称性が低下していることが明らかとなった(Figure 3-2)。**3-4** の最終的な構造決定は、単結晶 X 線構造解析により行った(Figure 3-3)。単結晶は塩化メチレン/ヘキサン系から赤色、プレート状の結晶が得られた。転位によって中心の環サイズが 8 員環から 7 員環に減少し、スピロラクトン構造を有するシクロヘプタトリエンを形成していた。構造決定により **3-4** が 69% の収率で得られ、[5,6]スピロラクトン構造を有するシクロヘプタトリエン化合物の報告は初めてである。



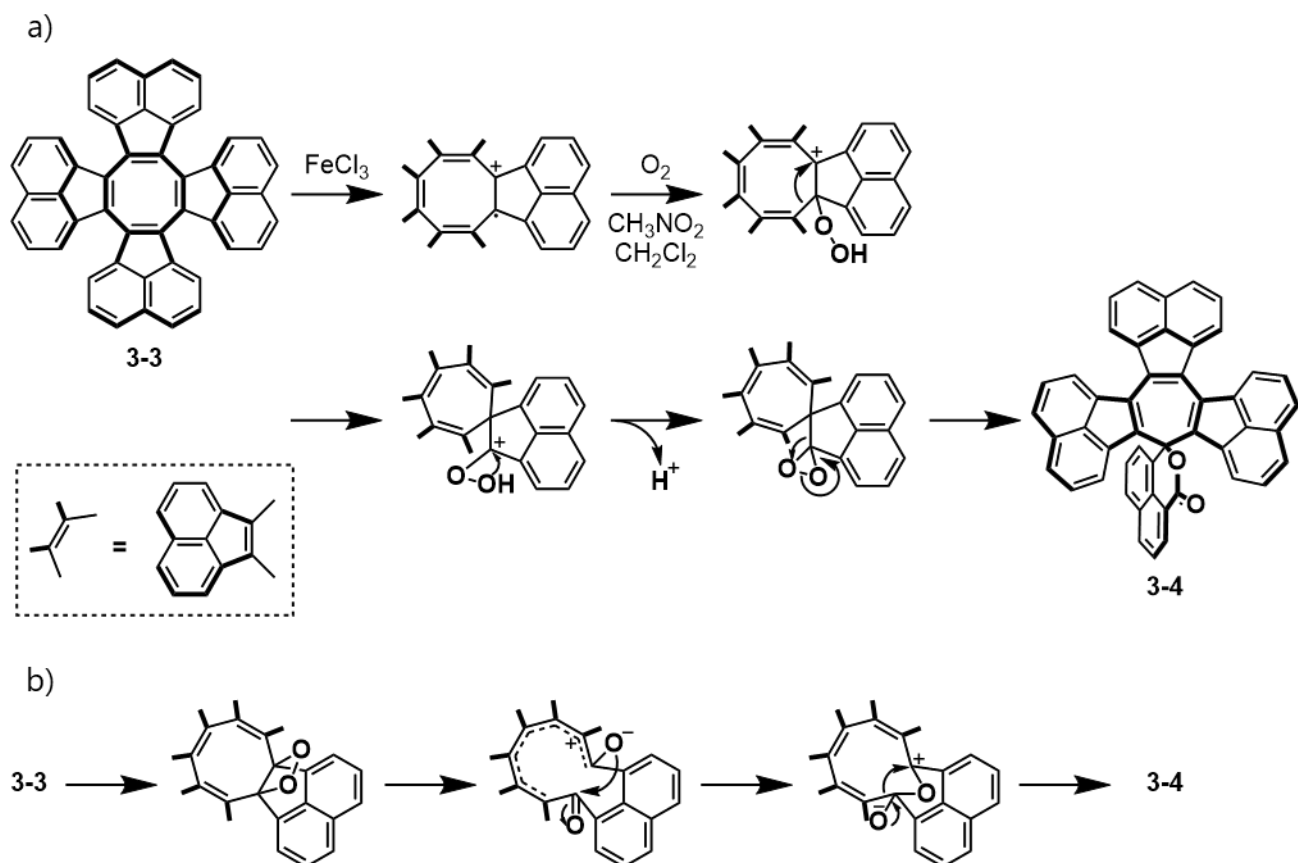
**Figure 3-2.** 400 MHz  $^1\text{H NMR}$  spectra in  $\text{CDCl}_3$  (left) and MS spectra (right) of **3-3**(top) and **3-4**(bottom).





**Figure 3-3.** Crystal structure of top view (left) and side view (right) of **3-4**. Thermal ellipsoids are scaled at 50% probability. Solvent molecules are omitted for clarity.

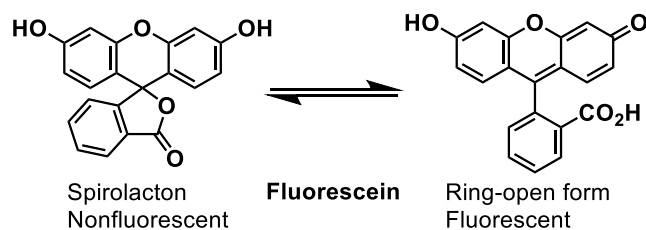
ここで、**3-3** から **3-4** への転位反応の反応機構について 2 つのルートが考えられた。1 つ目のルートは、**3-3** が塩化鉄(III)によって酸化されカチオンラジカルを形成し、酸素と反応する。次に、転位が起こりジオキシランの形成、分解を経由して **3-4** が生成するルートである(Scheme 3-5(a))。これは、ジメシチルジアゾメタンが光照射によってカルベンを生成し、このカルベンが酸素と反応してジオキシランを形成し、最終的にエステルであるトリメチル安息香酸メシチルを生成する論文を参考にしている<sup>[8]</sup>。もう 1 つのルートは、酸素によって酸化され電子移動が起こり、最後にピナコール型の転位により **3-4** が生成するルートである<sup>[9]</sup> (Scheme 3-5(b))。実際の転位反応は酸素雰囲気下で促進され、不活性雰囲気化や塩化鉄(III)が存在しない場合は反応が抑制されることを確認しており、提案する反応機構に矛盾しないと考えられる。これらの結果から **3-3** の縮環反応における反応点の反応性が低いため、**TAT** は生成せず、転位反応が優先的に進行するため **3-4** が生成していると考えている。



**Scheme 3-5.** Plausible reaction mechanisms of **3-3** to **3-4**: **a)** dioxirane formation decomposition route and **b)** pinacol-type rearrangement route.

### 3-2-2. スピロラクトン構造をもつ7員環分子の性質

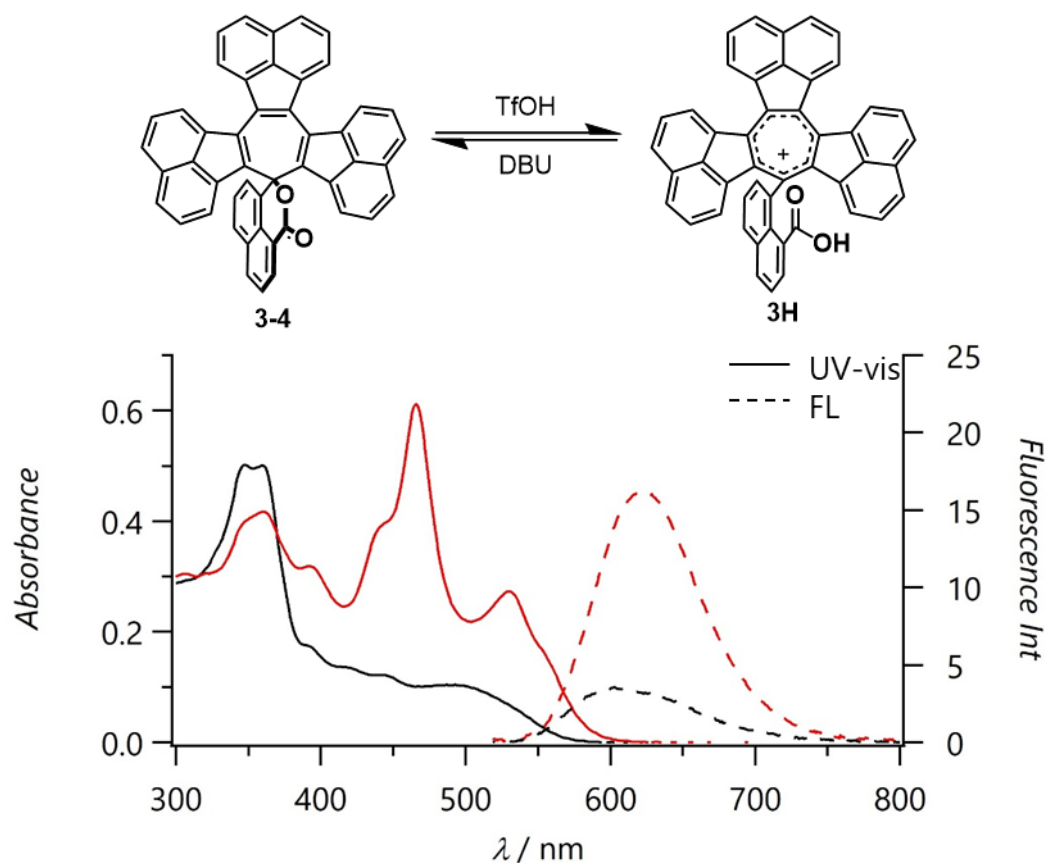
スピロラクトン構造はフルオロセインに代表されるような典型的な2環式の環状エステルである<sup>[10]</sup> (Scheme 3-6)。



**Scheme 3-6.** Chemical structure of Fluorescein.

スピロラクトン構造は周辺環境(例; pH)に応答して開環、閉環を伴う可逆性のスイッチとしてふるまうことが知られており、センサー材料への応用が可

能である。そこで、閉環状態の **3-3** に酸を加えることでスピロラクトンが開環し光学特性の変化が期待されたので吸収スペクトル及び蛍光スペクトルの測定を行い、物性の比較を行った。また、**3-3** が開環状態となった場合、中心の7員環はカチオン状態となりトロピリウムカチオン構造となる。トロピリウムカチオンはシクロヘプタトリエンがカチオン状態をとった化学種であり、 $6\pi$  電子系で平面構造をとるため共役系がつながりヒュッケル芳香族性を満たす。そこで、**3-3** の中心環の芳香族性についても調査した。

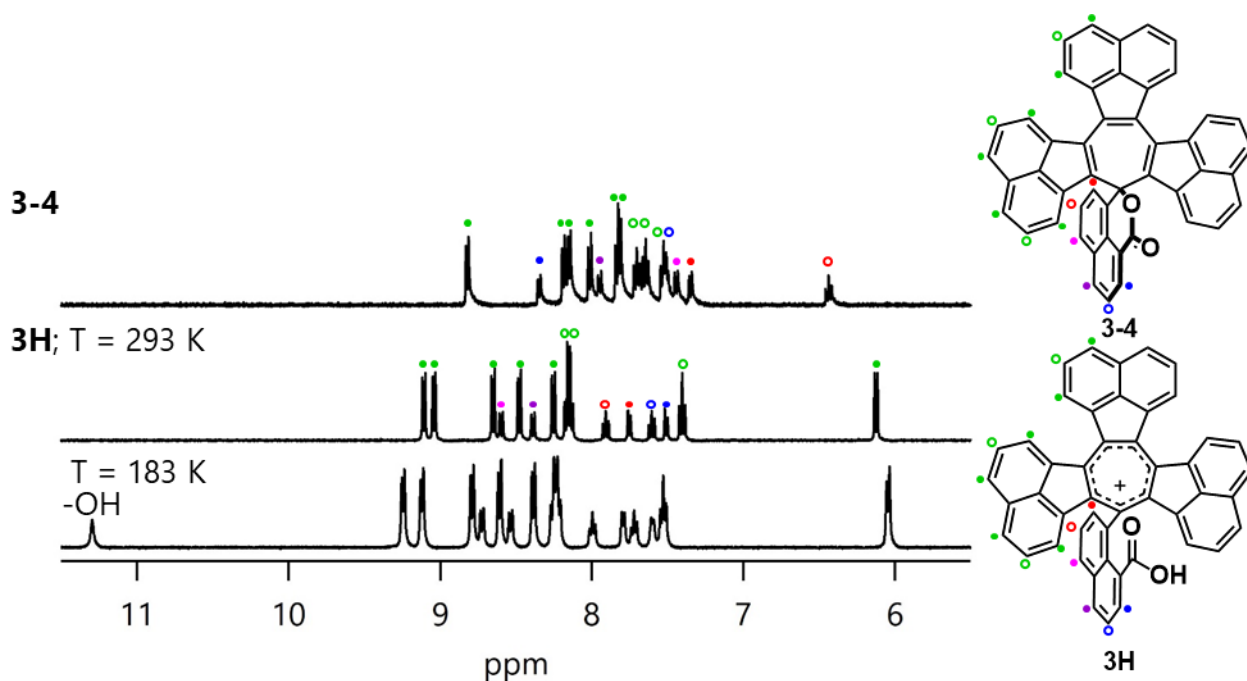


**Figure 3-4.** UV-vis and fluorescence spectra of **3-4** (black) and **3H-OTf** (red) in THF.

**Table 3-1.** Optical properties of **3-4** and **3H-OTf**.

|               | $\lambda_{\text{abs}}$<br>/ nm | $\lambda_{\text{fl}}$<br>/ nm | $\phi$<br>/ % |
|---------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------|
| <b>3-4</b>    | 348, 360, 500                  | 603                           | 3             |
| <b>3H-OTf</b> | 448, 466, 532                  | 620                           | 15            |

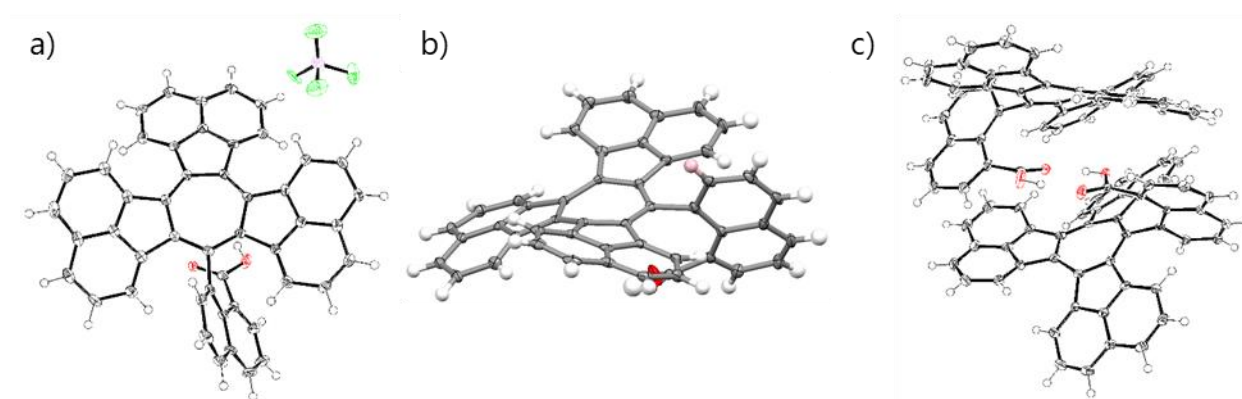
**3-4** の吸収スペクトルは 500 nm 付近に弱い吸収と 348, 360 nm に特徴的な吸収ピークを示した(Figure 3-4)。蛍光スペクトルは 603 nm にピークを示し、蛍光量収率は 3%であった。酸としてトリフルオロメタンスルホン酸(TfOH)を 30 等量加えると、**3-4** のプロトン化体(**3H-OTf**)は 466, 532 nm に新たな吸収ピークを示した。蛍光スペクトルは 620 nm でわずかに長波長シフトし、蛍光量収率は 15%で **3-4** の 5 倍の値を示した(Table 3-1)。これは、**3H** が芳香族性を獲得し分子が剛直になったためである。酸としてテトラフルオロボロン酸(HBF<sub>4</sub>)を加えても同様の結果が得られた。塩基としてジアザビシクロウンデセン(DBU)を 30 等量加えると元の **3-4** の吸収スペクトルに戻り、可逆性を確認している。**3-4** は酸・塩基による可逆性を示したが、化学量論比では開環しないことが明らかとなりセンサー材料への応用は難しいと判断した。



**Figure 3-5.** <sup>1</sup>H NMR spectra of **3-4** and **3H** in THF-*d*<sub>8</sub> (TfOH was added to **3-4** and temperature changes -90 °C).

次に、開環構造を確認するために、<sup>1</sup>H NMR の測定を行った(Figure 3-5)。まず **3-4** の THF-*d*<sub>8</sub> 溶液を室温条件で測定を行った。続いて、この測定溶液に TfOH(1 μl)を加え <sup>1</sup>H NMR の測定を行った。Figure 3-4 に示す **3H** のスペクトルは 2 次元測定により帰属された。低温測定を行ったところ 183 K でカルボン酸のプロトンに由来するピークを 11.33 ppm に観測した。また、中心のトロピリウムカチオンの環電流の効果により **3H** の ● のプロトンは 7.78 ppm に観測され、**3-4** の 7.36 ppm から  $\Delta\delta = 0.42$  ppm の低磁場シフトを確認

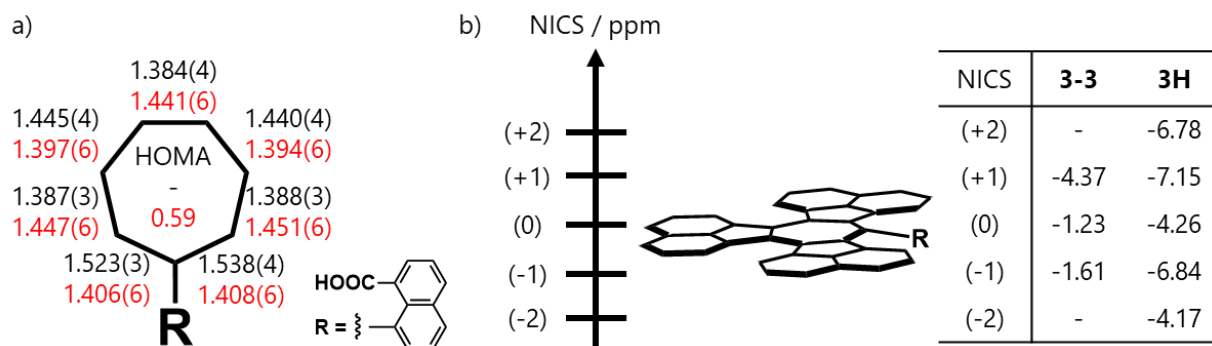
した。これらの結果は、芳香族性を有するトロピリウムカチオン構造の形成を示す証拠である。酸として  $\text{HBF}_4$  を用いた  $\mathbf{3H}\text{-BF}_4$  の構造が、単結晶 X 線構造解析により決定した (Figure 3-6)。単結晶は塩化メチレン/ヘキサン系から赤色、ブロックの結晶が得られた。 $\mathbf{3H}\text{-BF}_4$  の結晶構造はスピロラクトンの開環を示し、結晶中では、カルボン酸間で水素結合しダイマーを形成し安定化していた。低磁場シフトしたプロトン (Figure 3-6(b) ピンク色で示す) は 7 員環のすぐ外に存在することを確認しており、トロピリウムカチオンからの環電流の効果を受けてシフトしたことを補足する結果であった。



**Figure 3-6.** a) Crystal structure (top view), b) Crystal structure (side view) and c) Dimeric structure of  $\mathbf{3H}\text{-BF}_4$ . Thermal ellipsoids are scaled at 50% probability. Solvent molecules are omitted for clarity.

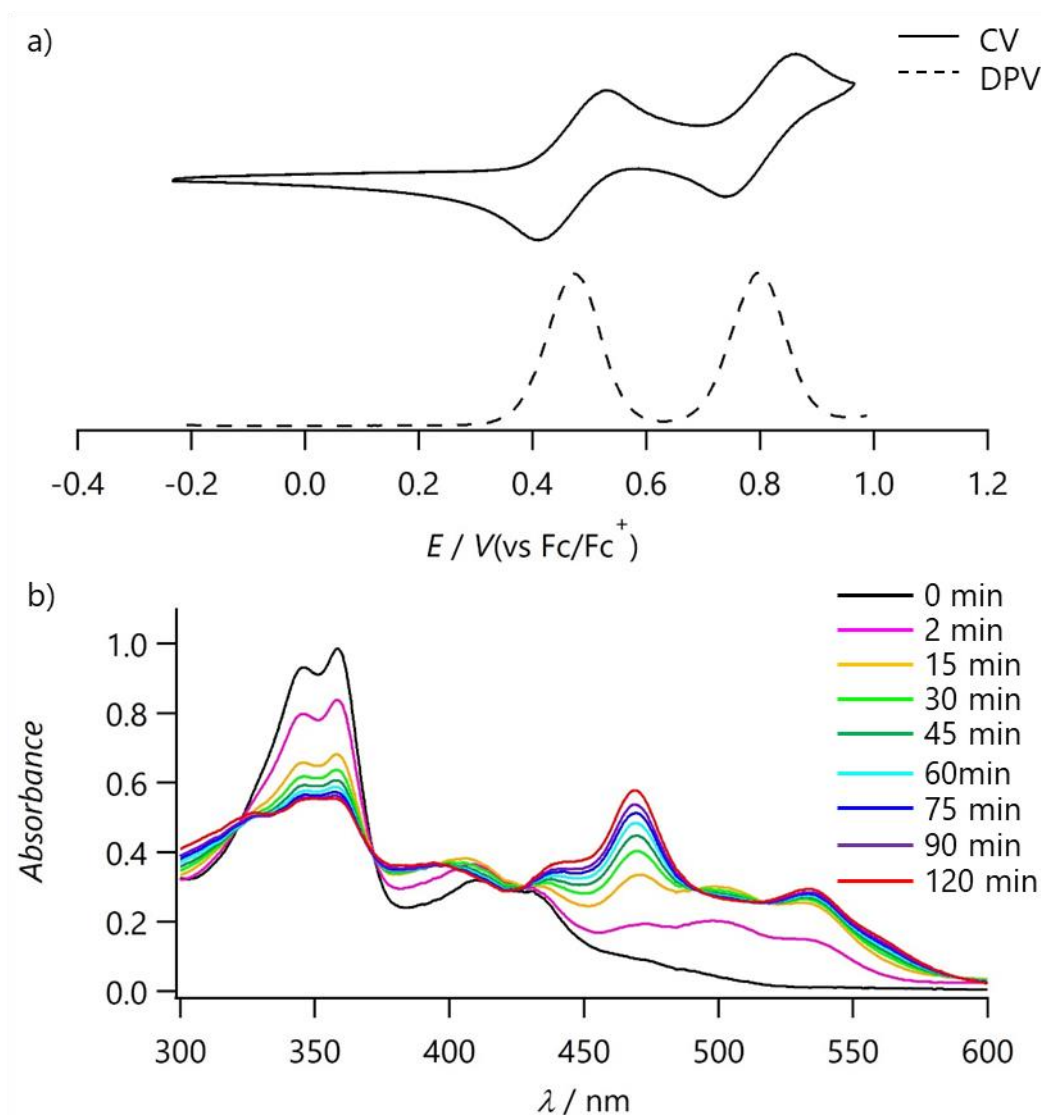
結晶構造から中心 7 員環の結合距離に注目すると、 $\mathbf{3-4}$  では 5 員環が隣接する 3 ヲ所で C-C 結合距離が 1.38 Å であり C-C 二重結合が局在化していた (Figure 3-7(a))。また、スピロ炭素と結合している 2 つの C-C 結合距離は 1.53 Å で C-C 単結合から形成されている。一方、 $\mathbf{3H}\text{-BF}_4$  では C-C 結合距離が 1.39-1.44 Å で 7 員環全体に非局在化している。 $\mathbf{3H}\text{-BF}_4$  の 7 員環の mean-plane deviation は 0.12 Å で  $\mathbf{3-4}$  の 0.26 Å よりも小さく平面性を獲得していることを示した。 $\mathbf{3-4}$  及び  $\mathbf{3H}$  の 7 員環の芳香族性を評価するために結晶構造を基に Nucleus-independent chemical shift (NICS) 計算を行った<sup>[11]</sup> (Figure 3-7(b))。 $\mathbf{3-4}$  の NICS(0) の値は -1.23 ppm で非芳香族性であると示された。 $\mathbf{3H}$  の NICS(0) の値は -4.26 ppm、また NICS(+1) は -7.15 ppm、NICS(-1) は -6.84 ppm であり、芳香族性であることが示された。 $\mathbf{3H}$  の NICS(0) の値が小さくなる要因としては隣接する環からの環電流の影響を受けるためである。このような場合、NICS(±1) により芳香族性が議論され、 $\mathbf{3H}$  の 7 員環の上下では周りの環構造から受ける環電流の効果異なるため NICS(±1) に違いが出ている。さらに、別の芳香族性を示す指標である Harmonic oscillator model of aromaticity

(HOMA)でも **3H** では 0.59 の値を示し、芳香族性を持つことが示唆された<sup>[12]</sup>。これらの結果から **3H** の 7 員環は、カチオン状態をとり  $6\pi$  電子系で平面性を獲得したことで芳香族性を獲得したことが示された。



**Figure 3-7.** a) Bond lengths and HOMA values of **3-4** (black) and **3H** (red) based on the X-ray structures. b) NICS values of **3-4** and **3H** calculated at the HF/6-31G+(d, p) level<sup>[13]</sup>.

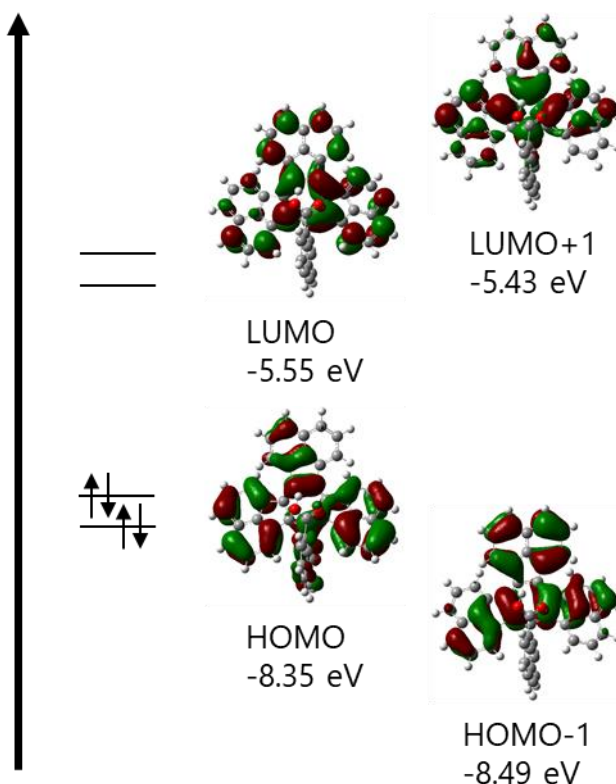
これまでには化学酸化により転位反応が進行することを明らかとしてきた。次に電気化学酸化により転位反応が進行するかを調査した。電気化学酸化を行うために **3-3** の酸化電位を求めた。測定法は溶媒に塩化メチレンを用いてサイクリックボルタンメトリー(CV)法および微分パルスボルタンメトリー(DPV)法により電気化学測定を行った。**3-3** は 0.48 V と 0.80 V にそれぞれ可逆な一電子の酸化波を示した(Figure 3-8(a))。得られた結果から第一酸化電位 ( $E_{ox}^1 = 0.48$  V)を見積もり、電解吸収スペクトルを測定した。電解吸収スペクトルは第一酸化電位の電位をかけながら吸収スペクトルの時間変化の測定を行った。測定から 2 分後には 350 nm 付近のピークが減少するとともに、500 nm 付近のピークが増大した。2 時間後には等吸収点を経て **3H** に由来する 460, 530 nm の特徴的なピークに変化した(Figure 3-8(b))。電解吸収スペクトルの結果から電気化学酸化によって **3-3** は容易に酸化され **3H** が生成することが明らかとなった。



**Figure 3-8.** a) CV and DPV of **3-3** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Condition; 0.1 M  $\text{TBAPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , scan rate =  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ ,  $[\mathbf{3-3}] = 1.0 \text{ mM}$ , working electrode: glassy carbon, counter electrode: Pt, reference electrode:  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  and b) UV-vis absorption spectral changes of **3-3** to **3H** generated by electrolysis at  $+0.48 \text{ V (vs Fc/Fc}^+)$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Condition; 0.1 M  $\text{TBAPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\mathbf{3-3}] = 1.0 \text{ mM}$ , working electrode: Pt, counter electrode: Pt, reference electrode:  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ .

次に、密度汎関数法(DFT)を用いて分子軌道計算を行い電子状態について考察した。**3H**の軌道計算から HOMO, LUMO とともに縮退はなく、分子軌道の軌道係数は分子全体に非局在化していた(Figure 3-9)。時間依存密度汎関数法(TD-DFT)による振動子強度計算を行い、**3H**の長波長の 532 nm の吸収は HOMO から LUMO への遷移であり( $f=0.046$ )、極大吸収の 466 nm は HOMO-1 から LUMO+1( $f=0.12$ )と HOMO-2 から LUMO+1( $f=0.14$ )への遷移であると示

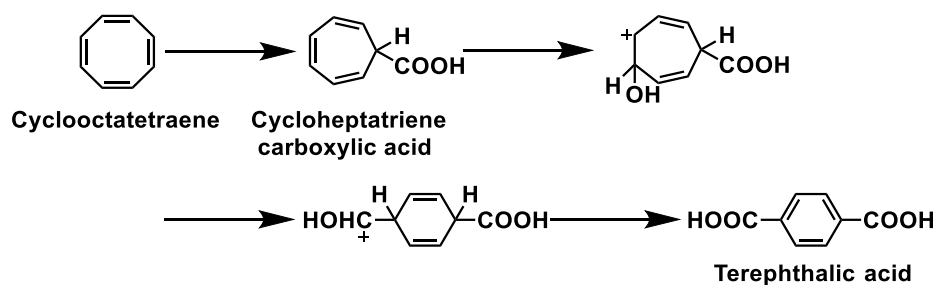
され、実験結果との良い一致を示した。



**Figure 3-9.** MO diagram of  $3\text{H}^+$  based on calculations at the B3LYP/6-31G (d) level<sup>[14]</sup>.

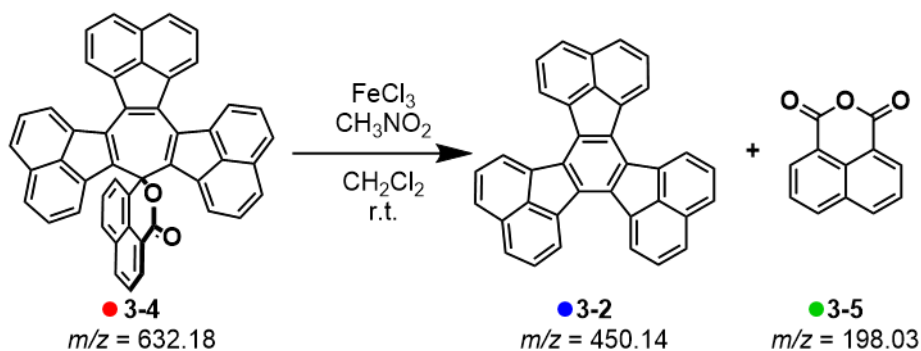
### 3-2-3. 酸化による7員環から6員環への環縮小反応の検討

これまでにシクロヘプタトリエンカルボン酸の酸化反応によりテレフタル酸が生成することが報告されている<sup>[1, 15]</sup>(Scheme 3-7)。

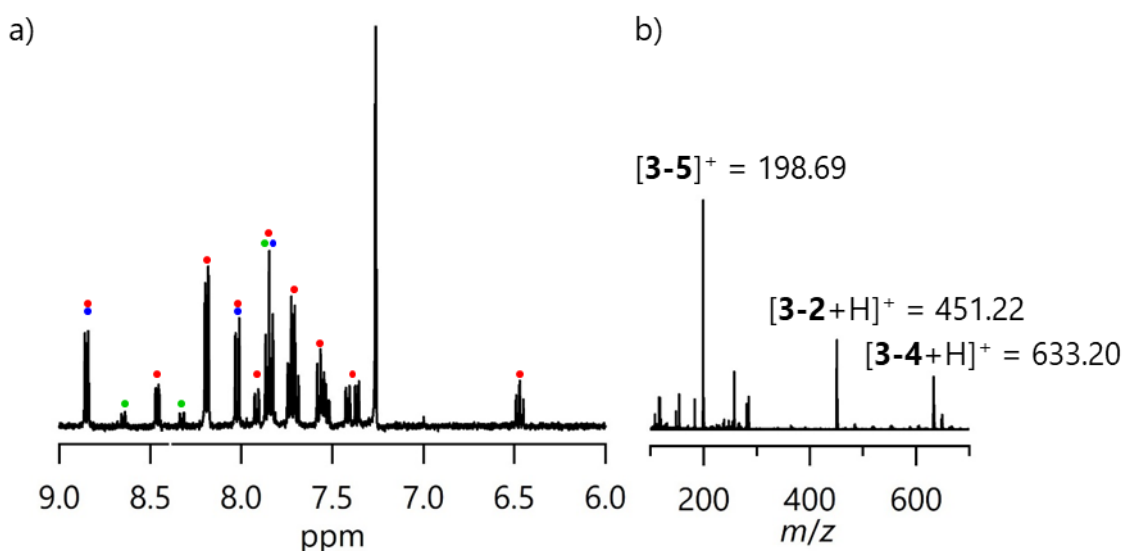


**Scheme 3-7.** Rearrangement from COT to terephthalic acid.





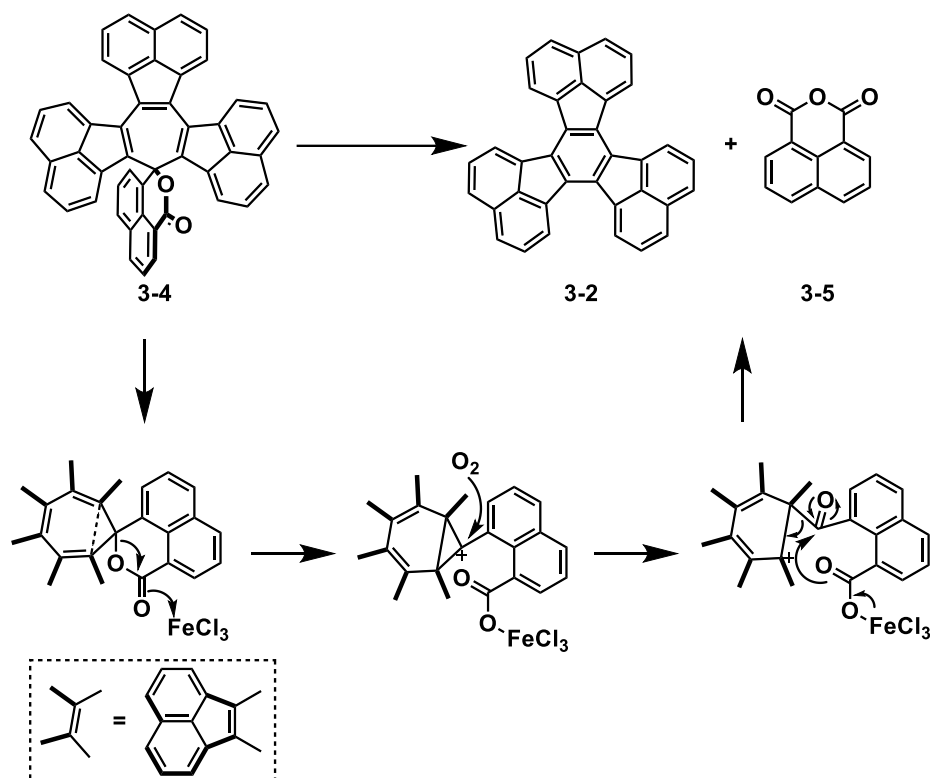
**Scheme 3-8.** Synthesis from **3-4** to **3-2** and **3-5** upon oxidation.



**Figure 3-10.** a)  $^1\text{H NMR}$  and b) APCI-MS spectra of reaction mixture of **3-2**, **4** and **5**.

こうした報告を参考に **3-4** の酸化反応を試みた(Scheme 3-8)。**3-4** の塩化メチレン溶液に塩化鉄(III)を加え、質量分析および  $^1\text{H NMR}$  による反応の追跡を行った。質量分析から **3-2**, **3-5** に由来する  $[\text{M}^+] = 451.22, 198.69$  を検出した(Figure 3-10(b))。クエンチ後の  $^1\text{H NMR}$  を測定すると **3-5** に由来するピークを 8.35, 8.66 ppm に観測した(Figure 3-10(a))。その後カラム精製を行い、**3-2** を 40%、**3-5** を 60% で単離した。**3-4** から **3-2**, **3-5** が生成する反応に関して予想される反応機構について考察した(Scheme 3-9)。反応機構は 3 段階により起こり、まず始めに **3-4** の 7 員環内で 6 員環とシクロプロパンが一時的に形成されて、この際 6 員環は芳香族性を獲得しながら、カルボン酸から塩化鉄への電子移動が起こり、シクロプロパンカチオンを形成する。次に、酸素分子が求核攻撃を行いシクロヘキサジエンカチオンを形成する。最後に、配

位した塩化鉄が脱離することで電子移動が起こり、分子内環化による無水ジカルボン酸を形成しながら脱離することで **3-2** 及び **3-5** が生成する。この反応機構のドライビングフォースとしては、中心の  $6\pi$  電子系の 7 員環が環サイズを小さくして 6 員環となりより強い芳香族性を獲得し安定化するために進行したと考えている。



**Scheme 3-9.** A plausible reaction mechanism of **3-4** to **3-2** and **3-5**.

#### 3-2-4. まとめ

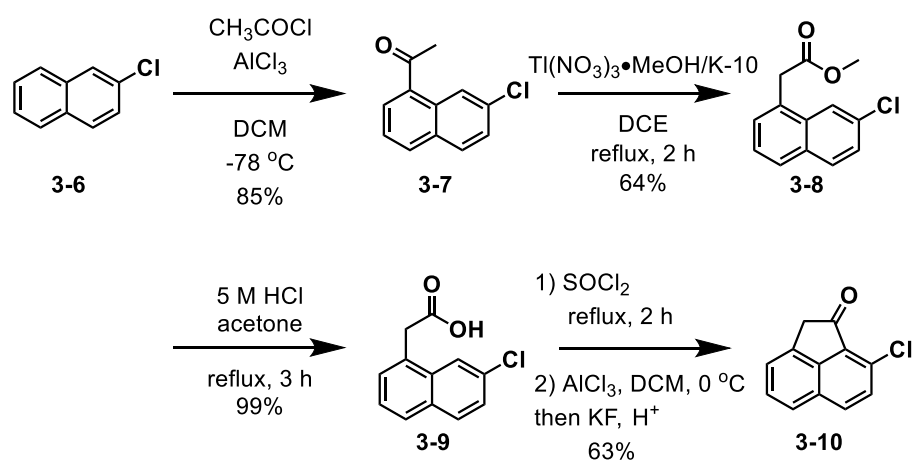
今回、**3-3** の酸化縮環反応を試みた過程で得られた **3-4** の同定に成功し、非芳香族性の **3-3** が酸化によりスピロラクトン構造を有する **3-4** への転位反応を発見した。**3-4** は酸、塩基によって芳香族性のトロピリウムカチオンへの可逆性を示したが、センサー材料としての応用は化学量論比で進行しないことから断念した。**3-3** の転位反応は化学酸化だけでなく電気化学酸化でも進行することを確認した。環縮小反応は無置換の COT で初めて報告されたが、今回すべての鍵となる分子を X 線構造解析により同定した。加えて、得られた **3-4** はさらなる酸化反応によって中心にベンゼン環を有する **3-2** 及び **3-5** を生成することを明らかとした。

### 3-3. 別ルートの検討

#### 3-3-1. 脱塩化水素による合成

3-2 章の結果をもとに酸化反応を経由しない TAT の新たな合成ルートを検討した。新たな合成ルートでは縮環反応を脱塩化水素によるカップリング反応で行うルートを考えた。3-3 章では、現在合成を達成している塩素化体と最後の縮環反応の検討結果について報告する。

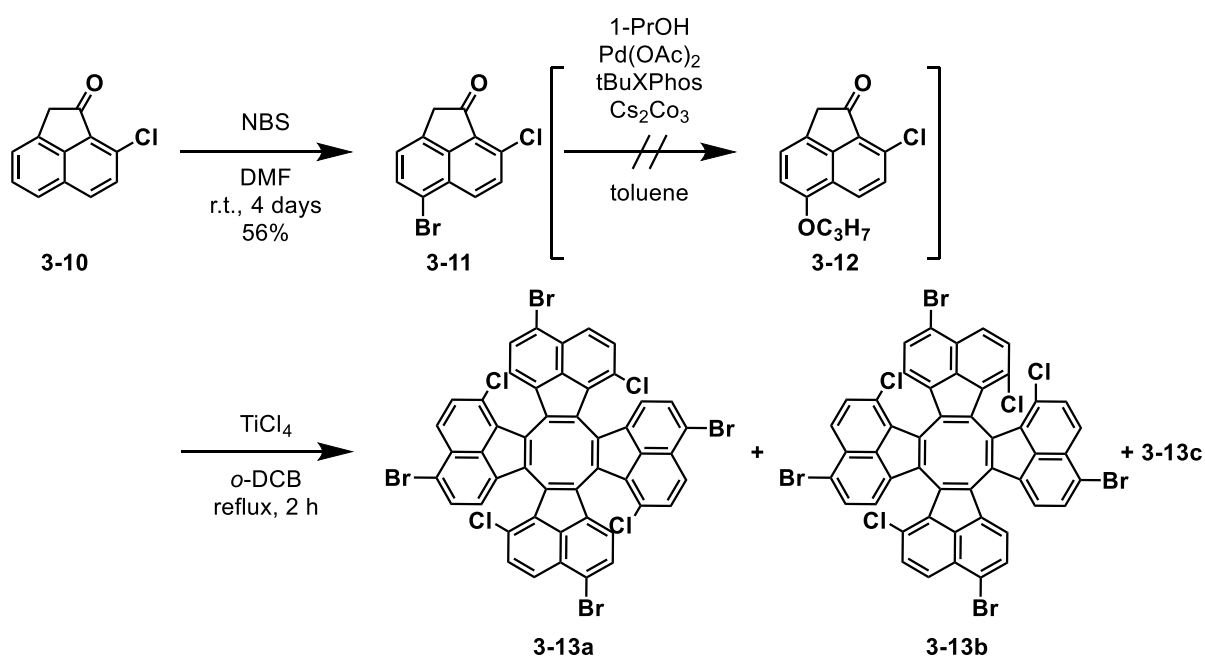
2-クロロナフタレン 3-6 からクロロアセナフテノン 3-10 を既知の合成法に従い合成した<sup>[16]</sup>(Scheme 3-10)。3-6 に対して塩化アルミニウム(III)および塩化アセチルを用いたフリーデル・クラフツアシル化反応を行い、3-7 を得た。この反応では、熱力学的に安定な 1 位がアシル化された異性体が生成するが低温で反応させることで異性体の比率を抑えカラムによる精製により速度論的に安定な 3-7 を単離した。次に、硝酸タリウム(III)モンモリロナイト塩を用いてカルボニル基の転位反応を行い、エステル体 3-8 を得た<sup>[17]</sup>。3-8 に対して塩酸による加水分解を行い、カルボン酸体 3-9 を得た。3-9 に塩化チオニルを用いた塩素化を行い、続けて塩化アルミニウムを用いたフリーデルクラフツ反応により分子内環化を行い、クロロアセナフテノン 3-10 を得た。



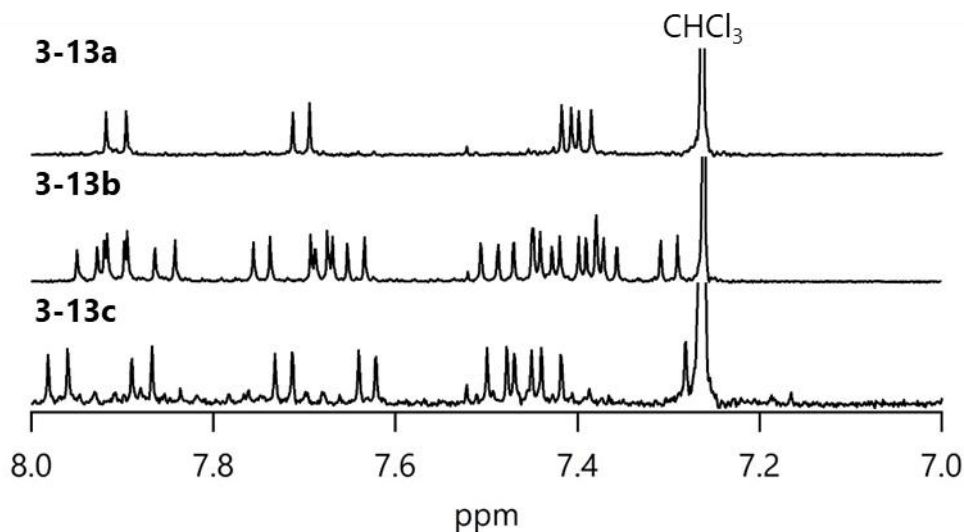
Scheme 3-10. Synthesis of chloroacenaphthenone (3-10).

続いて、3-10 に対して NBS によるブロモ化を行い、3-11 を得た(Scheme 3-11)。3-11 の段階でアルコキシ化を試みたところ、カルボニル基に隣接する  $\alpha$ -水素が塩基により脱離しエノラートを形成するため反応が進行せずアルコキシ体 3-12 は得られなかった。そこで、トリデカシレンの合成を参考に 3-11 に対してアルドール環化反応を行い 3-13a を合成したのちアルコキシ化を行うこととした。3-11 のアルドール環化反応では 3-13a の他にナフタレン部位が反転した異性体 3-13b, c が生成するため GPC による精製を行い、各

異性体を単離した。各異性体を  $^1\text{H NMR}$  および単結晶 X 線構造解析より同定した。**3-13a** は  $C_2$  の高い対称性を有し  $^1\text{H NMR}$  からダブレット 4 本に帰属され、結晶構造からも **3-13a** であることが確認された(Figure 3-11)。**3-13b** はアセナフテン部位が 1 カ所反転し対称性が低下したため  $^1\text{H NMR}$  はピークを 16 本示し、結晶構造からも 1 カ所反転していることが確認された。**3-13c** は  $^1\text{H NMR}$  からピークを 8 本示し、アセナフテン部位が 2 カ所反転していることが予想されたが、結晶構造が得られていないため構造の決定には至っていない。異性体 **3-13b, c** は最後の縮環反応において反応点を失っているためこの段階で分取を行った。

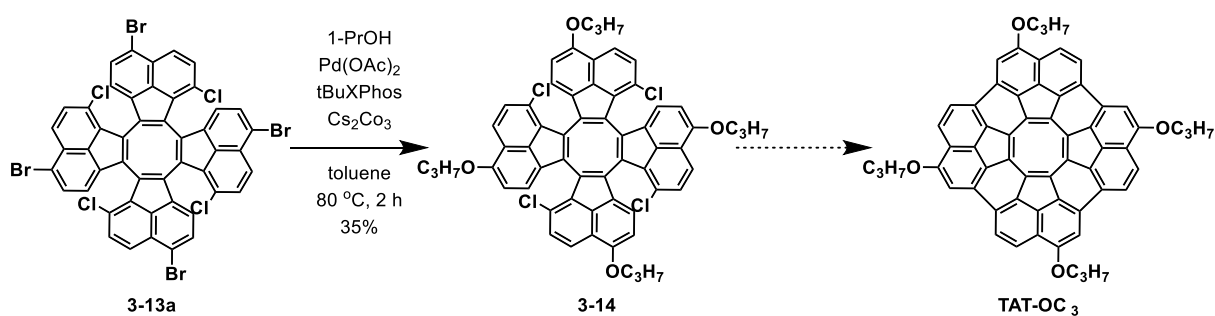


Scheme 3-11. Synthesis of **3-13**.

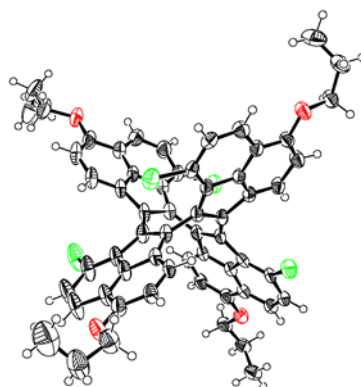


**Figure 3-11.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of **3-13a**, **b** and **c**.

続いて、文献を参考に **3-13a** に対してアルコールを用いたカップリング反応により 4 カ所アルコキシ基の導入を試み **3-14** を得た<sup>[18, 19]</sup>( Scheme 3-12)。 **3-14** の同定は  $^1\text{H}$  NMR および質量分析から行い最終的な構造の決定は単結晶 X 線構造解析から行った(Figure 3-12)。結晶構造から中心の 8 員環はタブ構造の 1,3-alternate 構造をとっており、位置選択的にアルコキシ基を導入し、縮環反応の反応点に塩素基が残っていることを確認した。



**Scheme 3-12.** Synthesis of **TAT-OC<sub>3</sub>**.



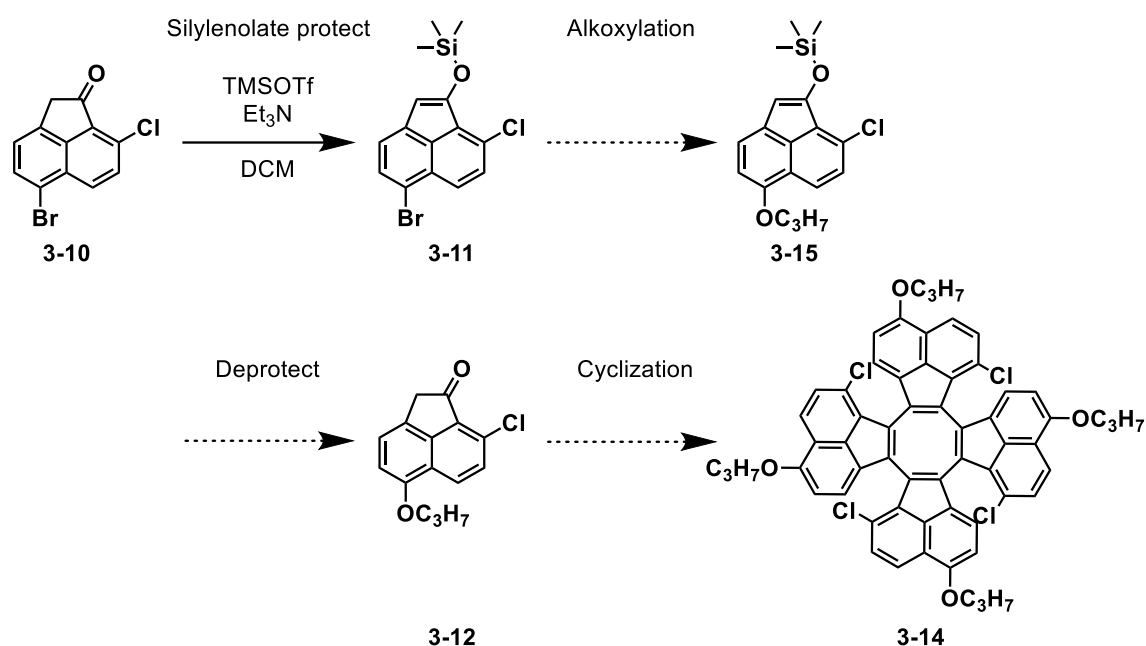
**Figure 3-12.** Crystal structure of **3-14**. Thermal ellipsoids are scaled at 50% probability. Solvent molecules are omitted for clarity.

最後に **3-14** の脱塩化水素を伴う縮環反応を、文献を参考に試みた。Table 3-2 に結果をまとめた。1 の反応では、Pd 触媒を用いたカップリング反応を試みたが **3-14** が回収された<sup>[20]</sup>。次に、2 では文献を参考にキノリンと水酸化カリウムを用いた縮環反応を試み、**3-14** の消失は確認されたが **TAT-OC<sub>3</sub>** の生成は確認できなかった<sup>[21]</sup>。これらの反応に関して **3-14** の収量が少なく詳細な条件検討までは行えていない。しかしながら、これまでに伊丹らによるワーブドナノグラフェンや久保らによるターアンテンの合成では反応点が離れていても縮環反応が進行することが報告されている<sup>[21, 22]</sup>。こうした結果から反応中においては分子のフリップ運動によって反応点が近づいていると考えており **TAT** の縮環反応は可能である予想している。

**Table 3-2.** Reaction condition of **TAT-OC<sub>3</sub>**.

|   | <b>3-14</b>         | Reagent   | Solvent   | Condition      |
|---|---------------------|---|-----------|----------------|
| 1 | 1.0 mg,<br>1.0 μmol | Pd(Pcy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub><br>DBU | DMF       | 120 °C<br>24 h |
| 2 | 1.0 mg,<br>1.0 μmol | KOH   | Quinoline | 180 °C<br>20 h |

現在、課題となっている **3-14** の収量改善を目的に、**3-11** のカルボニル基を保護しアルコキシ化を行い、**3-14** を得る新たな合成ルートを考えて<sup>[23]</sup>( Scheme 3-13)。シリルエノラートで保護した **3-11** までの合成を達成しているが以降の合成に関しては検討を行えていない。



**Scheme 3-13.** New synthetic route of **3-14**.

### 3-3-2. まとめ

**3-3** では、脱塩化水素を伴う **TAT** の合成ルートに挑戦した。塩素化体 **3-14** までの合成を達成している。脱塩化水素を伴う縮環反応を検討したが、反応スケールが小さく **TAT** の合成は達成できていない。

### 3-4. 結論

分子性グラフェンに反芳香族性をもつ平面 **COT** 構造を導入した **TAT** の合成に挑戦した。トリデカシクレン **3-3** からの酸化縮環反応では 69% の収率で **3-4** が得られた。**3-4** の結晶構造から中心環が 8 員環から 7 員環に環が縮小しておりスピロ構造を形成していた。**3-3** から **3-4** への反応機構について酸素分子が関連した機構を提案した。また、スピロ構造を有する **3-4** は報告例のない構造であり、光学特性について報告した。スピロ構造を有することからセンサー材料への応用を目指したが、化学量論比では開環状態をとらないことから応用は断念した。**3-4** に関してさらなる酸化反応を試み、中心環が芳香族性の 6 員環を形成することを明らかとした。これら環縮小反応が進行する要因として中心環が芳香族性を獲得することで構造的に安定化するためであると考えた。これらの結果を受けて酸化反応を経ない脱塩化水素を経由した新たな合成ルートを検討した。塩素化体 **3-14** までの合成を達成しており **TAT** の合成には至っていないが、提案するルートにより **TAT** の合成を達成することは可能であると考えられる。

本研究から、反芳香族性をもつ平面 COT 構造を導入した分子性グラフェンの設計指針を提案した。反芳香族性を有する分子性グラフェンは詳細な物性は未解明であり新規有機材料として期待される。また、COT 構造は酸化反応により環サイズを小さくして安定な芳香族 6 員環であるベンゼン環を形成することを示した。さらに、反応過程で得られたスピロ構造をもつ **3-4** は報告例がなく、カチオニックな芳香族化合物であるトロピニウムカチオンを安定かつ可逆的に生成することを制御できたことは学術的に意義があることである。



### 3-5. 実験項

**General:**  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were obtained with JEOL JNM-ECP 400 and ECX 400 spectrometers at ambient temperature by using tetramethylsilane as an internal standard.

Spiral MALDI mass spectra were measured with a JEOL spiralTOF, JMS-S3000. The high-resolution atmosphere pressure chemical ionization (APCI) MS were performed on a BRUKER DALTONICS micrOTOF using positive and negative ion modes.

UV/vis/NIR spectra were measured with a JASCO UV/vis/NIR spectrophotometer V-570. Emission spectra were measured with a JASCO FP-6600 spectrofluorometer. Absolute fluorescence quantum yields were measured on Absolute PL Quantum Yield Measurement System C9920-02 (Hamamatsu Photonics).

**Materials:** TLC and gravity column chromatography were performed on Art. 5554 (Merck KGaA) plates and silica gel 60N (Kanto Chemical), respectively. Commercially available reagents and solvents for synthesis were reagent-grade quality, and used without further purification. For spectral measurements, spectral-grade dichloromethane were purchased from Nacalai Tesque.

**Electrochemical Measurements:** CV measurements were conducted in a solution of 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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<sup>+</sup> electrode was used as reference electrodes, which were normalized with the half-wave potential of ferrocene/ferrocenium<sup>+</sup> (Fc/Fc<sup>+</sup>) redox couple.

**X-ray Crystallographic Analysis:** The diffraction data was collected at 100 K with a Rigaku VariMaxRAPID/an imaging plate diffractometer with graphite-monochromated Mo-K $\alpha$  radiation from the corresponding set of confocal optics. The diffraction data were solved with 29 the SIR-97 program and refined with the SHELX-97 program [24].

**Theoretical Calculations:** The geometries of compounds were fully optimized using the density functional theory (DFT). The functional and basis set used in the DFT calculations were the Becke's three-parameter hybrid functional combined with the Lee-Yang-Parr correlation functional (B3LYP) and the 6-31G(d) basis set, respectively. Equilibrium geometries were verified by the frequency calculations, where no imaginary frequency was found. All the calculations were carried out using the Gaussian 09 suite of programs.

**3H-Spiro[benzo[de]isochromene-1,10'-cyclohepta[1,2-a:3,4-a':5,6-**

**a'']triacenaphthylen]-3-one (3-4):** Compound **3-3** (10 mg, 0.016 mmol) was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 ml) under atmosphere. FeCl<sub>3</sub> (32 mg, 0.16 mmol) dissolved in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (0.5 ml) was added dropwise. After the reaction mixture was stirred at r.t. for 4 h, it was added to water and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic phase was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and concentrated. The crude product was separated by silica gel column chromatography (AcOEt/Hex=1:3) to give the compound **3-4** as red solid (7.0 mg, 0.011 mmol, 69%). The product was further purified by recrystallization (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hex). <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.85 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 8.46 (dd, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 1H), 8.19 (d, *J* = 6.9 Hz, 4H), 8.02 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.91 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.84 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H), 7.71 (q, *J* = 7.8 Hz, 4H), 7.61-7.49 (m, 3H), 7.41 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.36 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H) and 6.47 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.06, 138.07, 137.66, 137.48, 137.38, 136.50, 133.78, 132.31, 131.51, 129.49, 129.29, 129.13, 128.79, 128.77, 128.63, 128.23, 128.14, 128.02, 127.91, 127.87, 127.57, 127.03, 125.93, 125.58, 125.29, 124.99, 124.91, 120.91 and 89.39 ppm; HR-MS (Spiral MALDI): *m/z*: calcd for C<sub>48</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>, 633.1849 [M+H]<sup>+</sup>; found: 633.1874; UV-vis (THF): λ<sub>max</sub> (ε [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 348 (31997), 360 (32000), and 491 (6637) nm; m.p. > 300 °C.

**3H:** <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub> with 1 μl of TfOH): δ = 9.16 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 9.09 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 8.70 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.65 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.53 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.44 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.30 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.20 (q, *J* = 7.4 Hz, 4H), 7.95 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.80 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 7.65 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.56 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 7.46 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H) and 6.18 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 169.32, 151.16, 150.69, 150.50, 147.69, 135.66, 135.36, 135.11, 134.83, 134.52, 133.73, 133.70, 133.36, 132.71, 132.12, 132.09, 131.91, 131.85, 131.77, 131.62, 131.30, 131.06, 130.88, 129.88, 129.28, 129.20, 128.99, 128.76, 128.38, 126.86, 126.14, 121.32 and 119.20 ppm; m.p. > 300 °C.

Compound **3-4** (10 mg, 0.016 mmol) was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 ml) under atmosphere. FeCl<sub>3</sub> (18 mg, 0.080 mmol) dissolved in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (0.5 ml) was added dropwise. After the reaction mixture was stirred at r.t. for 4 h, it was added to water and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic phase was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and concentrated. The crude product was separated by silica gel column chromatography (AcOEt/Hex=1:3) to give the unreacted **3-4** (5.4 mg), the compound **3-2** as yellow solid (2.9 mg, 0.006 mmol, 40% in conversion yield), and compound **3-5** as pale yellow solid (1.9 mg, 0.010 mmol, 60% in conversion yield).

### 3-6. 補足

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

|  |  |                        |
|--|--|------------------------|
| Empirical formula                                    | C <sub>48</sub> H <sub>24</sub> C <sub>4.3</sub> H <sub>9.9</sub> Cl <sub>10.3</sub> |                        |
| Formula weight                                       | 672.94   |                        |
| Temperature  | 90 K   |                        |
| Wavelength   | 0.71073 Å  |                        |
| Crystal system                                       | Triclinic  |                        |
| Space group  | <i>P</i> <sub>-1</sub>   |                        |
| Unit cell dimensions                                 | <i>a</i> = 13.579(2) Å   | <i>α</i> = 83.198(3) ° |
|  | <i>b</i> = 15.680(3) Å   | <i>β</i> = 76.108(3) ° |
|  | <i>c</i> = 17.391(3) Å   | <i>γ</i> = 82.032(3) ° |
| Volume   | 3545.7(11) Å <sup>3</sup>  |                        |
| <i>Z</i>   | 4  |                        |
| Density (calculated)                                 | 1.261 Mg/m <sup>3</sup>  |                        |
| Absorption coefficient                               | 0.093 mm <sup>-1</sup>   |                        |
| <i>F</i> (000)                                       | 1411   |                        |
| Crystal size   | 0.150 x 0.070 x 0.030 mm <sup>3</sup>  |                        |
| Theta range for data collection                      | 1.555 to 26.999°.  |                        |
| Index ranges   | -17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 22                        |                        |
| Reflections collected                                | 22240  |                        |
| Independent reflections                              | 15280 [ <i>R</i> (int) = 0.0416]   |                        |
| Completeness to theta = 25.242°                      | 98.5 %   |                        |
| Max. and min. transmission                           | 0.997 and 0.894  |                        |
| Refinement method                                    | Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>                                   |                        |
| Data / restraints / parameters                       | 15280 / 59 / 1012  |                        |
| Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>             | 1.025  |                        |
| Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0736, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1728                      |                        |
| <i>R</i> indices (all data)                          | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1292, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2077                      |                        |
| Largest diff. peak and hole                          | 0.591 and -0.758 e.Å <sup>-3</sup>   |                        |

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

|  |   |
|--|---|
| Empirical formula                                    | $C_{48}H_{24}O_2 \cdot CH_2Cl_2$  |
| Formula weight                                       | 717.65  |
| Temperature  | 103 K   |
| Wavelength   | 0.71075 Å   |
| Crystal system                                       | Monoclinic  |
| Space group  | $P2_1/c$  |
| Unit cell dimensions                                 | $a = 17.5462(4)$ Å<br>$b = 12.1503(2)$ Å $\beta = 107.905(8)$ °<br>$c = 16.0238(3)$ Å |
| Volume   | 3250.69(18) Å <sup>3</sup>  |
| <i>Z</i>   | 4   |
| Density (calculated)                                 | 1466 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient                               | 0.093 mm <sup>-1</sup>  |
| <i>F</i> (000)                                       | 1480  |
| Crystal size   | 0.200 x 0.040 x 0.020 mm <sup>3</sup>   |
| Theta range for data collection                      | 3.014 to 25.35°.  |
| Index ranges   | $-21 \leq h \leq 21$ , $-14 \leq k \leq 14$ , $-19 \leq l \leq 18$                    |
| Reflections collected                                | 44700   |
| Independent reflections                              | 5937 [ <i>R</i> (int) = 0.0689]   |
| Completeness to theta = 25.35°                       | 99.8%   |
| Max. and min. transmission                           | 0.995 and 0.740   |
| Refinement method                                    | Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>                                    |
| Data / restraints / parameters                       | 5937/ 0 / 478   |
| Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>             | 1.088   |
| Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )] | $R_1 = 0.0518$ , $wR_2 = 0.1728$  |
| <i>R</i> indices (all data)                          | $R_1 = 0.0699$ , $wR_2 = 0.1287$  |
| Largest diff. peak and hole                          | 0.32 and -0.49 e.Å <sup>-3</sup>  |

**Table 3-5.** Crystal data and structure refinement for **3H-BF<sub>4</sub>**.

|  |   |
|--|---|
| Empirical formula                                    | (C <sub>48</sub> H <sub>25</sub> O <sub>2</sub> ·BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |
| Formula weight                                       | 1610.83   |
| Temperature  | 90 K  |
| Wavelength   | 0.71073 Å   |
| Crystal system                                       | Orthorhombic  |
| Space group  | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>   |
| Unit cell dimensions                                 | <i>a</i> = 15.3978(11) Å<br><i>b</i> = 17.4586(12) Å<br><i>c</i> = 26.7858(18) Å                                  |
| Volume   | 7200.7(9) Å <sup>3</sup>  |
| <i>Z</i>   | 4   |
| Density (calculated)                                 | 1.486 Mg/m <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient                               | 0.246 mm <sup>-1</sup>  |
| <i>F</i> (000)                                       | 3296  |
| Crystal size   | 0.200 x 0.100 x 0.050 mm <sup>3</sup>   |
| Theta range for data collection                      | 1.525 to 26.000°.   |
| Index ranges   | -18 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33   |
| Reflections collected                                | 42544   |
| Independent reflections                              | 14148 [ <i>R</i> (int) = 0.0518]  |
| Completeness to theta = 25.242°                      | 99.9 %  |
| Max. and min. transmission                           | 0.98 and 0.893  |
| Refinement method                                    | Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>  |
| Data / restraints / parameters                       | 14148 / 0 / 1075  |
| Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>             | 1.022   |
| Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0480, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1078   |
| <i>R</i> indices (all data)                          | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0710, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1191   |
| Largest diff. peak and hole                          | 0.672 and -0.533 e.Å <sup>-3</sup>  |

### 3-7. 参考文献

- [1] a) C. R. Ganellin, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1767-1768; b) C. R. Ganellin, R. Pettit, *J. Chem. Soc.* **1958**, 576-581.
- [2] a) R. Grigg, R. Hayes, A. Sweeney, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1248-1249; b) G. Strukul, P. Viglino, R. Ros, M. Graziani, *J. Organomet.Chem.* **1974**, *74*, 307-312.
- [3] a) G. Merling, *Chem. Ber.* **1891**, *24*, 3108-3126; b) W. v. E. Doering, L.H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3203-3206.
- [4] a) G. A. Olah, J. S. Staral, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1267-1269; b) G. A. Olah, J. S. Staral, G. Liang, L. A. Paquette, W. P. Melega, M. J. Carmody, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3349-3355.
- [5] S. Nobusue, K. Fujita, Y. Tobe, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3227-3230.
- [6] H. Ishikawa, J.-i. Nishida, J. W. Jones, Jr., L. T. Scott, T. Kawase, *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 1073-1077.
- [7] a) R. B. M. Ansems, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2719-2724; b) M. M. Boorum, Y. V. Vasil'ev, T. Drewello, L. T. Scott, *Science* **2001**, *294*, 828-831; c) A. W. Amick and L. T. Scott, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3412-3418.
- [8] W. Sander, K. Schroeder, S. Muthusamy, A. Kirschfeld, W. Kappert, R. Boese, E. Kraka, C. Sosa, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7265-7270.
- [9] a) D. Sue, T. Kawabata, T. Sasamori, N. Tokitoh, K. Tsubaki, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 256-258; b) K. Dhara, T. Mandal, J. Das, J. Dash, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 16057-16061; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15831-15835.
- [10] X. Chen, T. Pradhan, F. Wang, J. S. Kim, J. Yoon, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1910-1956.
- [11] P. V. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317-6318.
- [12] a) J. Kruszewski, T. M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 3839-3842; b) T. M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1993**, *33*, 70-78.
- [13] a) H. Oshima, A. Fukazawa, T. Sasamori, S. Yamaguchi, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7746-7749; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7636-7639; b) K. Asai, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17571-17575.
- [14] Gaussian 09, Revision A.1, 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.

[15] a) M. J. S. Dewar, R. Pettit, *J. Chem. Soc.* **1956**, 2026–2029; b) W. v. E. Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 352–356; c) M. J. S. Dewar, C. R. Ganellin, R. Pettit, *J. Chem. Soc.* **1958**, 55–58.

[16] R. B. M. Ansems, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2719–2724.

[17] E. C. Taylor, C-S. Chiang, A. McKillop, J. F. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6750–6752.

[18] S. Gowrisankar, A. G. Sergeev, P. Anbarasan, A. Spannenberg, H. Neumann, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11592–11598.

[19] A. V. Vorogushin, X. Huang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8146–8149.

[20] M-K. Chen, H-J. Hsin, T-C. Wu, B-Y. Kang, Y-W. Lee, M-Y. Kuo, Y-T Wu, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 598–608.

[21] A. Konishi, Y. Hirao, M. Nakano, A. Shimizu, E. Botek, B. Champagne, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11021–11023.

[22] K. Kawasumi, Q. Zhang, Y. Segawa, L. T. Scott, K. Itami, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 739–744.

[23] J. Song, L. M. Jones, G. E. Chavarria, A. K. Charlton-Sevcik, A. Jantz, A. Johansen, L. Bayeh, V. Soeung, L. K. Snyder, S. D. Lade Jr., D. J. Chaplin, M. L. Trawick, K. G. Pinney, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, *23*, 2801–2807.

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

## 第四章 総括

### 4-1. 総括

本博士論文では、2次元に $\pi$ 共役が拡張した分子性グラフェンの構造と物性の相関を解明するために、分子全体が6員環から構成された芳香族性ユニットから成る分子性グラフェンおよび反芳香族性ユニットを部分構造に含む分子性グラフェンを設計し、それらの結晶状態での物性について調査を試みた。

二章では、芳香族性の6員環のみから構成された分子性グラフェンである**NBC**を合成し、結晶構造と物性の相関について調べた。**NBC**の合成は、ピレンを出発物質として用いることにより5ステップで簡便な合成に成功した。**NBC**では、得られた単結晶のX線構造解析により、2分子が $60^\circ$ ずれて重なった一次元のカラム構造をとり電荷輸送特性に優位な構造であることを明らかとした。**NBC**とフラーレン $C_{60}$ の共結晶では**NBC**のカラムに沿ってフラーレン $C_{60}$ が並ぶことでそれぞれがカラム構造を形成した分離積層構造であることを示した。理論計算から、**NBC**の結晶では2分子間の重なり積分(102 mV)がルブレンよりも大きく、優れた正孔輸送特性を示すことが予想された。共結晶では**NBC**分子間において電子輸送特性の向上が期待された。それぞれの単結晶を用いて電荷輸送特性の評価を行い、**NBC**単体の結晶では正孔移動度 $10^{-3}$ オーダーであり期待したよりも低い値となった。この低い値の理由としては、**NBC**のカラム間に溶媒分子を含んでいるためであると考えられる。一方で、共結晶では、正孔、電子ともに輸送特性を有するアンビポーラー特性を示した。共結晶となることで移動度の増大がみられ、フラーレン $C_{60}$ が**NBC**の軌道に摂動を与えたことで電子輸送特性を示した。共結晶において移動度 $10^{-1}$ オーダーのアンビポーラー特性の報告は初である。共結晶を直接測定することで分子の配列が固体中で発現する物性に関して詳細を解明することを成功した。

三章では、分子性グラフェンに反芳香族性の平面COT構造を導入した**TAT**の合成に挑戦した。**TAT**では、汎用的な酸化反応をトリデカシクレン(3-3)に試みたところ、構造的に安定な芳香族性を獲得する方向に転位反応が進み、8員環から7員環を経由して6員環になり、環縮小反応が進行することを明らかにした。この結果からCOT構造を導入した分子性グラフェンの形成には酸化縮環反応が適用できないことを示した。この結果を受けて、酸化反応を経由しない新たな**TAT**の合成ルートを提案した。

これらの知見は、**NBC**のように溶液中で会合体を形成しまた、フラーレンを取り込むような空間を持つ分子を設計することで分離積層構造を意図的に作製し、機能性の向上を狙う結晶工学の指針となる。また**TAT**では、**NBC**



単一では達成できなかったアンビポーラー特性を単一分子で達成できる可能性が有り、**TAT** の平面 **COT** 構造が与える電子状態に興味をもたれる。

## 4-2. 論文リスト

[1] “Rearrangement of an aniline linked perylene bisimide under acidic conditions and visible to near-infrared emission from the intramolecular charge-transfer state of its fused derivatives”

M. Kojima, A. Tamoto, N. Aratani and H. Yamada, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 5698-5701.

[2] “Contraction of  $\pi$ -Conjugated Rings upon Oxidation from Cyclooctatetraene to Benzene via the Tropylium cation”

A. Tamoto, N. Aratani and H. Yamada, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 16388-16392.

[3] “Photophysical properties and structural analysis of modified methylene blues as near infrared dyes”

A. Tamoto, N. Aratani and H. Yamada, *J. Photochem. Photobiol. A.*, **2018**, in press.

投稿予定

[1] “Nanographene-Fullerene Interpenetrated Crystalline Composites Grown from Spontaneous Segregation to Form Atomic-scale Heterojunction”

A. Tamoto, D. Sakamaki, H. Tamura, S. Seki, A. L. Briseno, N. Aratani, H. Yamada, To be submitted.

#### 4-3. 謝辞

研究を行うにあたってご指導を賜りました有機光分子科学研究室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くださり、研究に関して助言をいただきましたバイオミメテック科学研究室の菊池 純一教授ならびに反応制御科学研究室の森本積准教授に厚く御礼申し上げます。

平素より研究に対して助言をいただきました葛原 大軌助教(現 岩手大学理工学部 物理・材料理工学科 助教)、鈴木 充朗助教ならびに林 宏暢助教に心より感謝いたします。

Time-Resolved Microwave Conductivity (TRMC 法)測定を行うにあたり快く測定していただきました京都大学大学院 工学研究科 分子工学専攻 関修平教授、酒巻 大輔特定助教、NBC-C<sub>3</sub> とフラーレン C<sub>70</sub> の共結晶の単結晶 X 線構造解析の測定を行うにあたり快く測定していただきましたブルカー 与座 健治博士、広島大学の学部生時にご指導をいただきました瀧宮和男教授 (現 東北大学大学院 理学研究科 化学専攻 有機化学第二研究室 教授)、尾坂 格准教授 (現 広島大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 反応設計化学研究室 教授) に厚くお礼申し上げます。

研究留学において、快く受け入れていただき、さらに単結晶電界効果トランジスタの作製・評価のご指導ならびに海外生活のご助力を賜りました University of Massachusetts Amherst, Department of Polymer Science and Engineering, Alejandro Briseno 教授ならびに Briseno グループの皆様 に心より感謝いたします。

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、技術職員の浅野間 文夫様、西川 嘉子様、片尾 昇平様、河端 俊介様に深く感謝いたします。また平素よりご助力を賜りました奈良先端科学技術大学院大学の職員の皆様、有機光分子科学研究室の皆様、同回生の岡部拓也氏、田村 悠人氏、松本 彬伸博士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による研究支援援助のもとに行われ、ここに謝意を表します。

最後に、ここまで自分を見守り、支援してくださった両親に深く感謝の意を表し、謝辞とします。