

学位論文 博士

ナノカーボン分子の低対称化による機能発現に関する研究

2022年3月1日

奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科
先端科学技術専攻 機能有機化学研究室

上原 慧士

目次

	Page
第 1 章 緒言	
1-1 分子と対称性	2
1-2 多環芳香族炭化水素	2
1-3 ナノカーボンの化学	4
1-4 対称性と分子設計	6
1-5 本論文の概要	9
1-6 References	11
第 2 章 ナフタレン架橋型 2 層グラフェンモデルの合成	
2-1 序論 : グラファイトとグラフェン	14
2-2 二層グラフェン	14
2-3 グラフェンのキラリティー	14
2-4 二層グラフェンモデル分子の合成と分離	18
2-5 二層グラフェンモデル分子の結晶構造解析	21
2-6 二層グラフェンモデル分子の光学特性	22
2-7 結論	32
2-8 Supporting information	
2-8-1 Instrumentation and Materials	33
2-8-2 Experimental Sections	35
2-8-3 NMR	36
2-8-4 HR-MS	38
2-8-5 X-Ray Crystal Data	39
2-8-6 DFT Calculations	41
2-9 References	42
第 3 章 1,8-ナフタレン架橋アズレン 2 量体の合成	
3-1 序論 :アズレン	47
3-2 アズレン縮環多環芳香族化合物	48
3-3 アズレンを含む π 共役分子の合成方法	50

3-4	二層アズレンの分子設計	51
3-5	ナフタレン-ビスアズレン縮環体の合成と結晶構造	52
3-6	ナフタレン-ビスアズレン縮環体の光学特性	54
3-7	ナフタレン-ビスアズレン縮環体の DFT 計算	55
3-8	ナフタレン-ビスアズレン縮環体の芳香族性	57
3-9	結論	61
3-10	Supporting information	
3-10-1	Instrumentation and Materials	62
3-10-2	Experimental Sections	63
3-10-3	NMR	64
3-10-4	HR-MS	67
3-10-5	X-Ray Crystal Data	68
3-11	References	72

第 4 章 アズレン置換オリゴレンの合成

4-1	序論 :アセンとリレン	76
4-2	近赤外吸収色素としてのテリレン誘導体	76
4-3	研究背景	78
4-4	アズレン置換オリゴレンの合成	80
4-5	アズレン置換オリゴレンの結晶構造	81
4-6	アズレン置換オリゴレンの光学特性	85
4-7	アズレン置換オリゴレンの DFT 計算	86
4-8	NICS 値による芳香族性の見積もり	90
4-9	アズレン置換オリゴレンの電気化学特性	91
4-10	アズレン置換オリゴレンの安定性	92
4-11	本研究の分子設計の優位性と今後の展開	93
4-12	結論	96
4-13	Supporting information	
4-13-1	Instrumentation and Materials	97
4-13-2	Experimental Sections	98
4-13-3	NMR	102
4-13-4	HR-MS	108

4-13-5 X-Ray Crystal Structures	111
4-14 References	115

第5章 アズレン置換ヘキサベンゾコロネンの合成

5-1 序論：ナノグラフェンとしてのヘキサベンゾコロネン誘導体	117
5-2 アズレン置換ヘキサベンゾコロネンの分子設計	119
5-3 アズレン置換ヘキサベンゾコロネンの合成	120
5-4 アズレン置換ヘキサベンゾコロネンの結晶構造	123
5-5 アズレン置換ヘキサベンゾコロネンの光学特性	124
5-6 アズレン置換ヘキサベンゾコロネンの DFT 計算	126
5-7 アズレン置換ヘキサベンゾコロネンの電気化学特性	129
5-8 結論	130
5-9 Supporting information	
5-9-1 Instrumentation and Materials	131
5-9-2 Experimental Sections	132
5-9-3 NMR	141
5-9-4 HR-MS	150
5-9-5 X-Ray Crystal Structures	155
5-10 References	160

第6章 総括

6-1 総括と今後の展望	162
研究業績	164
謝辞	165

第1章

緒言

本論文では、高対称なナノカーボン分子を低対称化することによって発現する特異な機能の開拓を目指した。化学的に安定でシンプルな低分子有機化合物を共有結合でつなぎ、強力な空間的相互作用や π 共役を異方化することで、高対称分子では発現しない円偏光発光や近赤外吸収などの光物性発現を達成した。

本章では、多環芳香族炭化水素およびナノカーボン材料の構造や特性について、分子の対称性に着目して概観し、本博士論文の概要について述べる。

1-1. 分子と対称性

対称とは、対称操作による変換によってかわらないことであり、科学の基本概念や芸術の様式美にも現れる。化学反応では、回転対称性をもつ試薬や触媒を用いると遷移状態の数が減少し、選択性が高まる^[1]。対称性の存在は構造決定を容易にし、電子遷移の予測、結晶学や分光学のデータの解釈、分子軌道の構築などに不可欠である。

軌道の対称性の保存という概念は、約 50 年前に、なぜ特定の協奏反応が許され、他の反応が許されないかを説明するのに役立つ強力なウッドワード・ホフマン則として登場した^[2]。また、対称性は化合物の合成において、選択性を高めるだけでなく、その分析の容易さとしても機能する。電子分光法では、観測される電子遷移は軌道の対称性に支配され、赤外およびラマン分光法では、選択則が許容される振動モードの特定に役立つ。NMR 分光法では、分子の対称性からくる化学的・磁氣的等価性が、スペクトルを解釈する上で重要な指針となる。

ラポルテの規則は、中心対称の分子 (反転中心を持つもの) に適用される分光的選択則である。ラポルテの規則は、パリティが保存される電子遷移 (反転中心に対して対称であっても反対称であっても、すなわち g [偶] \rightarrow g [偶]、あるいは u [奇] \rightarrow u [奇]) は禁制である、と述べる。こういった分子における許容遷移は、($g \rightarrow u$ あるいは $u \rightarrow g$) のパリティの変化を含まなければならない。結果として、分子が中心対称であるとなれば任意の p 軌道内あるいは d 軌道内での遷移は禁制である^[3]。

しかしながら、対称中心が乱れた時には禁制遷移は許され、実際に、一見禁制の遷移が実験で観測される。対称中心の乱れは、ヤーン・テラー効果や非対称振動といった様々な理由で起こる。

1-2. 多環芳香族炭化水素

多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: PAHs) は、複数の芳香環から構成される縮環化合物で、通常はヘテロ環や、置換基を含まない炭素と水素のみからなる化合物である。このような化学物質のうち最もシンプルなものは、2つの芳香環が縮環したナフタレンと3環化合物のアントラセンとフェナントレンである。

多くの PAH は電荷を持たない非極性分子であり、芳香環に非局在化した電子が存在することが特徴である (Figure 1-1)。環構造には4員環や5員環、7員環などが存在するが、多くが6員環で構成される。これらの化合物は紫外・可視域に構造固有の光学特性を示し、また、分子同士が重なりやすい性質から半導体などの電子特性も示す。

以下は、環の数や配置が異なる PAH の例である。

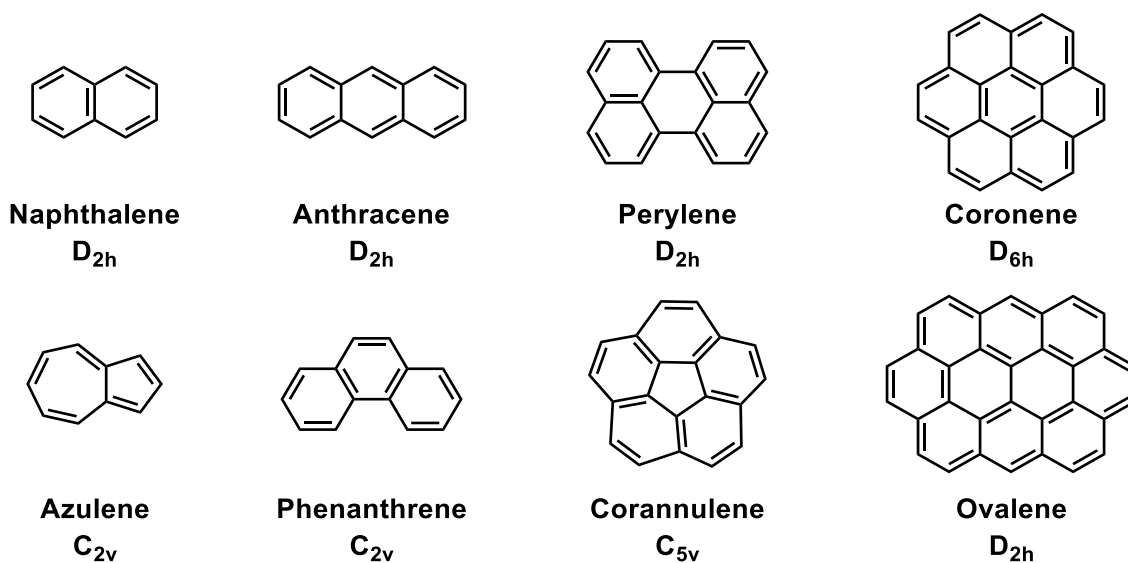


Figure 1-1. Representative polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).

ナフタレン、アントラセン、コロネンは、すべての炭素原子と水素原子が同一平面上に存在する。これは、隣り合う炭素の sp^2 混成軌道が結合してできた σ 結合が、炭素原子と同じ平面上にあるためである。このような化合物は、分子の平面が対称面であるため、アキラルである。他方、PAH の中には平面ではないものもある。場合によっては、分子のトポロジーや炭素-炭素結合の硬さ（長さや角度）によって、非平面性を余儀なくされることもある。例えば、7つのベンゼン環が縮環したコロネンとは異なり、5つのベンゼン環と中央に5員環をもつコラニユレンは、お椀型の形状をしている。凹型と凸型の構造は、比較的低いエネルギー障壁（約 11 kcal/mol）で反転する^[4]。また、炭素骨格だけを見ると平面的に見える他の PAH も、その周辺の水素原子間の反発や立体障害によって歪んでいる場合がある。

交互炭化水素 (antennant) は、共役系をもつ不飽和炭化水素の各炭素原子に交互に*印をつけることができる分子をいい、ひとつおきの炭素原子に*印をつけると、「*付き炭素」同士または「*なし炭素」同士が隣り合わない (Figure 1-2)。環状、平面、 $(4n + 2)\pi$ 電子を満たす化合物は Hückel 芳香族性をもつ。



Figure 1-2. Structures of antennant.

1-3. ナノカーボンの化学

ボトムアップ方式で得られる分子性 (サブナノサイズ) ナノカーボンは、構造が明確で一義的な性質を示す。有効な π 共役を達成することにより、導電性の向上、吸収や発光特性 (電子状態) の制御、レドックス活性の利用など、様々な機能を生み出すことができる。代表的なナノカーボンはフラレンやカーボンナノチューブ、グラフェンであり、これらの一部分を切り出した構造が分子性ナノカーボンと呼ばれる。

フラレンは 0 次元の球状分子であり、フラレン C₆₀ が報告されて以来、C₇₀ やさらに高次のフラレン、ケージ内の空間に金属や小分子を取り込んだ内包フラレンの研究が盛んに進められている^[5]。また、有機化合物としては例外的に LUMO が低く、有機 n 型半導体の代表的な化合物でありしばしば分子エレクトロデバイス材料として用いられる。フラレンの作製法には接触アーク放電法がある。ヘリウムガスを満たした容器内で、炭素を電極としてアーク放電を行うことでフラレンが生成する^[6]。その後、有機溶媒に溶解させ、液体クロマトグラフィーを用いて精製するのが一般的な分離方法である。一方で、従来の有機合成による生成は難しく、2002 年に Scott らによって初めて全合成が達成された際は、最終ステップが瞬間真空熱分解法 (Flash Vacuum Pyrolysis: FVP) によるものであった (収率は 1%未満)^[7]。その後、トルキセンを用いた前駆体から変換反応によりフラレンを合成する手法が報告され、効率の良い化学合成法として期待されている^[8]。

カーボンナノチューブは 1 次元の筒状分子であり、単層^[9]および多層^[10]のチューブが報告されている。カーボンナノチューブも筒の内部空間に分子や原子を取り込むことができ、内包カーボンナノチューブ (ピーポッド) の研究が行われている^[11]。カーボンナノチューブはエッジ部分の構造で物性が変化することも知られており、金属的または半導体的性質を示す。そのため、次世代の半導体素材としての期待も高い。現在のカーボンナノチューブは主に、アーク放電法^[10,11b]、レーザーアブレーション法^[12]、化学気相成長法^[13]によって合成されている。アーク放電はフラレンと同様の装置で作製される。しかし不純物が多く生成効率が悪いことが欠点である。一方、化学気相成長法は触媒を用いてメタンやアセチレンを原料としてチューブを成長させる方法であり、その最終形状は触媒金属の種類や大きさによってある程度コントロールできる。さらに近年、スーパーグロース法^[14]が開発され、高純度かつ大量に生産できるようになった。したがって最近では上で述べたエッジ構造の制御へと関心が移っている。

グラフェンはグラファイトの原子層一層分の 2 次元分子であり、ゼロバンドギャップやその優れた熱、電気伝導性からも盛んに研究が進められている^[15]。グラフェンの作製方法は 2 つに大別できる。数十層からなる大きな構造から 1 枚のグラフェンシートを取

り出す化学的剥離法や機械的剥離法などのトップダウン法と、多環芳香族炭化水素などの小さな分子をつなぎ合わせるボトムアップ法である (Figure 1-3)^[16]。現在のトップダウン作製法によって得られるグラフェンでは構造やサイズの完全な制御は困難であり、原子、低分子レベルでの詳細な物性評価が行えない。さらなる応用のためには構造や分子サイズの変更による物性への影響の詳細な研究が不可欠である。グラフェンの一部を切り出した π 共役拡張分子である PAHs は、構造の明確なグラフェンモデル分子として注目を集めている。

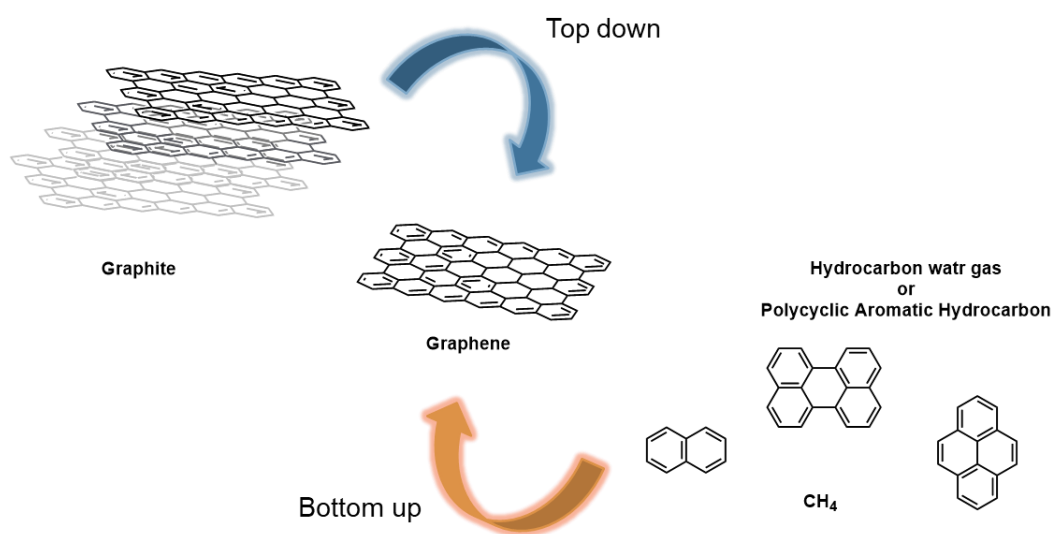


Figure 1-3. Top-down (left) and bottom-up (right) strategies of graphene construction.

これまでに、純粋に炭素と水素のみで構成された6員環のみからなる π 平面を拡張した分子や、6員環以外の環構造を含む分子、ヘテロ原子を含む分子などが研究されてきた^[17] (Figure 1-4)。

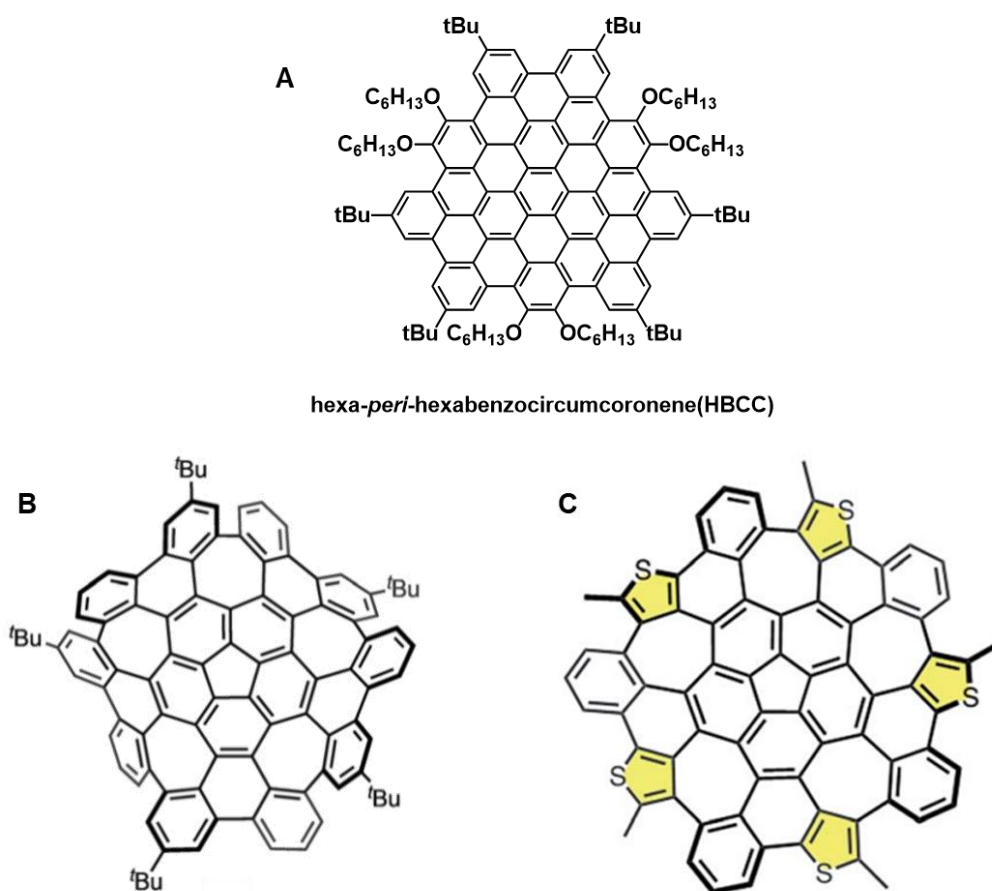


Figure 1-4. Planar and non-planar molecular graphene models A^[17a], B^[17b] and C^[17c].

ボトムアップ手法で得られるこれらの分子は構造やサイズが厳密に決定される。また、分子設計の自由度が高く置換基の導入なども容易である。分子構造がグラフェンやグラファイトの性能にどのような影響を及ぼすかを調べるためには好適である。

1-4. 対称性と分子設計

バルクの炭素材料についても対称性の概念が有効に利用されてきた。グラフェンはグラファイトの原子層一層分の2次元分子であり、ゼロバンドギャップやその優れた熱、電気伝導性からも盛んに研究が進められてきた (Figure 1-5)。単層グラフェンのバンドギャップはゼロであるが、グラフェンを二枚重ねることで、層の内側と外側の区別が発生し、この層間距離に依存したバンドギャップが生まれることが報告されている。また単層グラフェンでは表と裏が存在しないため、通常不斉は存在しないが、二層グラフェンの特異性として、キラリティも注目され始めている。近年、二層グラフェンはそのねじれ角によって絶縁体から超伝導へと特性が劇的に変化することも報告されている。

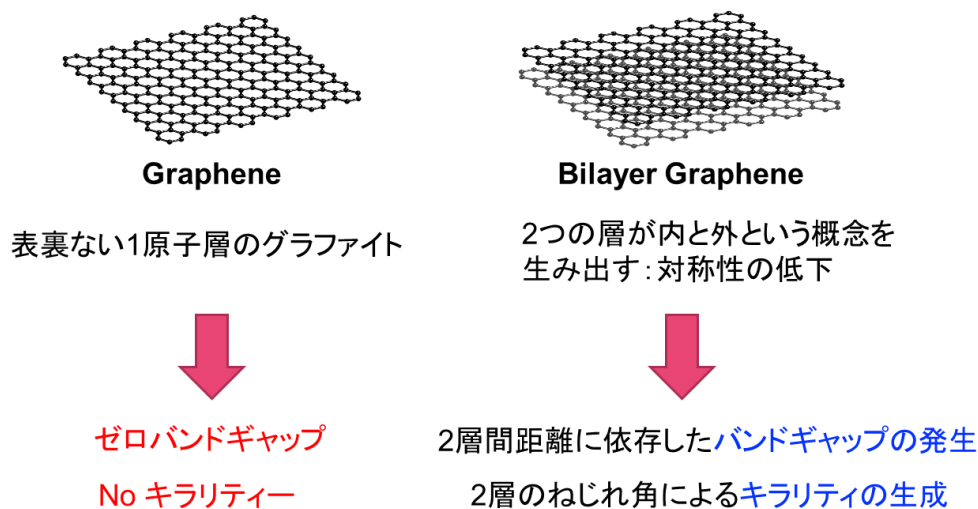


Figure 1-5. Symmetry of graphene and bilayer graphene.

上に述べた例はふたつのナノカーボンの位置関係による対称性の低下を扱うが、これ以外にも、化合物そのものの対称性を下げることも考えられる。例えば、ナフタレンの構造異性体であるアズレンは、ナフタレンと同じ 10 個の sp^2 炭素からなる PAH であるため全く同じ分子量だが、対称性が高く HOMO と LUMO が縮退するナフタレンと比べ、小さな HOMO-LUMO ギャップから長波長の吸収を示し、1.08 Debye の双極子モーメントを有することや、Kasha 則に反して S_2 励起状態から発光するなどユニークな分子として知られている (Figure 1-6)。

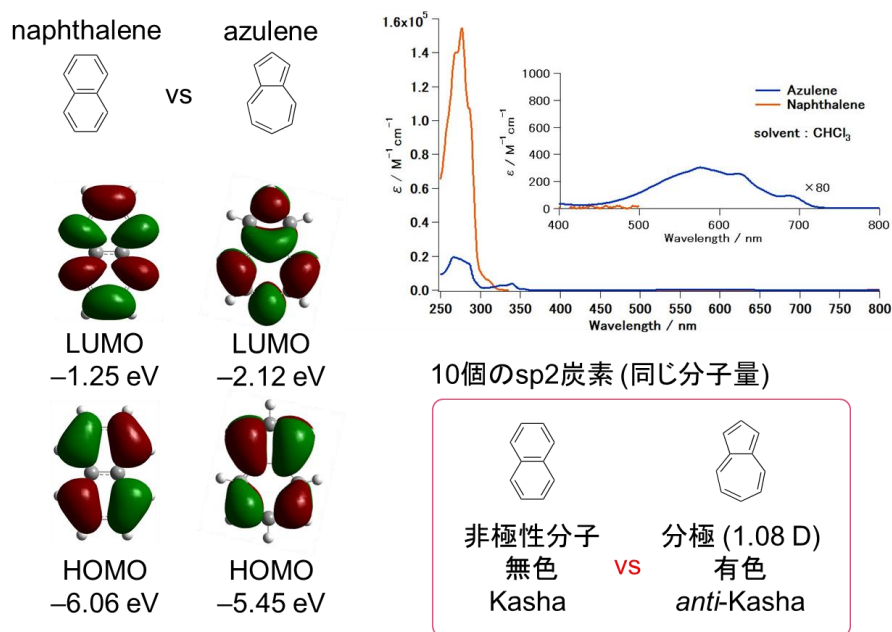


Figure 1-6. Difference of azulene and naphthalene.

本研究では、高対称なナノカーボン分子を低対称化することによって発現する特異な機能の開拓を目指した (Figure 1-7)。1つは、高対称な PAH を重ねることで分子の裏・表を区別し、不斉炭素原子をもたないキラリティーの発現を目指す分子設計である。上述したように、平面 PAH は対称面をもちアキラルであるため、裏と表でその性質は変わらない。一方、グラフェンを二枚を重ねると、表と裏 (内と外) が区別され、面間距離に依存したバンドギャップが発生する。グラフェン二枚の重なり方を変化させると、その二面角と電子状態 (酸化状態) によって材料の性質が絶縁体/超伝導でスイッチすることが 2018 年に明らかにされた^[18]。二層グラフェンの分子モデルとして炭素シートの非対称的積層によっても、色素間相互作用の特異性が表れると期待できる。また、一般的に高対称な PAH ではそのフロンティア分子軌道が縮退し、光学特性として最長吸収波長が対称禁制になる。2つ目は、ナフタレンとアズレンが構造異性体である点に注目した、分子のサイズを変えずに分子に異方性を生み出す分子設計である。6員環からなる PAH に対して 5員環と 7員環を導入する非対称化によって、分子内分極が発生し全く異なる光学特性を示すと考えられる。具体的には、ナフタレン (紫外域のみ吸収をもつ) の構造異性体であるアズレンは、低分子ながら 700 nm まで達する長波長吸収を示すこと、 S_2 励起状態から発光することなど、通常の芳香族化合物とは極端に異なる性質をもつ。本研究では対称性を下げることで起きる異方性化の影響を念頭に、化学的に安定でシンプルな低分子有機化合物を共有結合でつなぎ、強力な空間的相互作用や π 共役を異方化することで、高対称低分子では発現しない円偏光発光や近赤外吸収などの光物性発現を達成できる。この2つの分子設計により、分子の対称性の低下によるナノカーボン分子の機能発現を目指した。

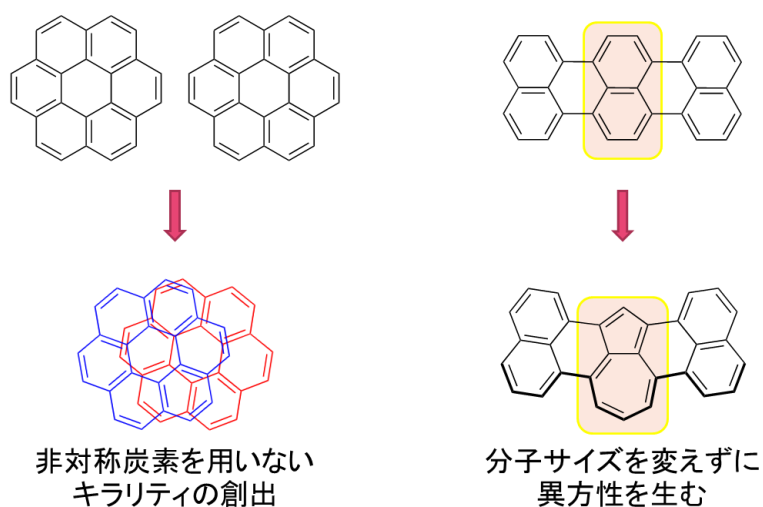


Figure 1-7. Molecular design to produce function by symmetry lowering.

1-5. 本論文の概要

第1章では、多環芳香族炭化水素およびナノカーボン材料の構造や特性について、分子の対称性に着目して概観し、本博士論文の概要について述べた。

2章では、3章以降の研究テーマのきっかけとなった1,8-ナフタレン架橋コロネン2量体の合成について述べた。これまでに、分子性ヘリカルグラフェンの報告はあるものの、キラルなツイスト型二層ナノグラフェンの電子状態の研究報告はほとんどなく、これらの知見はナノカーボン化学の発展に重要である。また、ナフタレンの1,8位は空間的に近接しており、これまで通常のカロスカップリング反応の基質とされることが限られていた。申請者はナノグラフェンとしてC24からなるコロネンを選択し、1,8-ナフタレン架橋によって生成する回転異性体(C2S, C2A)を分離した。さらに、*anti*体C2Aにおいてアキラルなコロネンが二層重なることでキラリティが発生し、光学分割することでそのキロプティカル特性を明らかにした。その結果、CDスペクトルのコットン効果に対応する**bisignate**な円偏光発光を観測した。

次に、第3章ではナフタレンの構造異性体で非交互非ベンゼノイド芳香族化合物であるアズレンを対面型(H会合状態)で積層させたアズレン2量体分子がどのような発光挙動を示すか構造-物性相関の観点から興味をもち、2-ホウ素化アズレンと1,8-ジブロモナフタレンのカロスカップリング反応を行った。しかしながら、予想に反して得られた化合物は結合した一箇所が転位したスピロ化合物と縮環二量体であった。後者は縮環によって有効に π 共役系が拡張し、900 nmまで吸収スペクトルが長波長シフトした。さらに新たにできる7員環の反芳香族性を、シクロヘプタトリエンルアニオンの 8π 電子系の挙動と考察した。

3章の結果に基づき行った1-ホウ素化アズレンと1,8-ジブロモナフタレンとのカロスカップリング反応で、ナフタレンの1,8位とアズレンの1,8位が縮環した、ペリレンの初めての構造異性体を単離することに成功した。4章では、オリゴリレン(ナフタレンの1,8位縮環体)の一部のナフタレンをアズレンで置換した、置換オリゴリレンの合成、構造、物性について述べた。従来のオリゴリレンと比較し炭素原子一つの位置の違いにより引き起こされる物性の変化が大きく、特に吸収スペクトルで顕著であった。テリレン以上のオリゴリレンは難溶性のため研究例が少ない。今回、溶解性や安定性を考慮した分子設計によりアズレンとナフタレンを交互に縮環した一連のリレン構造異性体の合成法を確立した。対称性を下げることで起きる異方性化から、C30という低分子で近赤外領域(0.75-1.4 μm)を吸収する化合物の合成を達成した。

4章ではアズレンの一次元方向への縮環で効率的な近赤外吸収を実現した。次に二次

元方向への拡張が物性におよぼす影響に興味をもち、5章では、アズレンの2位でベンゼン環に置換し、隣接するフェニル基と縮環し得られる二次元拡張アズレン置換ヘキサベンゾコロネンの合成と物性について述べた。1,4-アズレン二置換および1,2,4,5-アズレン四置換ベンゼンは部分的な縮環反応しか進行しなかった。一方、1,3,5-アズレン三置換ベンゼンで完全縮環体を得た。類似構造であるヘキサベンゾコロネン ($\lambda_{\text{abs}} = 460 \text{ nm}$, $\epsilon = 220 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) と比較し吸収スペクトルの長波長化 ($\lambda_{\text{abs}} = 820 \text{ nm}$) を達成したが、分子全体では3回対称の化合物であり、最長波長の振動子強度は小さかった ($\epsilon = 748 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)。今後、非交互炭化水素を含むナノグラフェンとして、積層構造や層間化合物への応用が期待される。

最後に、第6章で本博士論文の総括と今後の展望について述べ、本論文をまとめる。

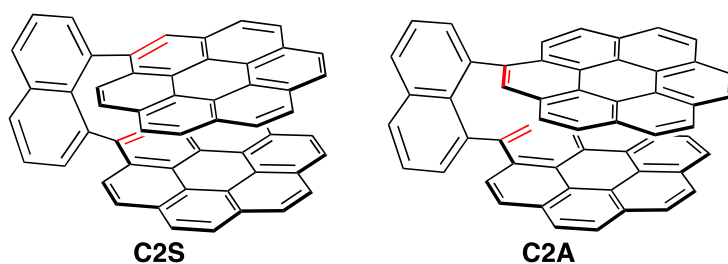
1-6 References

- [1]. a) C. Moberg, *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 653. b) C. Moberg, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 558–564.
- [2]. a) R. B. Woodward, Roald Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395. b) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781.
- [3]. O. Laporte, W. F. Meggers, *J. Opt. Soc. Am.* **1925**, *11*, 459-463.
- [4]. a) L. T. Scott, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1920–1921.
- [5]. a) M. Murata, Y. Murataab, K. Komatsu, *Chem. Commun.* **2008**, 6083–6094. b) K. Komatsu, M. Murata, Y. Murata, *Science*. **2005**, *307*, 238-240. c) M. Murata, S. Maeda, Y. Morinaka, Y. Murata, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15800.
- [6]. R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8634-8636.
- [7]. L. T. Scott, M. M. Boorum, B. J. McMahon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner, A. de Meijere, *Science*. **2002**, *295*, 1500.
- [8]. G. Otero, G. Biddau, C. S-Sánchez, R. Caillard, M. F. López, C. Rogero, F. J. Palomares, N. Cabello, M. A. Basanta, J. Ortega, J. Méndez, A. M. Echavarren, R. Pérez, B. G-Lor, J. A. M-Gago, *Nature*. **2008**, *454*, 865-869.
- [9]. a) S. Iijima, T. Ichihshi, *Nature*. **1993**, *363*, 603-605. b) D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature*. **1993**, *363*, 605-607.
- [10]. S. Iijima, *Nature*. **1991**, *354*, 56-58.
- [11]. a) B. W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi, *Nature*. **1998**, *396*, 323-324, b) C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Leek, J. E. Fischerk, *Nature*. **1997**, *388*, 756-758, c) N. Murakami, H. Miyake, T. Tajima, K. Nishikawa, R. Hirayama, Y. Takaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3821–3824.
- [12]. T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 49.
- [13]. A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama, *J. Cryst. Growth.* **1976**, *32*, 335-349.
- [14]. K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science*. **2004**, *306*, 1362-1364.
- [15]. a) H. Zhou, W. J. Yu, L. Liu, R. Cheng, Y. Chen, X. Huang, Y. Liu, Y. Wang, Y. Huang, X. Duan, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2096–2104. b) Q. Bao, K. P. Loh, *ACS Nano*. **2012**, *6*, 5,

- 3677–3694. c) A. Kaplan, Z. Yuan, J. D. Benck, A. G. Rajan, X. S. Chu, Q. H. Wang, M. S. Strano, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4530-4571.
- [16]. a) A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y. J. Chabal, M. Chhowalla, V. B. Shenoy, *Nature Chemistry*. **2010**, *2*, 581. b) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science*. **2004**, *306*, 666–669. c) Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, S-S. Pei, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 113103. d) K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J-H. Ahn, P. Kim, J-Y. Choi, B. H. Hong, *Nature*. **2009**, *457*, 706-710.
- [17]. a) Q. Zhang, H. Peng, G. Zhang, Q. Lu, J. Chang, Y. Dong, X. Shi, J. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5057–5064. b) H-A. Lin, Y. Sato, Y. Segawa, T. Nishihara, N. Sugimoto, L. T. Scott, T. Higashiyama, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2874 –2878. c) H-An Lin, K. Kato, Y. Segawa, L. T. Scott, K. Itami, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 2326–2330. d) T. Dumsclaff, B. Yang, A. Maghsoumi, G. Velpula, K. S. Mali, C. Castiglioni, S. D. Feyter, M. Tommasini, A. Narita, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4726-4729. e) P. I-Garcia, J. M. F-Garcia, I. Fernandez, J. Perles, N. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 11864-11870. f) S. Ma, J. Gu, Z. Luo, Y. Zhu, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16887-16893. g) Z. Qiu, S. Asako, Y. Hu, C-W. Ju, T. Liu, L. Rondin, D. Schollmeyer, J-S. Lauret, K. Müllen, A. Narita, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14814-14819. h) I. Benkyi, O. S-Krajewska, D. T. Gryko, M. Jaszunski, A. Stanger, D. Sundholm, *J. Phys. Chem. A.* **2020**, *124*, 695-703.
- [18]. a) Y. Cao¹, V. Fatemi¹, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, P. J-Herrero. *Nature*. **2018**, *556*, 43. b) Y. Cao¹, V. Fatemi, A. Demir, S. Fang, S. L. Tomarken, J. Y. Luo, J. D. S-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, R. C. Ashoori, P. J-Herrero, *Nature*. **2018**, *556*, 80.

第2章

1,8-ナフタレン架橋二層ナノグラフェンモデルの合成



24 個の sp^2 炭素からなるナノグラフェンであるコロネンを、1,8-ナフタレン架橋した対面型 2 量体を合成し、その回転異性体 (アトロップアイソマー) の分離と *anti* 体の光学分割した。それらの構造および分光的性質について明らかにした。

2-1. 序論: グラファイトとグラフェン

グラファイト (黒鉛) は、炭素原子が六角形に配列された結晶体である。天然に存在し、標準的な環境下では最も安定した炭素の形である。グラファイトは鉛筆の芯や潤滑油に使われ、熱や電気の伝導性に優れている。グラファイトは積層構造を持っており、その重なりは ABAB 配列の 3 次元構造である。また層間に様々な原子や分子を取り込むことができるため^[1]、リチウムイオンバッテリーの負極材料や水素ガスなどの貯蔵材料、有機反応への応用などが期待され盛んに研究されている。

グラファイトの原子層一層分であるグラフェンは、2 次元の六角格子に配置された共役 sp^2 炭素で構成されており、機械的強度が高く、大きなキャリア移動度や高い熱伝導性を示す優れた材料であり、電子、光学、化学、生物などの幅広い分野で応用が期待されている^[2]。グラフェンの優れた特性は、信号の発光、伝送、変調といった複数の機能を 1 つの材料で実現できることである^[3]。

2-2. 二層グラフェン

グラフェンの材料としてのポテンシャルは、二層グラフェン (Bilayer Graphene: BLG) の性質が明らかにされるにつれさらに上がった^[2b]。単層グラフェンのバンドギャップは基本的にゼロであるが^[4]、BLG では、2 枚のグラフェンを重ねることでバンドギャップが発生し^[5]、このバンドギャップは電界によって調整可能である^[6]。近年、BLG は、そのねじれ角によって絶縁体^[7]から超伝導^[8]へと特性が劇的に変化することが報告され、さらに注目を集めている。

二層グラフェンの特異性として、バンドギャップ以外にキラリティが注目されている。単層グラフェンではグラフェン面に表と裏が存在しないため、平面である限り不斉は存在しない。二枚のグラフェンを重ねることで、面の内側と外側が発生し、グラフェン格子の回転角でキラリティが発生する。

2-3. グラフェンのキラリティ

最近注目されているグラフェンのキラリティ研究分野は、ヘリカルグラフェン^[9]とツイスト二層グラフェンである^[10] (Figure 2-1)。ヘリカルグラフェンは、グラフェン層が共有結合によって一層に結合された螺旋階段上の構造を持っており、電圧をかけることで大きな磁界を発生でき電子機器への応用が期待される。純粋なグラファイトは弱いファンデルワールス力でスタックしているため異方性が高い反面、面に対して垂直な方向への物理特性の低下が懸念される。その点、連続的に螺旋を作るヘリカルグラフェンはそれらの欠点を克服できる可能性がある。ツイスト二層グラフェンは二層グラフェンにお

いて2次元結晶間の相対的な配向を制御した材料である。2枚のグラフェン間のねじれ角を変化することで、相互作用の変化により絶縁性や超電導が発現することが理論および実験にて確認されている。

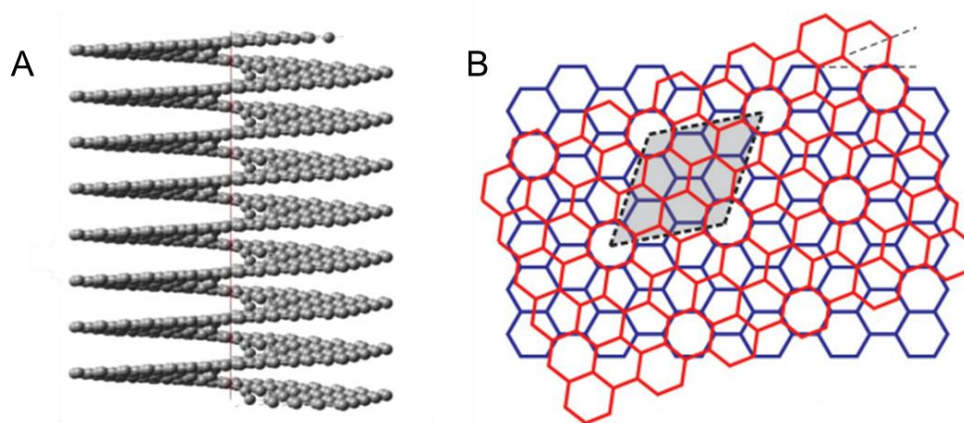


Figure 2-1. Helical graphene (A) and twisted bilayer graphene (B).

ヘリカルグラフェンの分子モデルはさかんに研究されているが^[11,12]、ツイスト二層グラフェンの対応する分子モデルは合成的な難しさからほとんど報告されていない^[13] (Figure 2-2)。これまでに合成された例は、2枚のヘキサベンゾコロネをヘリセン骨格によって融合し層間距離 3.6 Å の二層グラフェンモデルとしたもの^[11b]や、鎖状炭素結合により2枚をシクロファン構造に合成することで溶媒中において自己組織化し二層グラフェンモデルの挙動を示す化合物^[14]などがあげられるがその数は少ない。したがって、共有結合による強固な架橋構造をもつ二層グラフェンモデル分子を合成することで、プロトタイプモデルとしてツイスト二層グラフェンの特性を詳細に調べることができる。

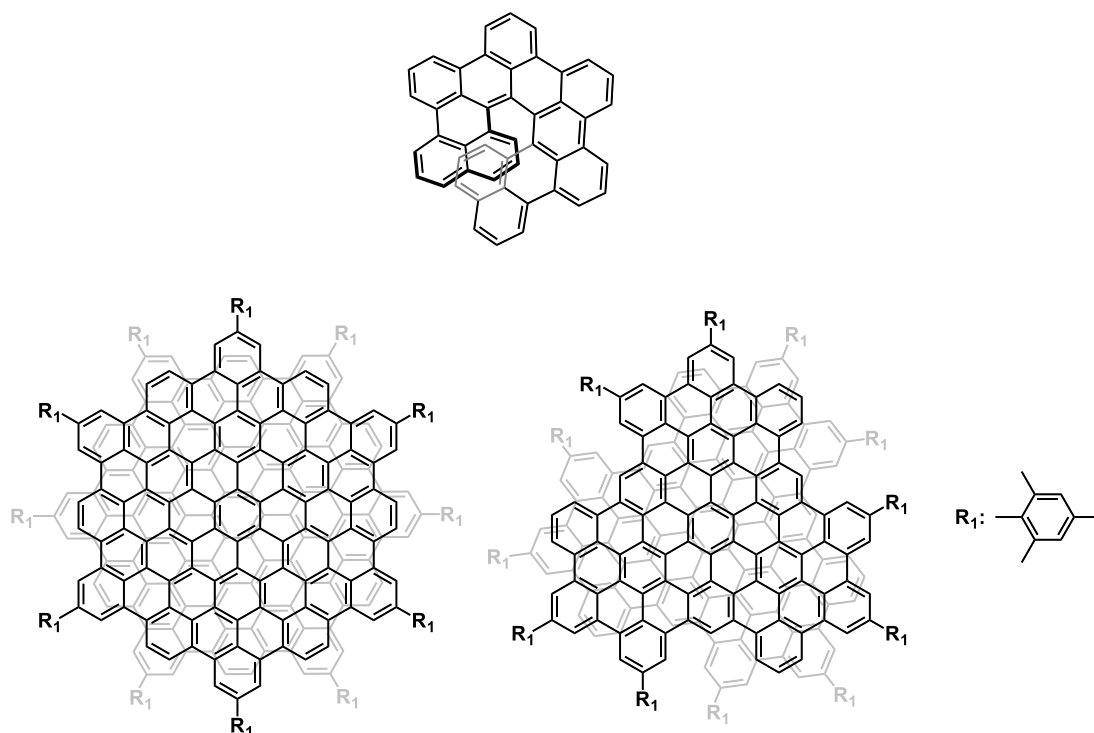


Figure 2-2. Helical graphene model^[11a] (top) and twisted bilayer graphene models^[13b] (bottom).

2章では、分子スケールの二層グラフェンモデル化合物として、1,8-ナフチレンで架橋した対面型コロネン二量体 **C2** の構築と、そのユニークな光学的特性について報告する。対面型 PAH 二量体としては、これまでにナフタレンやピレン、ポルフィリンなどの小分子をキサントンやアントラセンを架橋ユニットとする例が報告されてきた^[15]。合成戦略上は仕方がないもののこれらの例では2つの PAH 間の距離が離れており、強い電子的相互作用は望めない。そこで本研究では、PAH 二量体を合成するにあたり、近接するナノグラフェンユニット間の強い空間相互作用を実現するために1,8-ナフチレンユニットを選択した^[16]。モノマーユニットにはコロネンを用いた。 sp^2 炭素24個からなるコロネンは、剛直な平面構造から π スタックが容易であり、結晶中で1次元スタック構造を持つことやコロネンをコアにしたヘキサベンゾコロネンがカラムナー構造をもつ超分子形成^[17]に用いられる (Figure 2-3)。パラジウム触媒を用いたカップリング反応のコロネン化学への応用例は、すでいくつか文献に登場しているが^[18]、1,8-ナフタレン架橋はあまりにも結合位置が近接しているために、クロスカップリングの基質として選ばれることがこれまでにほとんど無かった^[19]。コロネンユニットがナフタレンの1,8位に結合している場合、1,1'結合および8,1''結合の周りの回転が制限されるため、回転異性体として *syn* 体および *anti* 体の積層二量体 (それぞれ **C2S** および **C2A** と命名) が得られると予想され、このうち *anti* 体はキラルなねじれ挙動を示すと考えられる。

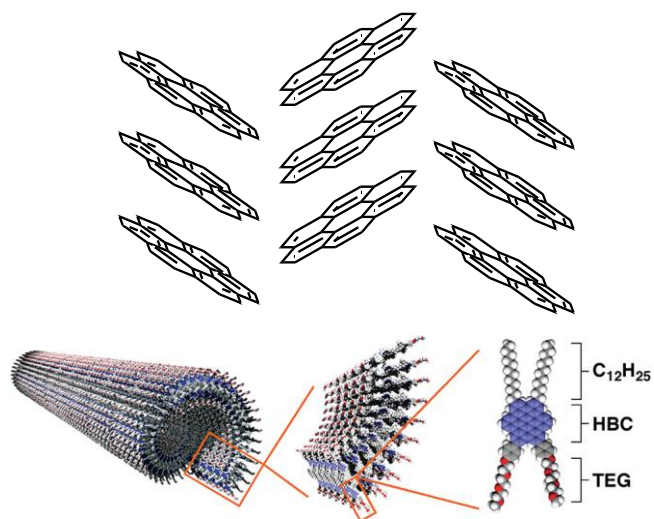


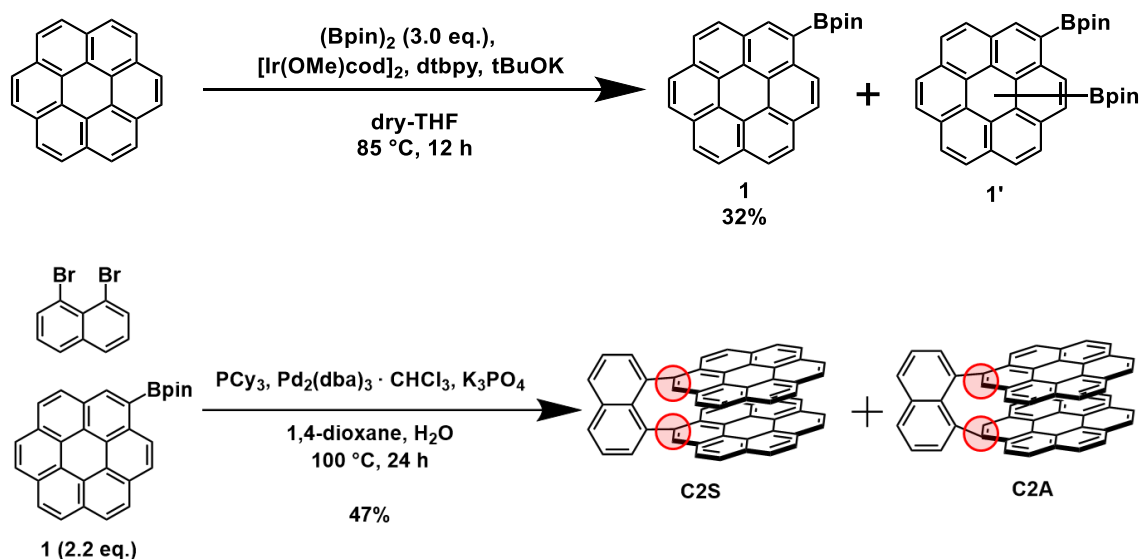
Figure 2-3. The Crystal structure of coronene (top) and Supra Molecular Chemistry of coronene-based derivative (bottom).

またコロネンはアントラセンのような光二量化反応が進行しにくい系であるとされるため、二層の π 平面分子同士が相互作用した安定な物性評価に繋がると期待できる。ナフタレンの1,8位における炭素-炭素原子間の距離はおよそ 2.6 \AA であり、通常の π スタックよりも十分に短い距離に強制的にコロネンを配置することで、積層分子特有の相互作用の発現に繋がると考えた。

2-4. 二層グラフェンモデル分子の合成と分離

これまでに機能有機化学研究室では 1,8-ナフタレン架橋分子を用いたペリレンの二層分子の合成が行われていた^[20]。この分子では強力に近接された π 平面によって、稀薄溶液中にもかかわらずペリレンのエキシマー発光が観測されたことや、共有結合でその 2 面がつながれていることで、その一電子酸化体の正電荷が非局在化し安定なカチオンダイマーとなることが考察された。しかし 2 面の会合状態において、結晶中では *syn* 体として H 会合体を形成しているが、溶媒中では固定化するほど回転障壁エネルギーが大きくなく、*syn* 体と *anti* 体の混合物となることが分かっている。したがって、回転障壁エネルギーの大きな π 平面の広い分子を用いることで固定された会合状態での物性評価が求められる。

そこで、ナノグラフェンとして 24 個の sp^2 炭素からなるコロネンを用いて二層グラフェン分子の合成を試みた。既知の合成法を参考にしてコロネンに対してビスピナコールボランをイリジウム触媒を用いて直接ホウ素化を行いモノホウ素化コロネン **1** を 32%の収率で合成した^[21]。副生成物として 2 つ以上のホウ素化が進行したコロネンが得られるため、ビスピナコールボランの等量などの検討を行ったが、これ以上の収率向上には至らなかった。**1** と 1,8-ジブロモナフタレンを 1,4-dioxane/ H_2O 混合溶媒中でパラジウム触媒を用いた鈴木-宮浦クロスカップリングにより、1,8-ナフタレン架橋コロネン 2 量体 **C2** を *syn* 体 *anti* 体合わせて収率 47%で得た (Scheme 2-1)。



Scheme 2-1. Synthetic route of 1,8-naphthylene-bridged coronene dimers.

化合物 **C2** は Scheme 2-1 に示されるように、コロネンの回転が立体障害によってお

さえられ、重なり方によって2つのアトロップアイソマー (**C2S**, **C2A**) が存在する。このことは実際に、混合状態の $^1\text{H NMR}$ および単結晶 X線構造解析によって確認した。回転異性体をそれぞれ単離するためにフラーレン分離に汎用されるカラム (ナカライテスク、Buckyprep カラム) を用いた。溶出溶媒にはトルエン/ヘキサン混合溶媒を用いて分離が確認できた (Figure 2-4)。

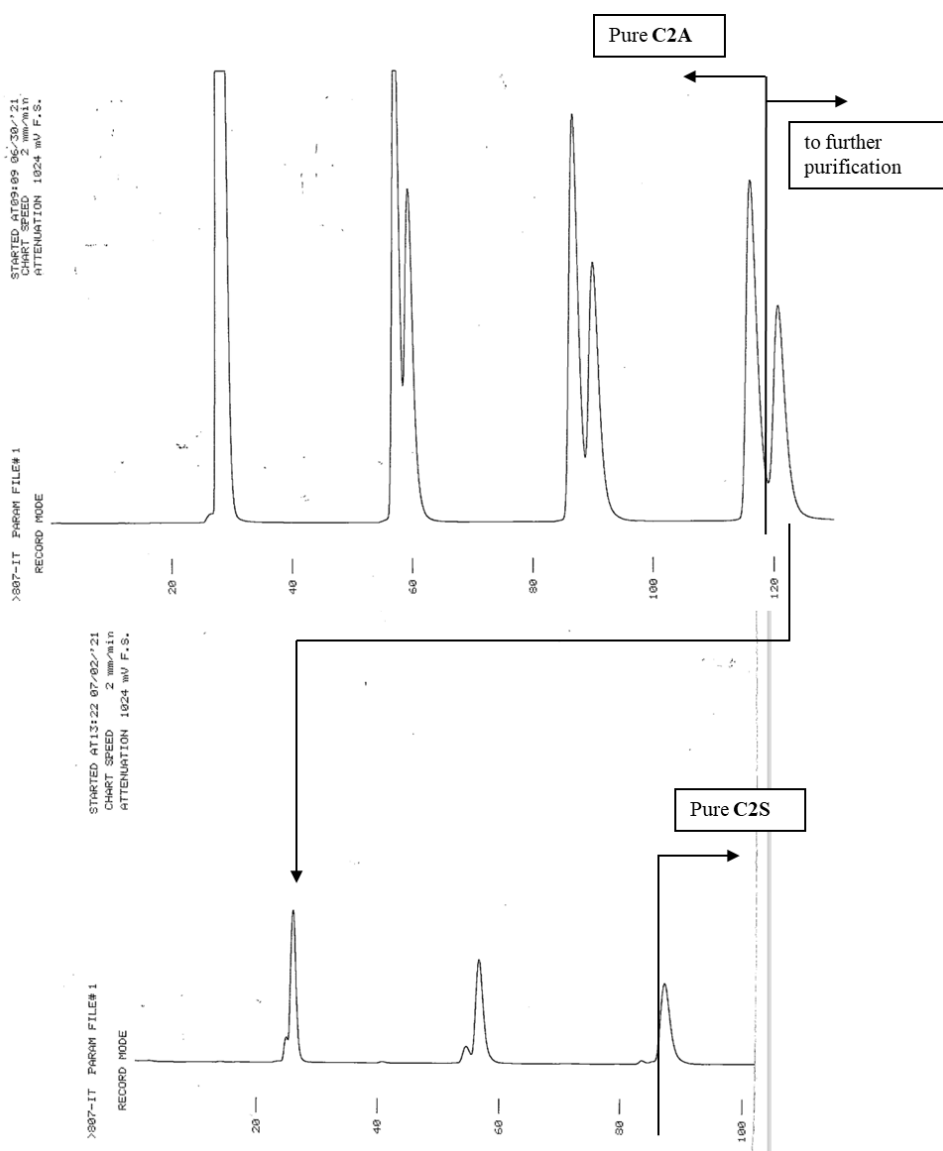


Figure 2-4. Buckyprep chromatogram (toluene/hexane = 1:1).

目的化合物が合成できていることは HR-MALDI-TOF-MS (Figure S2-4, 5)、 $^1\text{H NMR}$ (Figure 2-5) の測定と、DFT 計算による回転異性体それぞれのシュミレーション結果 (Figure 2-6) の比較から同定した。コロネンとナフタレンの結合の隣に位置するプロトンがシングレットのピークとして観測でき、シミュレーションの結果から *anti* 体のほ

うが高磁場にピークが観測されると見積もられ、Buckyprep カラムで流出する前半のピークを *anti* 体、後半を *syn* 体と帰属した。

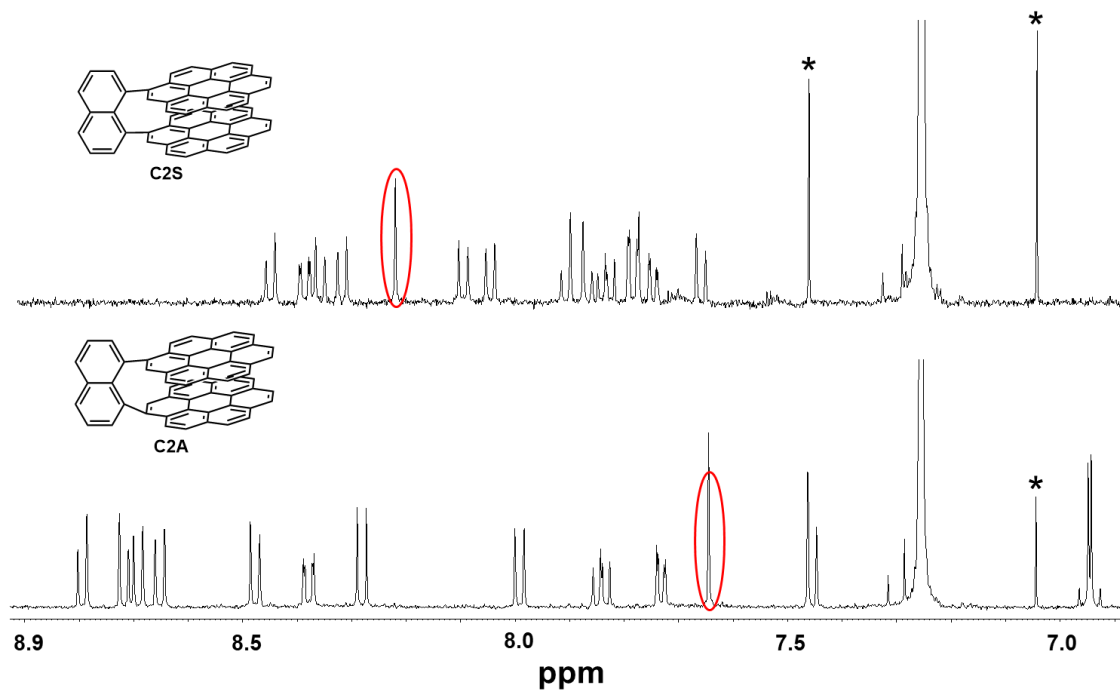


Figure 2-5. ^1H NMR spectra of C2S and C2A in CDCl_3 .

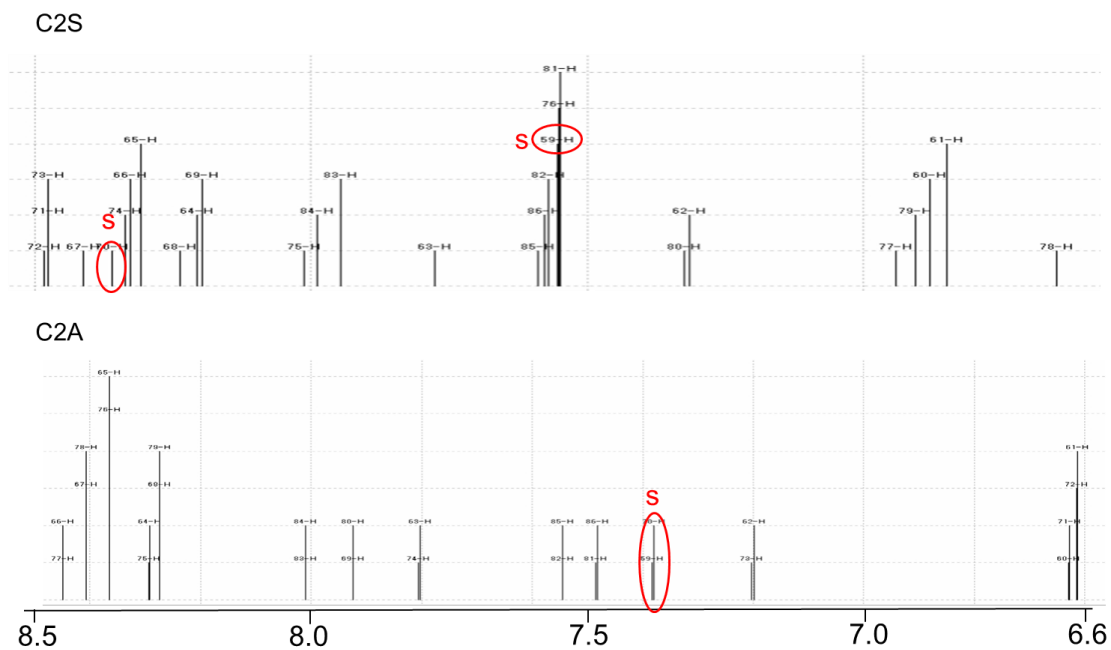


Figure 2-6. The calculated ^1H NMR spectra of C2S (top) and C2A (bottom) simulated by GIAO DFT method ($\omega\text{B97XD}/6\text{-}31\text{G}(2\text{d},\text{p})$)^[22].

2-5. 二層ナノグラフェンモデル分子の結晶構造解析

それぞれ単離した純粋な回転異性体からは残念ながら結晶構造は得られなかったが、幸運なことに、光学分割する前の混合体溶液から単結晶が得られ、測定を行った結果、ディスオーダーとして解析することに成功した (Table S2-1)。存在する4つのディスオーダー構造のうち、占有率の高い2つを Figure 2-7 に示した。

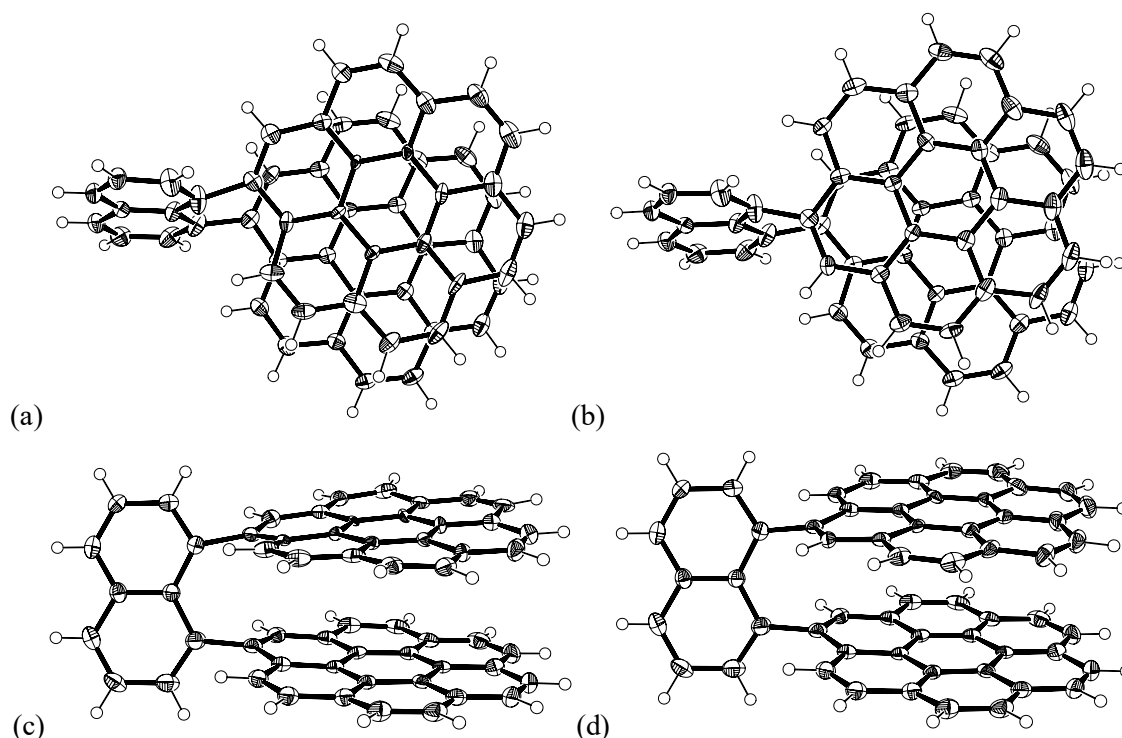
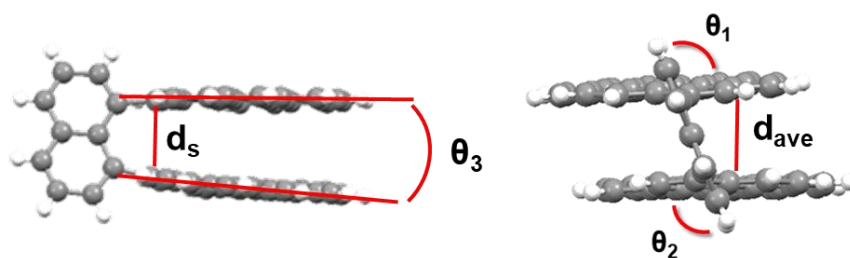


Figure 2-7. Crystal structure of C2: (a) top view of C2S, (b) side view of C2S, (c) top view of C2A and (d) side view of C2A.

コロネン平面の2面角は C2S、C2A とともにほぼ平行になっており、平均面間距離 (d_{ave}) は、C2A で 3.36 Å、C2S で 3.34 Å と通常の π スタック (3.4 Å) よりも若干短くなっていることが明らかになった。さらに面間最短距離 (d_s) は C2A で 3.04 Å、C2S で 3.00 Å と炭素原子のファンデルワールス半径の和よりも大幅に短くなっており、2つの面間で大きな相互作用が期待された。2枚の積層構造は *syn* 体においては典型的な AB 型の構造を示す^[23]一方、*anti* 体においてはねじれた構造となっており、そのねじれ角は 19.6 度であった。

単結晶構造解析の結果と DFT 計算による最適構造の面間距離と傾き角を比較したところ計算結果と良く一致することを確認した (Figure 2-8)。



compound	d_s [Å]	d_{ave} [Å]	θ_1 [°]	θ_2 [°]	θ_3 [°]
C2A (X-ray)	3.04	3.36	71.6	70.3	3.96
C2A (DFT)	3.00	3.31	73.8	73.8	4.05
C2S (X-ray)	3.00	3.34	69.5	71.6	5.03
C2S (DFT)	3.02	3.33	74.7	75.6	3.94

d_s : the shortest atom-to-atom distance. d_{ave} : a mean-plane distance. θ_3 : Dihedral angle between two PAH planes.

Figure 2-8. Experimental and theoretical structural parameters of C2.

2-6. 二層ナノグラフェンの光学特性

対面型二量体は H 二量体と呼ばれるが、通常吸収スペクトルがモノマーに対して短波長シフトする Kasha のモデルが知られている^[24]。

発色団同士の相対位置は、色素分子の光学特性において重要な役割を果たす。大きな遷移双極子モーメントをもつ二つの色素を近接して配置する場合、Kasha の二量体モデルに従えば、励起子相互作用によりその配置に応じた吸収の分裂が見られる。例えば色素同士の遷移双極子モーメントが対面配置した場合 (H 会合) には、短波長側が許容、長波長側が禁制となり、吸収スペクトルは短波長シフトを生じ、色素同士の遷移双極子モーメントが平行に配置した場合 (J 会合) は、長波長側の吸収が許容、短波長側が禁制となり長波長シフトすることが分かっている (Figure 2-9)。近接した色素の立体配置とその物性変化についての議論は、これまでに多くの報告がされてきた。さらに、H 会合様式の対面型二量体は、低エネルギー側の吸収が禁制になることに対応して、無蛍光になる。

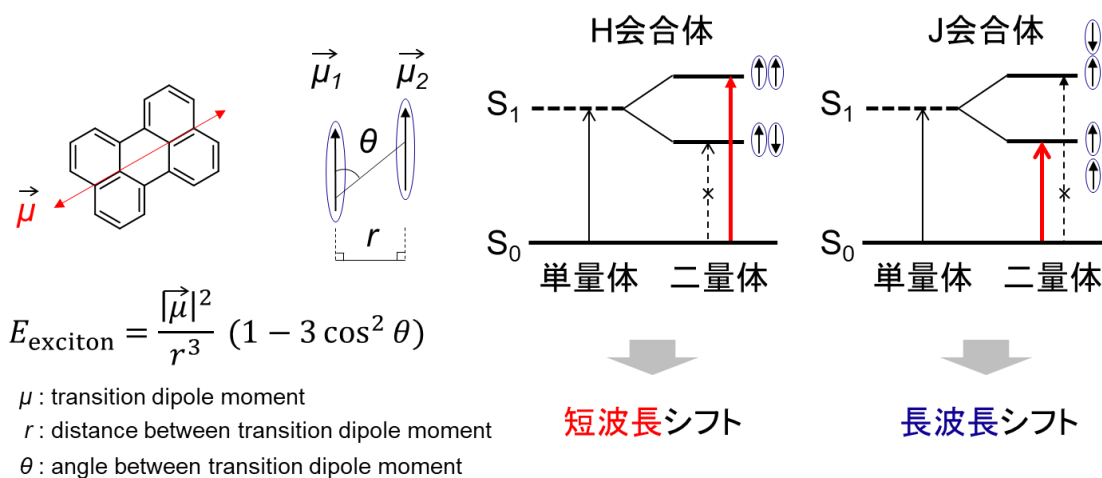


Figure 2-9. Energy diagram of H dimer and J dimer.

色素分子を近接化するためには、高濃度の溶液や結晶などの固体状態から、その会合状態の物性を評価できるが、このような手法では色素分子は隣接する分子間だけでなく、複数の分子間にわたって分子間相互作用が働くため、近接化された色素分子本来の特性の解析は困難である。一方、共有結合により近接位置に固定した分子では、色素同士の立体配置と物性の相関の解析が可能となる。

また、H 二量体においても例外的に長波長シフトすることが少数ながら報告されている (Figure 2-10)^[25]。これらの例外的な H 会合体では、通常の Kasha のモデルに従う励起子のクーロン結合のみに支配された空間依存性だけでなく電荷移動を伴う励起子結合との組み合わせにより、長波長シフトが起こると考察されている。Figure 2-10 に示すペリレンジイミドにおいても置換基を持つルテイン化合物においても、長波長側の A₁ の吸収において長波長シフトしていることがうかがえる。

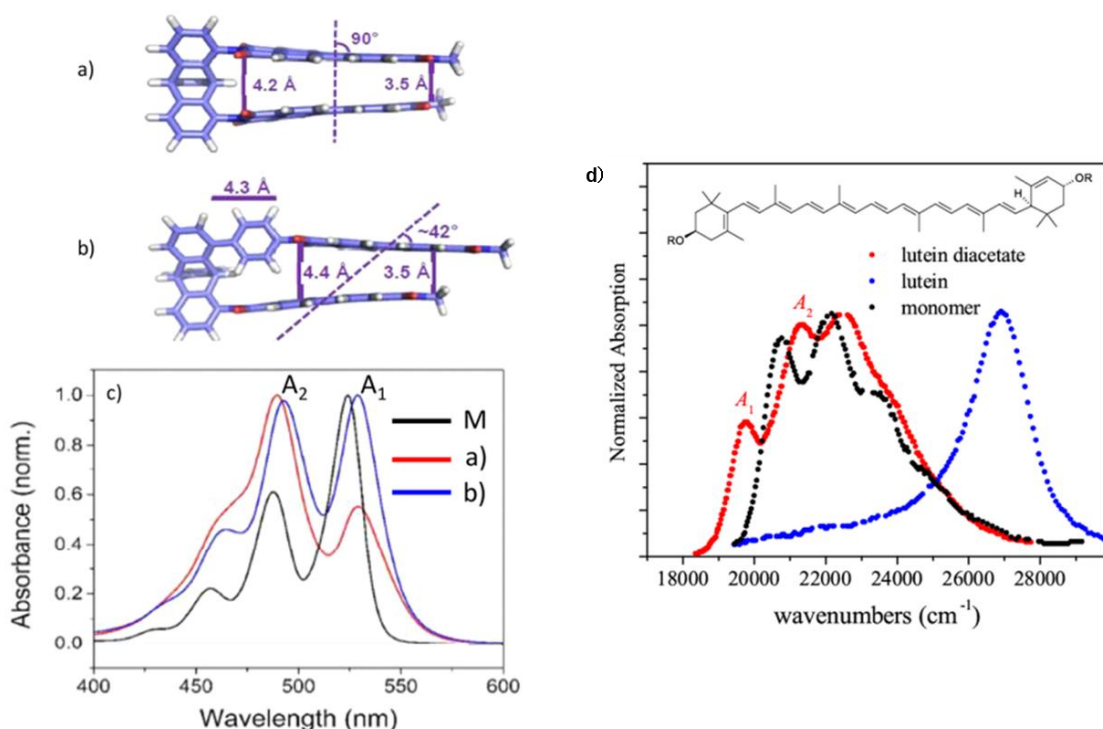


Figure 2-10. Cofacial (a) and slipped (b) triptycene-linked PDI complexes. (c) The corresponding absorption spectra along with the monomer (M : PDI) spectrum. (d) Lutein and lutein diacetate aggregate spectra measured along with the monomer in solution.

得られた化合物それぞれの塩化メチレン中の紫外可視吸収および蛍光スペクトルを Figure 2-11 に示す。どちらの化合物においても 450 nm までの非常にブロードな吸収スペクトルを示しており、300 nm 付近に強いピークが観測された。コロネンモノマーの長波長部分の吸収が禁制^[26]であるのに対して、**C2S**、**C2A** ともにその禁制が若干解けたことで小さな吸収ピークがそれぞれ観測された。

今回合成した化合物でも同様に、モノマーの 426 nm に対して **C2S** が 441 nm に、**C2A** が 437 nm に長波長シフトしていることが観測された。これは、近接されたコロネンにおいても電荷移動による励起子の結合が生まれていると考えられる。さらに、上述したように H 二量体の多くは蛍光スペクトルが観測されないが、**C2** では、塩化メチレン中でエキサイマー由来と考えられる 420-600 nm の範囲にブロードな蛍光が観測された (Figure 2-11) ^[27,28]。蛍光スペクトルがブロードである理由を調べるため、塩化メチレン (比誘電率: 9.1) と比較して極性の異なるトルエン (比誘電率: 2.4) やアセトニトリル (比誘電率: 37) で蛍光測定を行った (Figure 2-12)。しかし蛍光波長に変化は見られず溶媒効果は認められなかった。このため電荷移動 (CT) 発光ではないことが分かった。エキサイマー (励起二量体) は、励起状態分子と基底状態分子の二量体で、通常は蛍光ス

ペクトルのみに変化が現れ、吸収スペクトルは変化しない。コロネンダイマーは吸収スペクトルに長波長シフト (励起子結合 = exciton coupling) が見られるため、励起状態が二つのコロネン間で非局在化した励起子結合状態からの発光が考えられる。それぞれの絶対蛍光量子収率は **C2S** で 1%、**C2A** では 2% だった。脱気した塩化メチレン中で蛍光寿命を測定した。**C2S** で 21.3 ns、**C2A** では 26.3 ns となりモノマーの蛍光寿命 35.7 ns よりも短かった (Figure 2-13)。エキサイマー発光であれば、顕著な発光波長の長波長化が観測されるが、今回の結果は、エキサイマー形成を支持しないものであった。

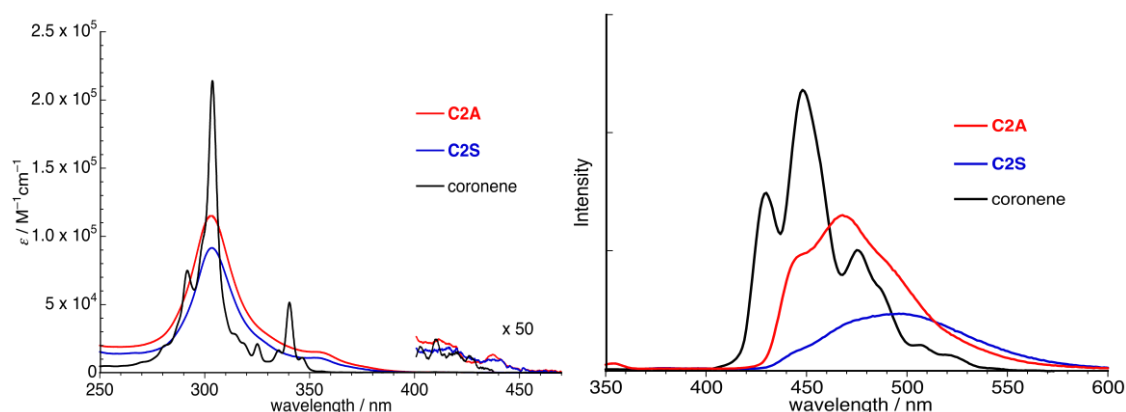


Figure 2-11. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of **C2A**, **C2S** and **coronene** in CH_2Cl_2 .

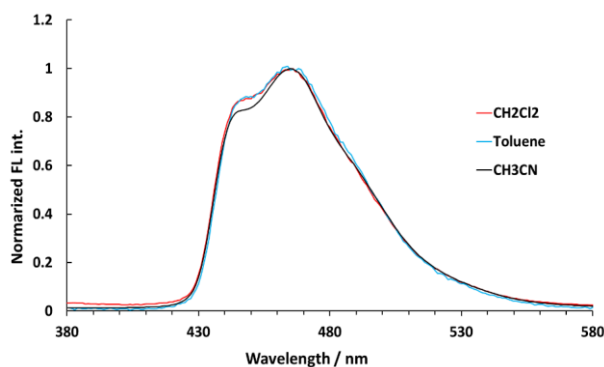


Figure 2-12. Fluorescence spectra of **C2A** in CH_2Cl_2 , toluene and CH_3CN .

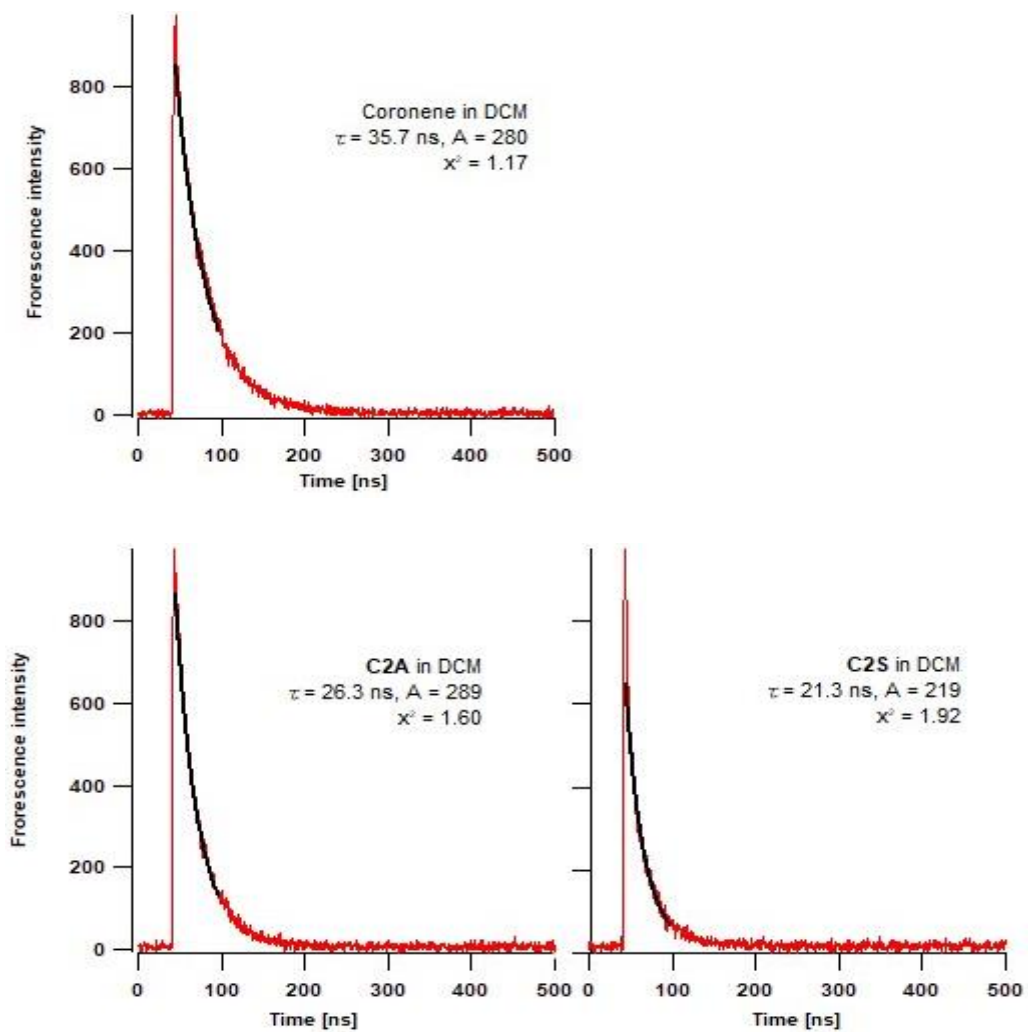


Figure 2-13. Fluorescence decay curves of C2A, C2S and coronene in CH₂Cl₂. Conditions: Excited at 340 nm.

anti 体のエナンチオマーの光学分割は、Cholester カラム (ナカライテスク) によってヘキサン/THF 混合溶媒を用いて達成された (Figure 2-14)。

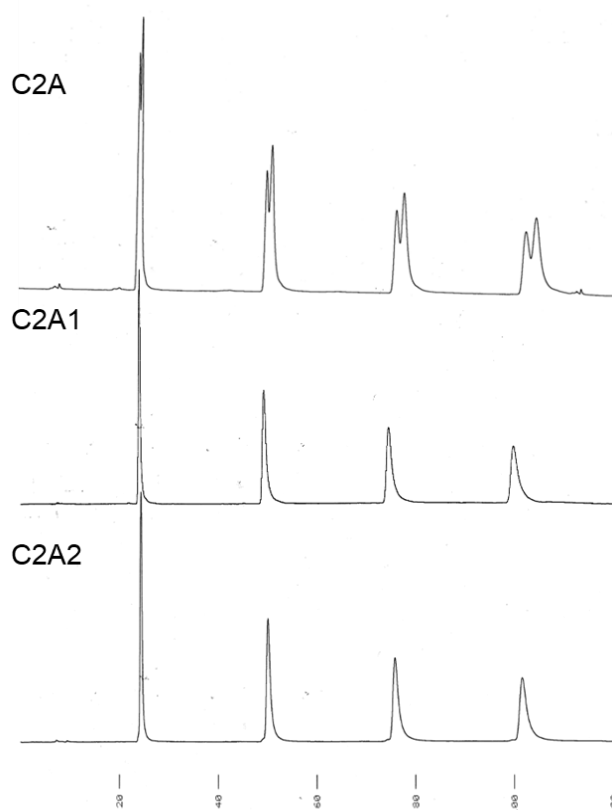


Figure 2-14. Cholester chromatograms of **C2A** (hexane/THF = 4:1).

分離したピークのそれぞれの光学純度は、単体の HPLC クロマトグラムに基づき 99%ee 以上と判定した。分離した第 1 ピークと第 2 ピーク (それぞれ **C2A1** と **C2A2** とする) は、鏡像の円二色性 (CD) スペクトルを示し、エナンチオマー分離が達成されたことを示した (Figure 2-15)。**C2A1** と **C2A2** の 440 nm 付近の CD シグナルは非常に小さいが、それぞれ正と負の Cotton 効果を示した。分散型の Cotton 効果が観察されたため、励起子キラリティ法^[29]を適用すると、正の第一 Cotton 効果を示す第 1 フラクション **C2A1** の絶対構造は、非経験的に時計回りにねじれた構造であると予測された (Figure 2-16)。

C2A1 および **C2A2** の CD スペクトルの異方性因子 g_{abs} 値の絶対値は、436 nm で 1.5×10^{-3} と中程度であった。さらにキラル **C2A** の絶対構造を確認するために、SpecDis ソフトウェアを用いて 250~450 nm における CD スペクトルの実験値と TD-DFT 計算値を比較した (Figure 2-15)^[30]。第 1 溶離液 **C2A1** の絶対構造は (1*R*,8*R*)-di(coronenyl)-naphthalene と高い similarity factor (0.87) で決定され、したがって第 2 溶離液 **C2A2** は (1*S*,8*S*)-di(coronenyl)naphthalene と決定された (Figure 2-16)。

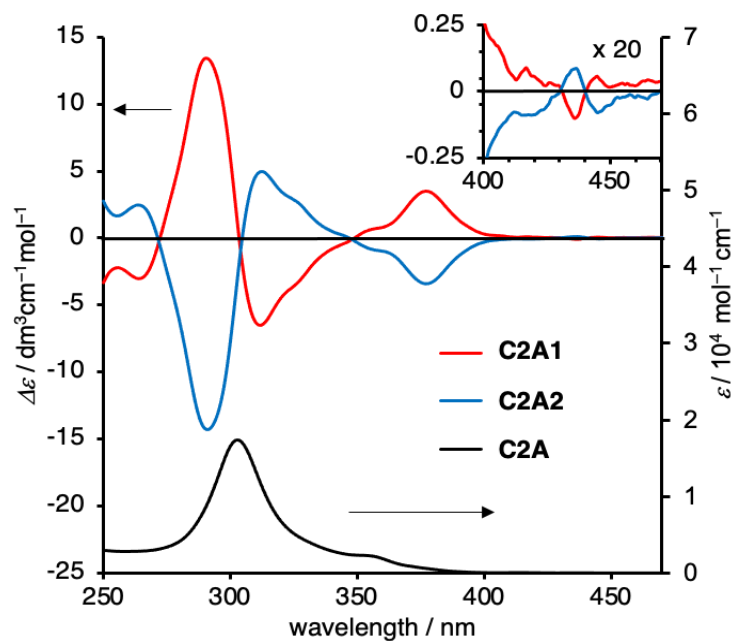


Figure 2-15. CD (top) and UV-vis absorption (bottom) spectra for the first (C2A1; red line) and second (C2A2; blue line) fractions, respectively, in CH_2Cl_2 .

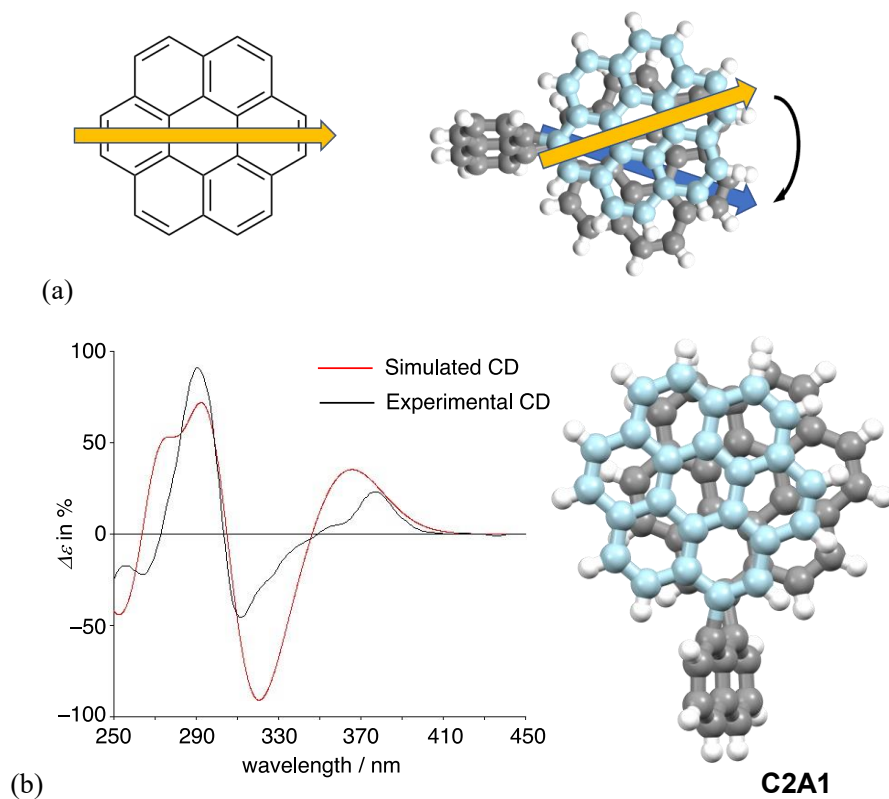


Figure 2-16. (a) Transition dipole moment of coronene monomer (left) and positional relation of

two transition dipole moments showing positive Cotton effect (right). (b) The CD spectrum of the first peak of **C2A** (black) in CH_2Cl_2 and the simulated CD spectrum of the enantiomer calculated from the structure shown above based on the TD-DFT method and using the SpecDis software package (red). From the obtained result, we assigned the absolute structure of **C2A1** as (1*R*,8*R*)-di(coronenyl)naphthalene with a similarity factor of 0.87.

さらに **C2A1** と **C2A2** は、鏡像の円偏光発光 (circularly polarized luminescence: CPL) スペクトルを示し、途中で符号の入れ替わる非常に珍しい bisignate 形状であった (Figure 2-17)。これらの CPL スペクトルは、我々の知る限りねじれた二層ナノグラフェンで初めて観測されたものである^[13]。**C2A1** と **C2A2** の異方性因子 $|g_{\text{lum}}|$ ($\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$) は、435 nm で 2.0×10^{-3} 、450 nm で 1.2×10^{-3} であった。これらに対応する CD スペクトルの符号と一致しており、**C2A** のヘリカルセンスが平面間の積層構造によってかなり強いことを示唆している^[31,32]。**C2A1** の 435 nm の(-)CPL シグナルは 435 nm の(-)CD から生じ、450 nm の(+)CPL シグナルは 445 nm の(+)CD から生じている^[31b]。ストークシフトが小さいことから、積層型二層構造が強固であることがわかる。

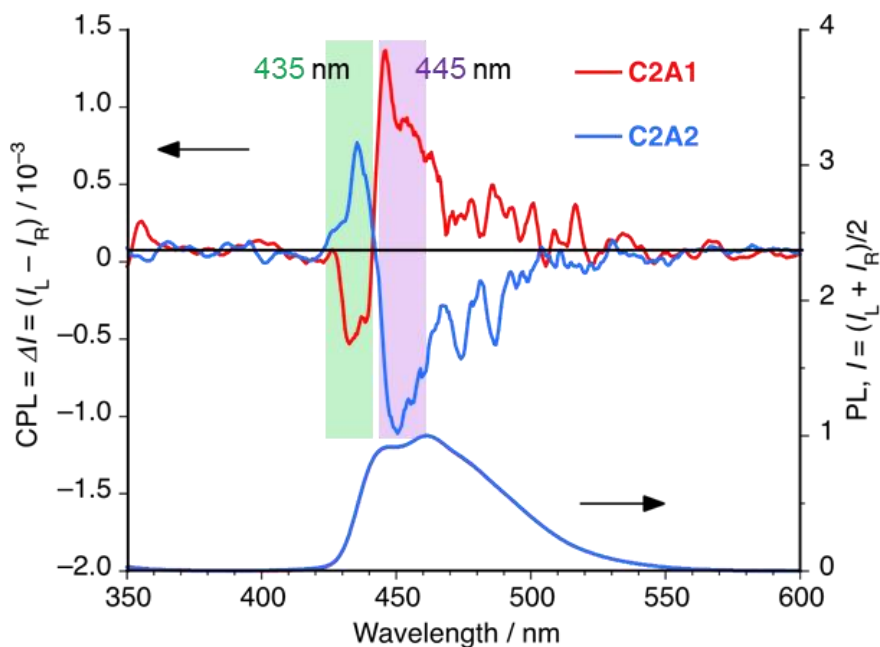


Figure 2-17. CPL (top) and photo luminescence (PL) (bottom) spectra of **C2A** in CH_2Cl_2 excited at 305 nm. Red and blue lines represent the CPL/PL spectra of the first and second fractions of **C2A**.

Bisignate な CPL は、二つの分子の CD couplet (分子 x-y 方向に分裂し、遷移電気双極子モーメントが交差し、遷移磁気双極子モーメントが直交、よって不斉な μ と m の積が正負に分裂) が CPL にも couplet (分子 x-y 方向に分裂し、交差) として出現することを意味する。現象としては以前より知られていたものの、短波長側が極端に小さく出ることが大半でノイズに紛れてしまうため、深く議論されるようになったのは最近である^[33]。

CD スペクトルは励起子分裂した吸収の強度に差が無いため、Cotton 効果が見られる吸収帯の CD 強度が等価で符号が逆になる。一方、CPL の場合は、通常 Kasha 則に従って振動緩和と内部転換から最低励起状態からの発光しか見えないため、普通は符号の入れ替わりは観測されない (長波長側のみが強度が十分に強い)。小さいながらも短波長側の発光が観測される bisignate な CPL はあまり例はない。これまでにはっきりと観測された例は 2 パターンあり、ひとつはカンファーで、これは 2 種類のコンフォーマーから別々の発光が観測されることが実験と計算から明らかになっている。もうひとつはピレン 2 つをつなぐ架橋鎖を短くした化合物^[32h]やヘリカルポリマーで超分子的に色素間距離が近接する例である (Figure 2-18)。こちらはこれまでに単結晶による解析が成された例がなく、実際の距離情報は無い。今回、2 つのコロネンの配置が X 線で確認でき、近距離にあり強く相互作用できる状態と bisignate な CPL の観測が両方できた初めての例になる。CPL を測定した溶液中でも、高い光学純度や小さなストークスシフト、シャープな NMR から分子の大きな動きが制限されていると考えており、短波長側からの発光が見える原因ははっきりしないが、これまでの例と合わせてキラル構造の強固さが重要であると考えられる。

分裂幅は距離以外にモーメント間の角度に依存するため、遷移双極子モーメント間の角度が 54 度に近いと分裂幅は小さくなる。

C2A は π 平面が大きく強固な二層型構造であり、はっきりとした bisignate な CPL を観測するために必要な条件を満たしている好例となった。

励起状態からのイベントは最低励起一重項から始まるという Kasha 則は、光化学/光物理学の分野でほとんどの化合物に当てはまる。しかし本研究で合成した 2 層ナノグラフィックモデルとしての対面型コロネン二量体 **C2A** は、Kasha 則に従わない anti-Kasha 則の実例となることを、CPL 分光法によってはじめて明確に示すことに成功した。

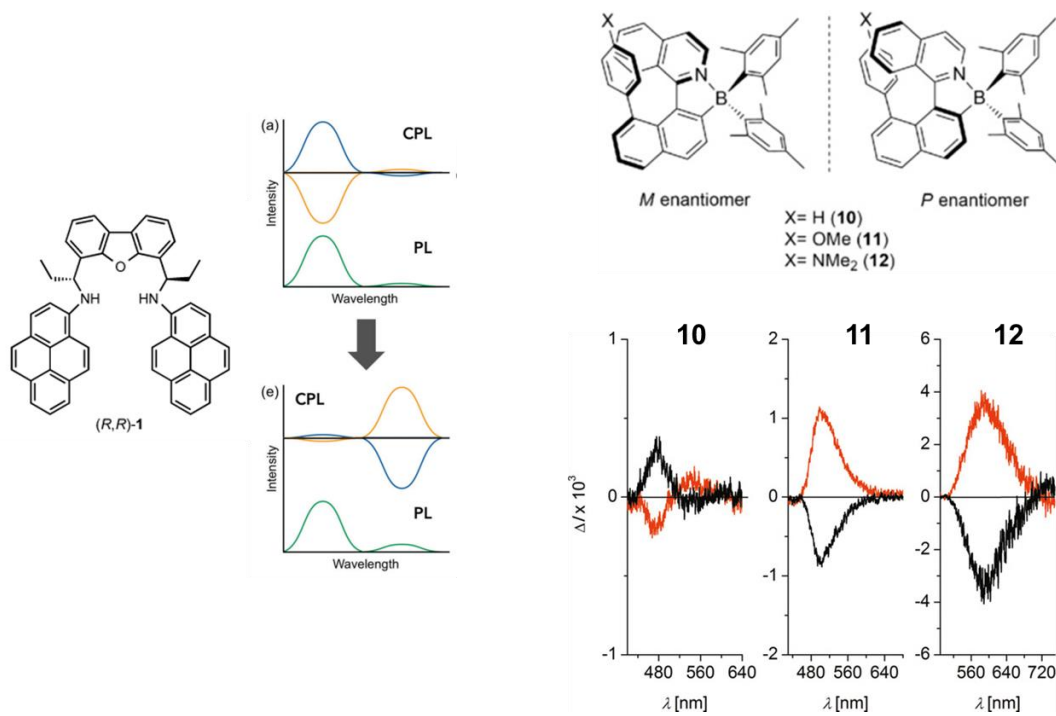


Figure 2-18. Bisignate CPL molecules^[32].

2-7. 結論

二層ナノグラフェンとして、1,8-ナフタレンで架橋されたコロネン二量体 **C2** の合成に成功した。X線結晶構造解析の結果、**C2** の *anti* 体は、キラルなねじれた二層構造のナノグラフェンであることがわかった。そこで、**C2** の *anti* 体を光学分割し、CD および CPL スペクトルを測定した。CD スペクトルでは最も長い吸収波長で Cotton 効果が観測され、それに対応する CPL スペクトルも観測された。**C2A** の $|g_{lum}|$ は、波長 435 nm で 2.0×10^3 、波長 450 nm で約 1.2×10^3 と中程度であった。本来 D_{6h} である高対称な PAH (コロネン) を二枚重ねることで分子の裏・表の区別から対称性が下がり、さらにツイスト構造によって不斉炭素原子をもたないキラリティーの発現に成功した。また、H 二量体構造でありながら単量体と比較して長波長側の吸収帯が観測され、これに対応する *bisignate* な CPL を観測したことで、Kasha 則に従わない *anti-Kasha* 則の実例としてツイスト二層ナノグラフェンで初めて明確に示すことに成功した。

ボトムアップ法では架橋ユニットを変えることでナノグラフェン面の平面間距離を調整することができる。バルクの二層グラフェンでは面間距離によってバンドギャップが変化するように、二層ナノグラフェンも面間距離に依存した光学特性や電子特性が期待できる。ナノグラフェンのサイズが **C24** とまだ小さいため光学特性の測定にとどまっているが、今後今回の分子設計を応用して π 系を拡張することで、二面間距離による色素間での相互作用の変化や二面の裏表からなるキラリティーに依存した光学的な特性に加え、二面角に応じた半導体性能変化など、電子特性においても特異な機能が発揮できると期待される。

2-8. Supporting Information

2-8-1. Instrumentation and Materials

^1H NMR (600 MHz) and ^{13}C NMR (150 MHz) spectra were recorded using a JEOL JNM-ECX600 spectrometer at ambient temperature by using tetramethylsilane as an internal standard. The high-resolution MS were measured by a JEOL JMS-700 MStation (MALDI-spiral TOF MS). X-ray crystallographic data were recorded at 90 K using a BRUKER-APEXII X-Ray diffractometer using Mo-K α radiation equipped with a large area CCD detector.

Preparative HPLC system was constructed using a series of two $\phi 10 \times 250$ mm Buckyprep columns (Nacalai Tesque Inc., Kyoto, Japan), a JASCO UV-2075 Plus detector, and a JASCO PU-2080 Plus pump. Eluent: toluene/hexane = 1/1, v/v Temperature: 20°C, flow rate: 2.5 mL/min, injection volume: 3.0 mL, and detection: UV absorption at 365 nm. Chiral resolutions were performed at 20°C using a series of two $\phi 10 \times 250$ mm Cholester columns (Nacalai Tesque Inc.) fitted to a recycling preparative HPLC system, which was constructed using a JASCO UV-2075 Plus detector and a JASCO PU-2086 Plus pump. Eluent: hexane/THF = 4/1 (v/v), flow rate: 3.0 mL/min, injection volume: 0.5 mL, and detection: UV absorption at 326 nm.

UV-vis absorption spectra were measured using a JASCO UV/Vis/NIR spectrophotometer V-570, and fluorescence spectra were measured using a JASCO PL spectrofluorometer FP-6600. Fluorescence quantum yields were determined with a Hamamatsu Photonics C9920-02 Absolute PL Quantum Yield Measurement System using a calibrated integrating sphere system. CD spectra were recorded using a JASCO J-820 spectropolarimeter. Artefact-free PL and CPL spectra were obtained using a JASCO CPL-200 spectrofluoropolarimeter, which allowed us to avoid second- and third-order stray light due to diffraction grating. The spectrofluoropolarimeter was designed as a prism-based spectrometer with a forward scattering angle of 0°, and it was equipped with focusing and collecting lenses. In addition, a movable cuvette holder fitted on an optical rail enabled adjustment of the best focal point to maximize the PL and CPL signals. Simultaneous CPL and PL measurements allowed the quantitative evaluation of the degree of CPL efficiency relative to the PL, known as Kuhn's dissymmetry factor (g_{lum}), which is defined as $g_{\text{lum}} = (I_L - I_R)/(I_L + I_R)/2$, where I_L and I_R refer to the intensities of the left- and right-handed CPL, respectively. The g_{lum} value was evaluated as $g_{\text{lum}} = [\text{ellipticity (mdeg)}/32980/\ln 10] / \text{PL amplitude (Volts) at the CPL extremum}$.

TLC and gravity column chromatography were performed on Art. 5554 (Merck KGaA) silica gel plates and silica gel 60N (Kanto Chemical), respectively. All solvents and chemicals were

reagent-grade quality, obtained commercially, and used without further purification. For spectral measurements, spectral-grade CH_2Cl_2 was purchased from Nacalai Tesque. Borylated coronene **1** was prepared according to literature.^[21]

2-8-2. Experimental Sections

1,8-Naphthylene-bridged coronene dimers C2S and C2A: 1,8-Dibromonaphthalene (10.5 mg, 0.037 mmol), borylated coronene **1**^[21] (30.0 mg, 0.0704 mmol), Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (4.8 mg, 0.0046 mmol), PCy₃ (3.5 mg, 0.013 mmol) and K₃PO₄ (28.5 mg, 0.134 mmol) were mixed in a Schlenk tube containing with degassed 1,4-dioxane (1.3 ml) and water (0.13 ml). The mixture was heated at 100°C for 24 h under inert atmosphere. After cooled to room temperature, the reaction was quenched with water and extracted with CH₂Cl₂. The combined organic extracts were dried with anhydrous Na₂SO₄ and evaporated. The crude products were purified by a silica gel column chromatography (hexane/CH₂Cl₂ = 3:1, v/v) then GPC (CHCl₃), and a mixture of dimers **C2S** and **C2A** (11.9 mg, 48%) was obtained. The atropisomers were separated by Buckyprep column (toluene/hexane = 1:1, v/v) to afford **C2S** and **C2A** as white-yellow solids.

C2S: ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz, ppm): δ 7.67 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.76 (dd, *J* = 6.9 Hz, 1.4 Hz, 2H), 7.79 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.84 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.88 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.92 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.05 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.10 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.23 (s, 2H), 8.32 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.37 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.40 (dd, *J* = 8.4 Hz, 1.2 Hz, 2H), and 8.46 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H); ¹³C NMR could not be obtained by its low solubility; HR-MS (MALDI): *m/z* = 724.2191, Calcd for C₅₈H₂₈: 724.2186 [*M*]⁺; UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε [*M*⁻¹cm⁻¹]) = 304 (9.0 × 10⁴), 355 (1.1 × 10⁴), 415 (350), and 438 (200) nm.

C2A: ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz, ppm): δ 6.93 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.95 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.64 (s, 2H), 7.73 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.83 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.98 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.27 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.37 (dd, *J* = 8.4 Hz, 1.4 Hz, 2H), 8.47 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.64 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.68 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.71 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), and 8.78 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz, ppm): δ 119.11, 119.27, 119.78, 120.05, 121.13, 122.32, 123.82, 124.22, 124.45, 124.80, 124.95, 125.30, 125.33, 125.38, 125.52, 125.72, 126.26, 126.58, 126.92, 127.72, 128.14, 128.26, 129.68, 131.17, 133.02, 135.31, 136.99, and 139.33; HR-MS (MALDI): *m/z* = 724.2186, Calcd for C₅₈H₂₈: 724.2186 [*M*]⁺; UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε [*M*⁻¹cm⁻¹]) = 303 (1.2 × 10⁵), 355 (1.5 × 10⁴), 410 (450), and 438 (250) nm.

2-8-3. NMR

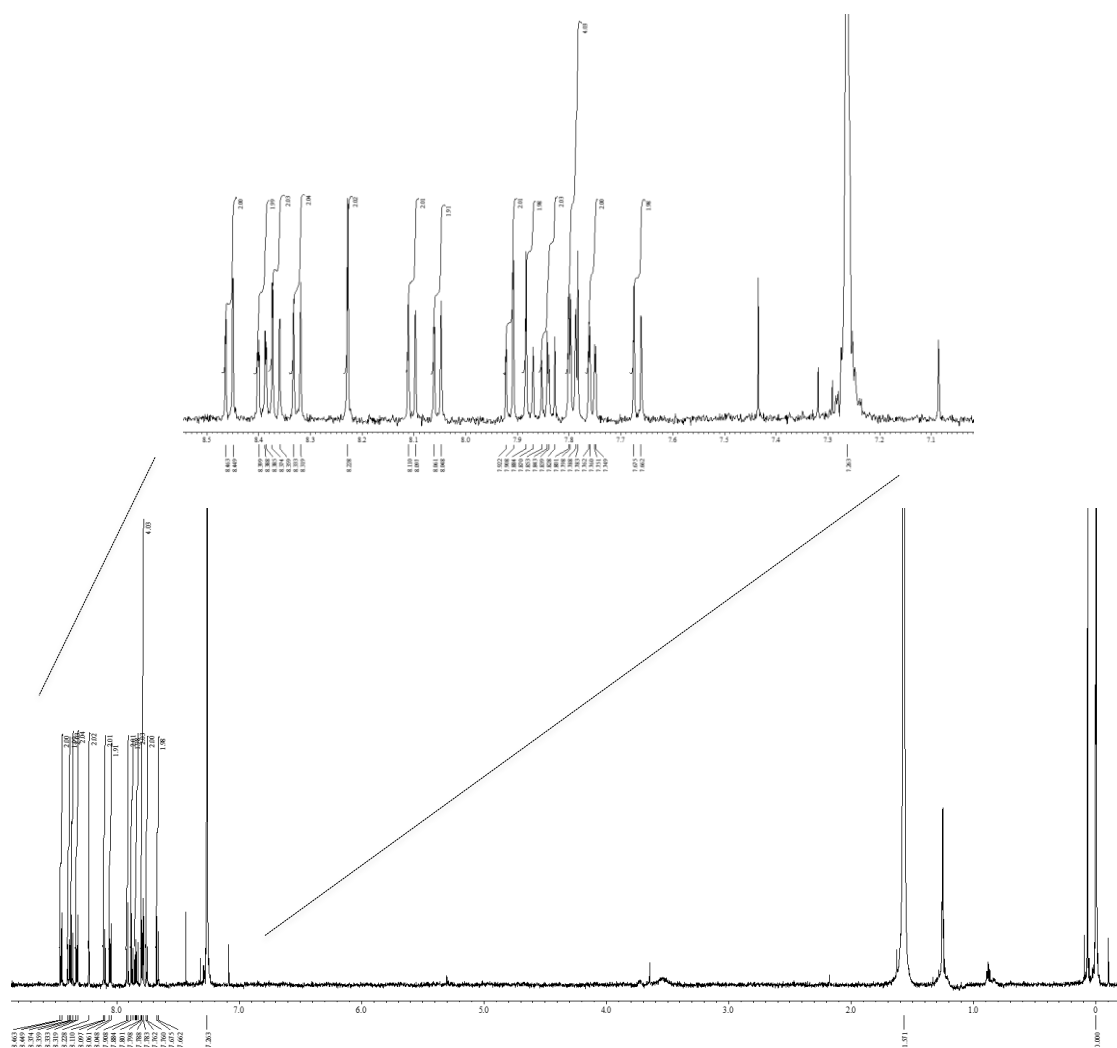


Figure S2-1. ^1H NMR spectrum of C2S in CDCl_3 .

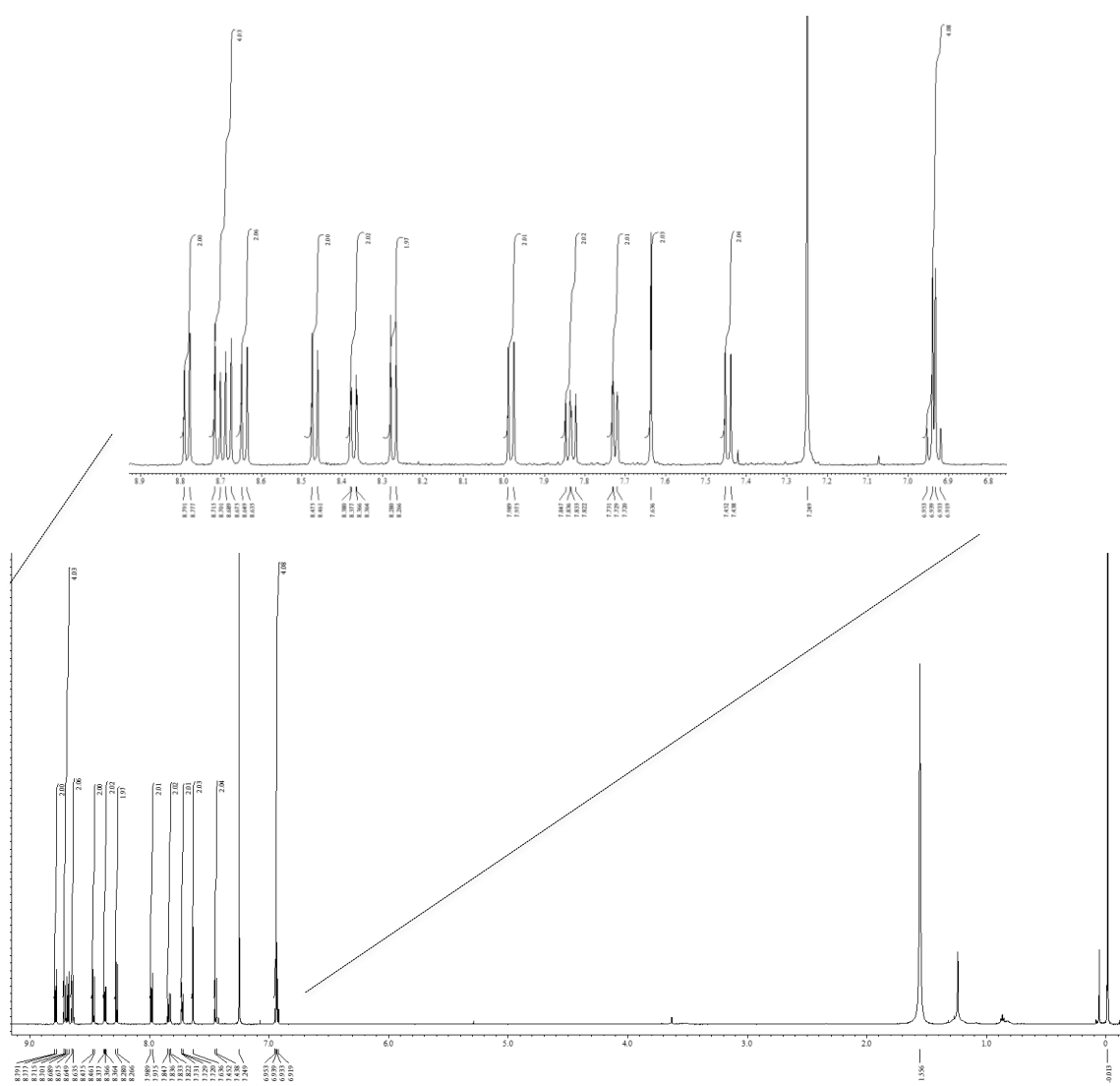


Figure S2-2. ¹H NMR spectrum of C2A in CDCl₃.

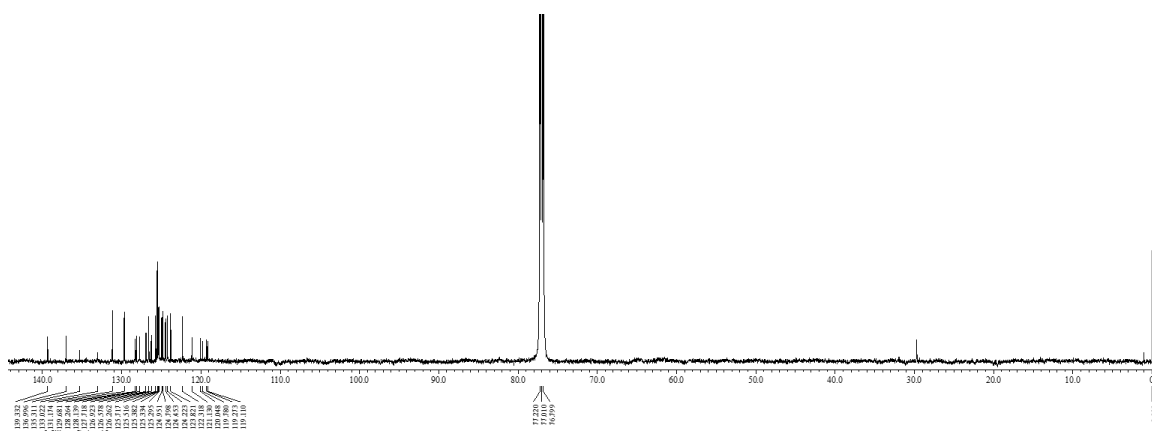


Figure S2-3. ¹³C NMR spectrum of C2A in CDCl₃.

2-8-4 HR-MS

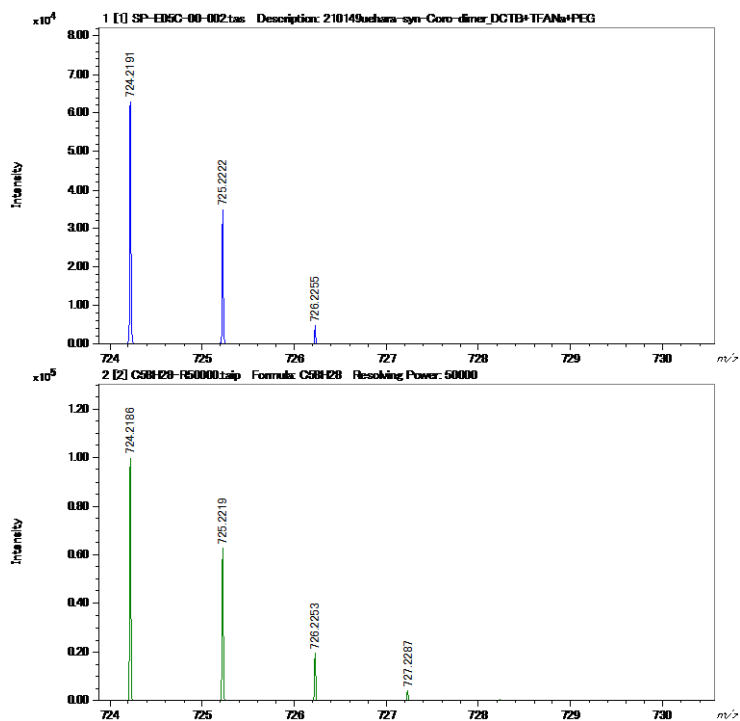


Figure S2-4. HR-MALDI-TOF mass spectrum of C2S.

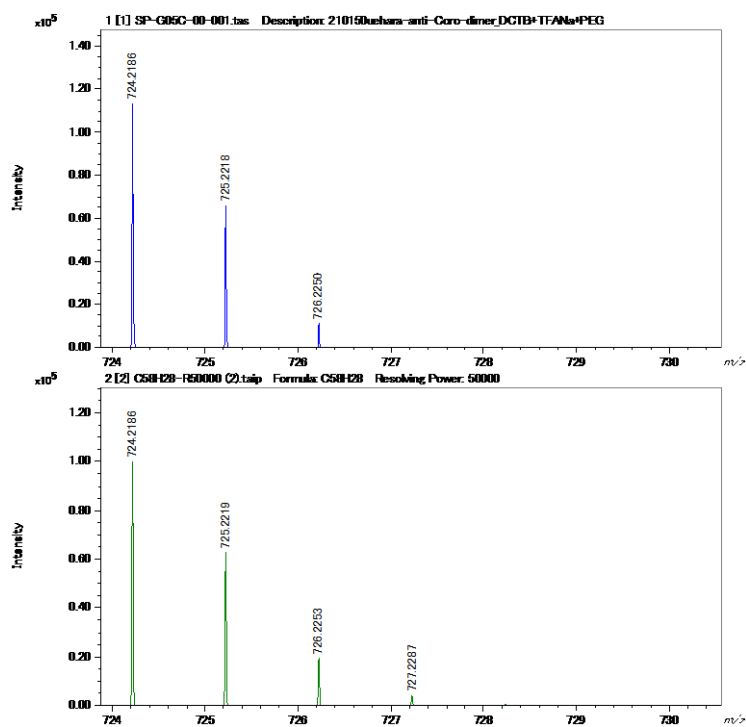


Figure S2-5. HR-MALDI-TOF mass spectrum of C2A.

2-8-5. X-Ray Crystal Structures

Table S2-1. Crystal data and structure refinement for **C2S/C2A** cocrystal.

Empirical formula	C ₅₈ H ₂₈
Formula weight	724.80
Temperature	90 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 23.229(2) Å <i>b</i> = 11.7030(12) Å <i>β</i> = 102.5447(19)° <i>c</i> = 12.7885(14) Å
Volume	3393.6(6) Å ³
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	1.419 g/cm ³
Absorption coefficient	0.081 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1504
Crystal size	0.200 x 0.200 x 0.050 mm ³
Theta range for data collection	1.796 to 25.998°
Index ranges	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Reflections collected	19541
Independent reflections	6666 [<i>R</i> (int) = 0.0516]
Completeness to theta = 25.242°	99.9%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.996 and 0.929
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	6666 / 522 / 941
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.025
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0475, <i>wR</i> ₂ = 0.0965
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0936, <i>wR</i> ₂ = 0.1177
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.177 and -0.178 e.Å ⁻³

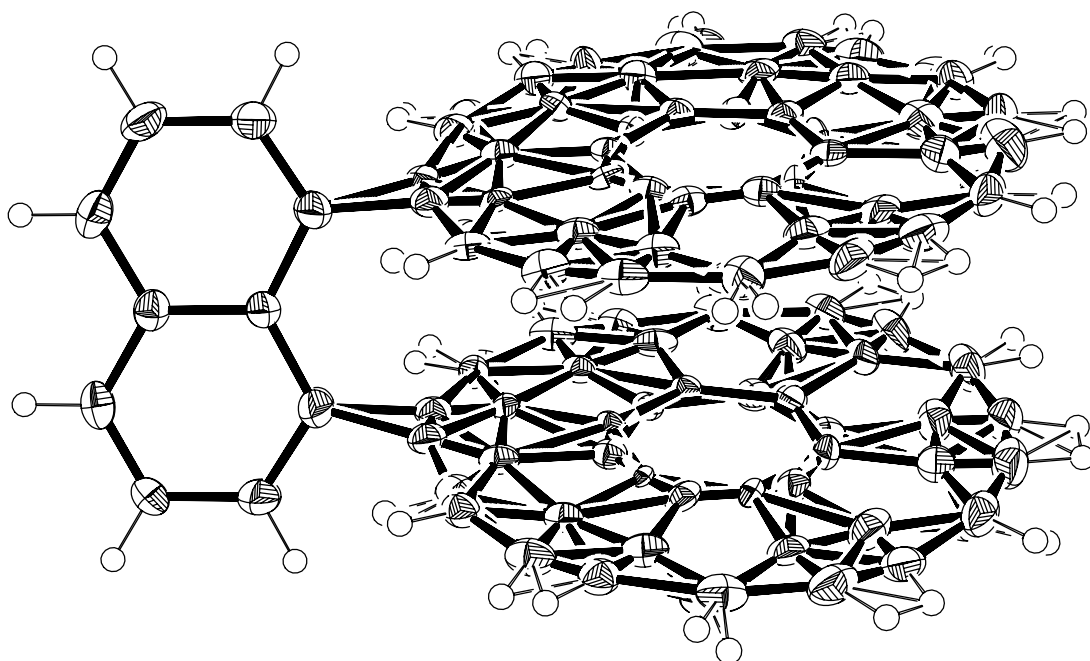


Figure S2-6. X-ray structure of cocystal of C2S/C2A. The thermal ellipsoids are scaled to the 50% probability.

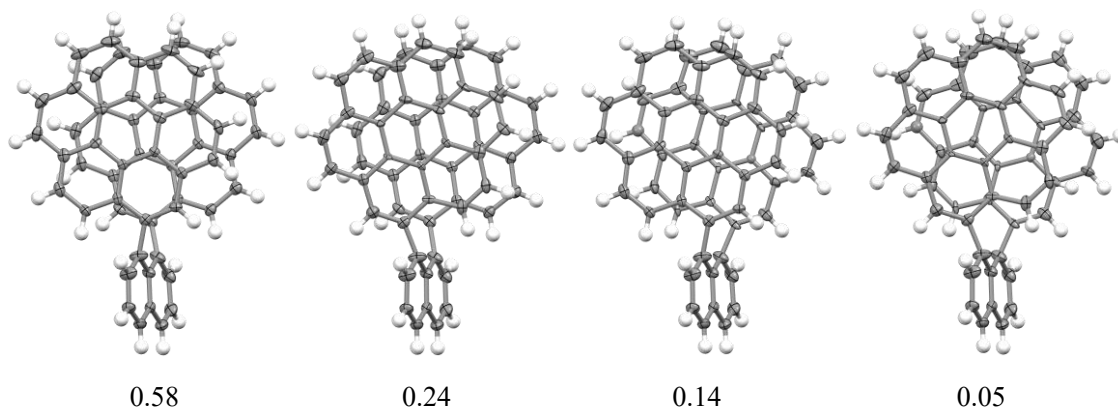


Figure S2-7. Statistical probability of possible configurations for single crystal analysis.

2-8-6. DFT Calculations

Computational Details

The geometrical optimizations were conducted without any symmetry constraints by density functional theory (DFT) calculations using the ω B97XD combinations in the Gaussian 16 computational chemistry program.^[34] The 6-31G(2d,p) basis set was applied for the C, O, and H atoms according to the precedent of DFT calculations.^[35] The electronic excitation energies, oscillator strengths, and rotatory strengths of the 80 lowest energy electronic excitations for the most stable conformers of **C2S** and **C2A1** were calculated at the TD-B3LYP/6-31G(d) level of theory. In the comparison of the calculated CD spectra with experimental spectra, Gaussian band shapes with bandwidths of 0.20 eV were used to simulate the CD spectra for **C2A1**, and this produced the best similarity factors using the SpecDis software package (Version 1.71).^[36]

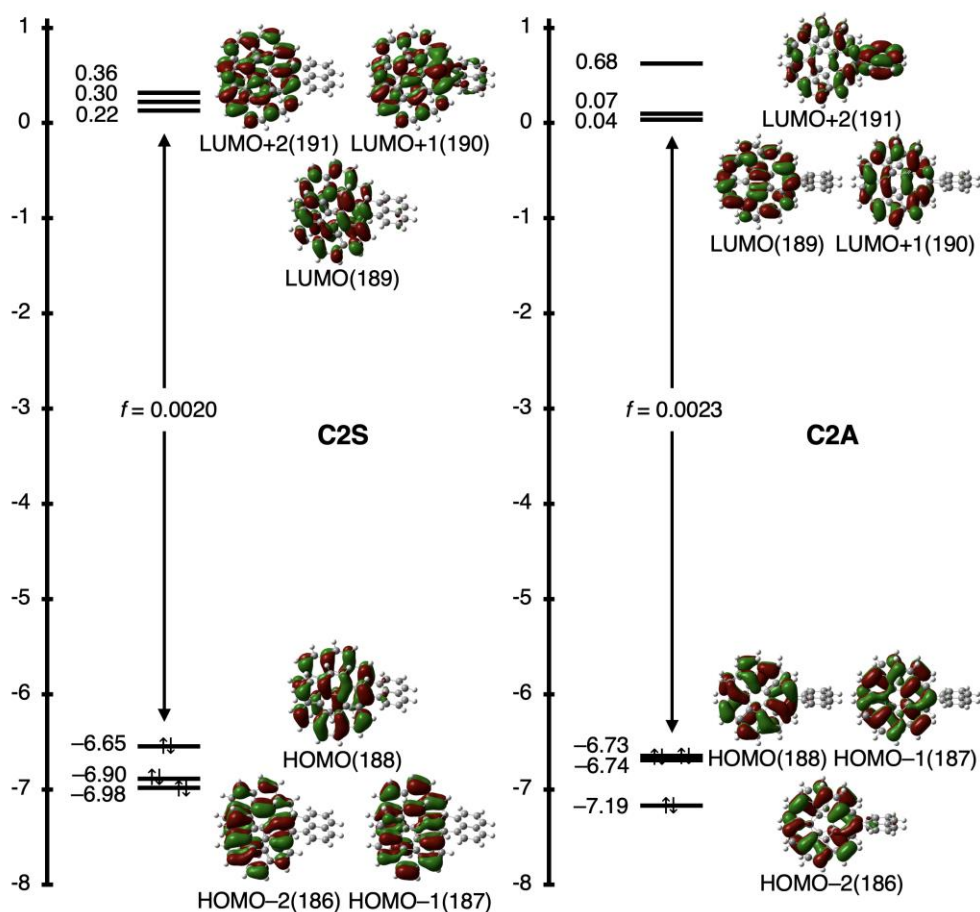


Figure S2-8. MOs of **C2S** and **C2A** based on the calculations at the ω B97XD/6-31G(2d,p) level.

2-9. References

- [1]. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **2002**, *51*, 1-186.
- [2]. a) H. Zhou, W. J. Yu, L. Liu, R. Cheng, Y. Chen, X. Huang, Y. Liu, Y. Wang, Y. Huang, X. Duan, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2096–2104. b) Q. Bao, K. P. Loh, *ACS Nano.* **2012**, *6*, 5, 3677–3694. c) A. Kaplan, Z. Yuan, J. D. Benck, A. G. Rajan, X. S. Chu, Q. H. Wang, M. S. Strano, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4530-4571.
- [3]. P. Avouris, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4285–4294.
- [4]. a) D. P. DiVincenzo, E. J. Mele, *Phys. Rev. B.* **1984**, *29*, 1685–1694. b) F. Xia, T. Mueller, Y.-M. Lin, A. V-Garcia, P. Avouris, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 839–843.
- [5]. a) E. McCann, *Phys. Rev. B.* **2006**, *74*, 161403(R). b) T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Science.* **2006**, *313*, 951–954.
- [6]. Y. Zhang, T-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, F. Wang, *Nature.* **2009**, *459*, 820–823.
- [7]. Y. Cao, V. Fatemi, A. Demir, S. Fang, S. L. Tomarken, J. Y. Luo, J. D. S-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, R. C. Ashoori, P. J-Herrero, *Nature.* **2018**, *556*, 80–84.
- [8]. Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, P. J-Herrero, *Nature.* **2018**, *556*, 43–50.
- [9]. F. Xu, H. Yu, A. Sadrzadeh, B. I. Yakobson, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 34–39.
- [10]. a) E. Y. Andrei, A. H. MacDonald, *Nat. Mater.* **2020**, *19*, 1265–1275. b) T. Stauber, T. Low, G. Gómez-Santos, *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *120*, 046801. c) P. Moon, M. Koshino, *Phys. Rev. B.* **2013**, *87*, 205404. d) A. I. Cocemasov, D. L. Nika, A. A. Balandin, *Phys. Rev. B.* **2013**, *88*, 035428. e) M. Yankowitz, S. Chen, H. Polshyn, Y. Zhang, K. Watanabe, T. Taniguchi, D. Graf, A. F. Young, C. R. Dean, *Science.* **2019**, *363*, 1059–1064.
- [11]. a) Y. Nakakuki, T. Hirose, H. Sotome, H. Miyasaka, K. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4317–4326. b) P. J. Evans, J. Ouyang, L. Favereau, J. Crassous, I. Fernandez, J. P. Hernaez, N. Martin, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6890–6895; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6774–6779.
- [12]. D. Reger, P. Haines, K. Y. Amsharov, J. A. Schmidt, T. Ullrich, S. Bönisch, F. Hampel, A. Görling, J. Nelson, K. E. Jelfs, D. M. Guldi, N. Jux, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 18221–18229; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 18073–18081.
- [13]. a) N. V. Tepliakov, A. V. Orlov, E. V. Kundeleev, I. D. Rukhlenko, *J. Phys. Chem. C.* **2020**, *124*, 22704–22710. b) X-J. Zhao, H. Hou, X-T. Fan, Y. Wang, Y-M. Liu, C. Tang, S-H.

- Liu, P-P. Ding, J. Cheng, D-H. Lin, C. Wang, Y. Yang, Y-Z. Tan, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3057–3064.
- [14]. M. D. Watson, F. Jäckel, N. Severin, J. P. Rabe, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1402-1407.
- [15]. a) C. Kaufmann, D. Bialas, M. Stolte, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9986–9995. b) H. Kawashima, S. Ukai, R. Nozawa, N. Fukui, G. Fitzsimmons, T. Kowalczyk, H. Fliegl, H. Shinokubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 28, 10676–10685. c) T. Nagata, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3054-3059. d) F. Cozzi, M. Cinquini, R. Annunziata, T. Dwyer, J. S. Siegel. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5729-5733.
- [16]. K. Uehara, P. Mei, T. Murayama, F. Tani, H. Hayashi, M. Suzuki, N. Aratani, H. Yamada, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 4508–4511.
- [17]. W. Jin, Y. Yamamoto, T. Fukushima, N. Ishii, J. Kim, K. Kato, M. Takata, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9434–9440.
- [18]. a) M. N. Eliseeva, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15169-15172. b) K. M. Chan, W. Xu, H. Kwon, A. M. Kietrys, E. T. Kool, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13147–13155.
- [19]. a) V. V. Diev, C. W. Schlenker, K. Hanson, Q. Zhong, J. D. Zimmerman, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 143–159. b) K. Shoyama, M. Mahl, S. Seifert, F. Würthner, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 5339–5346. c) M. Mahl, K. Shoyama, J. Rühle, V. Grande, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 9409–9416.
- [20]. 平成 28 年度修士卒業生修論 (村山智寿)
- [21]. a) M. N. Eliseeva, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15169-15172. b) V. V. Diev, C. W. Schlenker, K. Hanson, Q. Zhong, J. D. Zimmerman, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 143-159.
- [22]. Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K.

- Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [23]. J. H. Ho, C. L. Lu, C. C. Hwang, C. P. Chang, M. F. Lin, *Phys. Rev. B.* **2006**, *74*, 085406.
- [24]. M. Kasha, *Radiat. Res.* **1963**, *20*, 55–70.
- [25]. N. J. Hestand, F. C. Spano, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 7069–7163.
- [26]. S. Kunishige, A. Kanaoka, T. Katori, M. Kawabata, M. Baba, T. Yamanaka, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 044309.
- [27]. U. Rösch, S. Yao, R. Wortmann, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7184–7188; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7026–7030.
- [28]. N. Ryu, Y. Okazaki, E. Pouget, M. Takafuji, S. Nagaoka, H. Ihara, R. Oda, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8870–8873.
- [29]. J. N. Berova, K. Nakanishi, in *Circular dichroism: principles and applications, 2nd Ed.* (Eds.: K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, pp. 337–382.
- [30]. a) T. Bruhn, A. Schaumlöffel, Y. Hemberger, G. Bringmann, *Chirality.* **2013**, *25*, 243–249. b) G. Pescitelli, T. Bruhn, *Chirality.* **2016**, *28*, 466–474.
- [31]. T. Nishikawa, S. Kitamura, M. Kitamatsu, M. Fujiki, Y. Imai, *ChemistrySelect.* **2016**, *1*, 831–835.
- [32]. CPL spectrum of camphor in methanol shows a well-defined bisignate shape. a) G. Longhi, E. Castiglioni, S. Abbate, F. Lebon, D. A. Lightner, *Chirality.* **2013**, *25*, 589–599. b) S. Del Galdo, M. Fusè, V. Barone, *Front. Chem.* **2020**, *8*, 584. Other bisignate CPL examples: c) H. Goto, K. Akagi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4396–4402; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4322–4328. d) K. Watanabe, H. Iida, K. Akagi, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6451–6456. e) Y. Nagata, T. Nishikawa, M. Sugimoto, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9951–9953. f) C. Ray, E. M. S-Carnerero, F. Moreno, B. L. Maroto, A. R. Agarrabeitia, M. J. Ortiz, Í. L-Arbeloa, J. Bañuelos, K. D. Cohovi, J. L. Lunkley, G. Muller, S. de la Moya, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8805–8808. g) Z. Domínguez, R. López-Rodríguez, E. Álvarez, S. Abbate, G. Longhi, U. Pischel, Abel Ros, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 12660–12668. h) S. Ito, K. Ikeda, S. Nakanishi, Y. Imai, M. Asami, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 6323–6326.
- [33]. S. T. Duong, M. Fujiki, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 4673–4679.
- [34]. Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X.

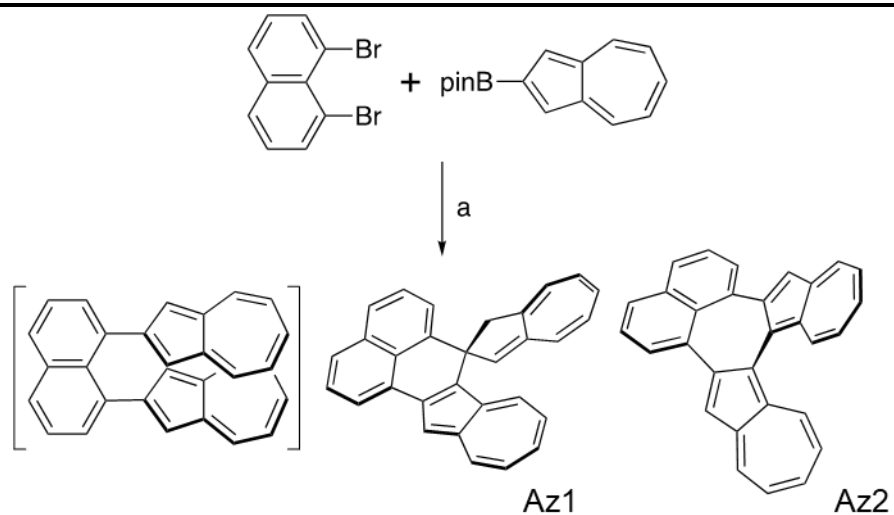
Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.

[35]. G. Yang, Y. Si, Z. Su, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13356-13363.

[36]. a) T. Bruhn, A. Schaumlöffel, Y. Hemberger, G. Pescitelli, SpecDis, Version 1.71, Berlin, Germany, **2017**, <https://specdis-software.jimdo.com>. b) T. Bruhn, A. Schaumlöffel, Y. Hemberger, G. Bringmann, *Chirality* **2013**, *25*, 243-249. c) T. Bruhn, G. Pescitelli, *Chirality* **2016**, *28*, 466-474.

第3章

1,8-ナフタレン架橋アズレン 2 量体の合成



第2章では積層型ナノグラフェンとしてのコロネン 2 量体の合成から、H 会合状態の 2 分子間の相互作用を明らかにした。非交互共役系の代表的分子であるアズレンの H 会合体の光学特性に興味をもち、1,8-ナフタレン架橋アズレン 2 量体の合成を試みたところ、目的の対面型 2 量体を得られず、転位したスピロ化合物 **Az1** と縮環 2 量体 **Az2** が得られた。さらに **Az2** が中央の 7 員環において反芳香族性を示したことを報告する。

3-1. 序論：アズレン

ナフタレンの構造異性体であるアズレンは、非交互炭化水素 (non-antennant) と呼ばれ、環状、平面、 $(4n+2)\pi$ 電子を満たすが「*付き炭素」同士または「*なし炭素」同士が隣り合う分子である^[1] (Figure 3-1)。

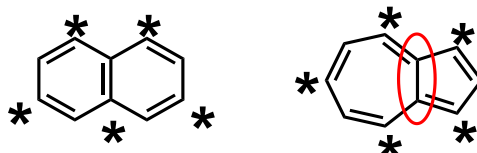


Figure 3-1. Naphthalene (left) and azulene (right) as structural isomers.

ナフタレンが2つのベンゼン環の一边を共有する構造である一方、アズレンは7員環と5員環が縮環した構造をもつ。ナフタレンと同様に10個の π 電子を含む共鳴構造をもつが、共鳴安定化エネルギーは33 kcal/molであり、61 kcal/molの安定化エネルギーであるナフタレンの約半分である^[1]。それぞれ芳香族性を有する6 π 電子構造のシクロヘプタトリエニウムカチオン (トロピリウムイオン) とシクロペンタジエニルアニオンが縮環した構造と見ることもでき、純粋な炭化水素として1.08 Debyeの双極子モーメントをもつユニークな分子である。その極性のため、求電子的反応は5員環側で、求核的反応は7員環側で受けやすい。ナフタレンより芳香族性は低く、水素化などの反応を受けやすい性質がある。アズレンはKashaの法則から逃れる分子として知られており、 S_2 から発光する珍しい化合物である^[2]。その誘導体もまた最低励起一重項状態から蛍光発光しないものが多い。

2つのアズレンを並列に配置すると、双極子モーメントの大きさの変化や双極子同士の相互作用などが実現され、特異な電子物性を示すと期待される。また、アズレンのオリゴマーは、その結合向きによって半導体的な性質を示す^[3]。Figure 3-1に示す化合物は、アズレンの向きが一つ変化するだけで半導体特性が変化している。有機半導体の性能を議論する際に分子間の軌道結合は重要な要素の一つである。下記の分子において**TAz1**と**TAz4**のHOMOは、主に末端アズレンの5員環に局在しており、LUMOは分子全体に非局在化している。そのため、HOMOが分子間で重ならず、結晶内のホール輸送が妨げられる。比較して、LUMOは分子全体に非局在化しているため、分子間で重なることができ、正孔移動よりもn型な挙動を示す。**TAz2**と**TAz3**のHOMO、LUMOともに分子全体に非局在化している。その結果、HOMOとLUMOの両方が分子間で重なることができ、アンビポーラ特性を示すと報告されている。

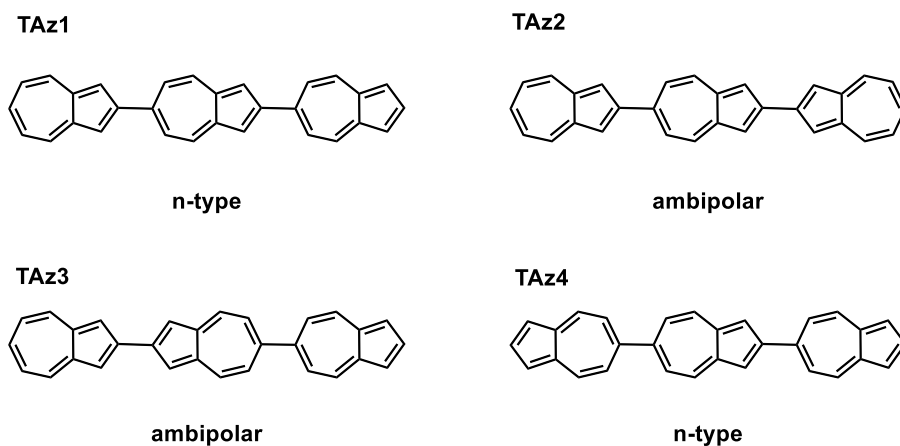


Figure 3-2. Structural image of non-antennant.

さらに、C2-C6 軸方向または C1-C3 軸方向といったアズレンの双極子モーメントに対して平行あるいは直交する方向に分子を伸ばすことで物性の調整が可能であることが報告されている^[4]。このように、アズレンを多量化する際、その方向、連結される分子、その数によって物性が大きく変わるため、構造-物性相関を明らかにすることは重要である。

3-2. アズレン縮環多環芳香族化合物

アズレン骨格を内包した化合物は、前項で述べたような S_2 から発光する特異的な光学特性や、分極した共鳴構造の存在といった電子特性からエネルギーギャップが狭くレッドクス活性な π 共役系材料になることが見込まれるため、導電型ポリマー材料^[5]やエレクトロクロミック材料^[6]、蛍光スイッチング材料^[7]、近赤外吸収材料^[8]、有機太陽電池^[9]などへの応用研究が盛んにおこなわれている (Figure 3-3)。

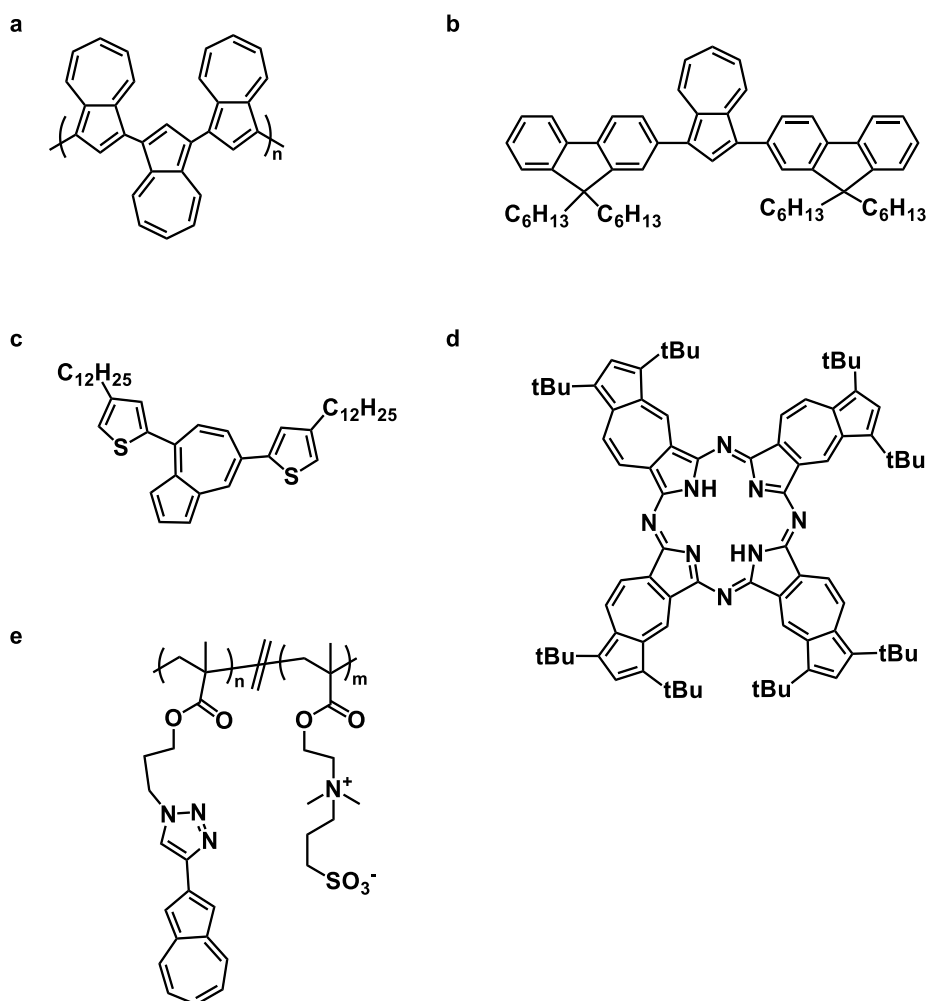


Figure 3-3. Azulene based materials. a) Conductive polymer material^[5a], b) electrochromic material^[6b], c) fluorescent switching material^[7], d) near-infrared absorbing material^[8a] and e) organic solar cells^[9].

しかし、前項で述べたとおりハロゲン化やニトロ化の求電子的反応は 5 員環側の 1,3 位で起こるなど、反応性の制限によっていまだ大いに開発の余地のある材料である。アズレンを共役系に組み込むためには反応性の低い 7 員環側をどのように縮環するかが鍵になり、結果的にアズレン単体を出発物質としたアズレン縮環多環芳香族化合物の合成例は少ない。多くは炭素同士の結合形成の結果 5 員環と 7 員環が連続するためアズレン骨格の組み込まれた化合物と呼ばれ、この場合は「アズレン性」が発現しない (Figure 3-4)。

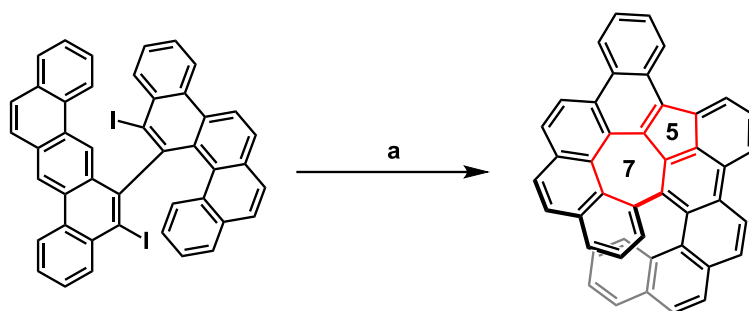


Figure 3-4. Example of compound containing 5-membered ring and 7-membered ring^[10]. (a) DDQ, methanesulfonic acid, DCM, 0°C, 30 min, 83%.

3-3. アズレンを含む π 共役分子の合成方法

これまでに合成されたアズレン骨格を π 共役系に含む分子は、a) アズレン単体を分子に直接組み込む合成方法と、b) π 共役を広げる際に5員環や7員環を生み出して間接的にアズレンを導入する2つの合成戦略がとられてきた。前者の合成方法を用いて谷らは、テトラアズレンが結合したナフタレンジイミドを構築し、これを酸化してテトラアズレンが縮合したテトラセンジイミドを生成した (Figure 3-5a)^[11]。この生成物は、 π 共役系の効果的な伸長により近赤外領域に吸収を示し、950 nm で大きな2光子吸収断面積 ($\sigma^{(2)}=2140 \text{ GM}$) を示した。また、フェナセンの一部をアズレンで置き換えた分子の合成などがアズレンを直接導入する合成方法で報告されている (Figure 3-5b)^[12]。この分子では狭いバンドギャップ、優れた光酸化耐性、および良好な溶解性を有しており、弱酸性・弱塩基でも可逆的な刺激応答性を示すことが報告されている。後者の合成方法においては、7員環を生み出す前駆体を用いて DDQ などの酸化剤を用いた縮環反応や金基盤上での表面合成を用いて π 共役を拡張しアズレン骨格を取り込むことに成功している (Figure 3-5c)^[13,14]。

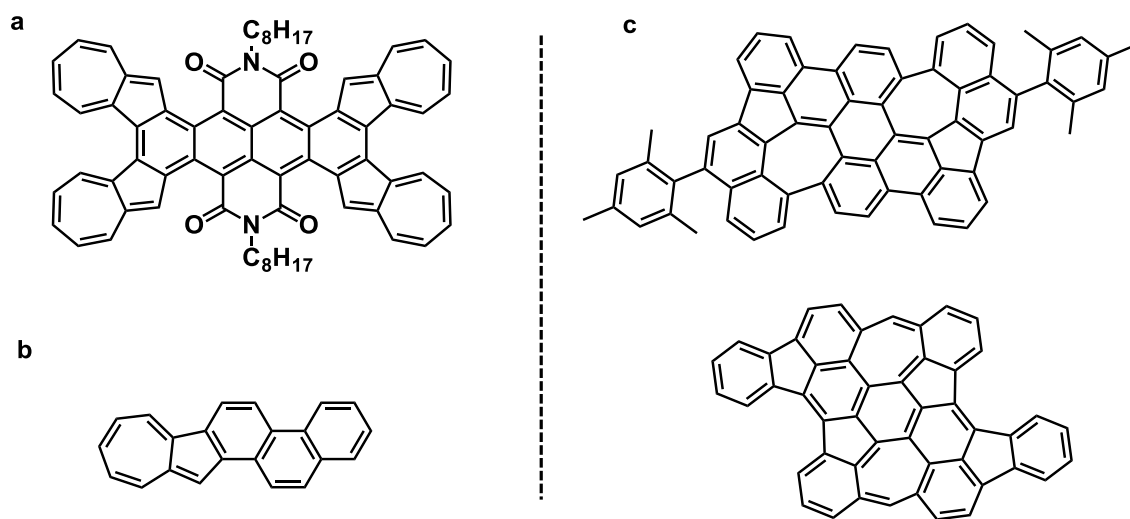


Figure 3-5. Representative examples of azulene fused compounds.

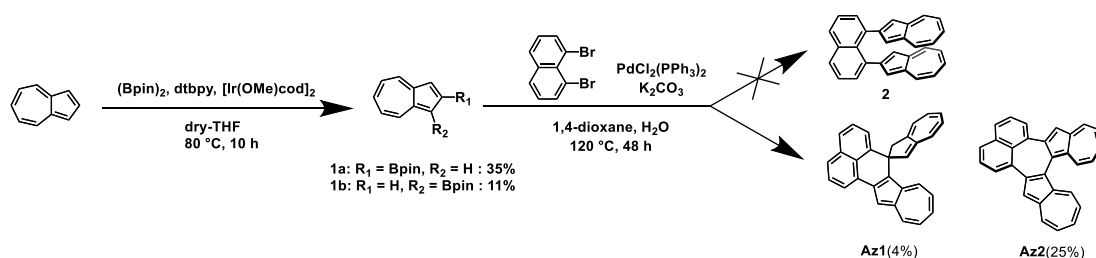
3-4. 二層アズレンの分子設計

もともと S_2 の励起状態から蛍光発光する特異な分子であるアズレンを対面型に配置した場合、その励起子相互作用の結果は興味深い。第2章で合成したコロネン2量体を参考に、アズレン間の強力な空間的相互作用を実現するために1,8-ナフチレンで架橋した対面型アズレン二量体 **2** を合成することを計画した (Scheme 3-1)。

パラジウム触媒を用いたカップリング反応のアズレン化学への応用は、すでに多くの文献で報告されている^[5]。実際に反応を行ってみると、目的の化合物 **2** を得ることはできなかったが、特異な転位と自発的な酸化縮環反応により、それぞれ **Az1** と **Az2** を形成することが明らかになった。**Az2** において環中心のユニークな電子的特性を観測できたため、ホウ素化アズレンや **Az1** と **Az2** の鈴木-宮浦クロスカップリングによる合成に加えその基本的物性と共に報告する。

3-5. ナフタレン-ビスアズレン縮環体の合成と結晶構造

既知の合成法を参考に、イリジウム触媒とビスピナコールボランを用いてアズレンを直接ホウ素化し、モノホウ素アズレン **1a** を 35% の収率で合成した^[16,17]。副生成物として 1 位の位置にホウ素の入った化合物 **1b** も 11% で得た。**1a** と 1,8-ジブロモナフタレンを 1,4-dioxane/H₂O 混合溶媒中でパラジウム触媒を用いた鈴木-宮浦クロスカップリングを行うことで化合物 **2** の合成を試みたが、得られた化合物は **Az1**、**Az2** でありそれぞれの収率は 4%、25% だった (Scheme 3-1)。



Scheme 3-1. Synthetic attempt of compound **2**.

Az1 の ¹H NMR おいて、すべてのプロトンは非等価であった (Figure 3-6)。最終的な構造決定は単結晶 X 線構造解析を行い決定した (Figure 3-7)。片方のアズレンの 1 位の炭素ともう一方のアズレンの 2 位の炭素間で新たな結合が生まれ、その π 共役が切り離され [5,6] スピロ環が生成された。

Az2 では ¹H NMR のピークが芳香族領域に対称性高く観測されたにもかかわらず、アズレンの 5 員環から生じるピークが 2 プロトン分しか観測できず、また目的化合物の質量 ($m/z = 380.1565$) とは異なり HR-EI によって $m/z = 378.1400$ が観測された (Figure S3-6)。こちらにも同様に単結晶 X 線構造解析によって最終的な構造決定を行った。両アズレンの 1 位同士が結合し、その結果中央に 7 員環が新たに構成され、アズレンの 7 員環が上下にねじれたヘリセン様構造であることが確認された。それぞれのアズレンの平均平面の傾きは 46 度であった。**Az2** のキラリティーについて、2 つのアズレンの 2 環と中央の 7 員環の成すヘリセンは、[5]ヘリセンと同じ環員数になる。このため、[5]ヘリセンと同様、ラセミ化の障壁は高くなく ([5]ヘリセンにおいて 22.8 kcal/mol)^[18]、分～時間オーダーのラセミ化速度を示すと考えられ、これらの光学分割は室温では困難であると考えられる。

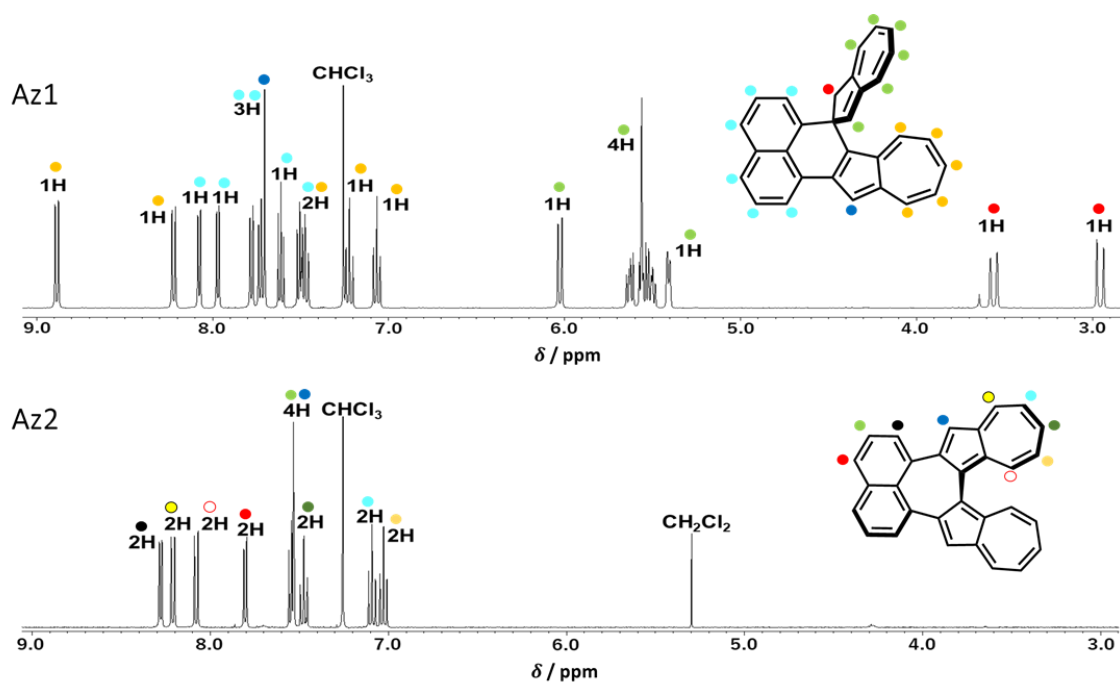


Figure 3-6. ^1H NMR spectra (500 MHz) of **Az1** and **Az2** in CDCl_3 .

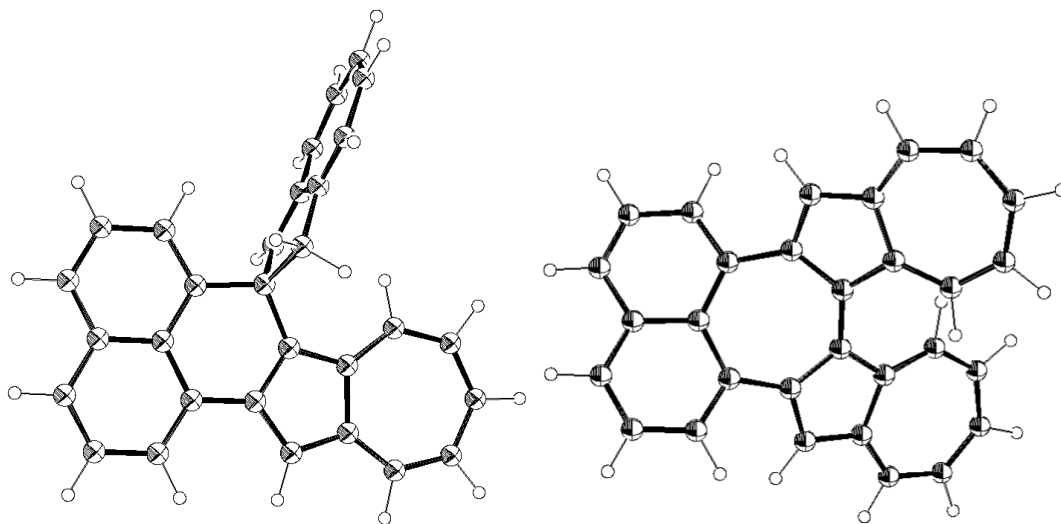


Figure 3-7. Single crystal X-ray structures of **Az1** (left) and **Az2** (right).

3-6. ナフタレン-ビスアズレン縮環体の光学特性

塩化メチレン中で測定した紫外可視吸収スペクトルを Figure 3-8 に示す。Az1 は 500-750 nm にわたって非常に幅広い吸収をしめし、342、414、435 nm に強い吸収ピークが見られた。ヘリセン型アズレン 2 量体 Az2 では効果的な π 共役の拡張と示唆される 900 nm にまで広がる近赤外領域の吸収が観測された。興味深いことに 2 つの化合物のモル吸光係数はアズレンのモノマーと比べると著しい増大が観測され、これは 2 量体の電子構造が共役によって強く影響を受けていることが示唆された。蛍光の測定を行ったが Az1、Az2 とともに観測されなかった。

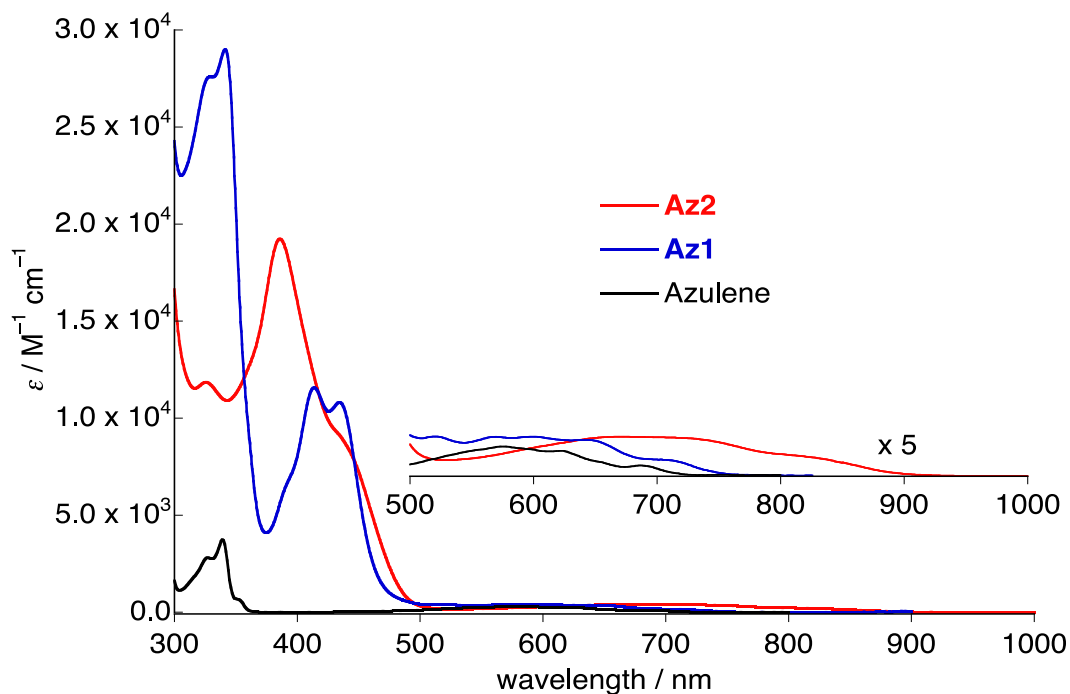


Figure 3-8. UV-Vis absorption spectra of Az1, Az2 and Azulene in CH₂Cl₂.

3-7. ナフタレン-ビスアズレン縮環体の DFT 計算

Az1、**Az2** の分子軌道計算を行った (Figure 3-9)。**Az1** の HOMO は共役の分断されたアズレンに局在化しており、LUMO はナフタレンとアズレンの共平面に局在化していた。それに比べて、**Az2** では HOMO はヘリセン様のアズレン 2 枚に非局在化しており、LUMO は分子全体に非局在化していることが分かった。加えて TD-DFT 計算により吸収の妥当性を検討した (Figure 3-10, 11)。近赤外領域にまで伸びた **Az2** の吸収は 700 nm 付近に HOMO から LUMO への遷移と予想され、400 nm 付近の吸収は HOMO から LUMO+2 または LUMO+3 への遷移と予想された。これらはいずれの結果とともに実測と良い一致を示した。

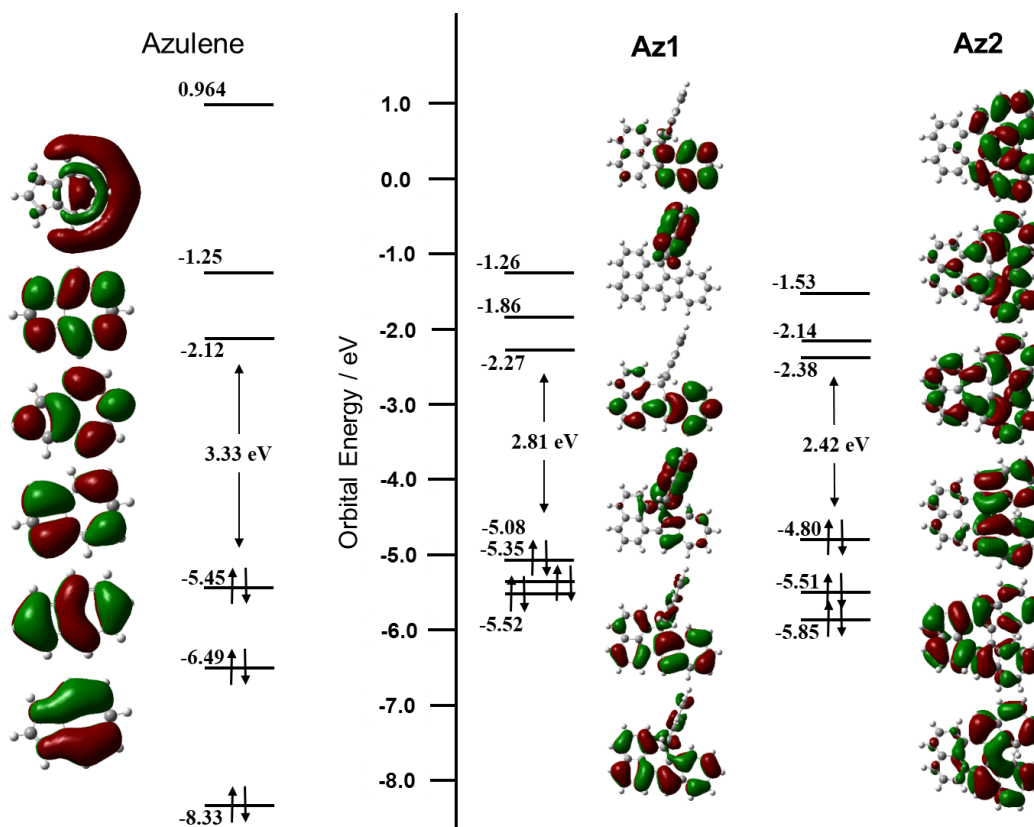


Figure 3-9. MOs of **Az1** and **Az2** along with azulene based on the calculations at the B3LYP/6-311G(d,p) level.

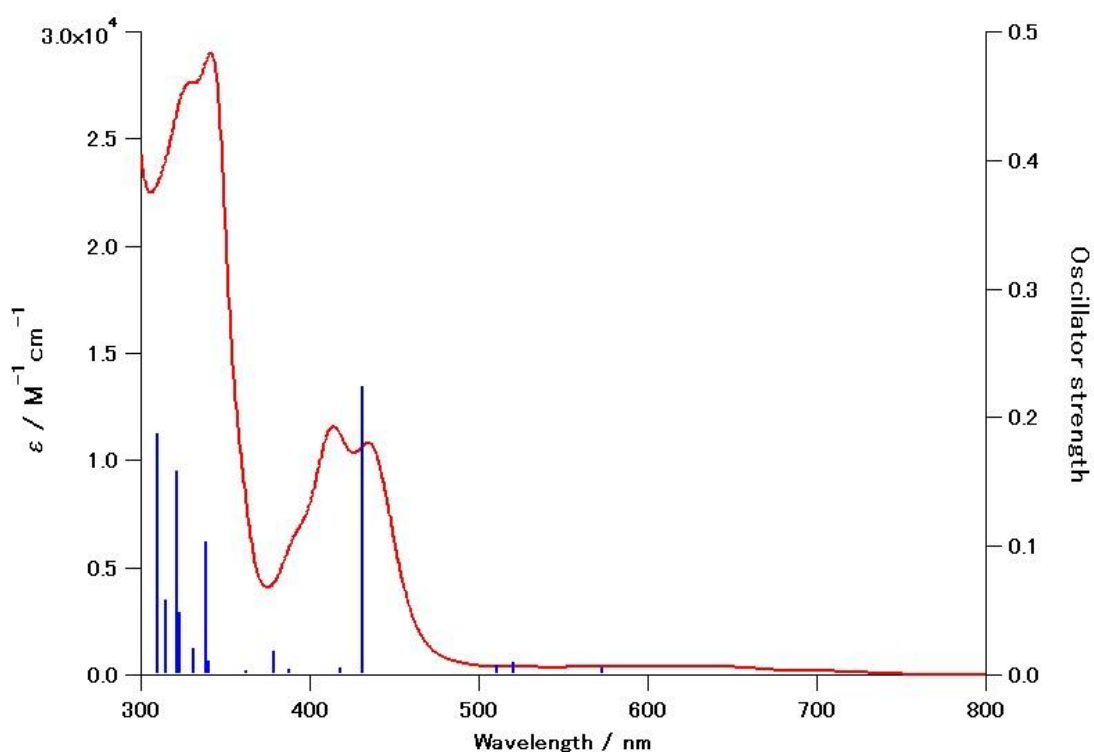


Figure 3-10. UV-vis-NIR absorption spectrum of **Az1** along with the calculated oscillator strengths.

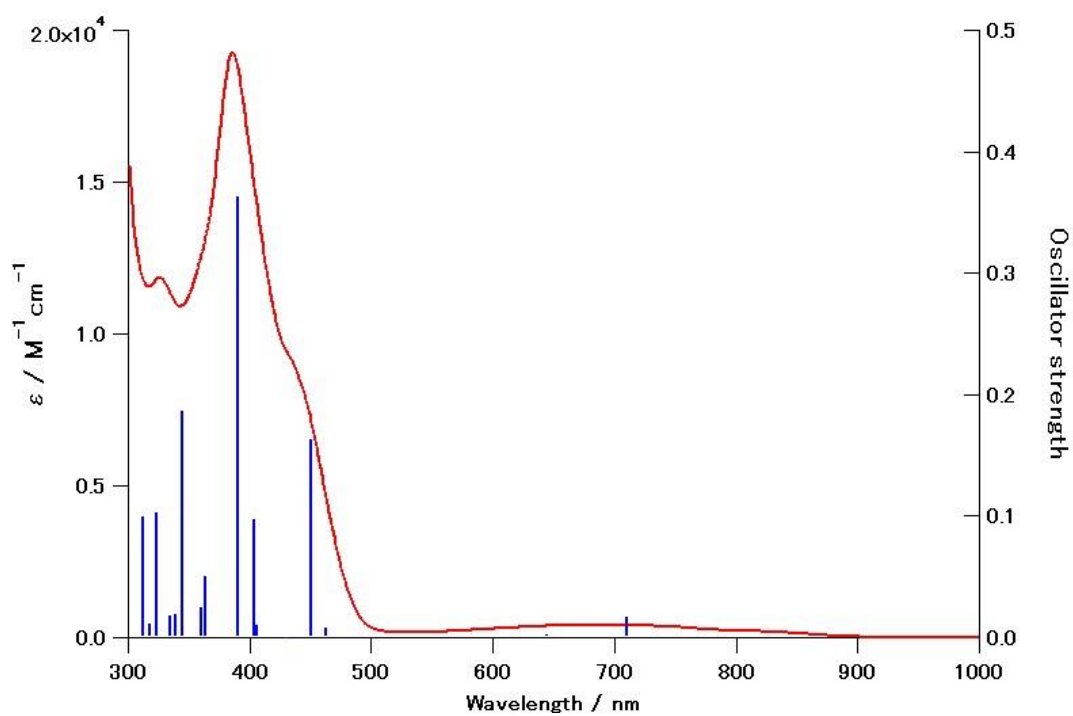


Figure 3-11. UV-vis-NIR absorption spectrum of **Az2** along with the calculated oscillator strengths.

3-8. ナフタレン-ビスアズレン縮環体の芳香族性

Az2 の芳香族性について、核に寄らない化学シフト (Nucleus-Independent Chemical Shift: NICS)^[19]を用いて考察した。NICS は芳香族性を求めたい場所に配置したダミー原子の NMR の化学シフトの計算値である。NICS の値が負ならば芳香族性であり、NICS の値が正ならば反芳香族性と評価される。**Az2** の結晶構造をもとに Gaussian16 を用いてアズレン、ナフタレンそして **Az2** のそれぞれの環の NICS 値を計算したものを Figure 3-12 に示した。**Az2** を構成するアズレンやナフタレンは独立した単体と比べても大きい変化がみられなかったことに対して、新たに構成された中央の 7 員環においては NICS(0)では 7.28 ppm と NICS(±1)では 2.14 ppm と NICS 値が小さいながらも正の値を示した。このことから中央にできた 7 員環は反芳香族性を示すことが示唆された。さらなる裏付けを行うために、Anisotropy of the Current Induced Density (ACID)^[20,21]を用いて環電流の可視化を行った(Figure. 3-13)。環電流において時計回りの環電流は芳香族性の指標となり、反時計回りの環電流は反芳香族性に関連がある。Figure 3-13 に示される通り、ナフタレンやアズレン環においては時計回りの環電流が見られるのに対して、中央の 7 員環に反時計回りの環電流が見られた。これは NICS 計算の結果ともよく一致している。

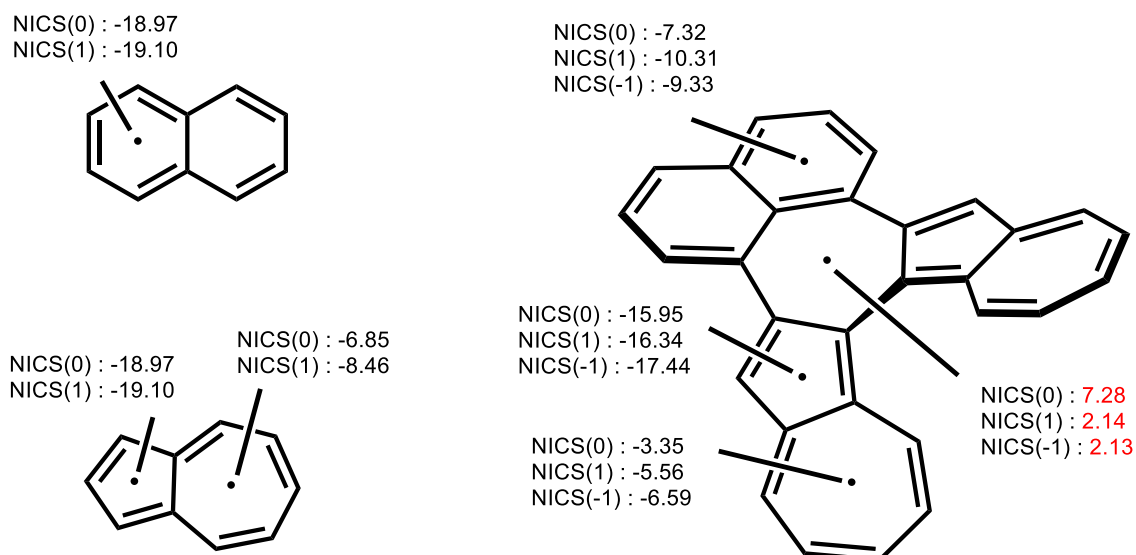


Figure. 3-12. NICS values of azulene, naphthalene, and **Az2**.

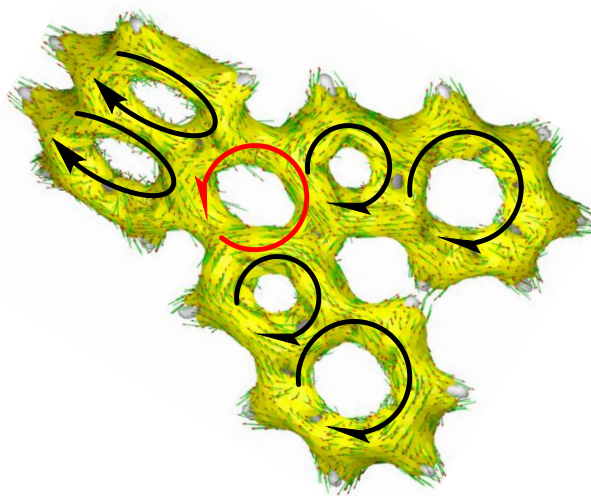


Figure. 3-13. ACID plots of **Az2** (isosurface value: 0.05). The external magnetic field is applied orthogonal to the molecule plane with vector point towards the viewer.

ここでどのようにして中央の7員環が反芳香族性を示すのか考察を行った。アズレンの共鳴構造の一つは、5員環のシクロペンタジニエル性を示す (Figure 3-14-C)。したがって **Az2** の新たにできた7員環と2つのアズレンに Figure 3-14 に示すような共役構造が書け、**B** のような構造が生まれシクロヘプタトリエンルアニオン (Figure 3-15) である 8π 電子系の挙動になるのではないかと考えた。このアニオンの最初の誘導体は1962年に報告され、計算において三重項では芳香族性を持つ平面構造となり、一重項では反芳香族性を持つ非平面的な構造をとると予想された。これは **Az2** の中央の7員環が反芳香族性を示すことに一致している。^[22]

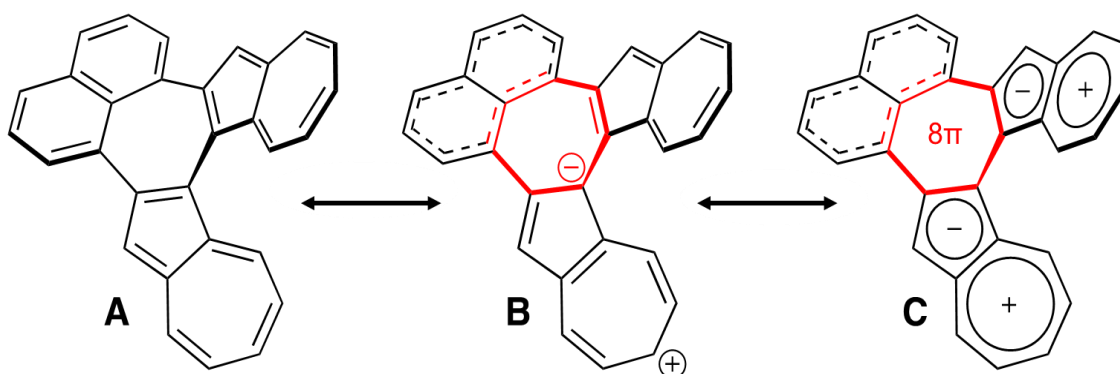


Figure 3-14. The resonance structures of **Az2**.

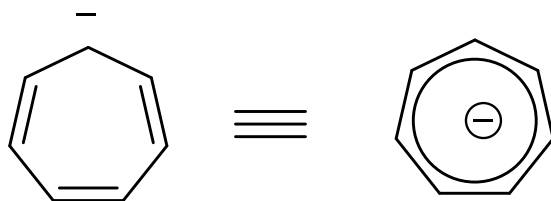


Figure 3-15. The resonance structures of cycloheptatrienyl anion.

今回、中心の7員環が小さな反芳香族 π 系に含まれることを、主に二つの手法に基づいて芳香族性の磁氣的基準から示した: (1) 正の NICS(1)値 2.43 ppm と (2) 誘起電流密度 (ACID) 計算により解析した反時計回り (パラトロピック) 環電流である。

「芳香族性」は幾何学的、磁氣的およびエネルギー的観点からいくつかの基準により評価される^[23]。しかしながら、結合交替 (Bond length alternation: BLA) のような指標は反芳香族化合物に対する幾何学的必要条件としては明白ではない^[24]。**Az2** の中央7員環では非平面構造 (7つの炭素原子の平均面偏位: 0.176 Å) を有する明らかな BLA (HOMA 値^[25] 0.01) が観察された。

中央の7員環の反芳香族性に関しては、等方的 NICS 値 (NICS_{iso}) は芳香族性および反芳香族性とは関係のない局所および σ 電子の寄与を含むので、Stanger はより適切な NICS 法^[26]として NICS _{π ,zz} 値を計算した^[27]。NICS _{π ,zz} 指数は π 誘起磁場のみを示す。Stanger は NICS _{π ,zz} 値 6.5 \pm 0.7 ppm を得た。また、NICS-XY スキャンも行った^[26,28]。この環上の小さな正の NICS 値はアズレンとナフタレン単位でのジアトロピック電流の結果であると結論づけた。

芳香族部分に囲まれた環の中心における負の NICS _{π ,zz} 値は単に当該の環におけるジアトロピック電流を示す。例えば、トリフェニレンの中心は、中心の六員環の sextet の寄与のために -13.5 ppm の負の NICS _{π ,zz} 値を有する^[29]。しかし逆に、正の NICS _{π ,zz} がただちにパラトロピック電流による「反芳香族性」を意味しない。そこで、環電流を可視化するために ACID 計算を行い、実際その結果は、小さいがゼロではないパラトロピック電流が **Az2** の対応するサーキット上に存在することを示した (Figure 3-13)。NICS _{π ,zz} 絶対値の大きさはかなり小さいので、定義によっては反芳香族と非芳香族のうちの非芳香族に判定される。

NICS _{π ,zz} 値の詳細な解析のおかげで、新しく生成した7員環を適切に特性化することができた。仮説を証明するためには、少なくともアズレンの2つの5員環から構成される環構造を持つ分子で、アズレンの2つの5員環が7員環に全部で5個の π 電子を与えるようなモデル化合物の合成とその芳香族評価が必要とされる (Figure 3-16)。

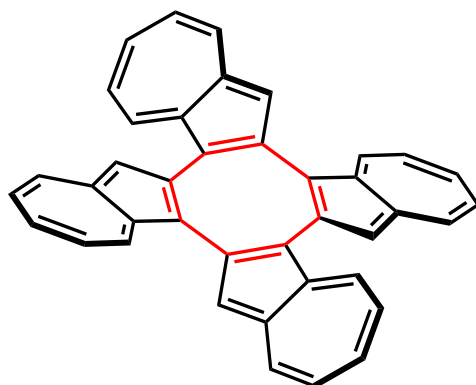


Figure 3-16. Model compound with 10 π electronic fusion ring.

3-9. 結論

対面型アズレン 2 量体の合成を行う過程で、思いがけずスピロアズレン二量体およびヘリセン様アズレン二量体の合成に成功した。単結晶 X 線構造解析や NMR などの種々の測定により最終的な構造決定に至った。共役系内に 1 つのアズレンしか組み込まれていない **Az1** に比べて、ヘリセン様アズレン二量体 **Az2** においてはその効率的な π 共役の拡張により、近赤外領域までの吸収を示した。また新たに構築された 7 員環は、ナフタレンと 2 枚のアズレン 5 員環の 1, 2 位から構成された環構造となり、その共役構造から反芳香族性を示すシクロヘプタトリエンルアニオンの 8π 電子系の挙動を示したと考えられた。ナフタレンのような 6 員環のみからなる PAH では、二重結合部分の二炭素に関与する π 電子数は“2”以外にありえない。非交互炭化水素のアズレンの 5 員環の分極を考慮することで初めて今回の 8π 電子系を仮定できた。

このアズレンの 5 員環を含む π 共役系で構成された 8π 電子系の構造は今後の反芳香族性を用いた材料科学においても魅力的であると考えている^[30]。

3-10. Supporting Information

3-10-1. Instrumentation and Materials

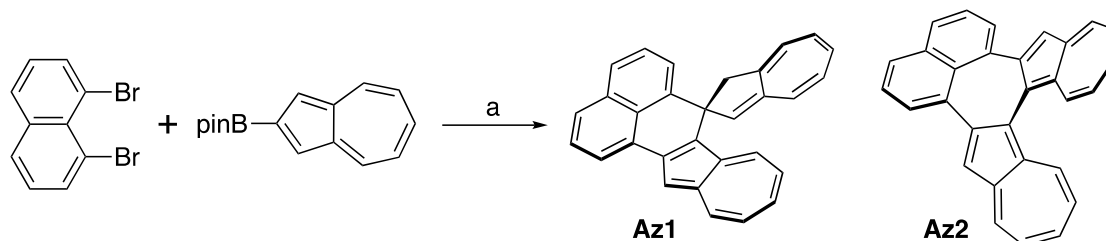
^1H NMR (400 MHz) and ^{13}C NMR (100 MHz and 150 MHz) spectra were recorded with JEOL JNM-ECX 400, JEOL JNM-ECP 400 and JEOL JNM-ECA 600 spectrometers at ambient temperature by using tetramethylsilane as an internal standard. The high-resolution EI mass spectra were measured by a Jeol JMS-700 MStation. X-ray crystallographic data were recorded at 90 K on a Bruker APEX II X-ray diffractometer equipped with a large area CCD detector by using graphite monochromated Mo-K α radiation.

UV/Vis absorption spectra were measured with a JASCO UV/Vis/NIR spectrophotometer V-570.

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

All DFT calculations were performed with a Gaussian 09 program package.^[S1] The geometries were fully optimized at the Becke's three-parameter hybrid functional combined with the Lee-Yang-Parr correlation functional abbreviated as the B3LYP level of density functional theory. The 6-31G(d) bases set implemented was used for structure optimizations and frequency analyses.

3-10-2. Experimental Sections



Az1 and Az2: 1,8-Dibromonaphthalene (22.4 mg, 0.0783 mmol), 2-(azulen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (50.3 mg, 0.198 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (12.8 mg, 0.0182 mmol) and K₂CO₃ (43.5 mg, 0.315 mmol) were mixed in a schlenk tube containing with degassed 1,4-dioxane (1.6 mL) and degassed H₂O (0.4 mL) (4:1, v/v). The reaction mixture was heated at 120 °C for 48 h under inert atmosphere. After it was cooled to room temperature, the reaction was quenched with water and extracted with toluene. The combined organic extracts were dried with anhydrous Na₂SO₄ and evaporated. The crude product was roughly purified by silica gel adsorption column chromatography (hexane/CH₂Cl₂ = 3:1, v/v) then again by silica gel column chromatography (hexane/CH₂Cl₂ = 4:1, v/v), and was subjected to precipitation from CHCl₃/MeOH to afford **Az1** (1.3 mg, 4% yield; *R_f* = 0.31 with hexane/CH₂Cl₂ = 3:1, v/v) and **Az2** (7.4 mg, 25% yield; *R_f* = 0.25 with hexane/CH₂Cl₂ = 3:1, v/v) both as green solids.

Az1: ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, ppm): δ 2.96 (d, *J* = 19.2 Hz, 1H), 3.56 (d, *J* = 19.2 Hz, 1H), 5.41 (dd, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 1H), 5.47-5.58 (m, 3H), 5.63 (dd, *J* = 11.2, 7.6 Hz, 1H), 6.02 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H), 7.06 (t, *J* = 9.6 Hz, 1H), 7.22 (t, *J* = 9.6 Hz, 1H), 7.47 (t, *J* = 9.6 Hz, 1H), 7.50 (t, *J* = 6.8 Hz, 1H), 7.61 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.72 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.77 (dd, *J* = 8.2, 0.9 Hz, 1H), 7.96 (dd, *J* = 7.3, 0.9 Hz, 1H), 8.07 (dd, *J* = 6.9, 0.9 Hz, 1H), 8.22 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H) and 8.88 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz, ppm): δ 51.43, 56.39, 110.27, 119.75, 121.91, 123.48, 123.76, 125.47, 126.15, 126.50, 126.68, 126.98, 127.41, 128.62, 129.03, 129.05, 129.52, 130.28, 131.55, 133.74, 134.52, 136.18, 136.77, 137.50, 137.55, 141.86, 142.55, 143.65, 144.25 and 155.09; HR-MS (CI): *m/z* = 381.1645, Calcd for C₃₀H₂₀: 381.1643 [*M*+H]⁺; UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε [M⁻¹ cm⁻¹]) = 342 (2.9 × 10⁴), 415 (1.2 × 10⁴), 435 (1.1 × 10⁴), 521 (410), 570 (400), 600 (400), 642 (370) and 712 (160) nm.

Az2: ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, ppm): δ 7.03 (t, *J* = 9.7 Hz, 2H), 7.09 (t, *J* = 9.5 Hz, 2H), 7.47 (t, *J* = 9.7 Hz, 2H), 7.53 (s, 2H), 7.54 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.80 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.08 (d, *J* = 9.7 Hz, 2H), 8.21 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H) and 8.28 (dd, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz, ppm): δ 120.79, 122.34, 123.18, 123.83, 125.98, 128.11, 129.45, 134.69, 135.02, 135.20,

136.29, 136.65, 137.55, 138.46, 141.80 and 151.01. HR-MS (EI): $m/z = 378.1400$, Calcd for $C_{30}H_{18}$: 378.1409 $[M]^+$; UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\epsilon [M^{-1} cm^{-1}]$) = 326 (1.2×10^4), 386 (1.9×10^4) and 675 (400) nm.

3-10-3. NMR

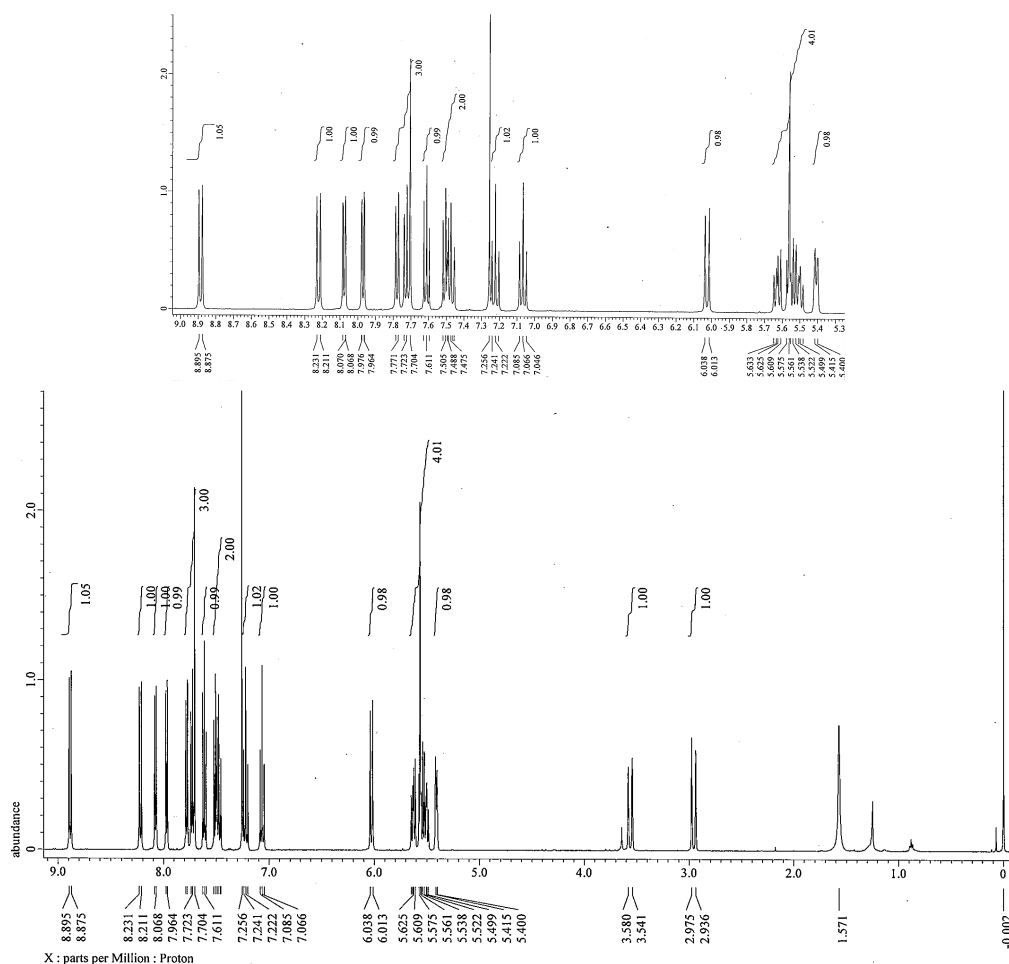


Figure S3-1. 1H NMR spectrum of Az1 in $CDCl_3$.

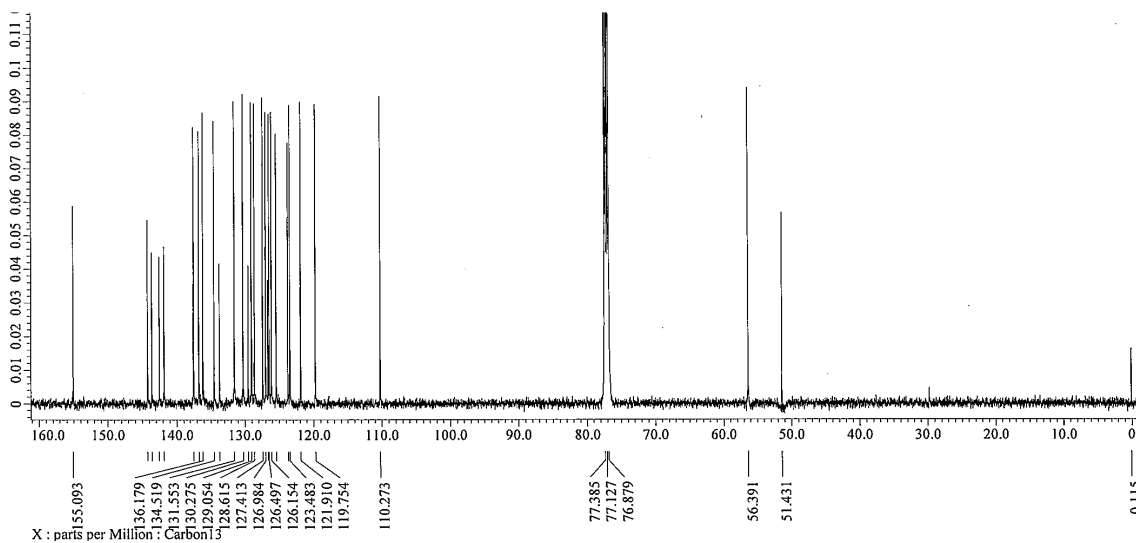


Figure S3-2. ¹³C NMR spectrum of Az1 in CDCl₃.

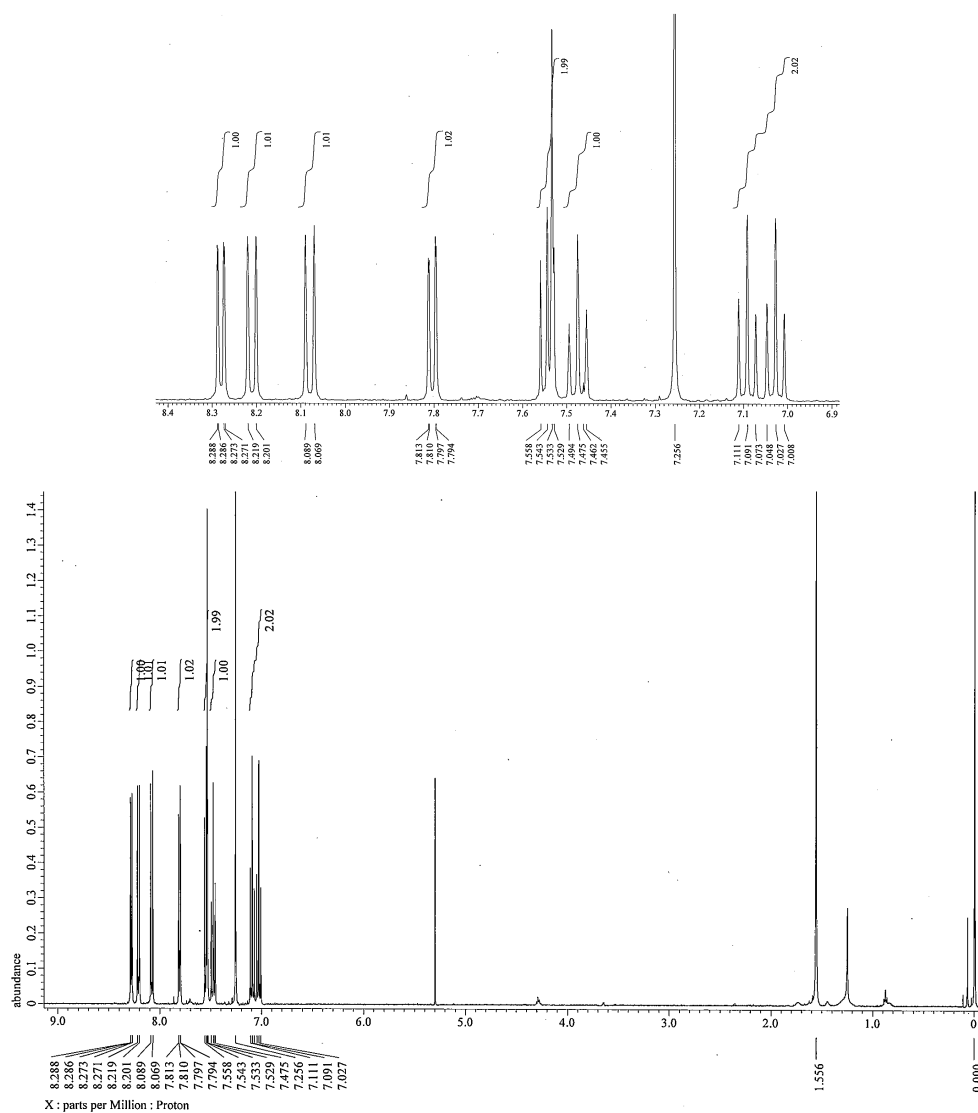


Figure S3-3. ¹H NMR spectrum of Az2 in CDCl₃.

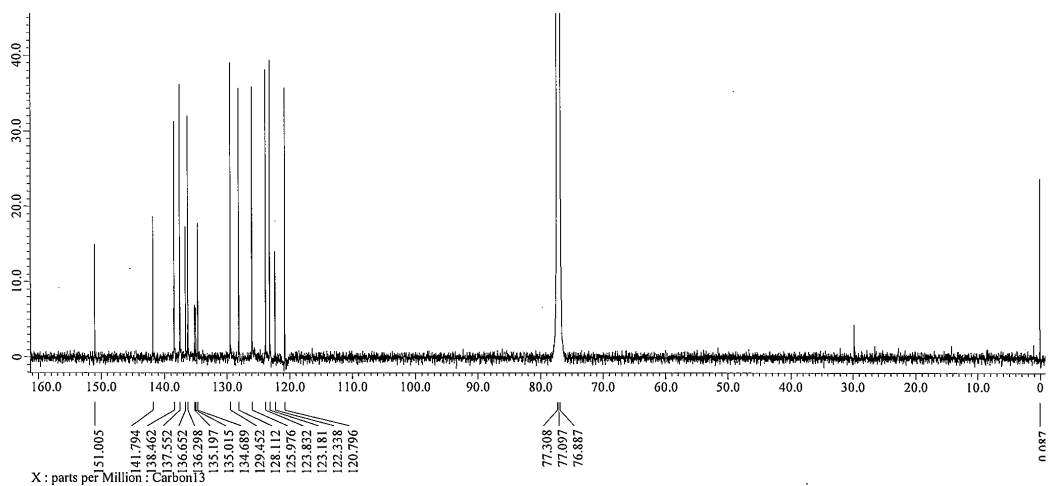


Figure S3-4. ^{13}C NMR spectrum of Az2 in CDCl_3 .

3-10-4. HR-MS

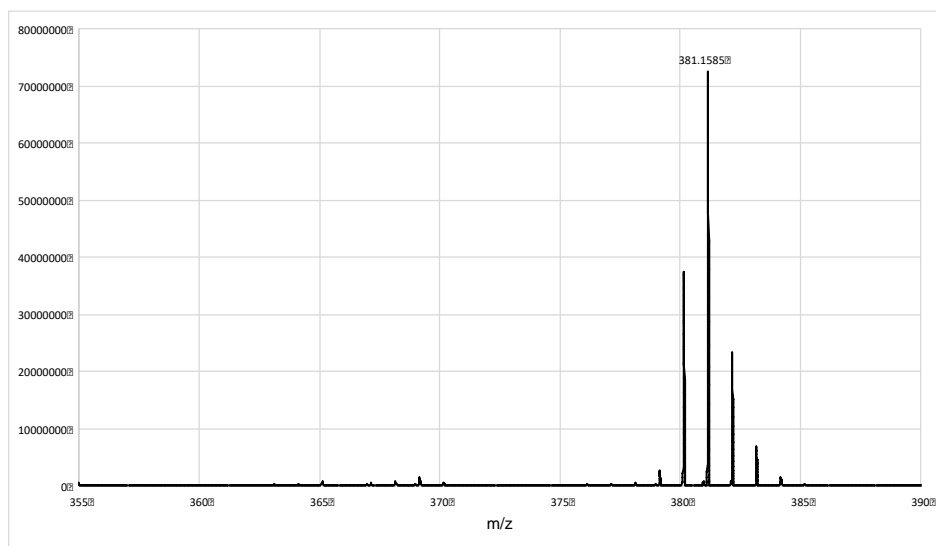


Figure S3-5. HR-EI mass spectrum of Az1.

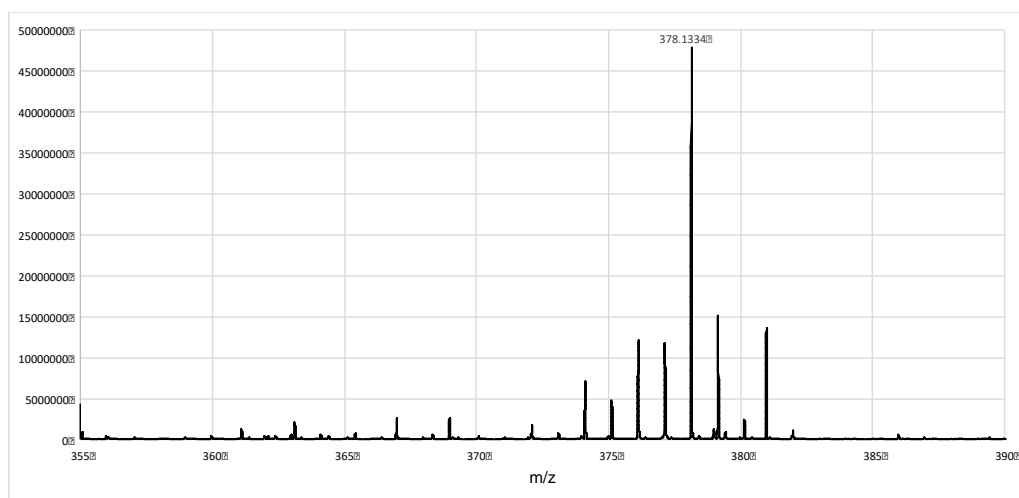


Figure S3-6. HR-EI mass spectrum of Az2.

3-10-5. X-Ray Crystal Structures

Table S3-1. Crystal data and structure refinement for **Az1**.

Empirical formula	C ₃₀ H ₂₀
Formula weight	380.46
Temperature	90(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>C2/c</i>
Unit cell dimensions	$a = 22.923(16)$ Å $b = 13.654(10)$ Å $\beta = 110.516(9)^\circ$ $c = 26.15(2)$ Å
Volume	7666(10) Å ³
<i>Z</i>	16
Density (calculated)	1.319 g/cm ³
Absorption coefficient	0.075 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	3200
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.01 mm ³
Theta range for data collection	1.768 to 23.500°
Index ranges	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 25, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Reflections collected	16018
Independent reflections	5660 [<i>R</i> (int) = 0.2256]
Completeness to theta = 23.5°	99.9%
Max. and min. transmission	0.999 and 0.713
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	5660/ 0 / 541
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.035
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0948
<i>R</i> indices (all data)	<i>wR</i> ₂ = 0.2656
Largest diff. peak and hole	0.442 and -0.280 e.Å ⁻³

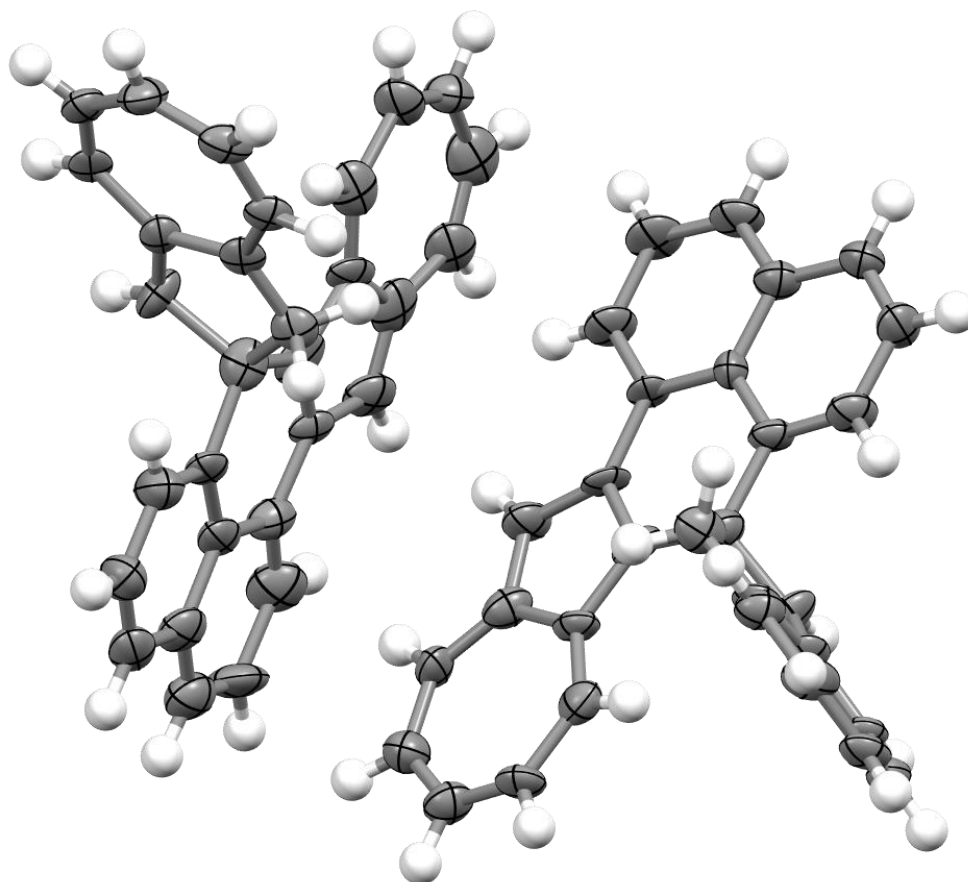


Figure S3-7. X-ray structure of **Az1**. The thermal ellipsoids are scaled to the 50% probability. The crystallographic asymmetric unit of **Az1** contains two identical molecules of slightly different structures.

Table S3-2. Crystal data and structure refinement for **Az2**.

Empirical formula	3.5(C ₃₀ H ₁₈)·CHCl ₃
Formula weight	1443.92
Temperature	90(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 15.8869(8) Å <i>b</i> = 37.2732(19) Å <i>c</i> = 11.7842(6) Å
Volume	6978.1(6) Å ³
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	1.374 g/cm ³
Absorption coefficient	0.189 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	3004
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	1.684 to 26.00°
Index ranges	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -45 ≤ <i>k</i> ≤ 45, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Reflections collected	41241
Independent reflections	13727 [<i>R</i> (int) = 0.0350]
Completeness to theta = 25.242°	99.8%
Max. and min. transmission	0.991 and 0.953
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	13727 / 0 / 983
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.011
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0350
<i>R</i> indices (all data)	<i>wR</i> ₂ = 0.0855
Largest diff. peak and hole	0.208 and -0.325 e.Å ⁻³

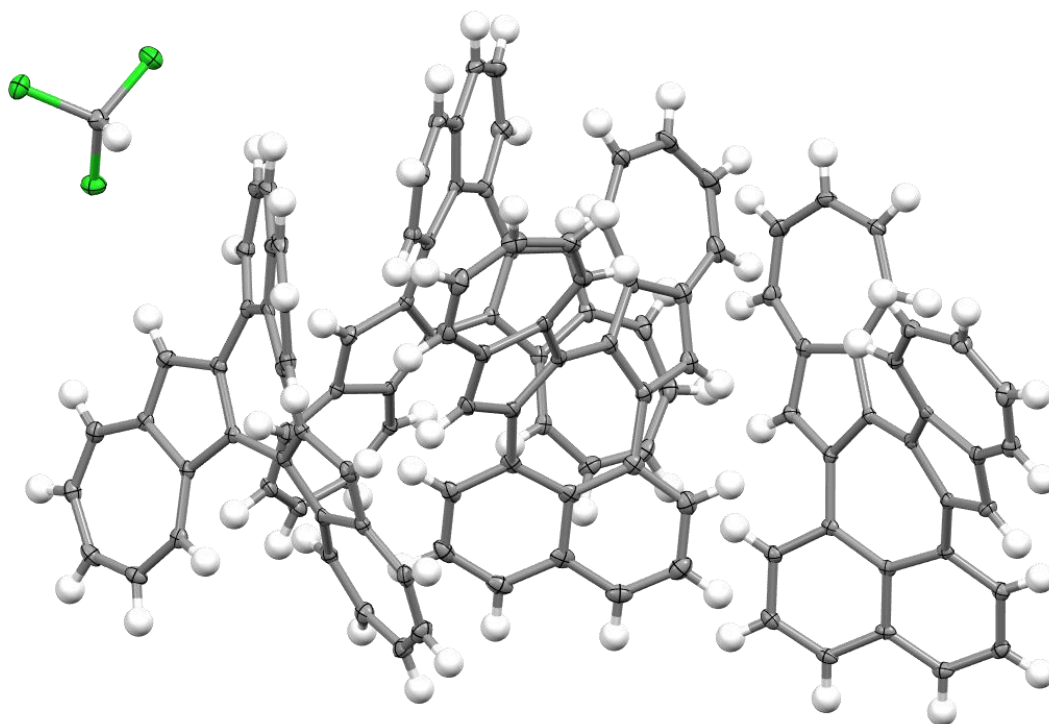


Figure S3-8. X-ray structure of **Az2**. The thermal ellipsoids are scaled to the 50% probability. The crystallographic asymmetric unit of **Az2** contains four identical molecules of slightly different structures.

3-11. References

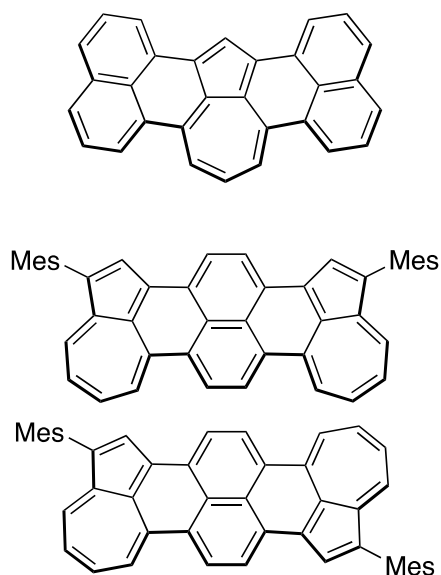
- [1]. K.-P. Zeller, "Azulene" in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. 5, 4th ed.*, Georg Thieme, Stuttgart, Part 2C, **1985**, pp. 127–418. b) D. M. Lemal, G. D. Goldman, *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 923–925.
- [2]. a) M. Beer, H. C. L-Higgins, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1390–1391. b) J. W. Sidman, D. S. McClure, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 757-763.
- [3]. a) Y. Yamaguchi, K. Ogawa, K.-i. Nakayama, Y. Ohba, H. Katagiri, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19095–19098. b) Y. Yamaguchi, M. Takubo, K. Ogawa, K.-i. Nakayama, T. Koganezawa, H. Katagiri, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11335–11343.
- [4]. T. Tang, T. Lin, F. Erden, F. Wang, C. He, *J. Mater. Chem. C.* **2018**, *6*, 5153-5160.
- [5]. a) F. Wang, Y-H. Lai, N. M. Kocherginsky, Y. Y. Kostaski. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 995-998. b) F. Wang, Y-H. Lai. *Macromolecules.* **2003**, *36*, 536-538.
- [6]. a) S. Ito, T. Kubo, N. Morita, T. Ikoma, S. T-Kubota, A. Tajiri. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9753-9762. b) X. Wang, J. K-P. Ng, P. Jia, T. Lin, C. M. Cho, J. Xu, X. Lu, C. He, *Macromolecules.* **2009**, *42*, 5534–5544. c) S. Ito, N. Morita, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 4567–4579.
- [7]. E. Amir, R. J. Amir, L. M. Campos, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10046–10049.
- [8]. A. Muranaka, M. Yonehara, M. Uchiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7844–7845. b) K. Kurotobi, K. S. Kim, S. B. Noh, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3944 –3947.
- [9]. E. Puodziukynaite, H-W. Wang, J. Lawrence, A. J. Wise, T. P. Russell, M. D. Barnes, T. Emrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11043–11049.
- [10]. a) J. Ma, Y. Fu, E. Dmitrieva, F. Liu, H. Komber, F. Hennersdorf, A. A. Popov, J. J. Weigand, J. Liu, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5637–5642. b) Y. Han, Z. Xue, G. Li, Y. Gu, Y. Ni, S. Dong, C. Chi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9026 – 9031.
- [11]. T. Koide, M. Takesue, T. Murafuji, K. Satomi, Y. Suzuki, J. Kawamata, K. Terai, M. Suzuki, H. Yamada, Y. Shiota, K. Yoshizawa, F. Tani, *ChemPlus Chem.* **2017**, *82*, 1010–1014.
- [12]. M. Murai, S. Iba, H. Ota, K. Takai, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5585–5588.
- [13]. X. Yang, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17577 –17582.
- [14]. J. Liu, S. Mishra, C. A. Pignedoli, D. Passerone, J. I. Urgel, A. Fabrizio, T. G. Lohr, J. Ma, H. Komber, M. Baumgarten, C. Corminboeuf, R. Berger, P. Ruffieux, K. Müllen, R.

- Fasel, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12011–12020.
- [15]. a) T. Okujima, S. Ito, N. Morita, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1261–1264. b) S. Ito, T. Terazono, T. Kubo, T. Okujima, N. Morita, T. Murafuji, Y. Sugihara, K. Fujimori, J. Kawakami, A. Tajiri, *Tetrahedron.* **2004**, *60*, 5357–5366.
- [16]. K. Kurotobi, M. Miyauchi, K. Takakura, T. Murafuji, S. Yoshizawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3663–3665.
- [17]. S. Ito, T. Terazono, T. Kubo, T. Okujima, N. Morita, T. Murafuji, Y. Sugihara, K. Fujimori, J. Kawakami, A. Tajiri, *Tetrahedron.* **2004**, *60*, 5357–5366.
- [18]. R. H. Janke, G. Haufe, E-U. Würthwein, J. H. Borkent, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6031–6035.
- [19]. P. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- [20]. D. Geuenich, K. Hess, F. Köhler, R. Herges, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3758–3772.
- [21]. R. Herges, D. Geuenich, *J. Phys. Chem. A.* **2001**, *105*, 3214–3220.
- [22]. a) R. Breslow, H-W. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1484–1485. b) H-J. Dauben, M-R. Rifi, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3041–3042. c) R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 393–398. d) R. Breslow, W. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 411–418. e) S-W. Staley, A-W. Orvedal, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3382–3384. f) L-M. Tolbert, M. Zaki Ali, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4793–4795. g) V. Gogonea, P von R. Schleyer, P-R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1945–1948.; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2045–2049.
- [23]. C. Castro, Z. Chen, C. S. Wannere, H. Jiao, W. L. Karney, M. Mauksch, R. Puchta, N. J. R. v. E. Hommes, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2425–2432.
- [24]. P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [25]. 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.
- [26]. A. Stanger, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, <https://doi.org/10.1002/ejoc.201801389>.
- [27]. R. Gershoni-Poranne, A. Stanger, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6597–6615, and references cited therein.
- [28]. a) R. Gershoni-Poranne, A. Stanger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5673–5688. b) A. Stanger, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 883–893.
- [29]. G. Berionni, J. I-C. Wu, P. v. R. Schleyer, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 6116–6119.
- [30]. a) J-L. Marshall, K. Uchida, C-K. Frederickson, C. Schütt, A-M. Zeidell, K-P. Goetz, T-

W. Finn, K. Jarolimek, L-N. Zakharov, C. Risko, R. Herges, O-D. Jurchescu, M-M. Haley, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5547-5558. b) C-K. Frederickson, L-N. Zakharov, M-M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16827-16838. c) J. Liu, J. Ma, K. Zhang, P. Ravat, P. Machata, S. Avdoshenko, F. Hennersdorf, H. Komber, W. Pisula, J-J. Weigand, A-A. Popov, R. Berger, K. Müllen, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7513-7521. d) J. Cao, G. London, O. Dumele, M von W. Rekowski, N. Trapp, L. Ruhlmann, C. Boudon, A. Stanger, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7178-7188. e) A. Shimizu, Y. Tobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6906-6910.; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7038-7042. f) G-J. Palmer, S-R. Parkin, J-E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2509-2512.; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2577-2580.

第4章

アズレン置換オリゴリレンの合成



1,8-ジブromonaフタレンと1-ホウ素化アズレンの鈴木-宮浦-Heck クロスカップリング反応により、ナフタレンとアズレンを直接縮環できることを見出した。本章では、一連の交互-非交互炭化水素が交互に現れる交互リレン (nonalternant-alternant alternative rylene: narylene) の合成と物性について報告する。特に、ナフタレンの1,8位と4,5位に2つのアズレンユニットが縮環され、新たに2つのペリ環状6員環が形成された平面型のビス *syn* アズレノナフタレンはコアに30個の sp^2 炭素原子しかなく、吸収はクロロホルム中で1180 nmの近赤外領域に達する。

4-1. 序論: アセンとリレン

アセンはベンゼン環が直線状に縮合した骨格をもつ多環芳香族炭化水素であり、有機半導体や蛍光色素としての応用研究が行われている。アセン類の吸収スペクトルは、アセンの長さが伸びるに従って系統的に長波長シフトする。特にテトラセン、ペンタセンおよびその誘導体は有機太陽電池や有機発光ダイオード、トランジスタへの応用が成功している^[1,2,3]。しかし、環の数が増加するに従って有機溶媒への溶解性や化学的安定性が低下し、合成と精製が困難になり、安定に保存することも難しい^[4,5]。

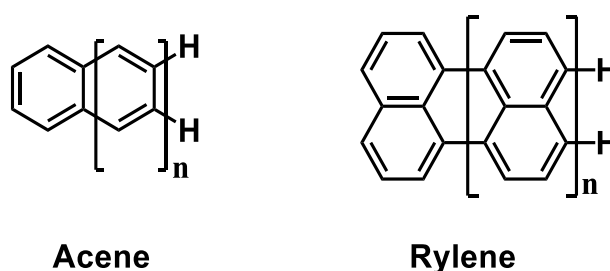


Figure 4-1. Structures of acene and rylene.

一方で、ペリレン ($n=1$)、テリレン ($n=2$)、クオタリレン ($n=3$) などオリゴリレンはナフタレンを 1,8 位方向に縮環した骨格をもつ多環芳香族炭化水素であり、やはりその吸収スペクトルは分子長の伸長とともに長波長シフトし、ヘキサリレン ($n=6$) より長くなると近赤外吸収を持つ。その優れた光・電子物性により、材料への応用が期待されるが、有機溶媒への溶解性の低さから無置換のテリレン以上のオリゴリレンはほとんど研究報告例がない。

したがって、アセンやリレンの研究を進める際、溶解性や安定性を考慮した分子設計が必要となる。

4-2. 近赤外吸収色素としてのテリレン誘導体

ナノカーボン材料の優れた電子物性は、 sp^2 炭素の様々な配列によって生み出される^[1]。同じ数の sp^2 炭素からなるナノカーボンが、その配列によって全く異なる物理的・化学的特性を持つことは魅力的である。前項で述べたとおり、通常、長波長吸収を持つ化合物、すなわち光学的 HOMO-LUMO ギャップが小さい化合物は、大きな π 共役系をもつことから、トレードオフの関係として化学的安定性が低く、有機溶媒に対する溶解性も低い。これらの問題を解決するためには、分子サイズをできるだけ小さくしつつ、HOMO-LUMO ギャップを小さくした分子を設計することが有効である。ただし、分子

サイズが小さくかつ長波長吸収をもつ分子設計として、分子内に電荷を持つシアニン色素^[6]や、開殻系のラジカル化合物^[7]などがよく知られているが、いずれの化合物も本質的に高い反応性をもつため化学的安定性が低い傾向にあり、これらを全て解決するには小サイズに加えて中性、閉殻系であることも条件に加わる。

化学的安定性の高い近赤外 (Near Infrared: NIR) 吸収炭化水素の好例として、福井、忍久保らは、お椀型に湾曲した π 共役分子である *as*-Indacenoterrylene を報告している^[8] (Figure 4-2b)。この分子は、わずか 34 個の sp^2 炭素原子から構成されているにもかかわらず、オルトジクロロベンゼン中で、 $\lambda_{\max} = 952$ nm (吸収端 1300 nm) に非常に幅広い近赤外吸収を示し、モル吸光係数は $\epsilon = 4.1 \times 10^3$ M⁻¹cm⁻¹ であった。一方、Würthner らは、中心のアズレンに 2 つのナフタレンイミド部位が環状に結合した、新しいタイプの非交互異性体 (Figure 4-2c) を報告した^[9]。この平面状のテリレンビスイミド異性体は、親骨格になるテリレンビスイミド ($\lambda_{\max} = 650$ nm) に比べて大きく長波長シフトし、 $\lambda_{\max} = 1041$ nm、塩化メチレン中で $\epsilon = 4.5 \times 10^3$ M⁻¹cm⁻¹ の近赤外吸収を示した。

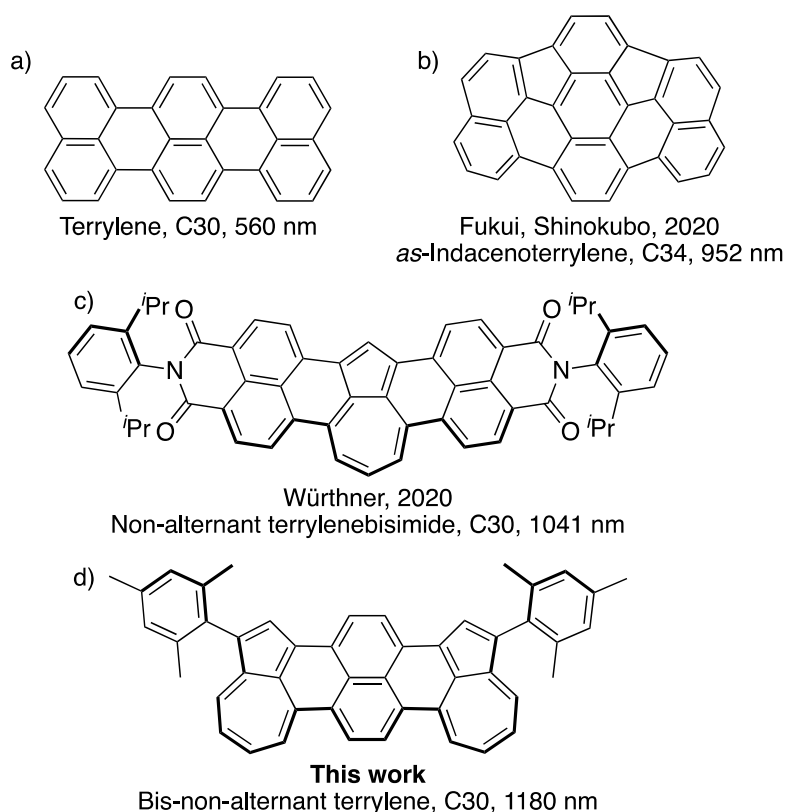
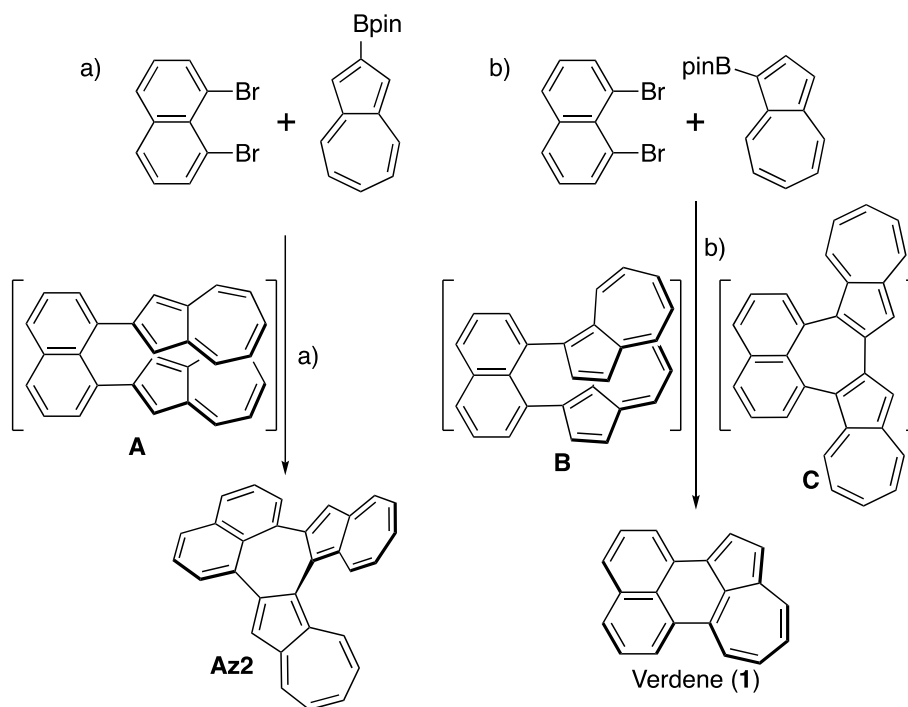


Figure 4-2. NIR-absorbing terrylene derivatives with the number of relevant π -electrons and λ_{\max} . a) Terrylene, b) *as*-Indaceno[3,2,1,8,7,6-*ghijklm*]terrylene, c) Non-alternant terrylenebisimide, and d) Bis non-alternant terrylene.

4-3. 研究背景

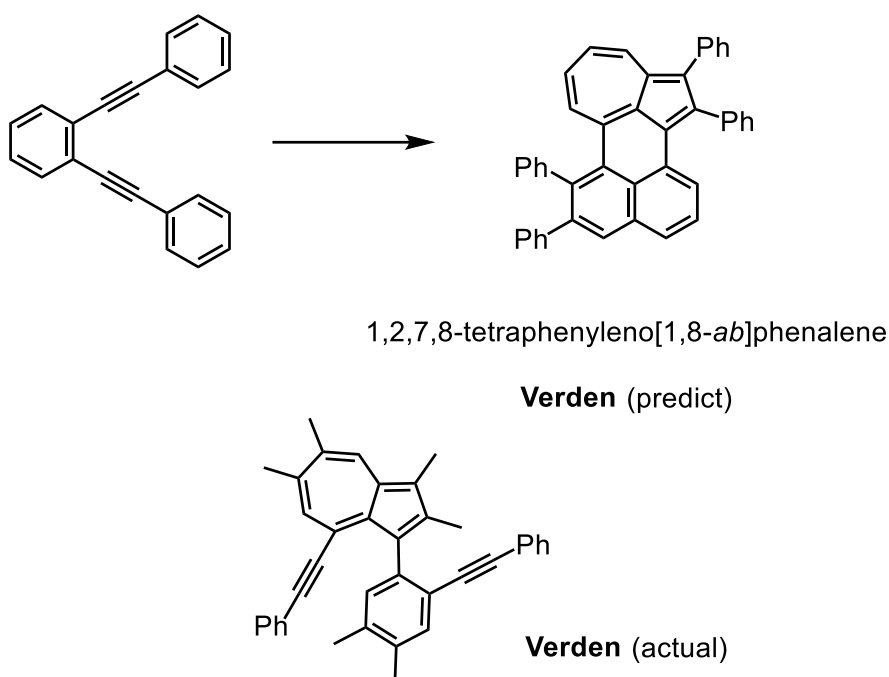
第3章では、ビスアズレン縮合ナフタレンの構築を報告した (Scheme 4-1a)^[10]。アズレン間の強力な相互作用を実現するために、1,8-ナフチレン架橋の対面型アズレン二量体 **A** の合成を計画した (Scheme 4-1a)。目的の化合物 **A** は得られなかったが、自発的な酸化縮環反応により **Az2** が生成することがわかった。この生成物は、共役系が効果的に伸長しているため、900 nm を吸収末端とする近赤外吸収を示した。この結果から、1,8-ジブROMONAFthalene と 1-ボウ素化アズレンの鈴木-宮浦クロスカップリング反応では、化合物 **B** ではなく、2つのアズレンが更に縮環した生成物 **C** が得られることが期待された (Scheme 4-1b)。実際にパラジウム触媒を用いた 1,8-ジブROMONAFthalene と 1-ボウ素化アズレンのカップリング反応では、緑色の生成物が得られた。¹H NMR と質量分析により、予期しなかったナフタレンとアズレンの直接環化反応が起こっていることを確認し、新しいペリレン構造異性体であるアズレノ[1,8-*ab*]フェナレン **1** を収率 43% で得た。



Scheme 4-1. Serendipitous formation of fused compounds between azulene and naphthalene.

無色のナフタレンとは対照的に、同じ π 電子数からなるアズレンは濃い青色をしている。アズレンの名前は、スペイン語で青を意味する「*azul*」に由来している。化合物 **1** は美しい緑色の溶液色を示すので、スペイン語で緑を意味する「*verde*」から、この perylene の構造異性体を *verdene* と命名したい。この単純なベルデン骨格は、かつて

Müller らが合成したと報告し、同じ理由で **verden** と命名した構造であるが^[11]、後になって単結晶 X 線構造解析により構造が間違っていたことが明らかになった (Scheme 4-2)^[12]。Scholl らがナフタレンから初めてペリレンを合成してから 1 世紀が経過しているが^[13]、ベルデンは、C₂₀ しかもたない極めてシンプルな構造にもかかわらず、これまで合成されたことのない真のペリレンの構造異性体である。¹H NMR がはっきり観測されていることから閉殻系であることも確認できた。アズレンを縮環する分子設計の特徴として、Clar 則の要請からビラジカルが基底状態になるということがないことが挙げられる。



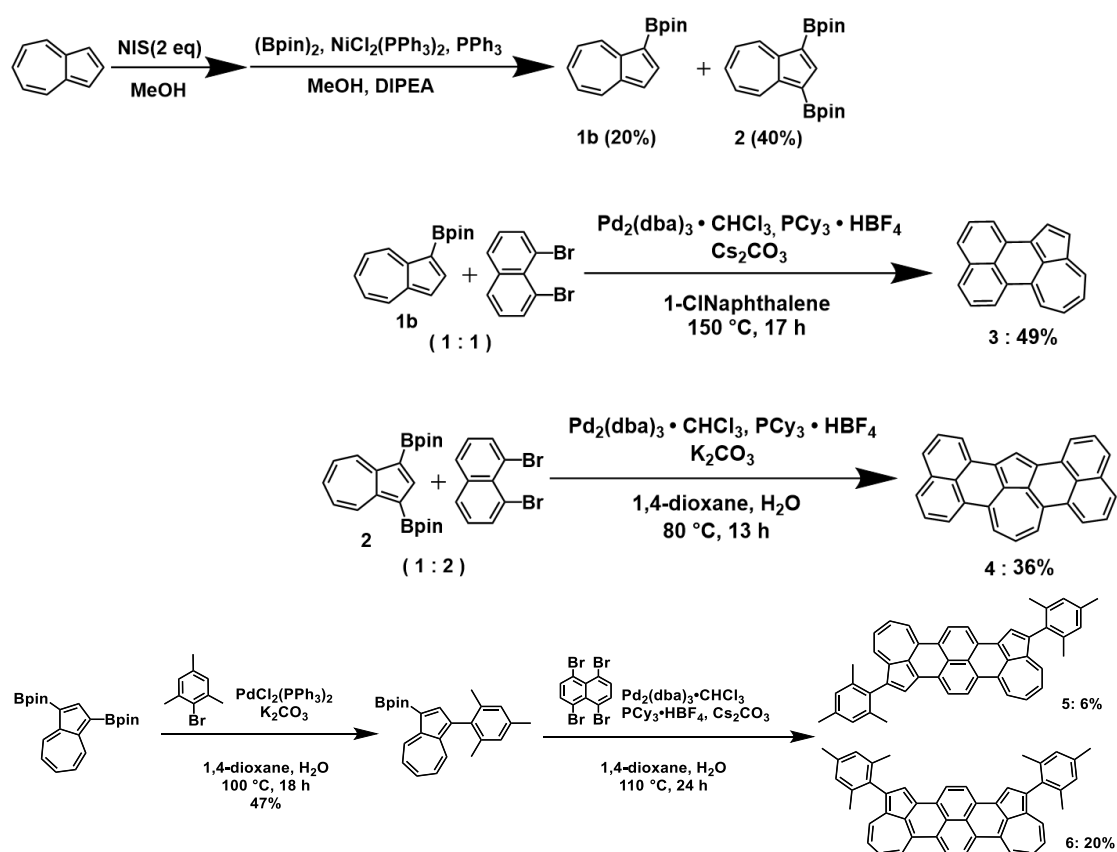
Scheme 4-2. Report on the synthesis of “**verden (predict)**” and the structure of “**verden (actual)**” revealed by X-ray analysis.

この **verden** の発見を端緒に、分子サイズが小さくかつ化学的安定性の高い近赤外吸収炭化水素の分子設計として、分子内に非交互炭化水素アズレンを組み込んだ、中性、閉殻系の交互リレン (nonalternant-alternant alternative rylene: **narylene**) を考案した。次節以降その合成と物性について報告する。

4-4. アズレン置換オリゴレンの合成

本研究では、アズレンとナフタレンを交互に縮環した一連のオリゴレン構造異性体の合成法を確立した (Scheme 4-3)。

1-ホウ素化アズレン **1b** と 1,8-ジブロモナフタレンは Suzuki-Miyaura クロスカップリング反応の条件下でカップリングとそれに続く縮環反応が連続して起こり、アズレン-ナフタレン縮環体 verdene **3** を収率 49% で得た。同様に、1,3-ジホウ素化アズレン **2** から二重ナフタレン縮環アズレン **4** を収率 36% で得た。さらに 1 位をメシチル基で置換した 3-ホウ素化アズレンと 1,4,5,8-テトラブロモナフタレンとのカップリングにより *syn*、*anti* の 2 種類の二重アズレン縮環ナフタレン **5** および **6** を得た。



Scheme 4-3. Synthesis of 1-borylazulene **1b**, 1,3-diborylazulene **2**, verdene **3**, bisnaphthalenoazulene **4**, *anti*-bisazuleno-naphthalene **5**, and *syn*-bisazuleno-naphthalene **6**. Bpin = 3,3,4,4-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl.

4-5. アズレン置換オリゴレンの結晶構造

ベルデンの単結晶は $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$ 溶液から得られた。十分に質の高い ($R_{\text{int}} \sim 6\%$) 単結晶を用いても、アズレン部位が単結晶中で disorder しており、正確な結合距離の議論はできなかった (Figure 4-3)。

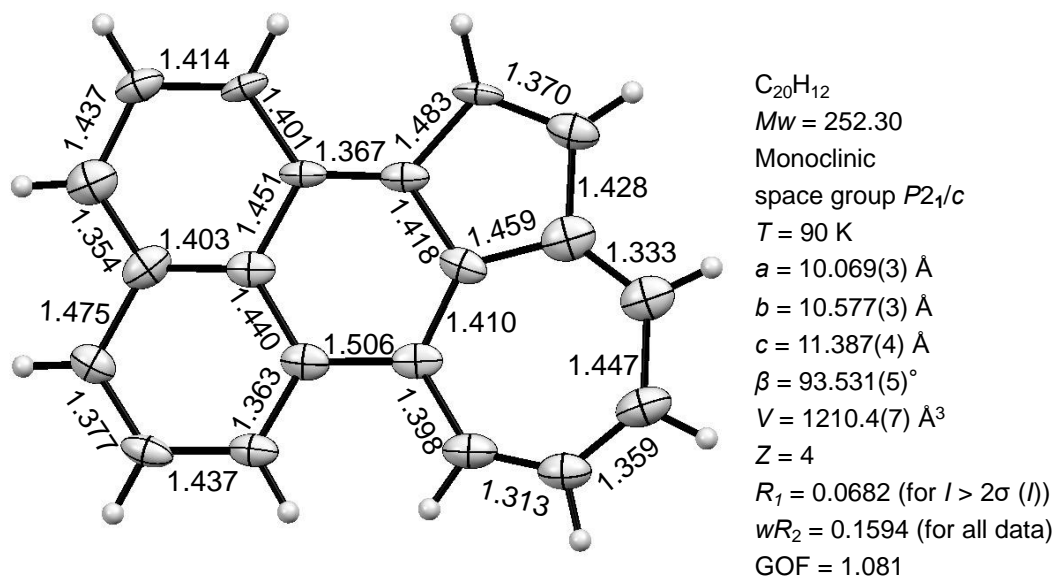
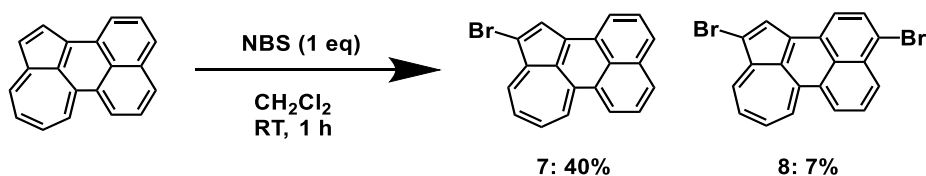


Figure 4-3. Single-crystal X-ray structure of verdene.

ベルデンの反応性を調べる目的で NBS による臭素化を試みた (Scheme 4-4)。まずアズレンの 5 員環の 1 位が反応し、2 つ目の臭素は 5 員環と結合したナフタレンの 1 位が臭素化された。多環芳香族炭化水素の臭素化は、様々な誘導体化を行うために非常に有用な反応である。



Scheme 4-4. Synthesis of bromoverdene 7 and dibromoverdene 8.

ジブロモベルデン 8 の単結晶構造解析に成功した (Figure 4-4)。無置換体とは異なり disorder が見られなかったため、詳細な結合距離が議論できる。ナフタレン側の結合交替は、通常のアズレンと同様に、1-2 位間、3-4 位間、5-6 位間、7-8 位間が短くなっ

ている。一方、アズレン側も結合交替は見られず、芳香族性が保存していることが示唆された。その中でも若干、1-2位間の結合が短い (1.391 Å)。ペリレンの構造異性体という観点からは、ナフタレン-アズレン間の結合距離が特徴的である。ペリレンではナフタレン間の結合距離は約 1.50 Å であり、ほぼ単結合の性質をもっているが、ジブロモベルデンでは 6 員環-5 員環の結合距離が 1.434 Å、6 員環-7 員環の結合距離が 1.488 Å と、特に 5 員環側が短くなっている。また、7 員環と 6 員環の間で水素同士が 1.904 Å と非常に近づいているため、反発している (Figure 4-4b)。

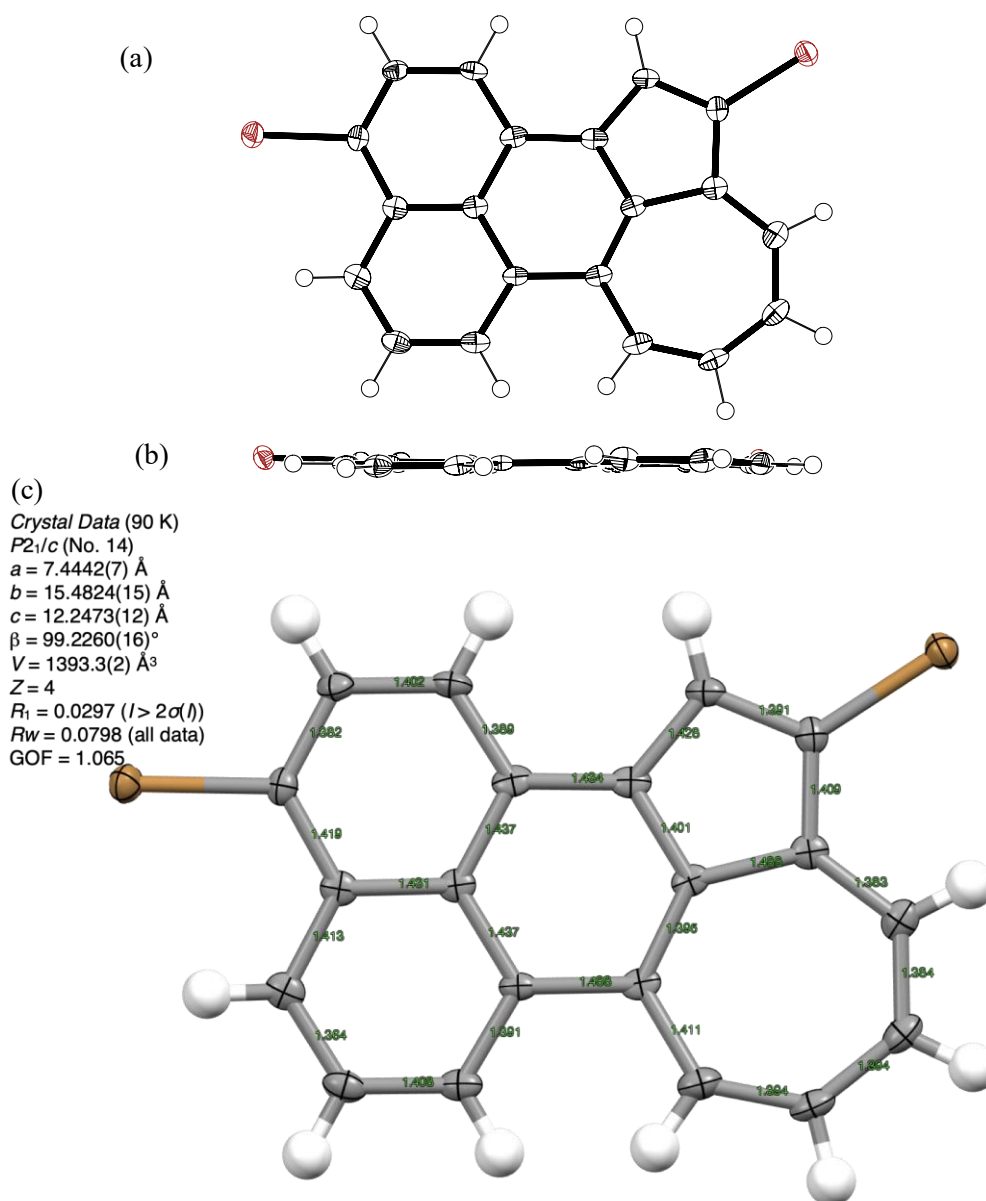
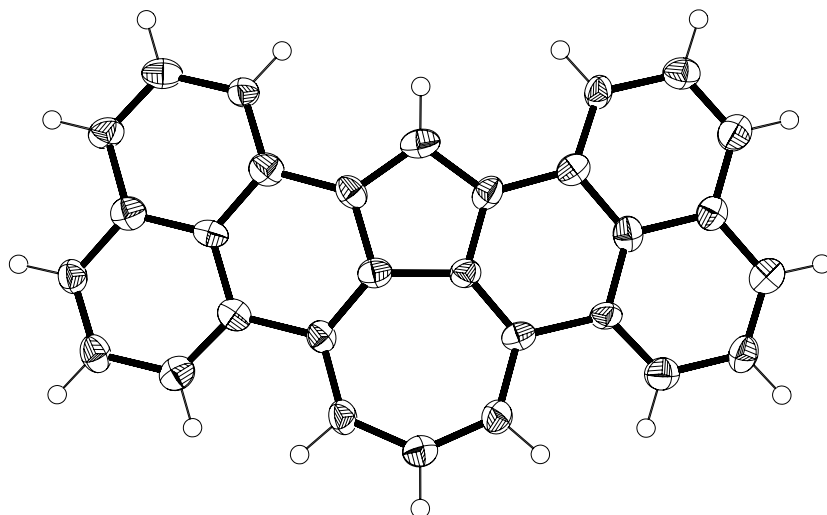


Figure 4-4. Single-crystal X-ray structure of dibromoverdene **8**. (a) Top view, (b) side view and (c) bond lengths.

ビスナフタレノアズレン **4** についても単結晶構造解析に成功した (Figure 4-5)。結合交替は、ジプロモベルデンのそれと同じであった。7員環と6員環間の水素同士の距離がジプロモベルデンより近く (1.866 Å、1.887 Å)、両ナフタレンがおよそ 7.2 度の角度で曲がっていた (Figure 4-5b)。6員環-5員環の結合距離は 1.47 Å と緩和されていた。

(a)



(b)



(c)

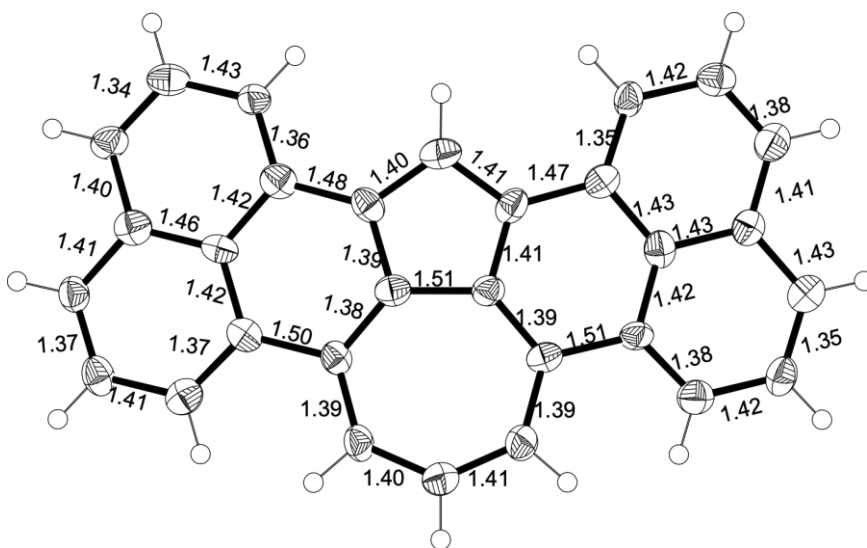


Figure 4-5. Single-crystal X-ray structure of bisazulenonaphthalene **4**. (a) Top view, (b) side view and (c) bond lengths.

anti-ビスアズレノナフタレン **5** の単結晶構造解析に成功した (Figure 4-6)。ビスナフタレノアズレンとは異なり、結合距離についてはベルデンと同じ傾向にあった。

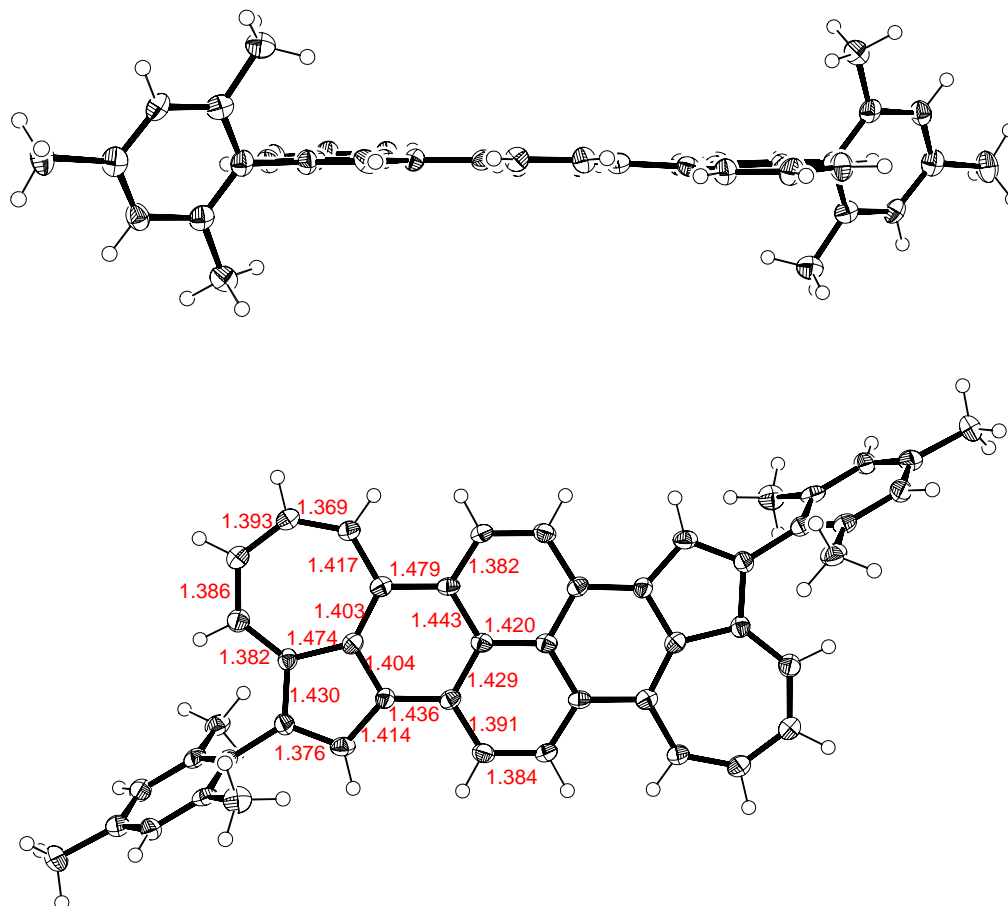


Figure 4-6. Single-crystal X-ray structure of compound **5**.

4-6. アズレン置換オリゴリレンの光学特性

非交互炭化水素であるアズレンは、分子内分極の影響で吸収が 700 nm まで延びているが、モル吸光係数は $100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以下と非常に小さい (Figure 4-7, Table 4-1)。ベルデンでは長波長側の吸収が 900 nm まで延び、吸光係数は $1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ まで大きくなっている。ビスナフタレノアズレン **4** では長波長側の吸光係数はベルデンと同程度であるが、1100 nm まで吸収帯が伸びた。この結果、アズレンに対してナフタレンが 1 つ縮環するごとに 200 nm 程度の長波長シフトすることが分かった。一方、ナフタレンに対してアズレンが 2 つ縮環する場合は、その吸収スペクトルの形状は *syn* 体と *anti* 体で大きく異なった。*anti* 体の場合は最長極大吸収波長が 900 nm と、ビスナフタレノアズレンよりも短波長側に現れたが、吸光係数が $15,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を超える大きさであった。他方、*syn* 体は最長極大吸収波長が 1200 nm と、シンプルな中性かつ閉殻系の低分子化合物としては異例に長波長側に現れる。吸光係数は $5,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ と中程度であり、吸収帯は 1400 nm にまで達した。

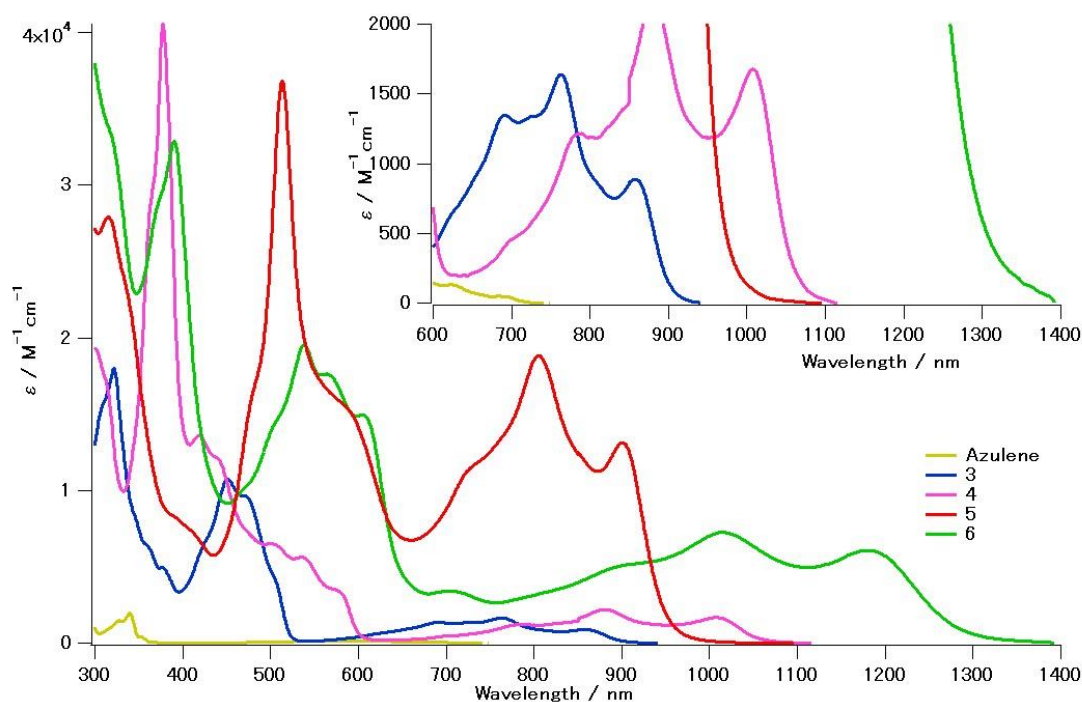


Figure 4-7. UV-vis-NIR absorption spectra of azulene (yellow) and azulene alternative rylenes: verdene **3** (blue), **4** (pink), **5** (red) and **6** (green) in CHCl_3 .

Table 4-1. Optical properties of compounds **3**, **4**, **5** and **6**.

Compound	$\lambda_{\text{abs}} (\epsilon) / \text{nm} (10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$
3	322 (1.8), 451 (1.1), 691 (0.13), 763 (0.16), 858 (0.089)
4	378 (4.0), 418 (1.4), 500 (0.65), 536 (0.56), 789 (0.12), 881 (0.65), 1008 (0.17)
5	315 (2.8), 513 (3.6), 806 (1.9), 901 (1.3)
6	390 (3.3), 538 (2.0), 564 (1.8), 605 (1.5), 702 (0.34), 1014 (0.73), 1180 (0.61)

4-7. アズレン置換オリゴレンの DFT 計算結果

得られたアズレン置換オリゴレンの分子軌道計算を行った (Figure 4-8)。ベルデンの HOMO、LUMO はペリレンと非常に似ているが、5員環部分で LUMO の融合が大きくなっていることから、結合距離の短さが LUMO の安定化に寄与していると考えられる。また、ビスナフタレノアズレンの HOMO はテリレンと似ているが、LUMO はアズレンの7員環に局在化している。*anti* 体のビスアズレノナフタレンは、アントラセノアントラセン骨格の軌道と同じ係数をもっている。*syn* 体のビスアズレノナフタレンの軌道は分子全体に非局在化している。

syn 体と *anti* 体の吸収波形の大きな違いについて考察するために、HOMO と LUMO に注目する (Figure 4-9)。*syn* 体 **5** および化合物 **3**, **4** は HOMO、LUMO においてアズレンの軌道が保存された様子が確認できた。したがって、吸収スペクトルの形状がアズレンの共役が効率よく拡張した形になっていると考えられた。一方で、*anti* 体 **6** ではアズレンの軌道が分子全体に組み込まれて、アズレンよりテリレンに類似した軌道である様子が観測され、スペクトルの形状が大きく変化したと考えられる。

TD-DFT 計算により、電子遷移の起こりやすさの指標となる振動子強度 (f) や双極子 (DM)、遷移双極子 (TDM) の算出と、吸収スペクトルの計算を試みた (Figures 4-10, 11 and 12)。ベルデンとビスアズレノナフタレンは、アズレンと同程度の双極子をもち (1.15 D)、*syn*-ビスアズレノナフタレンは更に巨大な双極子 (1.90 D) であると計算された。一方、振動子強度 (f) については *anti*-ビスアズレノナフタレンで非常に大きく、実測値と計算値は概ね一致する傾向にあった。

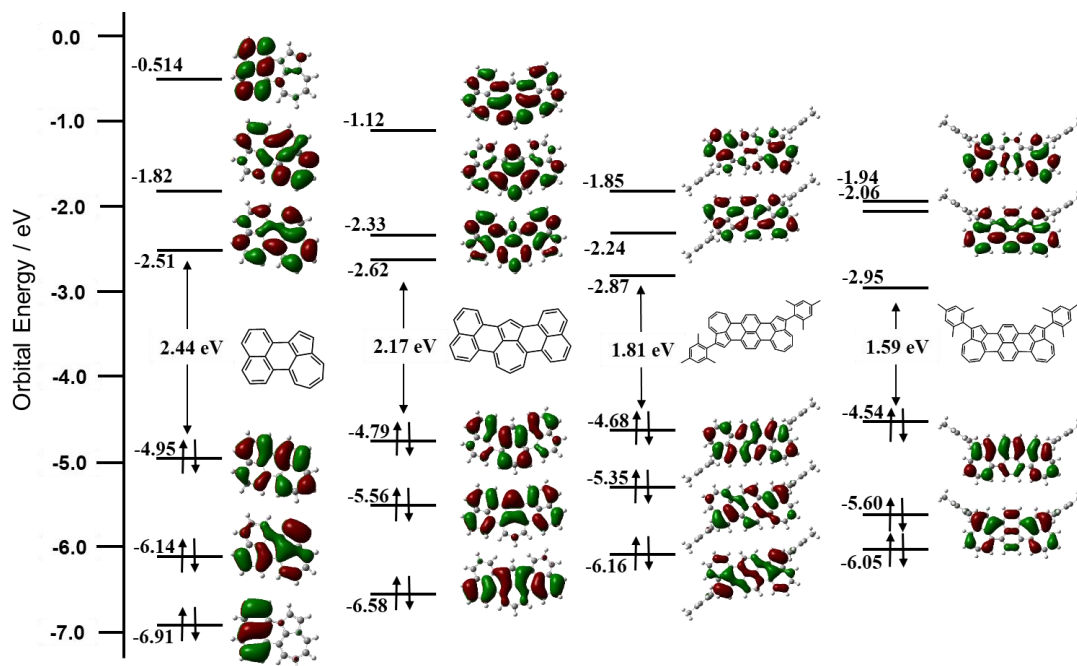


Figure 4-8. MOs of azulene alternative rylenes (B3LYP/6-311G(d,p)).

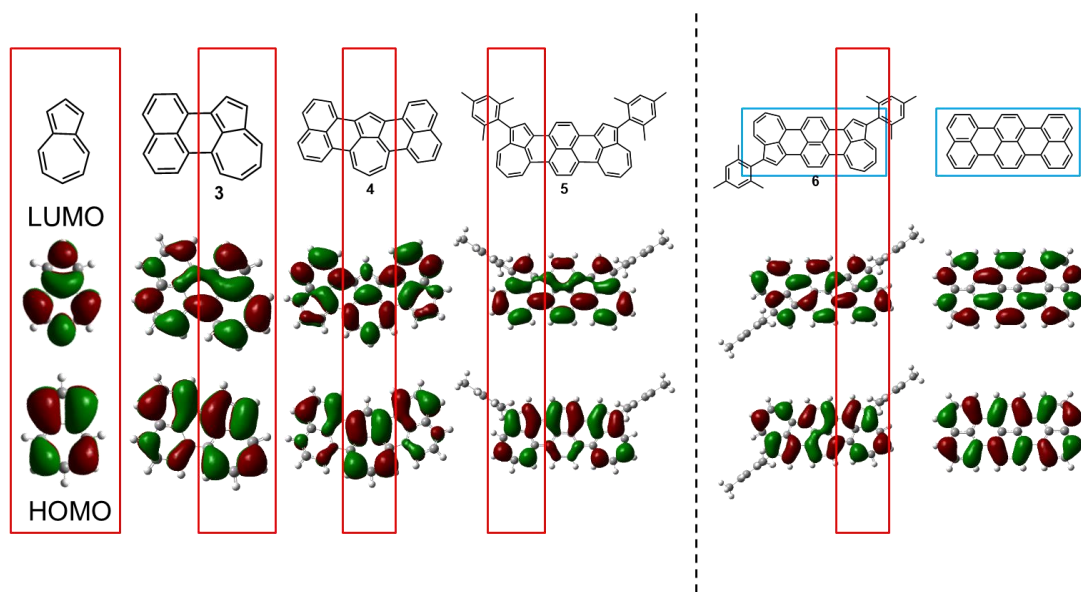


Figure 4-9. Comparison of MOs of azulene alternative rylenes (B3LYP/6-311G(d,p)).

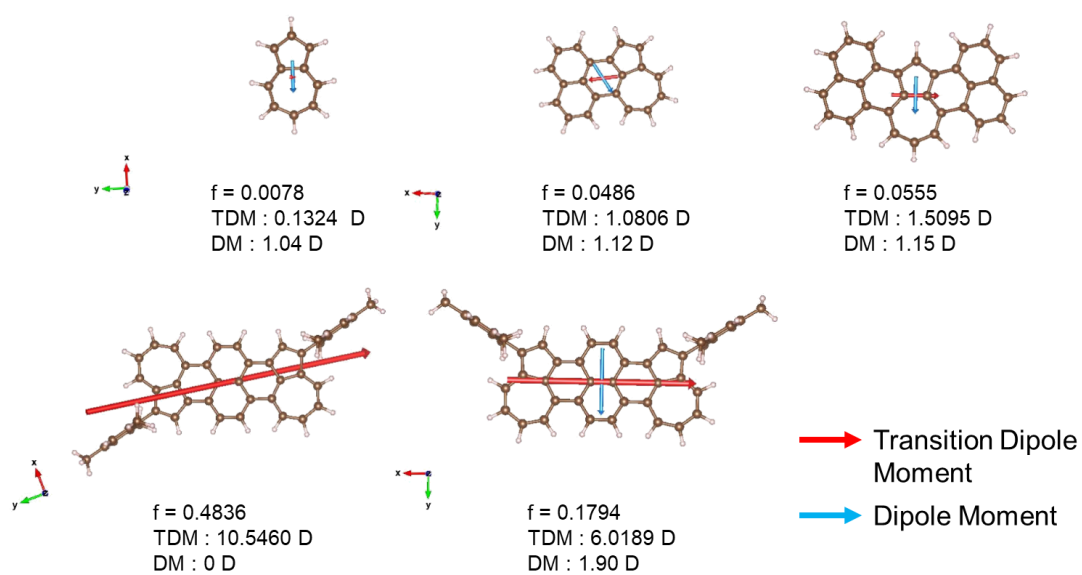


Figure 4-10. Dipole moments and transition dipole moments of a series of azulene derivatives calculated by TD-DFT method.

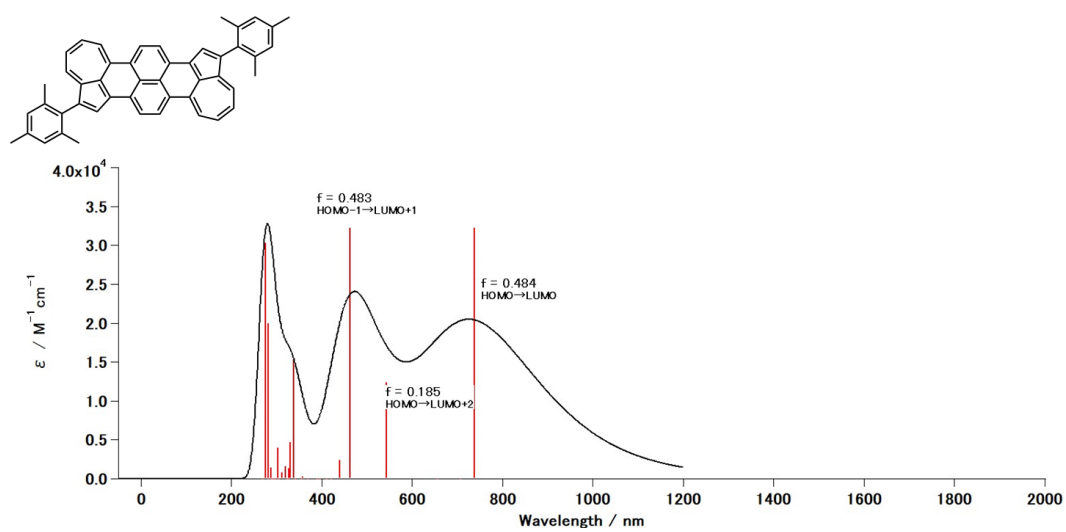


Figure 4-11. Simulated UV-vis-NIR absorption spectrum of **5** along with the calculated oscillator strengths (f).

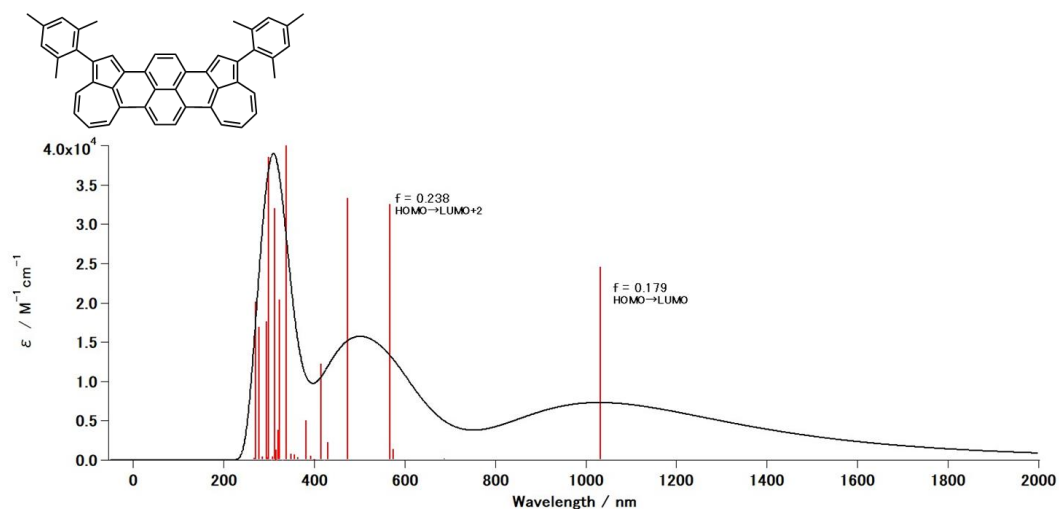


Figure 4-12. Simulated UV-vis-NIR absorption spectrum of **6** along with the calculated oscillator strengths (f).

4-8. NICS 計算による芳香族性の見積もり

芳香族性を見積もるために NICS 値を計算した (Figure 4-13)。NICS の値は Gaussian16 Rev.C.01 を用いて計算した。B3LYP 関数と 6-311G(d, p)基底セットを使用した。分子平面から 1.0 Å 上方の NICS 値の計算には GIAO 法を用いた。

ナフタレンの縮環したアズレンの7員環の芳香族性は、いずれも非芳香族性のレベルまで大きく低下することが見積もられた。加えてナフタレンの芳香族性も低下しており、局所的な芳香族性は分子全体として低下している。

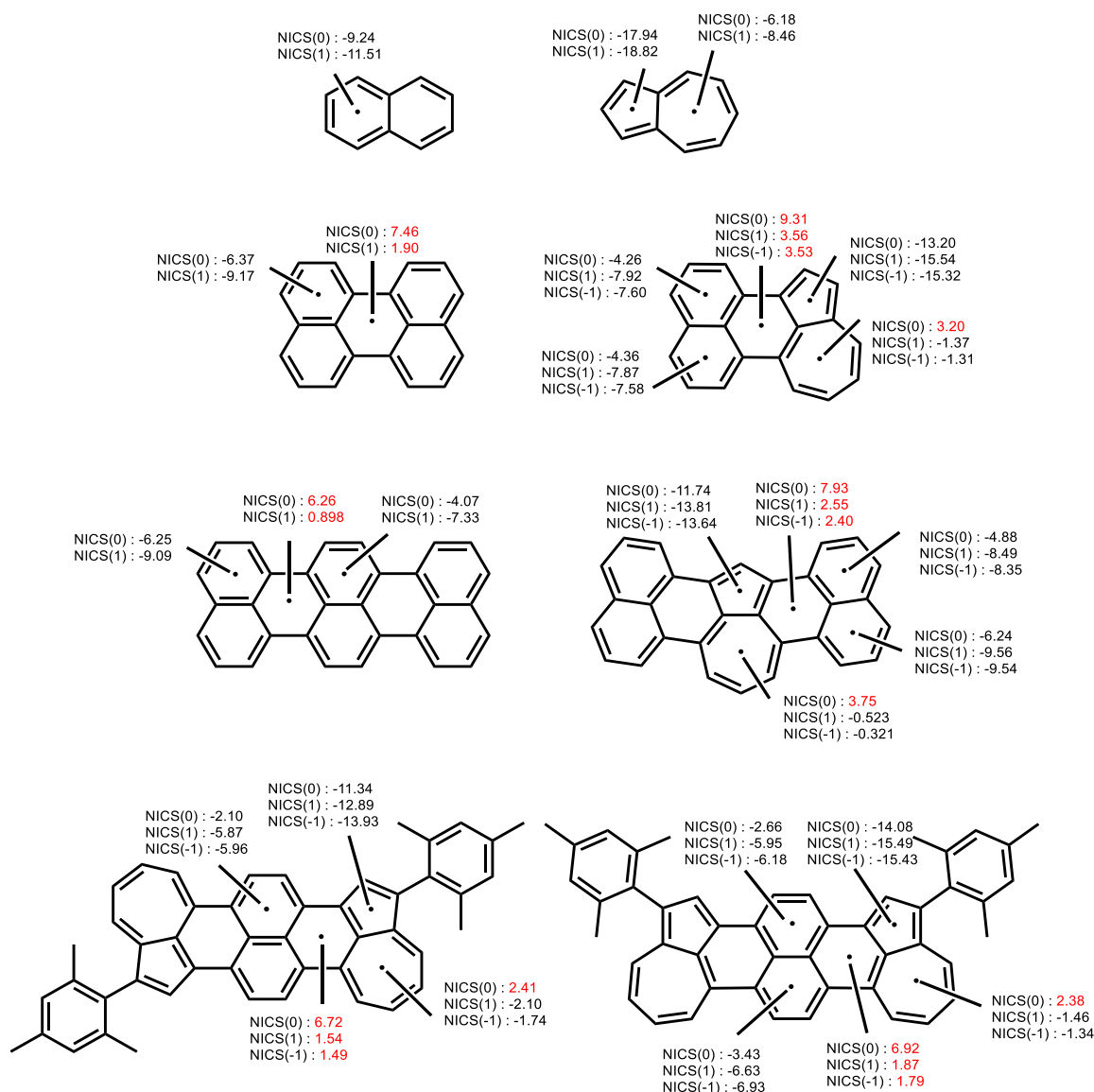


Figure 4-13. NICS values of azulene, naphthalene, perylene, terrylene, compounds 3, 4, 5 and

6.

4-9. アズレン置換オリゴリレンの電気化学特性

酸化還元特性について明らかにするために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) の測定を行った (Figure 4-14, Table 4-2)。THF を溶媒として用いた。化合物 **5**、**6** は、還元・酸化共に可逆的な波が観測され、酸化・還元と比較的安定であると考えられた。これらに対して化合物 **3**、**4** は還元側は可逆であるが酸化波が擬可逆に観測された。DPV の第一酸化電位から HOMO 準位を求めると DFT 計算と比較的近い値が得られ、少しずつ HOMO 準位が上昇していく傾向も一致していることが分かった。

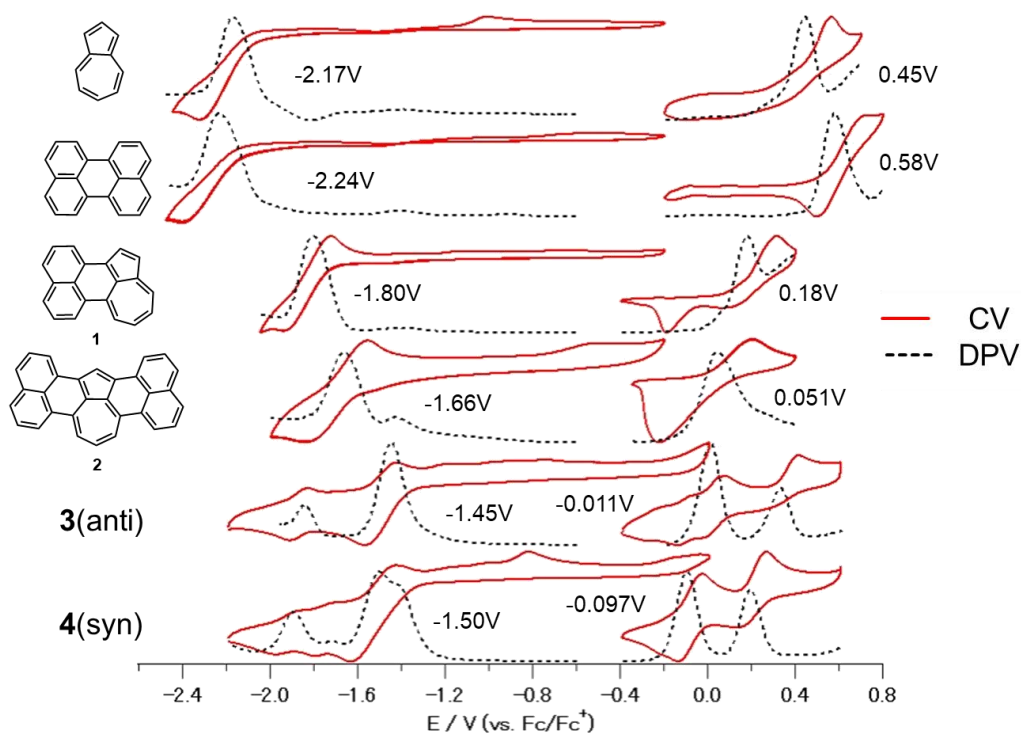


Figure 4-14. Cyclic voltammograms (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) of azulene alternative rylene derivatives in THF. Conditions; 0.1 M TBAPF₆, Scan rate = 100 mVs⁻¹, working electrode: glassy carbon; counter electrode: Pt.

Table 4-2. Electrochemical properties of compounds **3**, **4**, **5** and **6**. (versus Fc/Fc⁺)

Compound	E ² _{Red} / V	E ¹ _{Red} / V	E ¹ _{Ox} / V	E ² _{Ox} / V
3	—	-1.80	0.18	—
4	—	-1.66	0.051	—
5	-1.85	-1.45	0.011	0.33
6	-1.89	-1.50	-0.097	0.20

4-10. アズレン置換オリゴレンの安定性

アズレン置換オリゴレンの安定性を評価した (Figure 4-15)。HOMO 準位が最も高い *syn*-ビスアズレノナフタレンの溶液は室内環境で 1 週間経ってもほとんど退色しなかった。また、紫外可視吸収スペクトルでの測定結果にもほとんど変化が見られず、常温常圧、室内蛍光灯下において極めて安定であることが分かった。

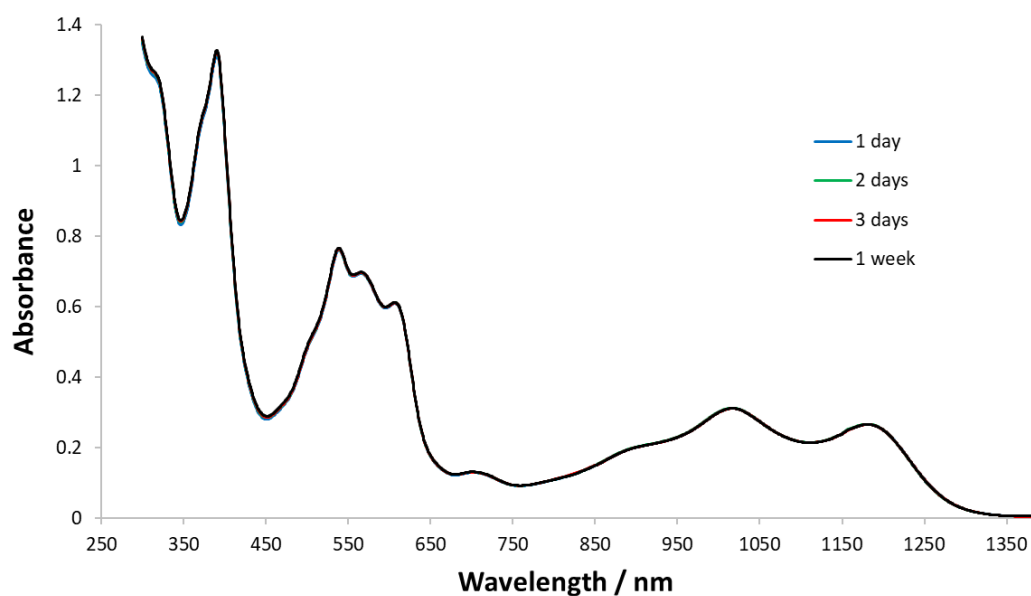


Figure 4-15. Time profiles of absorption spectra of compound **6** in CHCl₃ under ambient conditions.

4-11. 本研究の分子設計の優位性と今後の展開

アセン、オリゴリレン、アズレン置換オリゴリレンの繰り返し構造と最長極大吸収波長を Figure 4-16 にプロットした。アセン、オリゴリレンはいずれもその長波長シフトが 15000 cm^{-1} 付近から飽和し始めている傾向が見られる。アズレン置換オリゴリレンでは繰り返しユニット数が 3 ユニットで既に $10,000\text{ cm}^{-1}$ (1000 nm) を超える長波長吸収が観測され、飽和も見られないことから、近赤外吸収色素の分子設計として有用であることが確認された。

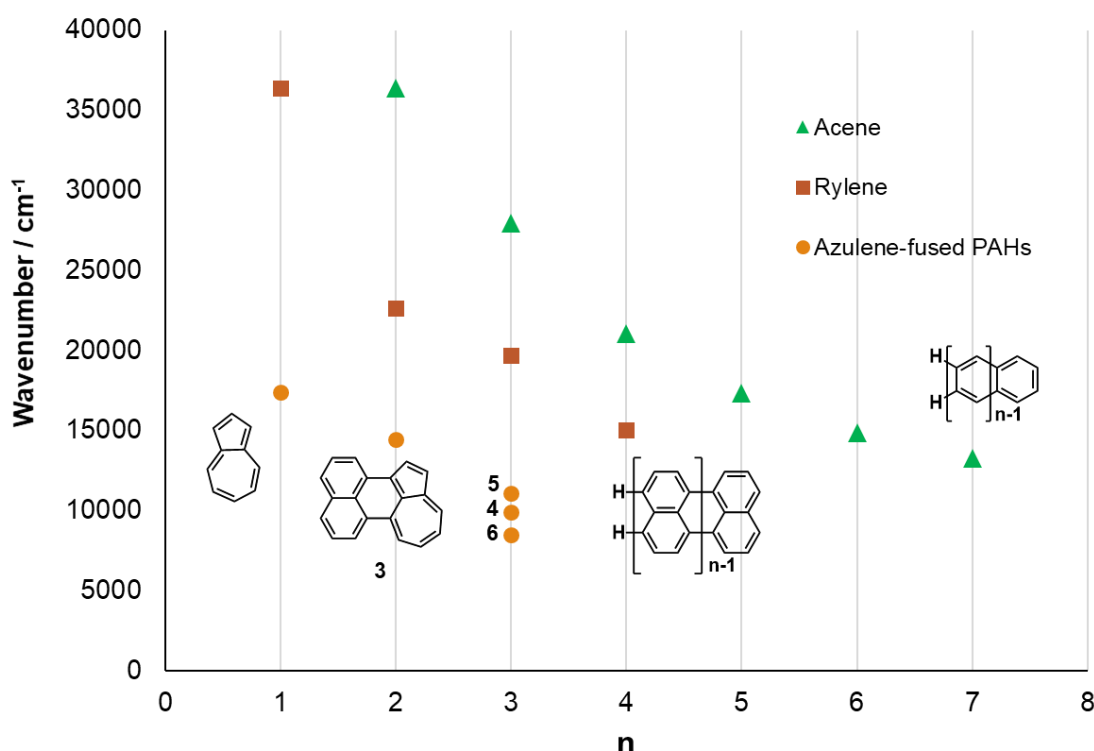


Figure 4-16. Relationship between the number of repeating unit and absorption wavelength.

アズレン置換オリゴリレンをさらに伸長した分子について、量子化学計算した分子軌道 (HOMO, LUMO) と最長極大吸収波長を Figure 4-17 に示す。化合物 5, 6 を伸長させた *syn-A2N3*, *anti-A2N3* の分子軌道は、末端ナフタレンへの係数の広がり伸長前とほとんど変化することなく、最長極大吸収波長が 100 nm 程度のシフトにとどまった。一方、化合物 4 をアズレンで伸長した *syn-A3N2*, *anti-A3N2* の分子軌道は、係数が分子全体に広がっており、中央のアズレンに対して *syn*-方向にアズレンを縮環した *syn-A3N2* は化合物 6 からさらに最長極大吸収波長が 300 nm 長波長シフトする計算結果が得られた。また *anti*-方向に縮環した *anti-A3N2* は、化合物 4, 5 と比較して緩やかな長波長シ

フトにとどまった。したがって、最長極大吸収波長を長波長シフトするためにはアズレンを *syn*-方向に揃えて縮環する戦略が重要となる。

また、Figure 4-18 ではアゼン、オリゴリレン、アズレン置換オリゴリレンの繰り返し構造ユニット数と実測した最長極大吸収波長のモル吸光係数を比較した。その結果、アズレン置換オリゴリレンの吸光係数は、オリジナルのオリゴリレンとは異なりユニット数の増加に比例した吸光係数の増加は認められなかった。計算した振動子強度は実測値と良い相関が得られた (Table 4-3)。

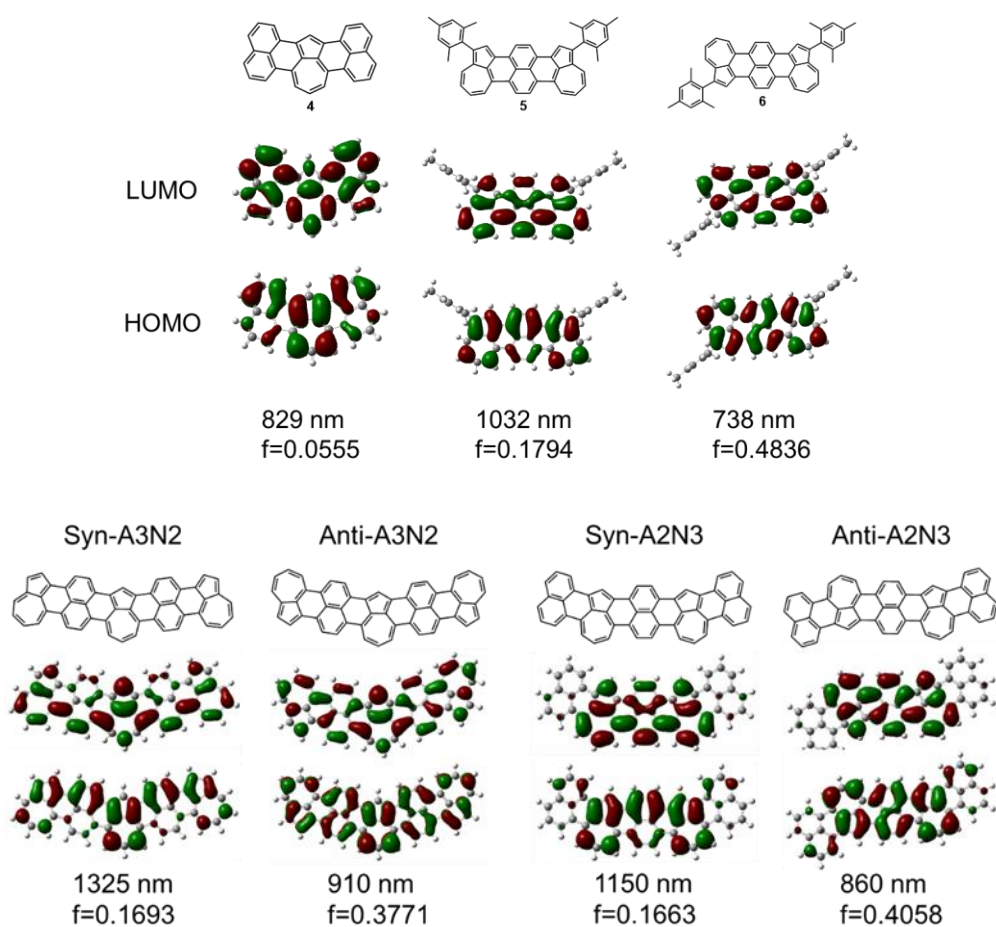


Figure 4-17. HOMO and LUMO of expanded azulene alternative rylene (B3LYP/6-311G(d,p)).

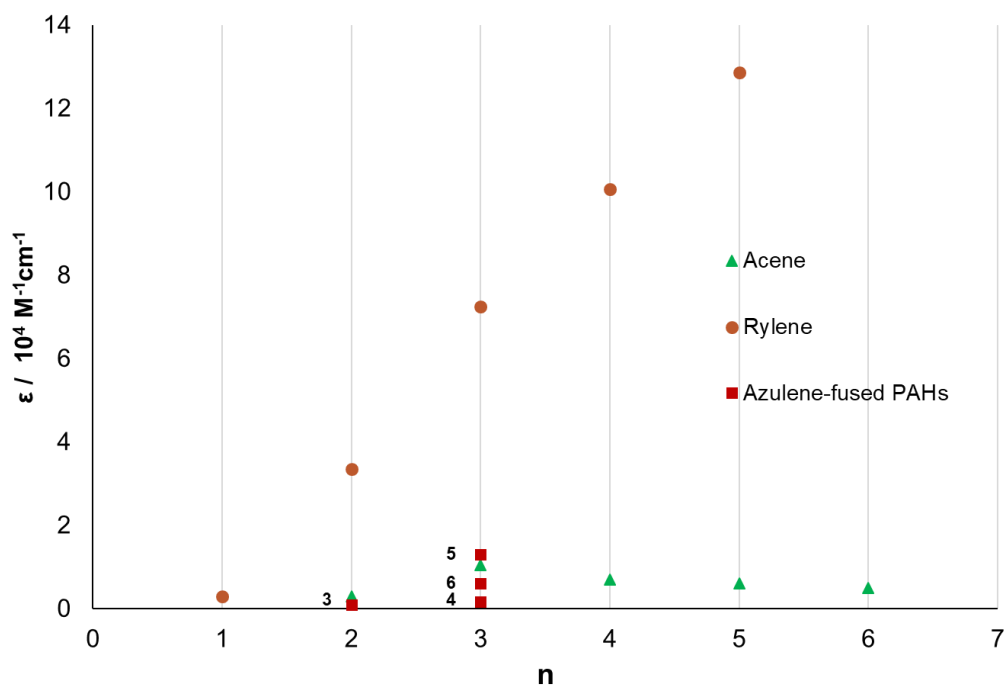


Figure 4-18. Relationship between the number of repeating unit and molar absorption coefficient.

Table 4-3. Oscillator strength (*f*) of acene, rylene and AAR.

	1	2	3	4	5	6	7
Acene	—	0.0593	0.0569	0.0483	0.0401	0.0327	0.0264
Rylene	0.0593	0.362	0.758	1.23	1.76	2.32	—
AAR*	0.00780	0.0486	0.0558	—	—	—	—
Anti-AAR	—	—	0.443	—	A3N2 : 0.378 A2N3 : 0.406	—	—
Syn-AAR	—	—	0.180	—	A3N2 : 0.169 A2N3 : 0.166	—	—

*Azulene Alternative Rylene

4-12. 結論

近赤外吸収色素は、現代の科学技術においてますます重要な材料となっている。電荷を持つ共役系や開殻系の近赤外色素は、本質的に化学的に安定ではない。ここでは、近赤外吸収材料の分子設計として、非交互炭化水素を用いることを提案した。6員環からなる PAH に対して 5員環と 7員環を導入する非対称化によって、分子内分極が発生し全く異なる光学特性を示すことを証明した。1つまたは2つのナフタレンをアズレンで置換した交互-非交互ハイブリッドオリゴレン (nonalternant-alternant alternative rylene: narylene) は、分子のサイズを変えずに分子に異方性を生み出し対応するオリゴレンや他の共役系に比べて急激な長波長シフトを示した。さらに、非交互炭化水素は分極構造の寄与はあるがラジカル (開殻系) にはならないため、中性で閉殻性であることにより化学的に安定である。分子サイズが小さいにもかかわらず、レッドシフトが顕著であることから、C30 原子、3つの繰り返し単位のみで 1200 nm を超える近赤外吸収を実現した。将来的にはナフタレンを挟まず、アズレンのみで縮環構造を形成できれば、さらにポテンシャルの高い化合物が得られる。そのためには反応性の低い 7員環側を縮環するための戦略が必要である。

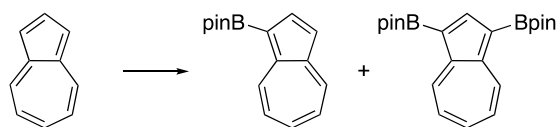
4-13. Supporting Information

4-13-1. Instrumentation and Materials

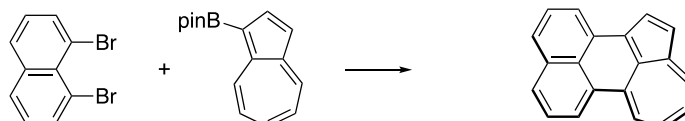
^1H NMR (600 MHz) and ^{13}C NMR (150 MHz) spectra were recorded with a JEOL JNM-ECA 600 spectrometer at ambient temperature by using tetramethylsilane as an internal standard. The high-resolution EI and MALDI mass spectra were measured by a JEOL JMS-700 MStation and a JEOL JMS-S3000, respectively. X-ray crystallographic data were recorded at 90 K on a Bruker APEX II X-ray diffractometer equipped with a large area CCD detector by using graphite monochromated Mo-K α radiation.

UV/Vis absorption spectra were measured with a JASCO UV/Vis/NIR spectrophotometer V-670. CV measurements were conducted in a solution of 0.1 M TBAPF₆ in dry dichloromethane with a scan rate of 100 mV/s at room temperature in an argon-filled cell. A glassy carbon electrode and a Pt wire were used as a working and a counter electrode, respectively. An Ag/Ag⁺ electrode was used as reference electrodes, which were normalized with the half-wave potential of Fc/Fc⁺ redox couple. TLC and gravity column chromatography were performed on Art. 5554 (Merck KGaA) silica gel plates and silica gel 60N (Kanto Chemical), respectively. Gel permeation chromatography (GPC) was performed on JAI LC-9225NEXT and JAI LC-9201 eluted with chloroform. All other solvents and chemicals were reagent-grade quality, obtained commercially, and used without further purification. For spectral measurements, spectral-grade solvents were purchased from Nacalai Tesque. Melting points were measured with a YAMAKO MP-J3.

4-13-2. Experimental Section



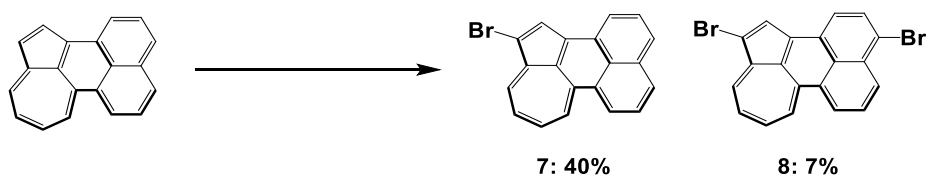
1-Borylated azulene (AzB) and 1,3-bis-borylated azulene (AzB2): Azulene (200 mg, 1.56 mmol) and degassed-MeOH (30 ml) were added in a 200 ml 3-neck flask under inert atmosphere. The solution was stirred at 0°C and NIS (699 mg, 3.11 mmol) was added. It was stirred at room temperature for 1 h. After that, diisopropylethylamine (0.82 ml, 4.71 mmol), (Bpin)₂ (1.19 g, 4.68 mmol) and PPh₃ (42.7 mg, 0.163 mmol) in degassed-MeOH (60 ml) were added. Then NiCl₂(PPh₃)₂ (105 mg, 0.161 mmol) was added and the mixture was stirred at 35°C for 9 h. After cooling to room temperature, the mixture was extracted with hexane and washed with brine and water. The combined organic extracts were dried with anhydrous Na₂SO₄ and evaporated. The crude products were purified by silica gel column chromatography (hexane/AcOEt = 20:1→15:1, v/v) and **AzB** (80 mg, 20% yield; *R_f* = 0.78 with hexane/AcOEt = 15:1, v/v) and **AzB2** (253 mg, 43% yield; *R_f* = 0.45 with hexane/AcOEt = 15:1, v/v) were obtained. The characterization data for **AzB**^[14] and **AzB2**^[15] were identical with those in the literatures.



Verdene (3): 1,8-Dibromonaphthalene (40.8 mg, 0.143 mmol), **AzB** (31.5 mg, 0.124 mmol), Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (13.8 mg, 0.0133 mmol), PCy₃·HBF₄ (11.7 mg, 0.0318 mmol) and Cs₂CO₃ (114 mg, 0.351 mmol) were added in a Schlenk tube containing degassed 1-chloronaphthalene (6 ml). The mixture was stirred at 160°C for 17 h under inert atmosphere. After cooling to room temperature, the reaction was quenched with water and extracted with hexane. The combined organic extracts were dried with anhydrous Na₂SO₄ and evaporated. The crude product was purified by silica gel column chromatography (hexane/CH₂Cl₂ = 4:1, v/v), GPC (CHCl₃), and medium pressure liquid chromatography (hexane/AcOEt = 99:1, v/v). Verdene (**3**) was obtained in 43% yield (13 mg, *R_f* = 0.38 with hexane/CH₂Cl₂ = 4:1, v/v).

Verdene (3): ¹H NMR (CDCl₃): δ 6.62 (t, *J* = 9.6 Hz, 1H), 7.14 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 7.22 (t, *J* = 10.2 Hz, 1H), 7.32 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.39 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.39 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.64 (d, *J* = 11.4 Hz, 1H), 7.67 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.74 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 7.83 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 8.00

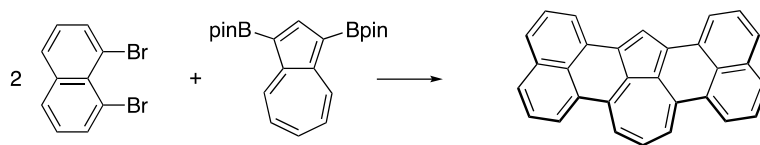
(d, $J = 4.2$ Hz, 1H), and 8.20 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 119.42, 119.82, 120.36, 122.77, 124.88, 125.28, 126.17, 126.30, 127.33, 128.23, 130.04, 130.96, 132.04, 133.07, 135.02, 135.75, 138.26, 138.83, 141.49, and 143.64 ppm; HR-MS (MALDI): $m/z = 252.0936$, calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{20}$: 252.0934 [M] $^+$; UV-vis-NIR (CHCl_3): λ_{max} (ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]) = 322 (1.8), 451 (1.1), 691 (0.13), 763 (0.16) and 858 (0.089) nm.



Bromoverdene 7 and dibromoverdene 8: To verdene (**3**) (9.8 mg, 0.039 mmol) in a Schlenk tube containing degassed CH_2Cl_2 (5 ml) was added NBS (7.0 mg, 0.039 mmol) at room temperature. The mixture was stirred for 1 h under inert atmosphere. The reaction was quenched with water and extracted with CH_2Cl_2 . The combined organic extracts were dried with anhydrous Na_2SO_4 and evaporated. The crude products were purified by silica gel column chromatography (hexane) and GPC, and bromoverdene **7** (5.2 mg, 40% yield; $R_f = 0.59$ with hexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 10:1$, v/v) and dibromoverdene **8** (1.1 mg, 7% yield; $R_f = 0.63$ with hexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 10:1$, v/v) were obtained.

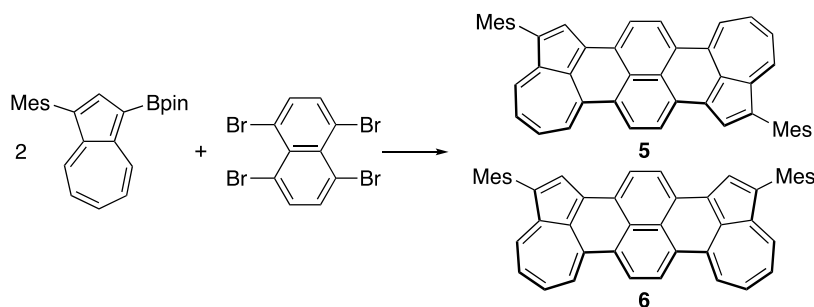
Bromoverdene 7: ^1H NMR (CDCl_3): δ 6.67 (t, $J = 9.6$ Hz, 1H), 7.23 (t, $J = 10.5$ Hz, 1H), 7.34 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.41 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.43 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.63 (d, $J = 10.8$ Hz, 1H), 7.70 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H), 7.71 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.84 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H), 7.93 (s, 1H), and 8.19 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 106.89, 120.54, 121.32, 123.03, 125.25, 125.69, 126.13, 126.35, 127.47, 128.70, 129.32, 130.77, 131.72, 132.30, 134.84, 135.65, 136.15, 138.25, 139.52, and 143.91 ppm; HR-MS (MALDI): $m/z = 330.0041$, calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{Br}$: 330.0039 [M] $^+$.

Dibromoverdene 8: ^1H NMR ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 60°C): δ 6.81 (t, $J = 9.6$ Hz, 1H), 7.33 (t, $J = 9.6$ Hz, 1H), 7.55 (q, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.67 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.70 (d, $J = 11$ Hz, 1H), 7.91 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H), 7.96 (s, 1H), 8.17 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), and 8.28 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C NMR ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 60°C): δ 107.02, 119.83, 120.36, 121.59, 123.56, 124.29, 126.18, 127.28, 128.23, 129.07, 130.33, 130.46, 131.40, 132.44, 133.14, 134.87, 136.48, 138.12, 139.49, and 143.04 ppm; HR-MS (MALDI): $m/z = 407.9151$, calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Br}_2$: 407.9144 [M] $^+$.



Narylene 4: 1,8-Dibromonaphthalene (59.9 mg, 0.209 mmol), **AzB2** (20.3 mg, 0.0534 mmol), Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (22.6 mg, 0.0218 mmol), PCy₃·HBF₄ (20.5 mg, 0.0557 mmol) and Cs₂CO₃ (106 mg, 0.325 mmol) were added in a Schlenk tube containing degassed 1-chloronaphthalene (10 ml). The mixture was stirred at 160°C for 26 h under inert atmosphere. After cooling to room temperature, the reaction was quenched with water and extracted with CHCl₃. The combined organic extracts were dried with anhydrous Na₂SO₄ and evaporated. The crude product was purified by silica gel column chromatography (hexane/CH₂Cl₂ = 4:1, v/v). Narylene **4** was obtained in 32% yield (6.4 mg, *R_f* = 0.48 with hexane/CH₂Cl₂ = 3:1, v/v).

Narylene 4: ¹H NMR (C₂D₂Cl₄, 60°C): δ 7.01 (t, *J* = 10.7 Hz, 1H), 7.21 (d, *J* = 10.3 Hz, 2H), 7.41 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.44 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.49 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 7.74 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.84 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 8.12 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), and 8.20 (s, 1H) ppm; ¹³C NMR (C₂D₂Cl₄, 60°C): δ 119.11, 119.83, 120.20, 124.51, 125.72, 126.07, 126.53, 127.21, 129.23, 130.90, 131.11, 132.00, 134.58, 136.51, 138.73, and 144.69 ppm; HR-MS (MALDI): *m/z* = 376.1250, calcd for C₃₀H₁₆: 376.1247 [*M*]⁺; UV-vis-NIR (CHCl₃): λ_{max} (ε [10⁴ M⁻¹ cm⁻¹]) = 378 (4.0), 418 (1.4), 500 (0.65), 536 (0.56), 789 (0.12), 881 (0.65), and 1008 (0.17) nm.

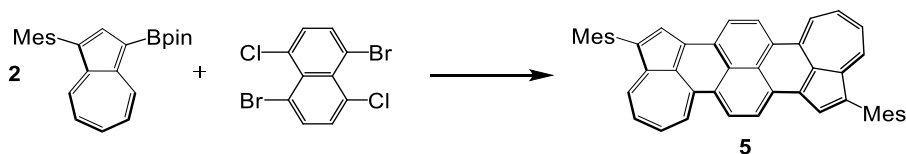


Narylenes 5 and 6: 1,4,5,8-Tetrabromonaphthalene (60.3 mg, 0.136 mmol), 1-boryl-3-mesityl-azulene (98.0 mg, 0.263 mmol), Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (33.0 mg, 0.0319 mmol), Cs₂CO₃ (488 mg, 1.50 mmol), and PCy₃·HBF₄ (31.5 mg, 0.0855 mmol) were added in a Schlenk tube containing degassed 1,4-dioxane (15 ml) and H₂O (0.15 ml). The mixture was stirred at 110°C for 36 h under inert atmosphere. After cooling to room temperature, the reaction was quenched with water and extracted with CHCl₃. The combined organic extracts were dried with anhydrous Na₂SO₄ and evaporated. The crude products were purified by silica gel column chromatography (hexane/CH₂Cl₂ = 5:1, v/v) and purple fraction was obtained. This fraction was further purified

by adsorption column chromatography (hexane/ether = 7:1, *v/v*), giving purple products **5** (19 mg) and **6** (14 mg) in 24% yield and 17% yield, respectively.

5: $^1\text{H NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ 2.06 (s, 12H), 2.40 (s, 6H), 6.45 (t, $J = 10.0$ Hz, 2H), 7.02 (s, 4H), 7.13 (t, $J = 10.2$ Hz, 2H), 7.17 (d, $J = 9.6$ Hz, 2H), 7.58 (d, $J = 9.6$ Hz, 2H), 7.69 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.78 (s, 2H), and 8.13 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ 17.50, 17.86, 117.01, 118.94, 120.20, 122.13, 123.76, 124.63, 125.42, 125.71, 127.66, 129.42, 129.83, 131.24, 132.64, 133.60, 134.19, 134.68, 135.16, 135.86 and 140.38 ppm; HR-MS (MALDI): $m/z = 612.2812$, calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}$: 612.2812 [M] $^+$; UV-vis-NIR (CHCl_3): λ_{max} (ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]) = 315 (2.8), 513 (3.6), 806 (1.9), and 901 (1.3) nm.

6: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 2.01 (s, 12H), 2.38 (s, 6H), 6.36 (bt, $J = 9.6$ Hz, 2H), 7.00 (s, 4H), 7.07 (t, $J = 10.2$ Hz, 2H), 7.12 (d, $J = 9.6$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J = 11.4$ Hz, 2H), 7.66 (s, 2H), 7.80 (s, 2H), and 8.13 (s, 2H) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ 20.88, 21.23, 120.90, 121.59, 123.04, 125.07, 126.37, 128.00, 128.84, 129.23, 131.07, 132.18, 133.16, 135.04, 135.56, 136.94, 137.42, 138.05, 138.58, 138.65 and 142.36 ppm; HR-MS (MALDI): $m/z = 612.2812$, calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}$: 612.2812 [M] $^+$; UV-vis-NIR (CHCl_3): λ_{max} (ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]) = 390 (3.3), 538 (2.0), 564 (1.8), 605 (1.5), 702 (0.34), 1014 (0.73), and 1180 (0.61) nm.



Narylenes 5: 1,5-Dibromo-4,8-Dichloronaphthalene (21.4 mg, 0.0603 mmol), 1-Bpin-3-mesitylazulene (44.0 mg, 0.118 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (13.5 mg, 0.0130 mmol), Cs_2CO_3 (193 mg, 0.592 mmol), $\text{PCy}_3 \cdot \text{HBF}_4$ (11.4 mg, 0.0310 mmol), 1,4-dioxane (10.0 ml) and H_2O (1.00 ml) were added in 100 ml Schlenk flask. The mixture was stirred at 110°C for 20 h under inert atmosphere. After cooling to room temperature, the reaction was quenched with water and extracted with CH_2Cl_2 . The combined organic extracts were dried with anhydrous Na_2SO_4 and evaporated. The crude products were purified by GPC and giving purple products **5** (3.0 mg) in 8% yield.

4-13-3. NMR

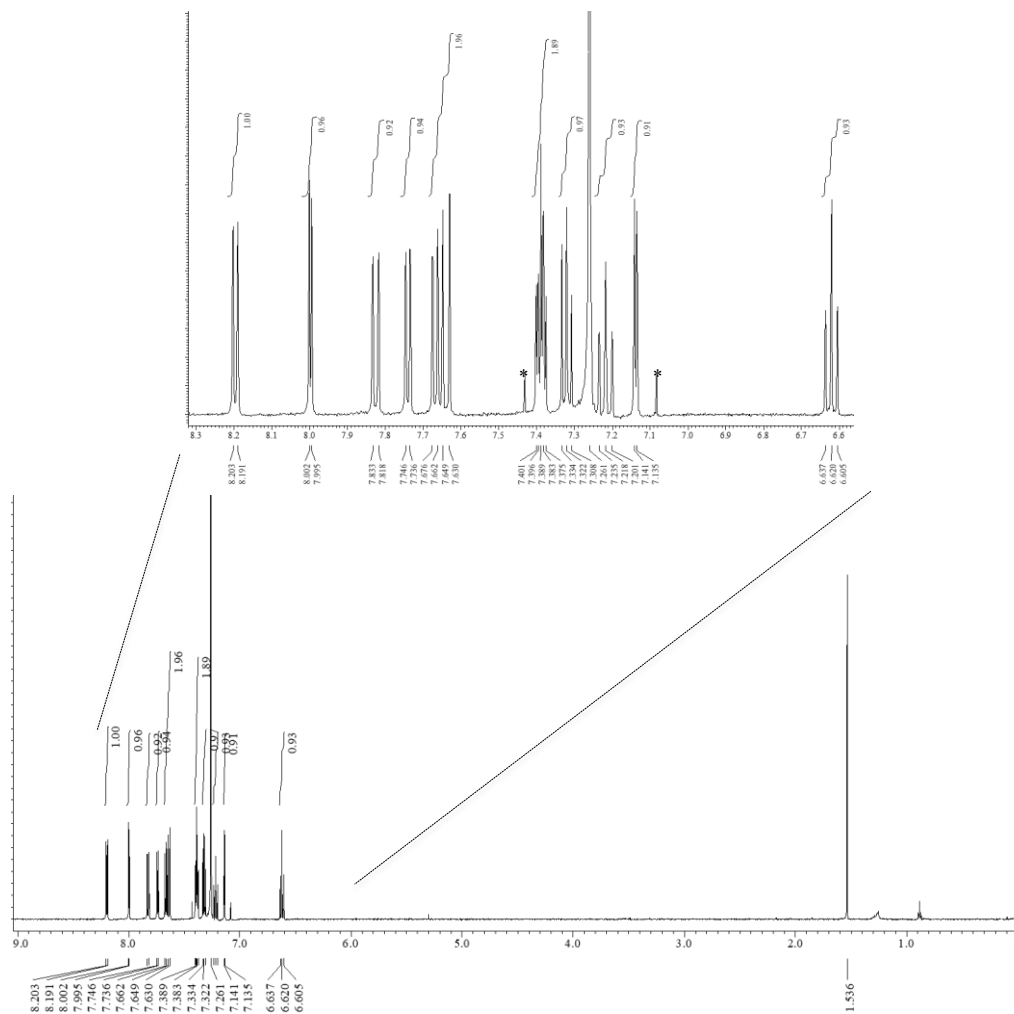


Figure S4-1. ¹H NMR spectrum of verdene (3) in CDCl₃.

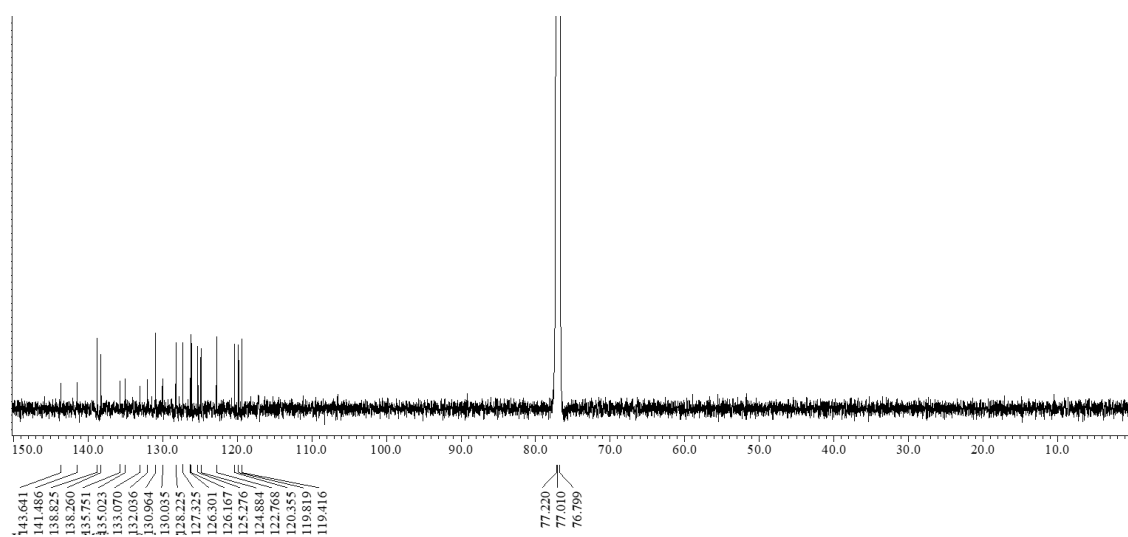


Figure S4-2. ¹³C NMR spectrum of verdene (3) in CDCl₃.

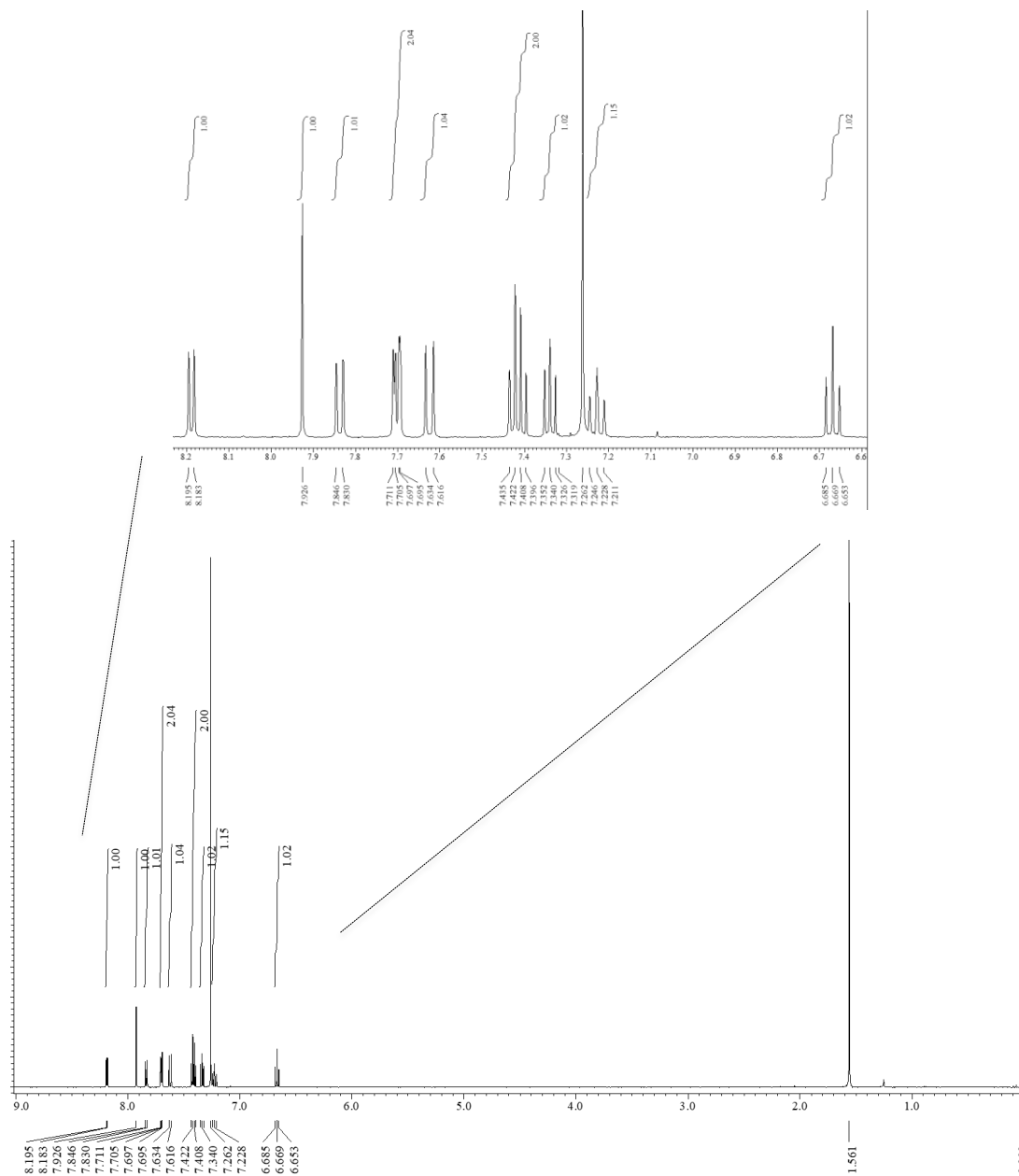


Figure S4-3. ^1H NMR spectrum of bromoverdene **7** in CDCl_3 .

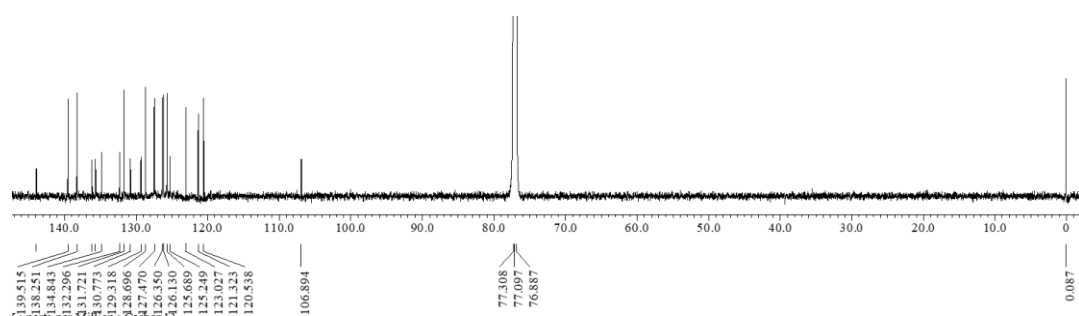


Figure S4-4. ^{13}C NMR spectrum of bromoverdene **7** in CDCl_3 .

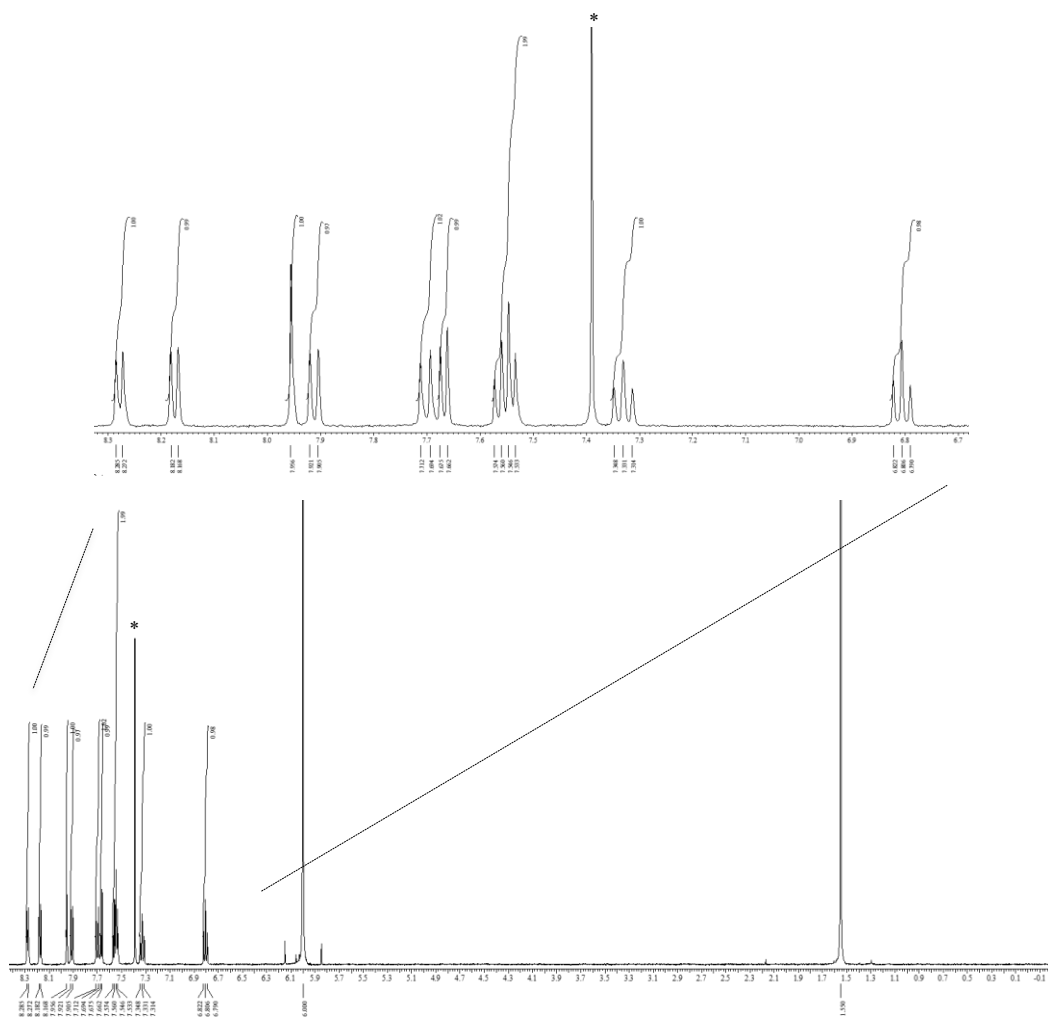


Figure S4-5. 1H NMR spectrum of dibromoverdene **8** in $C_2D_2Cl_4$ at $60^\circ C$.

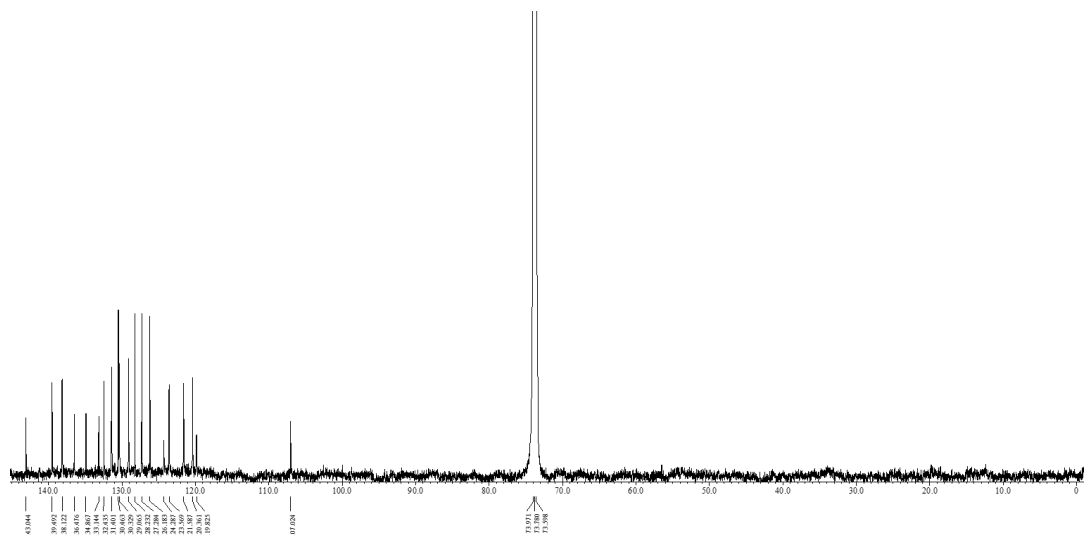


Figure S4-6. ^{13}C NMR spectrum of dibromoverdene **8** in $C_2D_2Cl_4$ at $60^\circ C$.

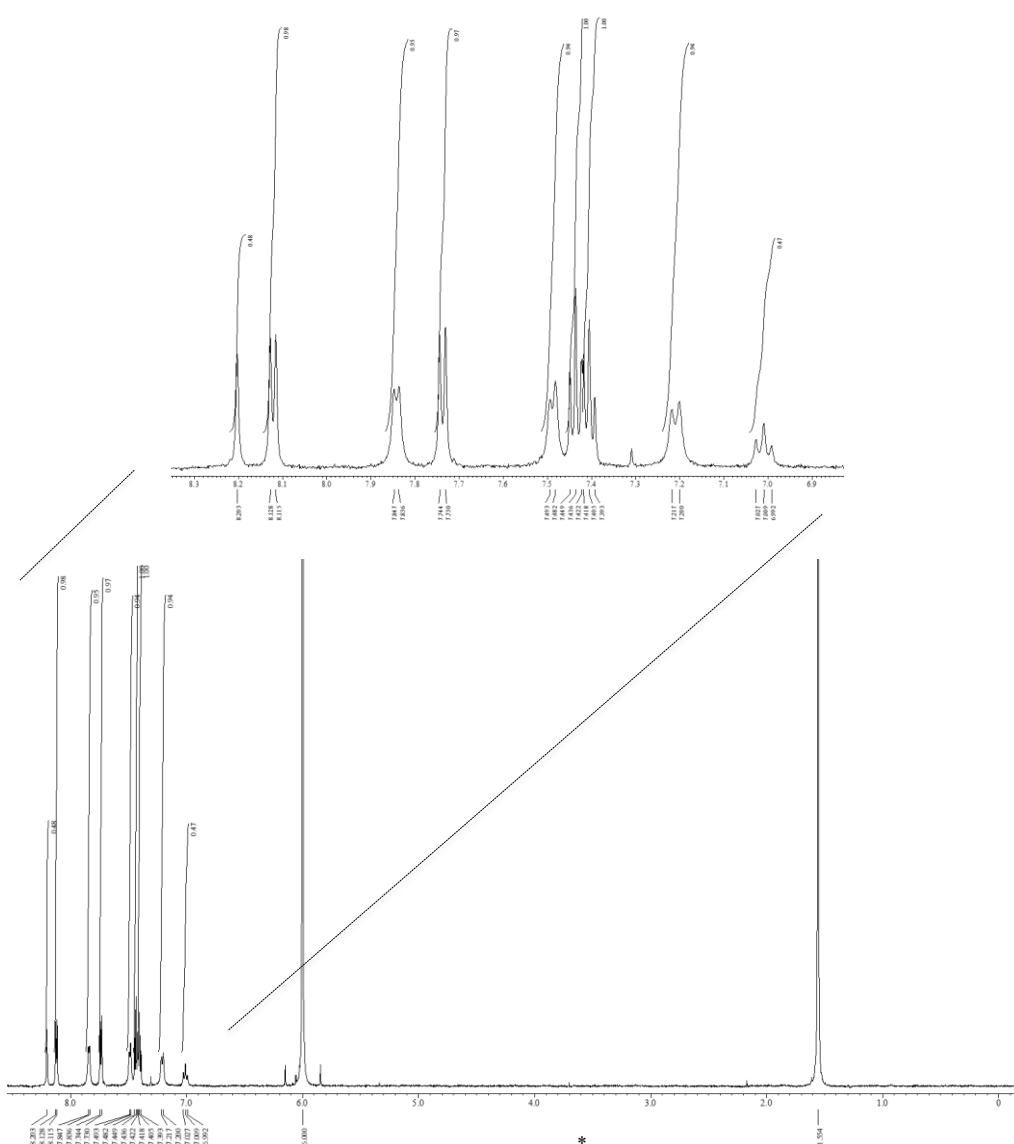


Figure S4-7. ^1H NMR spectrum of narylene **4** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ at 60°C .

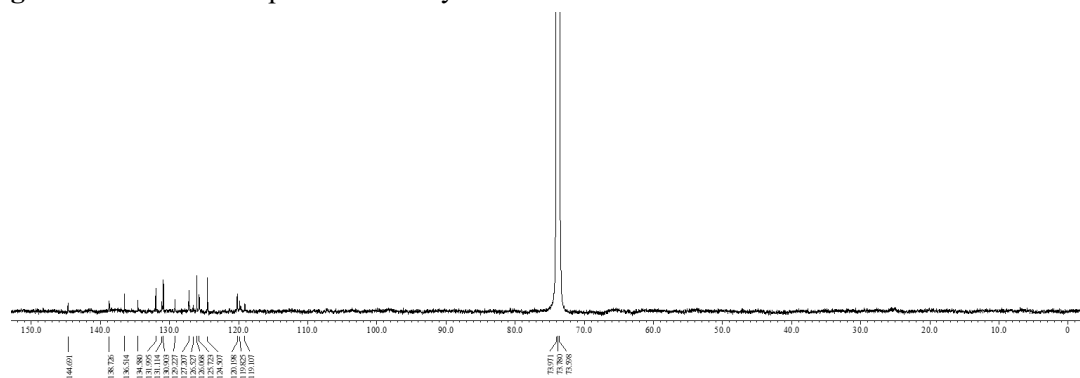


Figure S4-8. ^{13}C NMR spectrum of narylene **4** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ at 60°C .

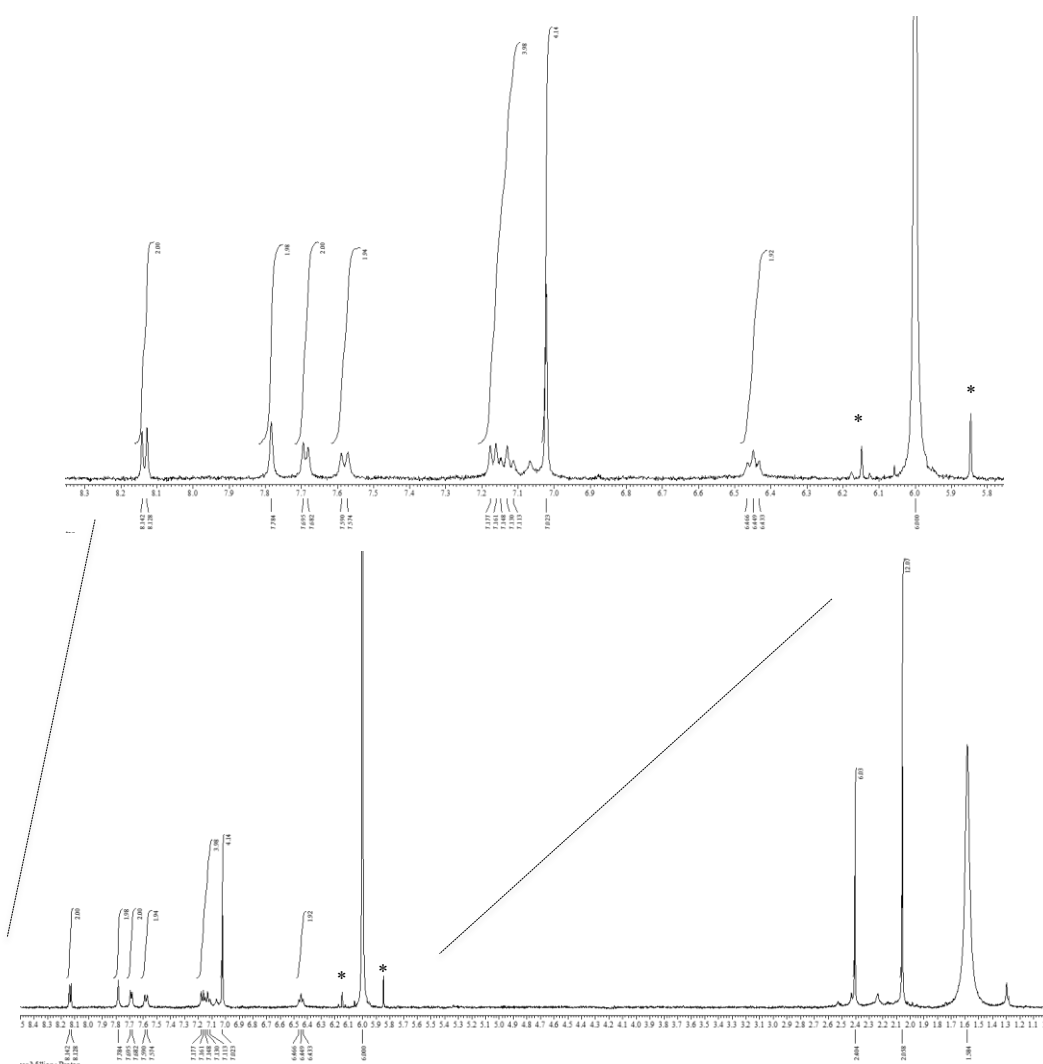


Figure S4-9. 1H NMR spectrum of narylene **5** in $C_2D_2Cl_4$.

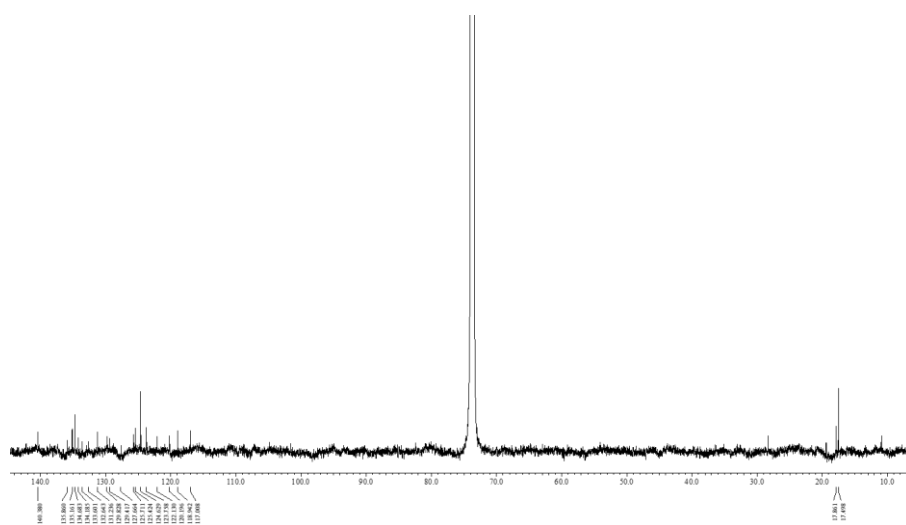


Figure S4-10. ^{13}C NMR spectrum of narylene **5** in $C_2D_2Cl_4$.

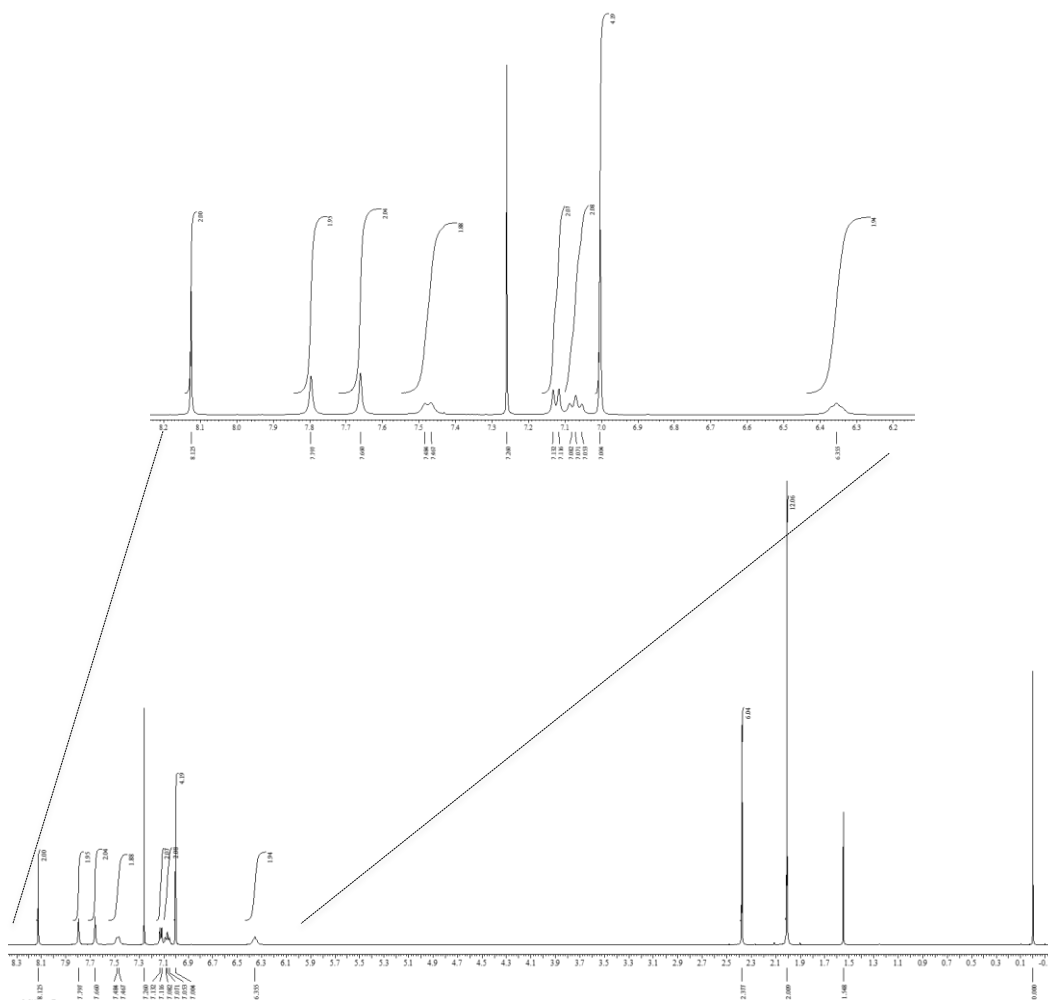


Figure S4-11. ¹H NMR spectrum of narylene 6 in CDCl₃.

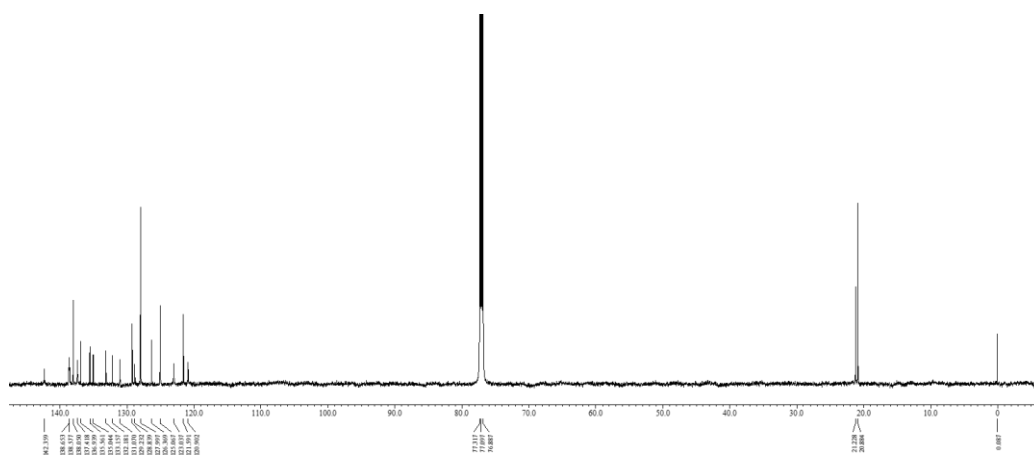


Figure S4-12. ¹³C NMR spectrum of narylene 6 in CDCl₃.

4-13-4. HR-MS

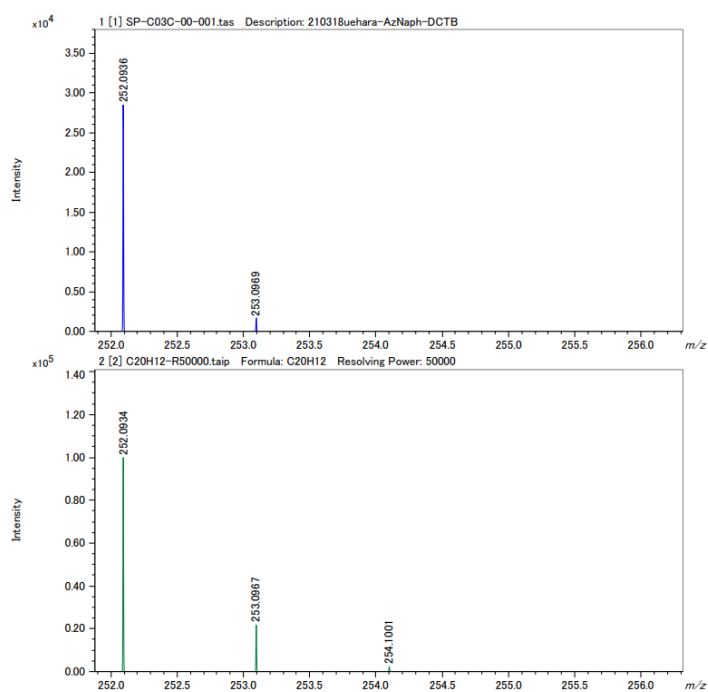


Figure S4-13. HR-EI mass spectrum of verdene (3).

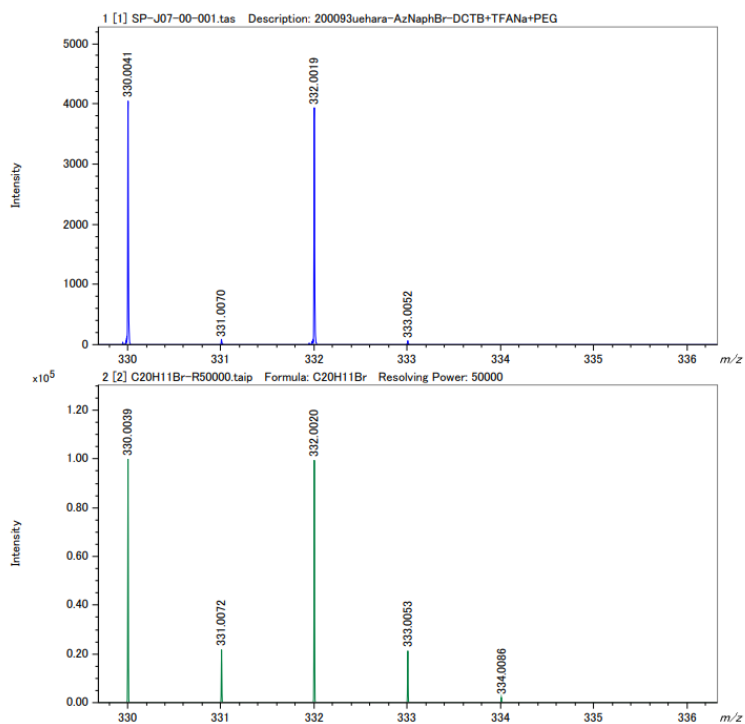


Figure S4-14. HR-MALDI mass spectrum of bromoverdene 2.

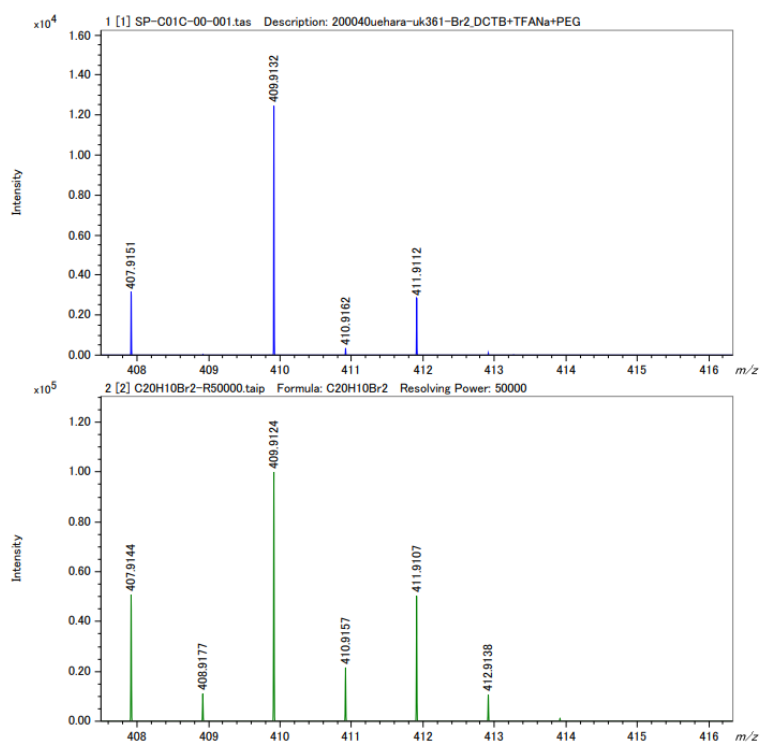


Figure S4-15. HR-MALDI mass spectrum of dibromoverdene **3**.

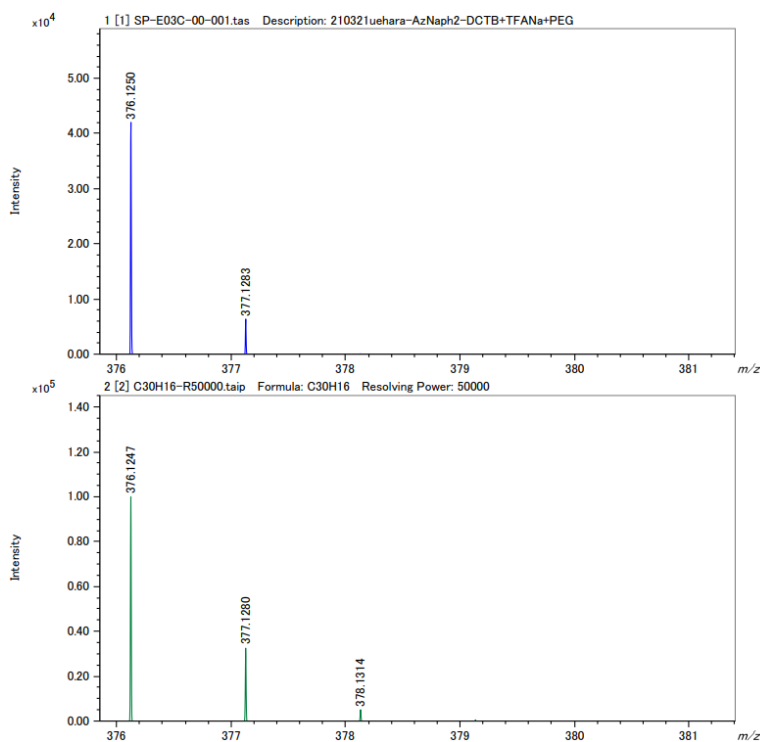


Figure S4-16. HR-EI mass spectrum of narylene **4**.

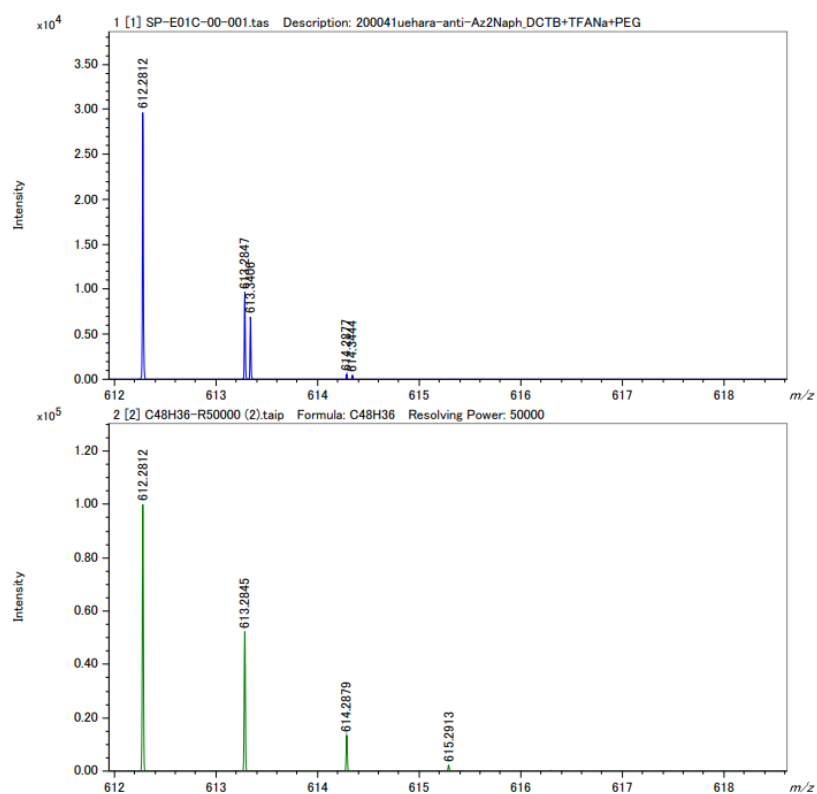


Figure S4-17. HR-MALDI mass spectrum of narylene 5.

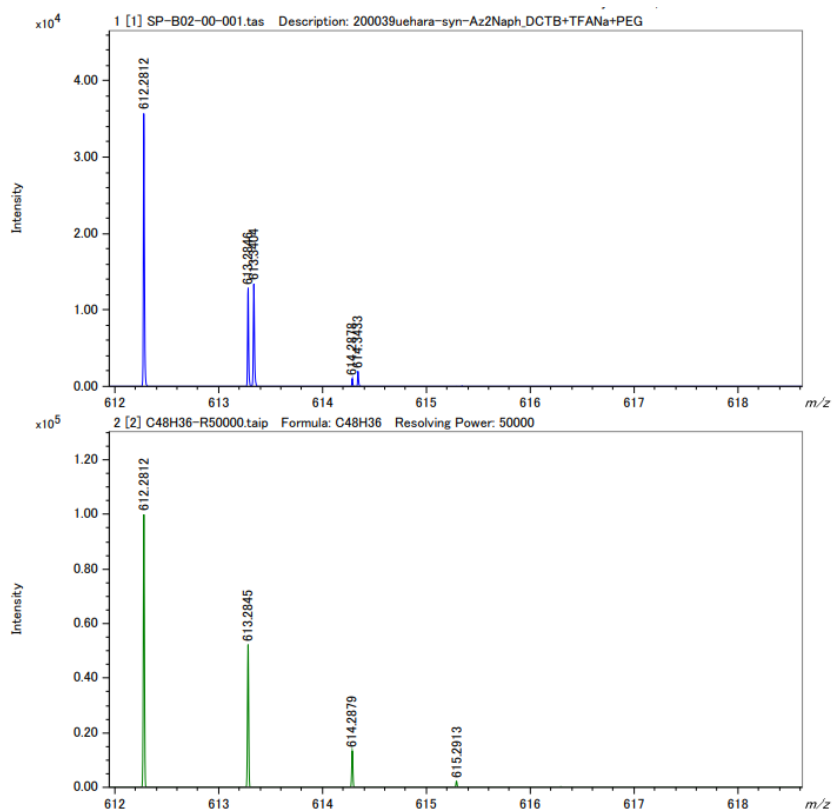


Figure S4-18. HR-MALDI mass spectrum of narylene 6.

4-13-5. X-Ray Crystal Data

Table S4-1. Crystal data and structure refinement for verdene (**3**).

Empirical formula	C ₂₀ H ₁₂
Formula weight	252.30
Temperature	90 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 10.069(3) Å <i>b</i> = 10.577(3) Å <i>β</i> = 93.531(5)° <i>c</i> = 11.387(4) Å
Volume	1210.4(7) Å ³
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	1.385 g/cm ³
Absorption coefficient	0.078 mm ⁻³
<i>F</i> (000)	528
Crystal size	0.150 × 0.100 × 0.050 mm ³
Theta range for data collection	2.026 to 25.998°
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Reflections collected	6375
Independent reflections	2369 [<i>R</i> (int) = 0.0607]
Completeness to theta = 25.242°	99.9%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.996 and 0.828
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	2369 / 702 / 356
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.081
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0682, <i>wR</i> ₂ = 0.1269
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.1412, <i>wR</i> ₂ = 0.1594
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.225 and -0.191 e.Å ⁻³

Table S4-2. Crystal data and structure refinement for dibromoverdene (**8**).

Empirical formula	C ₂₀ H ₁₀ Br ₂
Formula weight	410.10
Temperature	90 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Unit cell dimensions	$a = 7.4442(7)$ Å $b = 15.4824(15)$ Å $\beta = 99.2260(16)^\circ$ $c = 12.2473(12)$ Å
Volume	1393.3(2) Å ³
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	1.955 g/cm ³
Absorption coefficient	5.810 mm ⁻³
<i>F</i> (000)	800
Crystal size	0.200 × 0.050 × 0.050 mm ³
Theta range for data collection	2.137 to 26.999°
Index ranges	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Reflections collected	8590
Independent reflections	3041 [<i>R</i> (int) = 0.0271]
Completeness to theta = 25.242°	99.8%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.760 and 0.525
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	3041 / 0 / 199
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.065
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0297, <i>wR</i> ₂ = 0.0753
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0402, <i>wR</i> ₂ = 0.0798
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.878 and -0.520 e.Å ⁻³

Table S4-3. Crystal data and structure refinement for narylene 4.

Empirical formula	C ₃₀ H ₁₆
Formula weight	376.43
Temperature	90 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 16.08(3) Å <i>b</i> = 27.26(5) Å <i>c</i> = 3.860(7) Å
Volume	1693(5) Å ³
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	1.477 g/cm ³
Absorption coefficient	0.084 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	784
Crystal size	0.300 × 0.010 × 0.010 mm ³
Theta range for data collection	1.470 to 23.999°
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -31 ≤ <i>k</i> ≤ 28, -4 ≤ <i>l</i> ≤ 4
Reflections collected	7910
Independent reflections	2672 [<i>R</i> (int) = 0.2277]
Completeness to theta = 23.999°	99.9%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.999 and 0.44
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	2672 / 0 / 271
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.029
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0930, <i>wR</i> ₂ = 0.1919
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.1896, <i>wR</i> ₂ = 0.2590
Absolute structure parameter	0.5
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.332 and -0.388 e.Å ⁻³

Table S4-4. Crystal data and structure refinement for narylene **5**.

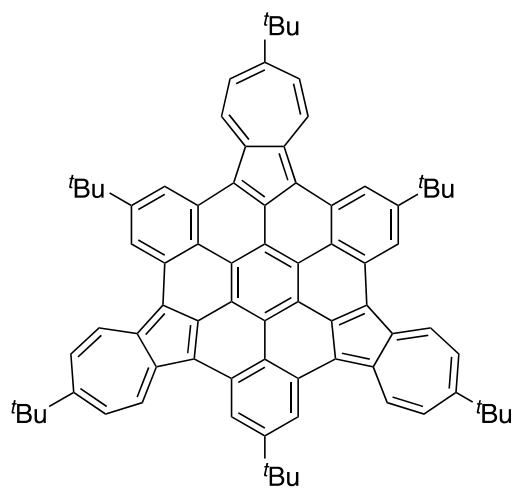
Empirical formula	C ₄₈ H ₃₆
Formula weight	612.77
Temperature	90 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 7.741(3) Å <i>b</i> = 16.535(7) Å <i>β</i> = 92.891(7)° <i>c</i> = 12.156(5) Å
Volume	1553.9(11) Å ³
<i>Z</i>	2
Density (calculated)	1.310 g/cm ³
Absorption coefficient	0.074 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	648
Crystal size	0.200 × 0.020 × 0.010 mm ³
Theta range for data collection	2.081 to 25.998°
Index ranges	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Reflections collected	8932
Independent reflections	3057 [<i>R</i> (int) = 0.1557]
Completeness to theta = 25.242°	100.0%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.999 and 0.777
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	3057 / 0 / 220
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.005
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0686, <i>wR</i> ₂ = 0.1323
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.1883, <i>wR</i> ₂ = 0.1851
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.227 and -0.280 e.Å ⁻³

4-14. References

- [1]. H. Sirringhaus, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1319-1335.
- [2]. J. Roncali, P. Leriche, P. Blanchard, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3821-3838.
- [3]. D. Xiang, X. Wang, C. Jia, T. Lee, X. Guo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 4318.
- [4]. C. Tönshoff, H. F. Bettinger, *Top. Curr. Chem.* **2013**, *349*, 1-30.
- [5]. H. F. Bettinger, C. Tönshoff, *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 364.
- [6]. a) G. M. Fischer, E. Daltrozzo, A. Zumbusch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1406-1409.
b) C. Sun, B. Li, M. Zhao, S. Wang, Z. Lei, L. Lu, H. Zhang, L. Feng, C. Dou, D. Yin, H. Xu, Y. Cheng, F. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19221–19225.
- [7]. a) A. Heckmann, S. Dümmler, J. Pauli, M. Margraf, J. Köhler, D. Stich, C. Lambert, I. Fischer, U. R-Genger, *J. Phys. Chem. C.* **2009**, *113*, 20958–20966. b) M. R. Ajayakumar, D. Asthana, P. Mukhopadhyay, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4822-4825. c) M. Yano, Y. Inada, Y. Hayashi, M. Nakai, K. Mitsudo, Y. Kashiwagi, *Dyes and Pigments.* **2022**, *197*, 109929.
- [8]. Y. Tanaka, N. Fukui, H. Shinokubo, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3873.
- [9]. B. Pigulski, K. Shoyama, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15908 –15912.
- [10]. K. Uehara, P. Mei, T. Murayama, F. Tani, H. Hayashi, M. Suzuki, N. Aratani, H. Yamada, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 4508–4511.
- [11]. V. E. Müller, M. Sauerbier, D. Streichfuß, R. Thomas, W. Winter, G. Zountsas, J. Heiß, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *735*, 99-112.
- [12]. V. E. Müller, M. Sauerbier, D. Streichfuß, R. Thomas, W. Winter, G. Zountsas, J. Heiß, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *750*, 63-75.
- [13]. R. Scholl, C. Seer, R. Weitzenbock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 2202-2209.
- [14]. a) K. Kurotobi, M. Miyauchi, K. Takakura, T. Murafuji, Y. Sugihara, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3663-3665. b) C. M. L-Alled, A. S-Fernandez, K. J. Edler, A. C. Sedgwick, S. D. Bull, C. L. McMullin, G. K-Köhn, T. D. James, J. Wenk, S. E. Lewis, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12580-12583.
- [15]. J. Yao, Z. Cai, Z. Liu, C. Yu, H. Luo, Y. Yang, S. Yang, G. Zhang, D. Zhang, *Macromolecules.* **2015**, *48*, 2039 – 2047.

第5章

アズレン置換ヘキサベンゾコロネンの合成



前章では、オリゴレンの一部のナフタレンをアズレンで置き換え、アズレンとナフタレンを一次元方向に縮環することで分子サイズに比較して異常に長波長シフトし近赤外吸収を達成した。これを発展して、本章では縮環アズレンを二次元拡張する分子設計について考察し、実際に合成を試みた。

5-1. 序論: ナノグラフェンとしてのヘキサベンゾコロネン誘導体

マクロなグラフェンでは見られない特性が、ナノスケールサイズのグラフェンでは発現することが知られている。これは、末端構造とその形状がナノグラフェンの電子物性に大きく影響するためである。グラフェンの末端の形状には、アームチェア型とジグザグ型と呼ばれる2種類の典型的な端構造がある (Figure 5-1)。

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

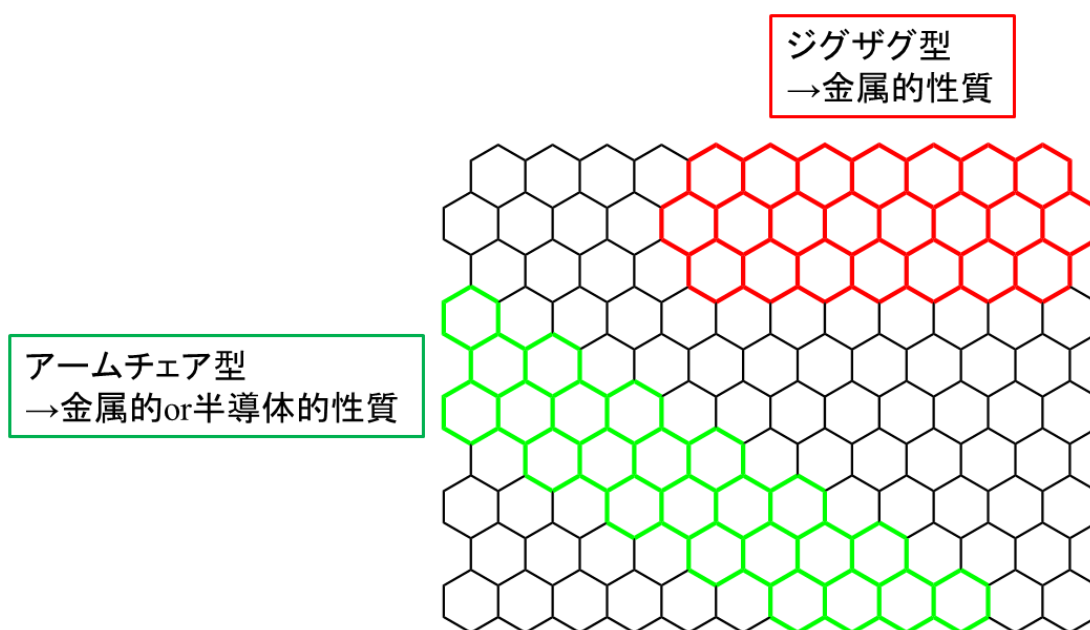


Figure 5-1. Edge types of graphene nano ribbon.

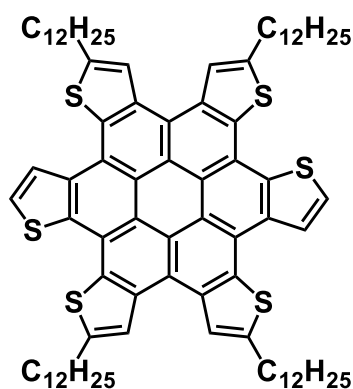
ナノグラフェンの作製は、グラフェンの応用や物性の理解だけでなく、新規有機エレクトロニクス材料としての応用も期待されている^[2]。

中でもコロネンをコアとして π 平面を拡張したヘキサベンゾコロネン (Hexabenzocoronene: HBC) 誘導体はナノグラフェンの代表例として研究が盛んにおこなわれている。また一部を6員環以外の環構造に置き換えた分子の合成も報告されている。例えば、周辺の6員環をチオフェンやピロールに置き換えた分子が報告されている (Figure 5-2)。

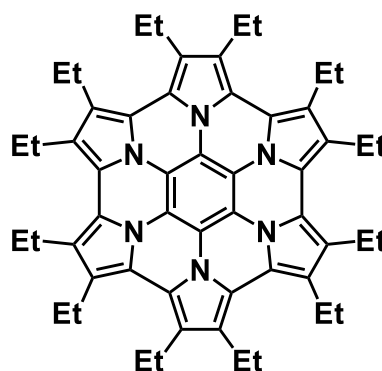
Hexathienocoronene (HTC) は溶液中、固体中、溶液-基質界面において自己組織化挙動を示し、室温に近い広い温度範囲で柱状メソフェーズを形成する。これは以前に報告さ

れているヘキサドデシルヘキサベンゾコロネン^[3]よりもその温度範囲がはるかに低い
ため、電子デバイスへの加工に適している。さらに、アントラジチオフェン骨格上の環
状チオフェンの2つの α 位があいているため、さらなる機能化や重合化が可能であり、
TCNQ との電荷移動錯体の形成と HTC の重合についての研究が行われている^[4]。

また Hexapyrrolohexaazacoronene (HPHAC) は、内部の窒素原子が HPHAC の高次酸化
状態を安定化する重要な役割を担っていることが報告され、常温条件下でそのジカチオ
ンが単離された。この可逆的な酸化還元挙動は、エレクトロクロミック分子や有機エレ
クトロニクスにおける電荷キャリア材料として期待されており、内部の窒素原子の数が
同じまたは異なる、より大きな分子の合成研究が進められている^[5]。



**Hexathienocoronenes
(HTC)**



**Hexapyrrolohexaazacoronene
(HPHAC)**

Figure 5-2. Heterocycle-containing coronene derivatives.

しかし、純粋な炭素と水素のみで構成された環からなる分子の報告例は少ない
(Figure 5-3)。分子内に7員環を含む構造 (Figure 5-3 A, B) では、これらの化合物の自己
会合特性が証明され、周辺基の位置と性質がこれらの化合物の会合に重要な役割を果た
すことが報告された^[6]。さらに、ペリレンやその誘導体、フラーレンに対する錯形成能
が示され、超分子化学への応用が期待された。

また、分子内に5員環を含む構造 (Figure 5-3 C) では、顕著な一重項ビラジカル基底
状態の特徴を示していることが証明された^[7]。一重項ビラジカルの性質は、HBC コアが
局所的に完全なベンゼノイド型を維持する傾向が強く、メチン炭素上にスピンの局在す
ることに起因していると考えられた。これらの設計戦略によって、他の完全ベンゼノイ
ド型 PAH をベースにさらにユニークな5員環複合型 PAH を得ることができ、オプトエ
レクトロニクス、スピントロニクス、量子情報技術への応用の可能性が期待されている。

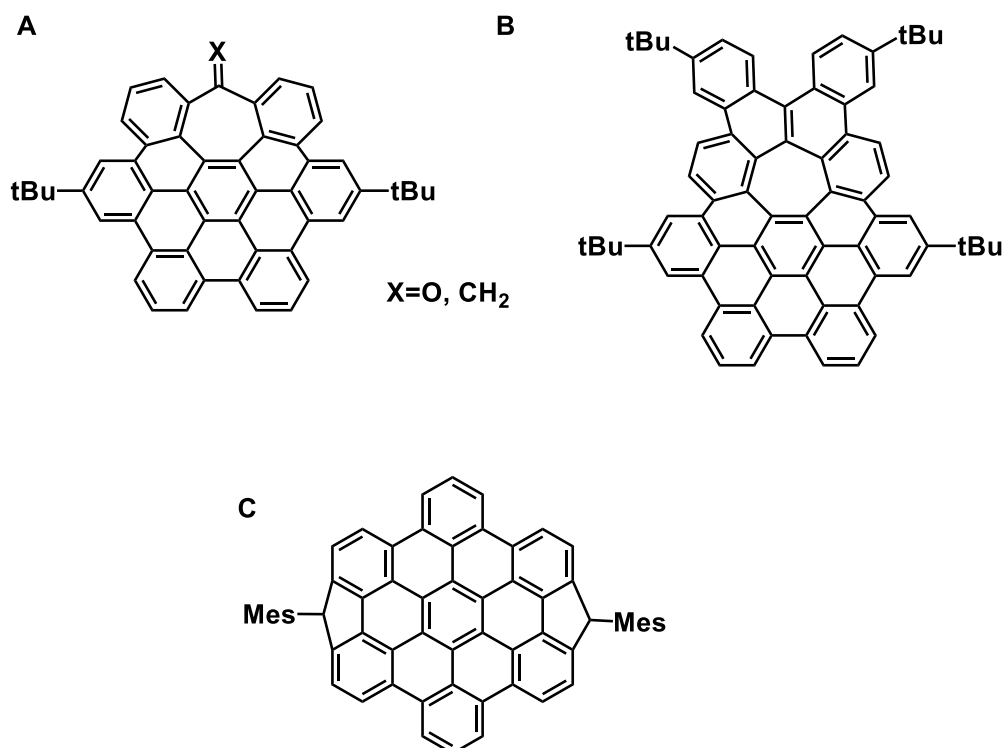


Figure 5-3. Pure PAH-based coronene Derivatives.

5-2. アズレン置換ヘキサベンゾコロネンの分子設計

複素環を含むアザコロネンの研究は近年盛んにおこなわれているにもかかわらず、6員環以外を持つ純粋な炭素と水素から成るヘキサベンゾコロネン誘導体の分子の報告例は少ない。また、一般的に、PAHs へのアズレンの挿入は「アズレン性」を保ったまま行われることが少ない。

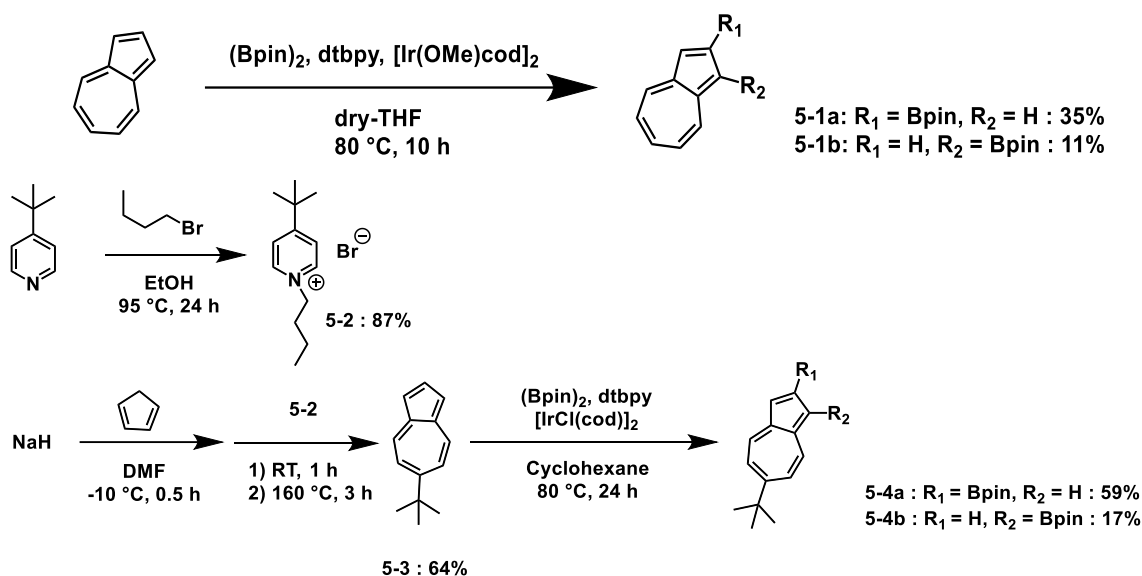
第3章および第4章のアズレン誘導体の研究により、基本的なアズレンの反応性について理解したため、「アズレン」をヘキサベンゾコロネンに導入することができると考え、3種類のアズレン置換コロネン誘導体を設計した。

5-3. アズレン置換ヘキサベンゾコロネンの合成

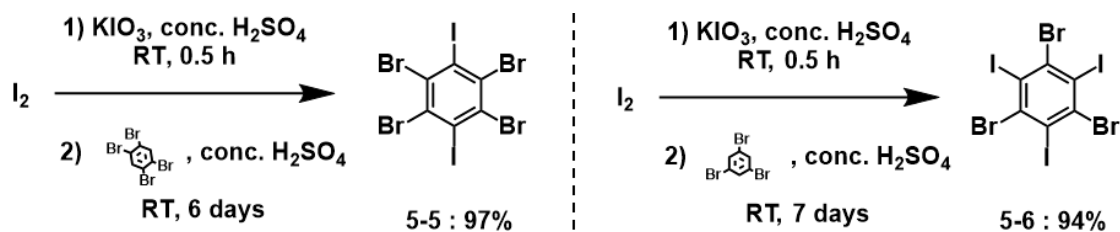
本研究では、アズレンとベンゼン環を交互に縮環した一連の HBC 誘導体の合成法を確立した。

2-ホウ素アズレン誘導体は、既知合成法^[8,9]を参考にして合成を行った (Scheme 5-1)。*t*-Bu 基は溶解性の向上を目的として選択した。

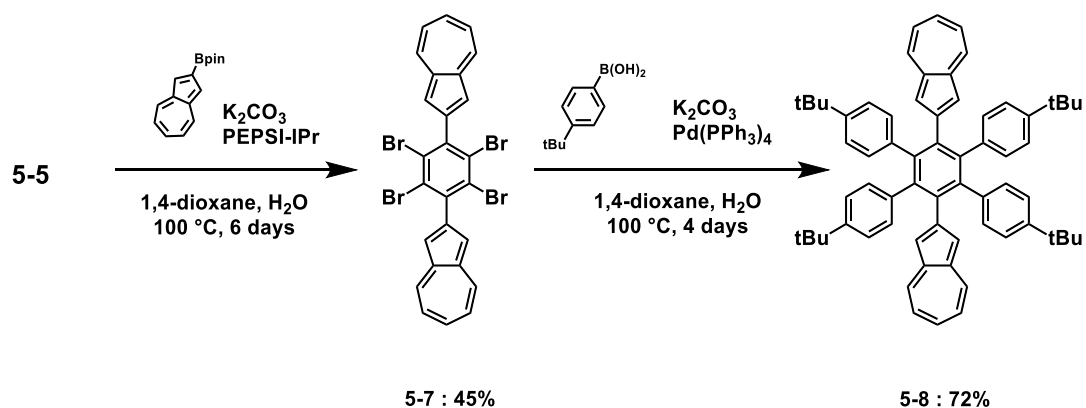
Tetrabromodiiodobenzene (化合物 **5-5**) と Tribromotriiodobenzene (化合物 **5-6**) を Scheme 5-2 にしたがって合成した。これらのハロゲン化ベンゼンをコアとして、Azulene と (*t*-Bu)benzene の導入を Suzuki-Miyaura クロスカップリング反応を用いて行い、中程度の収率で化合物 **5-8**, **5-11**, **5-14** を得た (Scheme 5-3 ~ 5)。



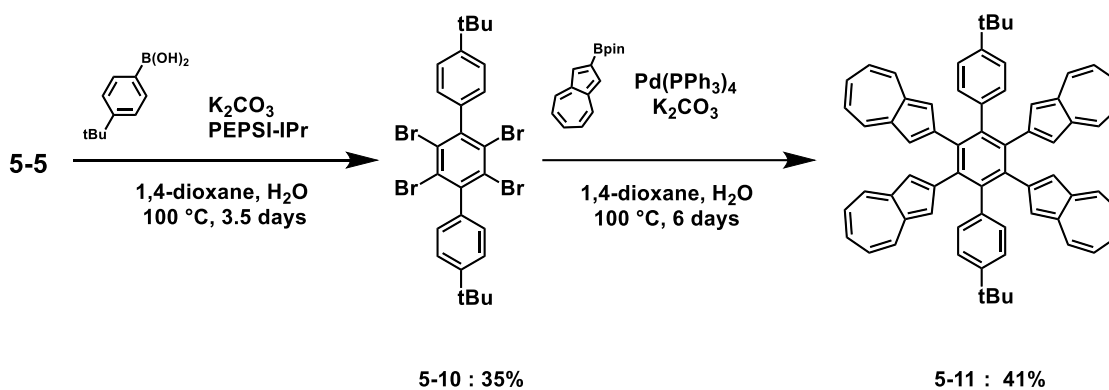
Scheme 5-1. Synthesis of compounds **5-1a, b** and **5-4a, b**. Bpin = 3, 3, 4, 4-tetramethyl-1, 3, 2-dioxaborolanyl.



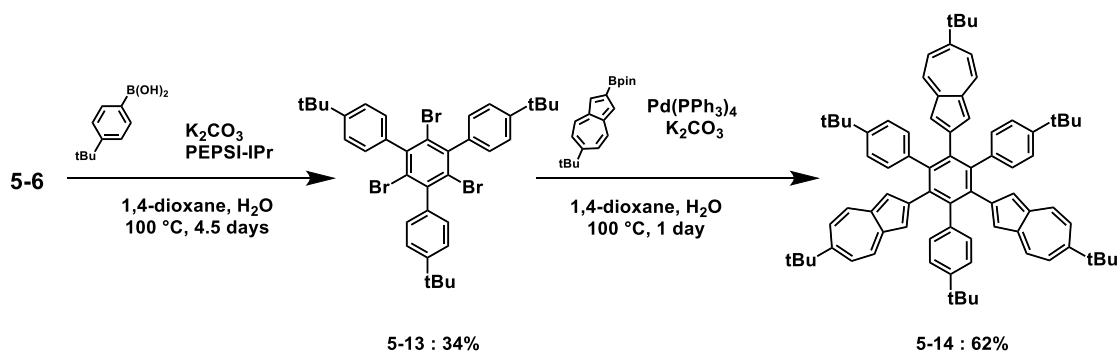
Scheme 5-2. Synthesis of hexahalogenate compounds **5-5** and **5-6**.



Scheme 5-3. Synthesis of compounds 5-7 and 8.



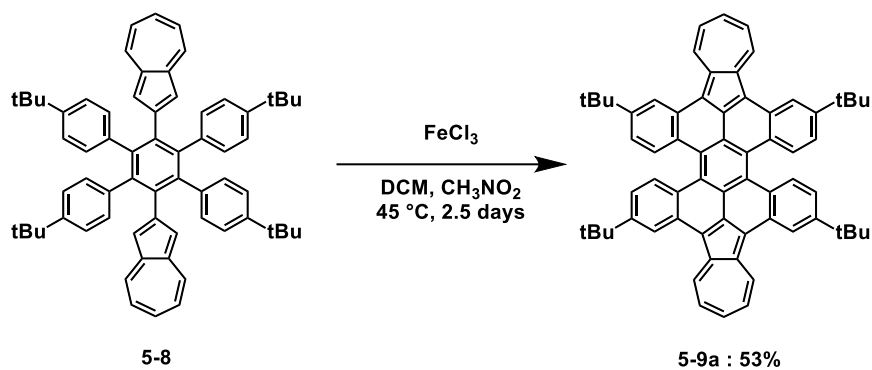
Scheme 5-4. Synthesis of compounds 5-10 and 11.



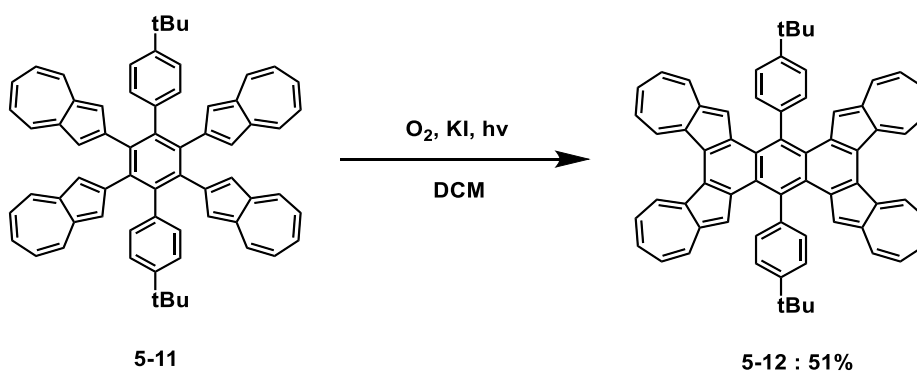
Scheme 5-5. Synthesis of compounds 5-13 and 14.

これらの6置換ベンゼン化合物を、塩化鉄存在下 DCM/CH₃NO₂ 中、または酸素存在下光照射で酸化縮環反応を行い、中程度の収率でそれぞれ縮環体 5-9, 5-12, 5-15 を得た (Scheme 5-6 ~ 8)。1,4-アズレン二置換 5-8 および 1,2,4,5-アズレン四置換ベンゼン 5-11 は、種々の酸化条件を検討したが、部分的な縮環反応しか進行しなかった。これらは部

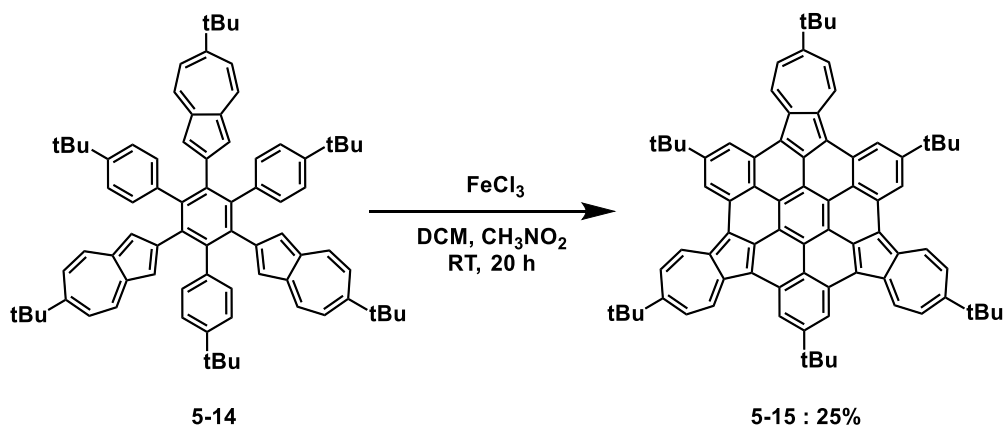
分縮環体の反応点であるフェニル基のオルト位の HOMO の係数が小さいことから、反応性の低下が理由であると予想される。一方で、1,3,5-アズレン三置換ベンゼン **5-14** では完全縮環体を得ることに成功した。



Scheme 5-6. Synthesis of compound **5-9**.



Scheme 5-7. Synthesis of compound **5-12**.



Scheme 5-8. Synthesis of compound **5-15**.

5-4. アズレン置換ヘキサベンゾコロネンの結晶構造

化合物 **5-9** について単結晶構造解析に成功した (Figure 5-4)。上下のテトラセン様構造は両端のベンゼンの水素による反発でツイストしたねじれた構造であり、そのねじれ角はおよそ 135 度であった。隣接するアズレンとフェニル基の結合やコアのベンゼンとフェニル基の結合が若干長くなっており、1.46-1.48Å となっていた。

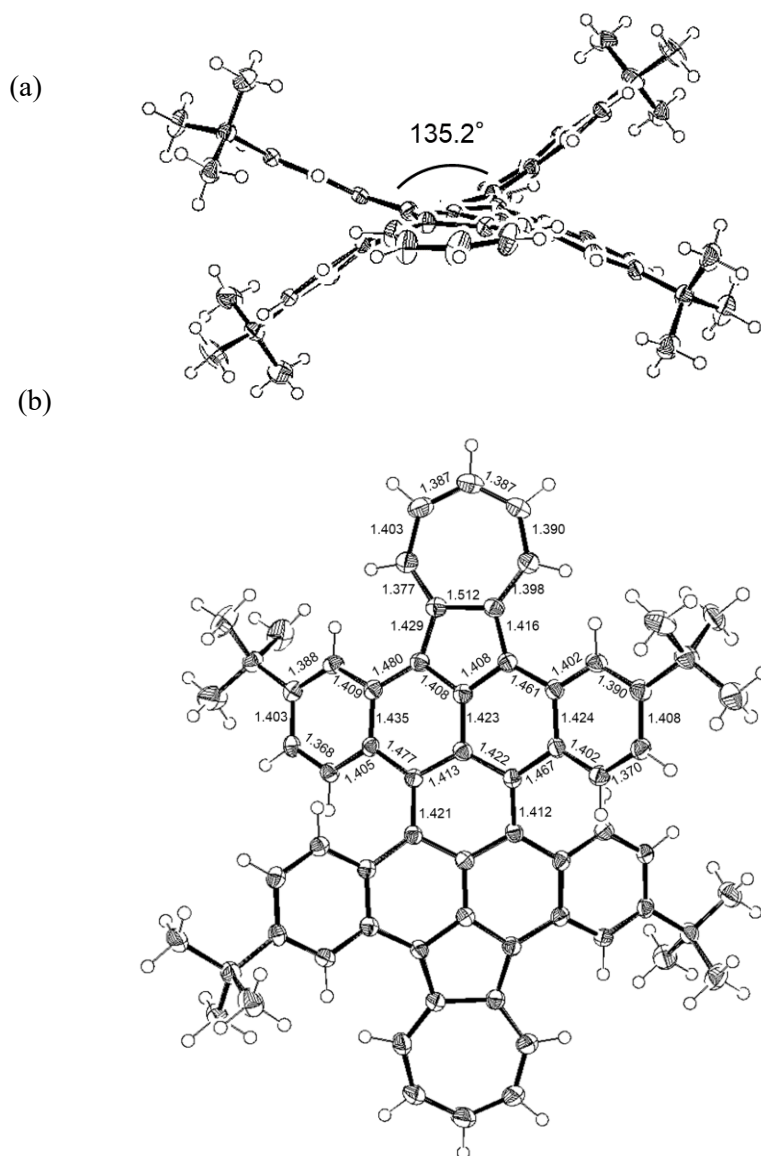
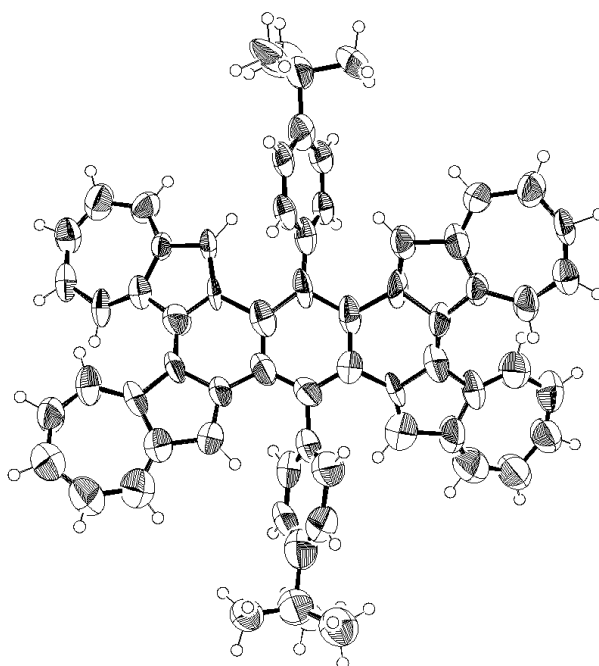


Figure 5-4. Single-crystal X-ray structure of compound **5-9**. (a) Side view and (b) top view with bond lengths.

化合物 **5-12** の単結晶構造解析に成功した (Figure 5-5)。4か所のアズレンは7員環同士が反発してねじれた構造であり、そのねじれ角はおよそ 32.4 度であった。

a)



b)

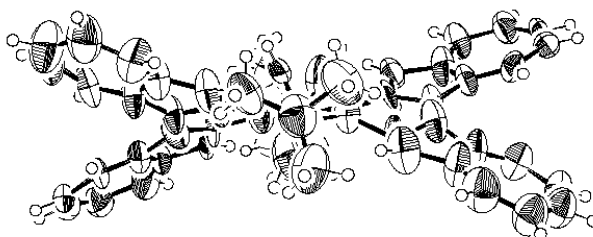


Figure 5-5. Single-crystal X-ray structure of compound **5-12**. (a) Top view and (b) side view.

5-5. アズレン置換ヘキサベンゾコロネンの光学特性

アズレン置換ヘキサベンゾコロネンの縮環前駆体であるアズレンとベンゼンを複数導入したベンゼンでは、450 nm 以下の短波長領域ではアズレンとベンゼンの吸収を複合したことによる影響で吸光係数はアズレン単体に比べて大幅に大きくなっているのに対し、長波長領域ではおよそアズレンの数に比例した吸光係数にとどまっている (Figure 5-6)。一方、縮環後においては3種類どの化合物においても複雑なピークを示した (Figure 5-7)。吸収末端は 900-1100 nm に観測されすべての化合物で π 共役の拡張が起こっていると考えられる。また、化合物 **5-15** は、母骨格構造である HBC ($\lambda_{\text{abs}} = 460$ nm, $\epsilon = 220 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) と比べて吸収スペクトルの長波長シフト ($\lambda_{\text{abs}} = 820$ nm) を達成しているが、分子全体では3回対称の化合物であり、最長波長の振動子強度は小さかった ($\epsilon = 748 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)。

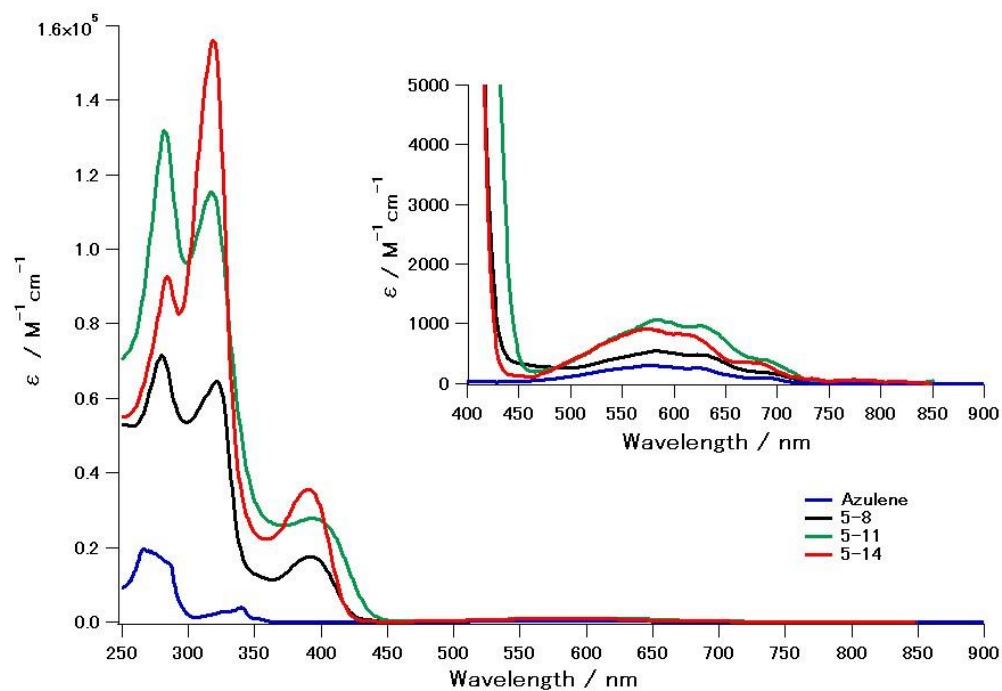


Figure 5-6. UV-vis-NIR absorption spectra of azulene (blue), 5-8 (black), 5-11 (green) and 5-14 (red) in CHCl_3 .

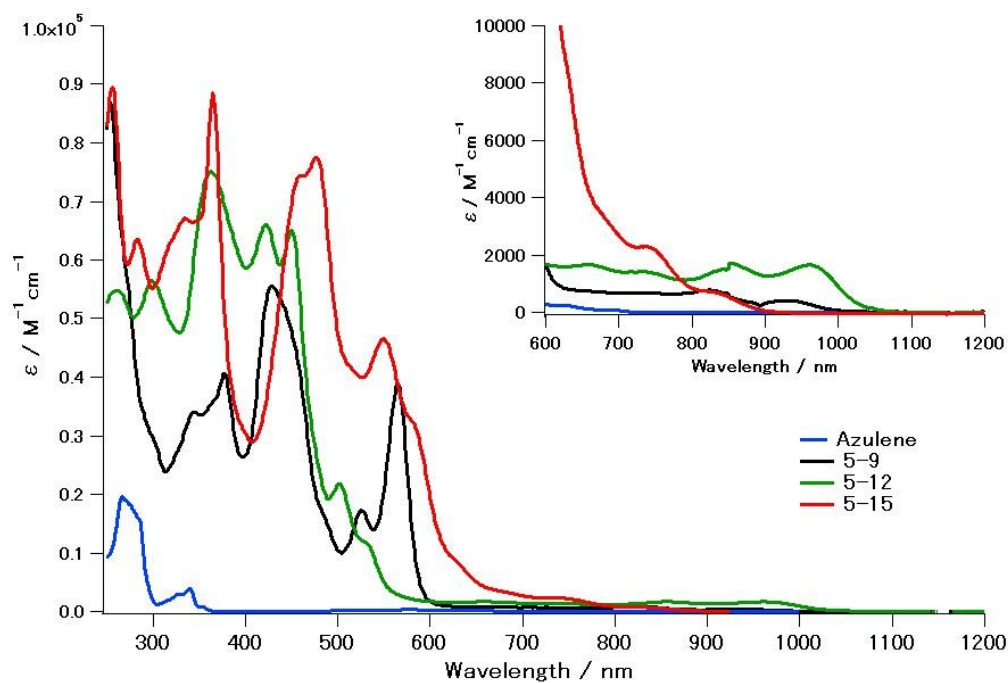


Figure 5-7. UV-vis-NIR absorption spectra of azulene (blue), 5-9 (black), 5-12 (green) and 5-15 (red) in CHCl_3 .

Table 5-1. Optical properties of compound **5-9**, **5-12** and **5-15**.

Compound	$\lambda_{\text{abs}} (\epsilon) / \text{nm} (10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$
5-9	344 (3.4×10^4), 377 (4.1×10^4), 429 (5.6×10^4), 526 (1.7×10^4), 565 (3.9×10^4), 824 (786), 935 (420)
5-12	262 (5.5×10^4), 299 (5.7×10^4), 363 (7.5×10^4), 423 (6.6×10^4), 450 (6.5×10^4), 502 (2.2×10^4), 659 (0.17×10^4), 733 (0.14×10^4), 844 (0.15×10^4), 961 (0.17×10^4)
5-15	256 (8.9×10^4), 283 (6.4×10^4), 335 (6.7×10^4), 365 (8.8×10^4), 477 (7.8×10^4), 550 (4.7×10^4), 738 (0.23×10^4), 820 (748)

5-6. アズレン置換ヘキサベンゾコロネンの DFT 計算

得られたアズレン置換 HBC の分子軌道計算を行った (Figure 5-8)。また、TD-DFT 計算により吸収スペクトルの計算を試みた (Figure 5-9, 10 and 11)。すべての化合物において、同条件で計算した HBC の HOMO (-5.50 eV) – LUMO (-1.91 eV) ギャップである 3.58 eV に比べて狭くなっている。これは実際の吸収スペクトルの長波長化とも一致している。対称性の高い HBC が HOMO、HOMO-1 の縮退と LUMO、LUMO+1 の縮退から長波長領域の振動子強度がほぼ 0 (HOMO→LUMO: $f=0.0001$) を示すのに対し、新たに合成した 3 種類の化合物はその縮退が解け、小さな振動子強度が予測され、実測値と計算値が概ね一致する傾向にあった。

合成の項で記述したとおり、化合物 **5-9** と化合物 **5-12** では完全縮環体にするための最後の反応点の HOMO の係数が小さく、酸化縮環反応には不利であることが予想される。すなわち、化合物 **5-14** のようにアズレンとフェニル基を交互に置換した場合に反応性の低下を抑えることができ、完全縮環体の合成に至ったと考えられる。

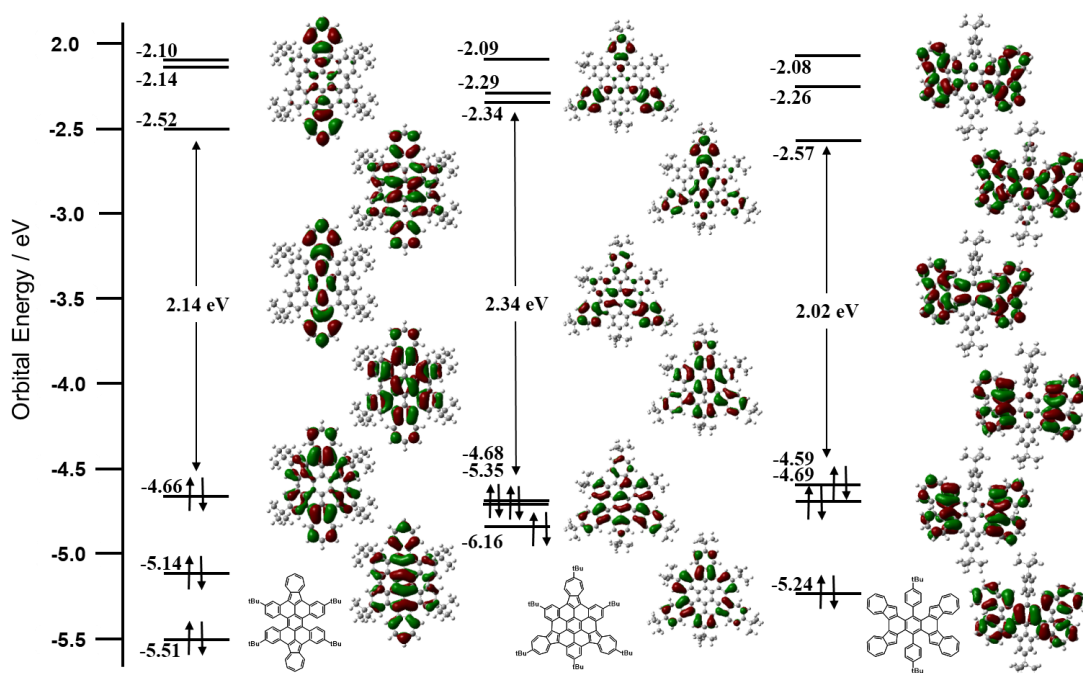


Figure 5-8. MO diagram of **5-9**, **5-12** and **5-15** based on calculations at the B3LYP/6-311G(d,p) level of theory.

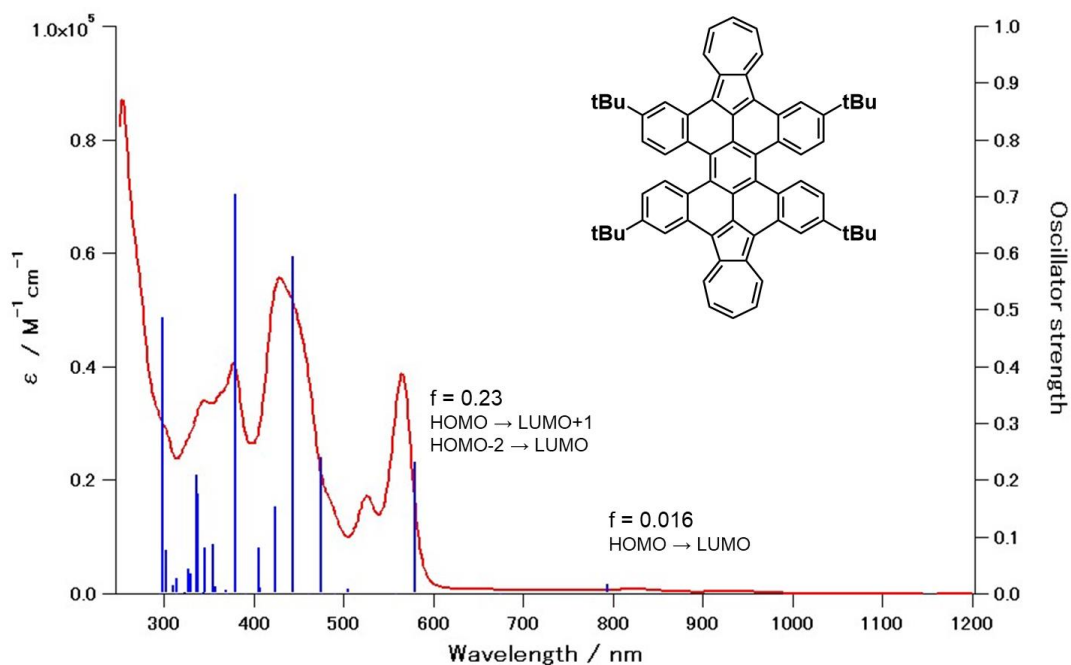


Figure 5-9. UV-vis-NIR absorption spectrum of **5-9** along with the calculated oscillator strengths (*f*).

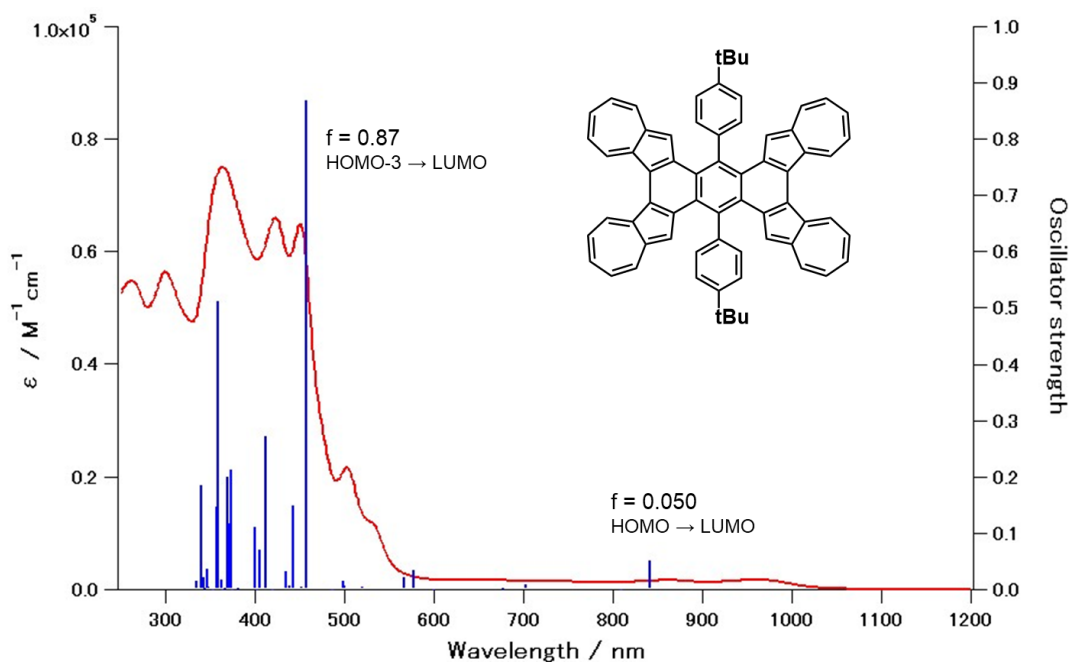


Figure 5-10. UV-vis-NIR absorption spectrum of **5-12** along with the calculated oscillator strengths (f).

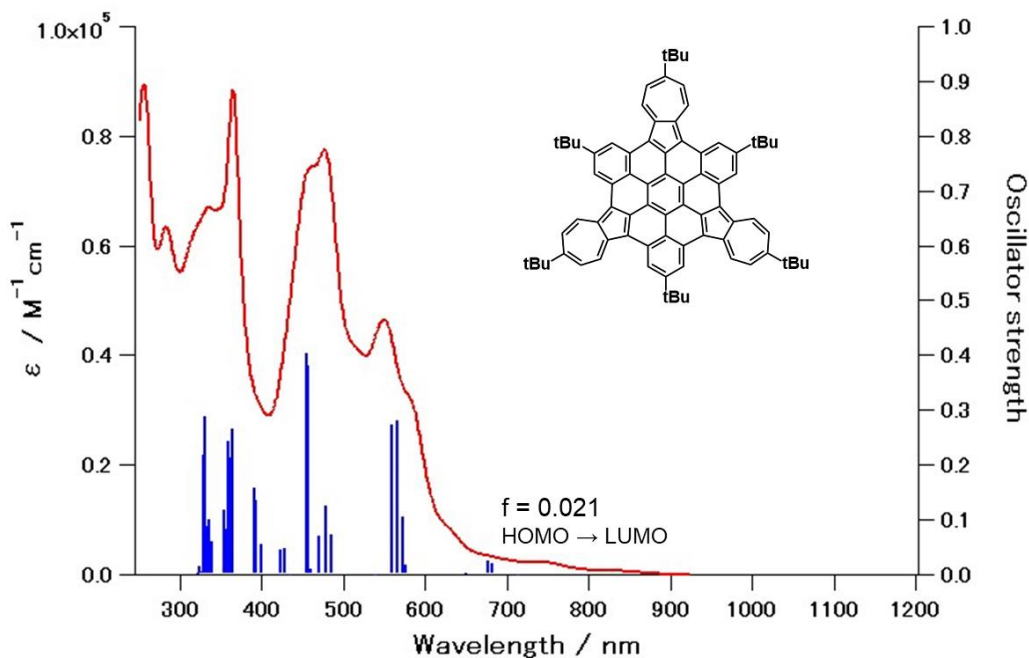


Figure 5-11. UV-vis-NIR absorption spectrum of **5-15** along with the calculated oscillator strengths (f).

5-7. アズレン置換ヘキサベンゾコロネンの電気化学特性

酸化還元特性を明らかにするために、塩化メチレン中で電気化学測定を行った (Figure 5-12)。化合物 **5-9** は 2 つの可逆的な酸化波が、化合物 **5-12** は 4 つの可逆的な酸化波が観測され、化合物 **5-15** は 5 つの可逆的な酸化波が観測された。このことから、酸化に対して比較的安定な化合物であると考えられる。

第 4 章で示したアズレン置換オリゴレンではいずれも 2 電子酸化までしか示されなかったが、二次元に拡張した HBC 型誘導体とすることで、更なる安定な多電子供与化合物になることが明らかとなった。

還元側の測定も同時に行ったが、THF の範囲内では観測されなかった。

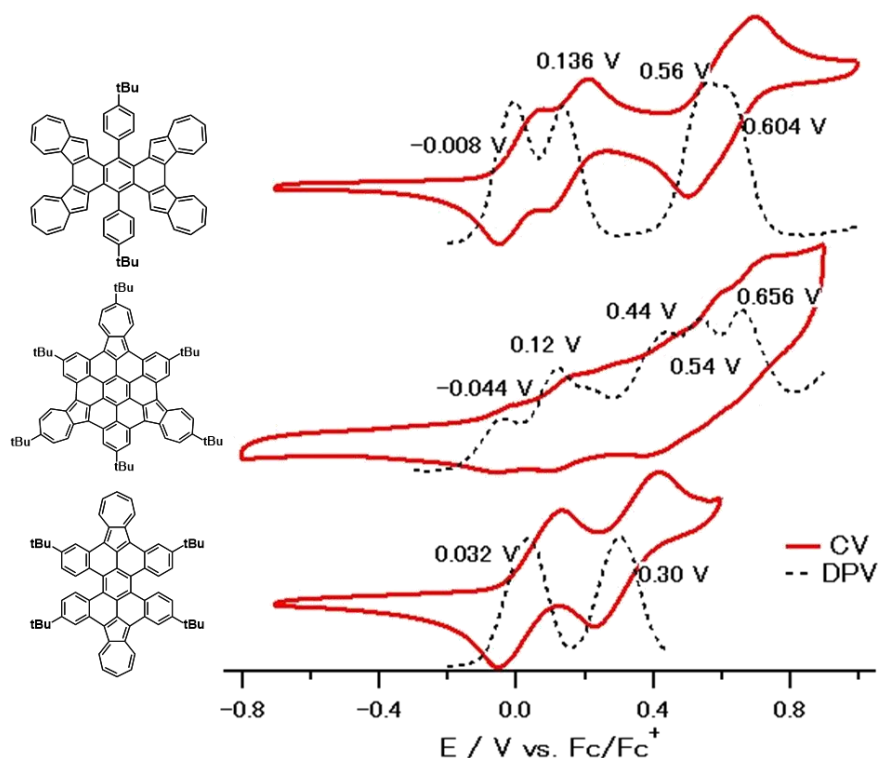


Figure 5-12. Cyclic voltammograms (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) of **5-9**, **5-12** and **5-15** in dichloromethane. Conditions; 0.1 M TBAPF₆, Scan rate = 80 mVs⁻¹, working electrode: glassy carbon; counter electrode: Pt.

5-8. 結論

本研究では、アズレンとベンゼン環を交互に縮環した一連の HBC 誘導体の合成法を確立した。1,4-アズレン二置換および 1,2,4,5-アズレン四置換ベンゼンは、種々の酸化条件を検討したが、部分的な縮環反応しか進行しなかった。一方で、1,3,5-アズレン三置換ベンゼンでは完全縮環体を得ることに成功した。これらの理由を前駆体の構造と分子軌道の観点から考察した。

単結晶 X 線構造解析や NMR などの種々の測定により最終的な構造決定に至った。すべての縮環化合物で共役系内に組み込まれたアズレンとその効率的な π 共役の拡張により、近赤外領域までの吸収を示した。また完全縮環体は母骨格構造である HBC ($\lambda_{\text{abs}} = 460 \text{ nm}$, $\epsilon = 220 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) と比べて吸収スペクトルの長波長シフト ($\lambda_{\text{abs}} = 820 \text{ nm}$) を達成しているが、分子全体では 3 回対称の化合物であり、最長波長の振動子強度は小さかった ($\epsilon = 748 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)。長波長シフトとモル吸光係数はほどほどである一方、一次元方向に伸長する交互置換オリゴリレンとは異なり、5 つ以上の可逆な酸化波を観測できたことで、多電子供与化合物としての特長が有ることを見出した。HBC ではカチオン体を特別に安定化するメカニズムが存在しないため酸化電位は高くなるが、非対称化することで分極構造の寄与を生み出し、大きな π 平面と合わせてレドックス活性な化合物にすることが可能となった。

今後、非交互炭化水素を含むナノグラフェンとして、積層構造や層間化合物への応用が期待される。

5-9. Supporting Information

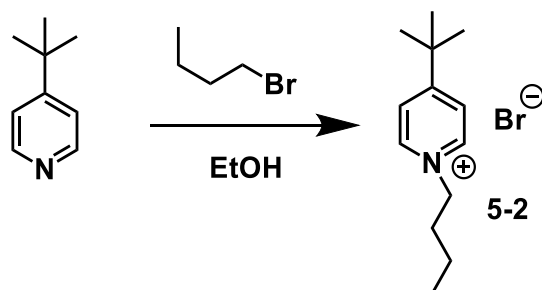
5-9-1. Instrumentation and Materials

^1H NMR (600 MHz, 500 MHz) and ^{13}C NMR (150 MHz, 125 MHz) spectra were recorded with JEOL JNM-ECA 600 and JEOL JNM-ECX 500 spectrometers at ambient temperature by using tetramethylsilane as an internal standard. The high-resolution EI and MALDI mass spectra were measured by a JEOL JMS-700 MStation and a JEOL JMS-S3000, respectively. The diffraction data were collected at 103 K using a Rigaku VariMaxRAPID/a imaging plate diffractometer with graphite-monochromated Mo-K α radiation.

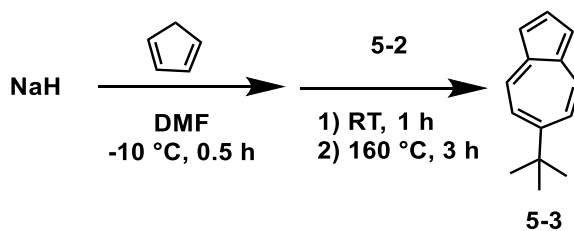
UV/Vis absorption spectra were measured with a JASCO UV/Vis/NIR spectrophotometer V-670. CV measurements were conducted in a solution of 0.1 M TBAPF₆ in dry benzonitrile with a scan rate of 80 mV/s. A glassy carbon electrode and a Pt wire were used as a working and a counter electrode, respectively. An Ag/Ag⁺ electrode was used as reference electrodes, which were normalized with the half-wave potential of Fc/Fc⁺ redox couple.

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

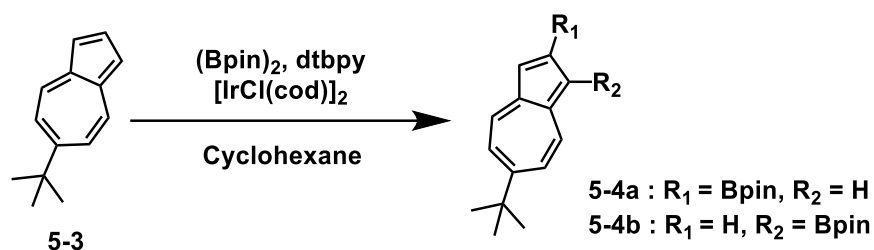
5-9-2. Experimental Sections



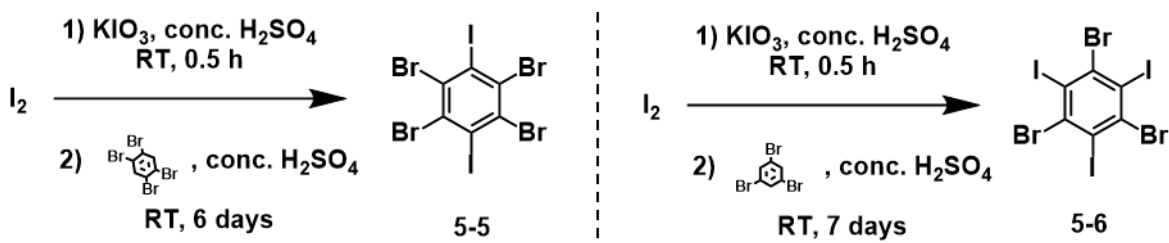
Compound **5-2**: 4-*tert*-Butylpyridine (10.9 ml, 74.0 mmol), 1-bromobutane (13.0 ml, 80.3 mmol) and EtOH (1.0 ml) were added in a 10 ml Schlenk tube. The mixture was stirred at 95°C for 1 day. The solvent was evaporated. A white solid was washed with hexane and filtrated. The residue was recrystallized from acetone to give the compound **5-2** (16.6 g, 87%) as white crystals.



Compound **5-3**: Sodium hydride (60% dispersion in mineral oil, washed with hexane; 640 mg, 15.5 mmol) and DMF (25.0 mL) were placed in a 2-neck flask and the mixture was flushed with nitrogen and cooled to -10°C. Freshly cracked cyclopentadiene (4.0 mL, 46 mmol) was added and the mixture was stirred for 20 min. Pyridinium salt (4.0 g, 15.5 mmol) was then added and the solution was stirred at room temperature for 1 h, and then refluxed for 3 h. The mixture was cooled and extracted repeatedly with hexane. The extracts were dried and evaporated under reduced pressure. The residue was run through a silica gel column chromatography (hexane) and the blue fraction was evaporated to give compound **5-3** (1.82 g, 64% yield, R_f = 0.54 with hexane).
Compound **5-3**: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ 1.46 (s, 9H), 7.32 (d, J = 3.4 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 10.9 Hz, 2H), 7.82 (t, J = 3.7 Hz, 1H), and 8.31 (d, J = 10.9 Hz, 2H) ppm.



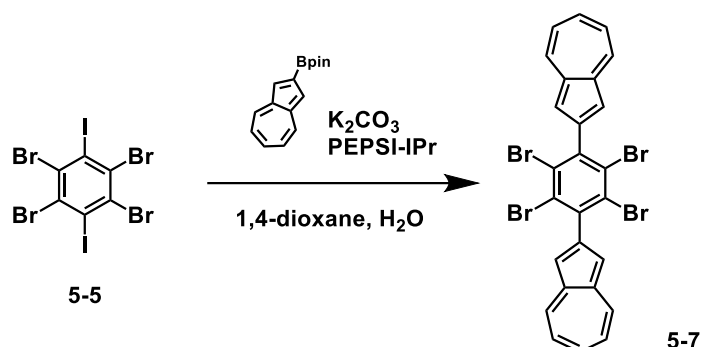
Compound **5-4**: Compound **5-3** (998 mg, 5.43 mmol), $(\text{Bpin})_2$ (1.38 g, 5.44 mmol), dtbpy (75.9 mg, 0.283 mmol), $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ (36.8 mg, 0.0555 mmol) and dry-cyclohexane (15 ml) were added in a 100 ml Schlenk tube. The mixture was heated at 80°C and stirred for 1 day. The mixture was extracted with hexane, and washed with water and brine. The extracts were dried and evaporated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography (hexane/AcOEt = 20: 1), and blue solid (**5-4a**: 997 mg, 59%, $R_f = 0.58$ with hexane/AcOEt = 20:1, v/v) and purple solid (**5-4b**: 292 mg, 17%, $R_f = 0.70$ with hexane/AcOEt = 20:1, v/v) were obtained. Compound **5-4a**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ 1.40 (s, 12H), 1.44 (s, 9H), 7.29 (d, $J = 10.9$ Hz, 2H), 7.67 (s, 2H) and 8.29 (d, $J = 10.9$ Hz, 2H) ppm.



Compound **5-5**: Iodine (10.6 g, 41.7 mmol) and potassium iodate (1.28 g, 5.98 mmol) were stirred with concentrated sulfuric acid (15 mL) for 30 min. 1,2,4,5-Tetrabromobenzene (3.00 g, 7.62 mmol) in concentrated sulfuric acid (20 mL) was added in one portion and the mixture was stirring at room temperature. After stirring for 6 days, the mixture was poured into ice water (300 mL), and sodium bisulfite solution was added with stirring until the mixture turned yellow. The precipitate was collected by suction filtration, washed with water, and dried under vacuum overnight to give a compound **5-5** as white solid (4.76 g, 97%).

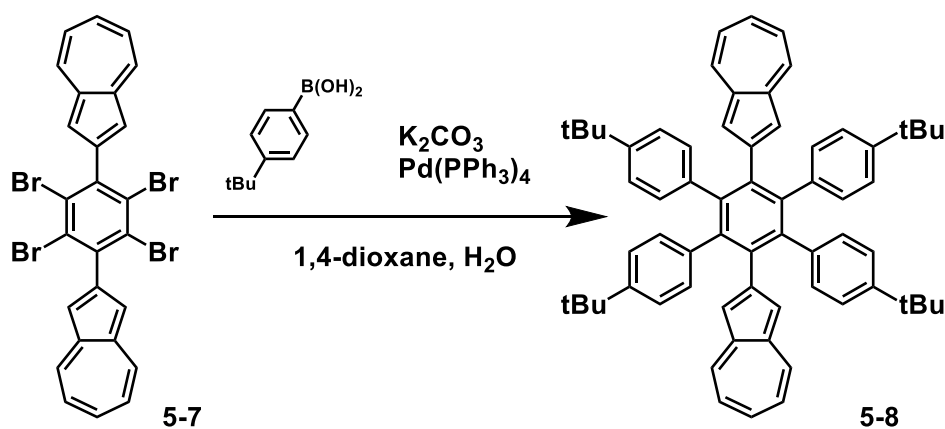
Compound **5-6**: Iodine (9.73 g, 38.3 mmol) and potassium iodate (1.01 g, 4.72 mmol) were stirred with concentrated sulfuric acid (15 mL) for 30 min. 1,3,5-Tribromobenzene (3.00 g, 9.53 mmol) in concentrated sulfuric acid (20 mL) was added in one portion and the mixture was stirring at room temperature. After stirring for 7 days, the mixture was poured into ice water (300 mL), and sodium bisulfite solution was added with stirring until the mixture turned yellow. The precipitate was collected by suction filtration, washed with water, and dried under vacuum overnight to give

a white solid (5.74 g). Repeat the same procedure for the white solid again, and a compound **5-6** as white solid (6.18 g, 94%) was obtained.



Compound **5-7**: **5-5** (2.02 g, 3.12 mmol), 2-BpinAz (**1a**) (1.50 g, 5.92 mmol), PEPSI-IPr (216 mg, 0.318 mmol), K₂CO₃ (951 mg, 6.88 mmol), degassed-1, 4-dioxane (100 ml) and H₂O (5.00 ml) were added in a 200 ml 3-neck-flask filled with inert atmosphere. The mixture was stirred at 100°C for 6 days. After cooled to room temperature, the mixture was extracted with CHCl₃, and washed with water and brine. The organic layer was dried with anhydrous Na₂SO₄ and evaporated. The dark-blue solid was obtained. The precipitate from CH₂Cl₂/MeOH was collected by suction filtration, washed with MeOH, and dried under vacuum to give a compound **5-7** as a green-blue solid (909 mg, 45% yield, *R_f* = 0.63 with hexane/ CH₂Cl₂ = 3:1, *v/v*).

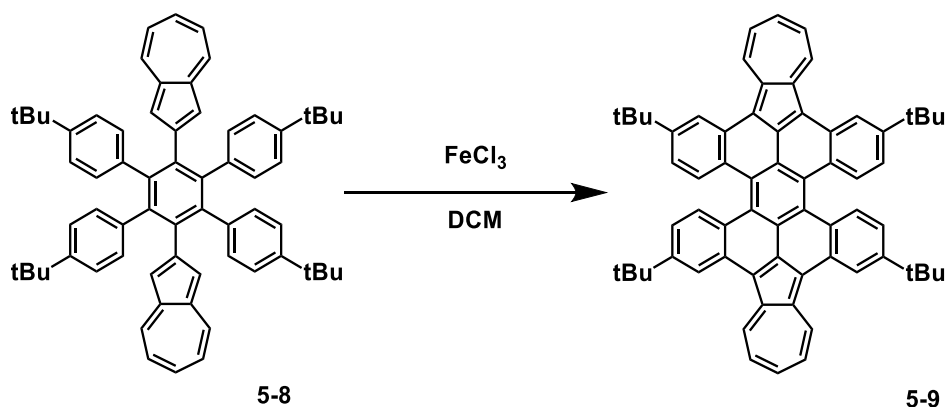
Compound **5-7**: ¹H NMR (C₂D₂Cl₄, 60°C, 500 MHz): δ 7.29 (t, *J* = 9.7 Hz, 4H), 7.39 (s, 4H), 7.68 (t, *J* = 9.7 Hz, 2H), and 8.45 (d, *J* = 9.7 Hz, 4H) ppm; ¹³C NMR (C₂D₂Cl₄, 60°C, 125 MHz): δ 117.74, 123.33, 126.37, 137.49, 137.66, 139.63, 143.11 and 151.34 ppm; HR-MS (MALDI): *m/z* = 641.7818, Calcd for C₂₆H₁₄Br₂: 641.7824 [*M*]⁺



Compound **5-8**: **5-7** (40.8 mg, 0.0632 mmol), 4-*tert*-butylphenylboronic acid (89.5 mg, 0.503 mmol), Pd(PPh₃)₄ (36.9 mg, 0.0319 mmol), K₂CO₃ (61.0 mg, 0.441 mmol), 1,4-dioxane (6.0 ml)

and H₂O (0.20 ml) were added in a 30 ml Schlenk tube filled with inert atmosphere. The mixture was stirred at 100°C for 4 days. After cooled to room temperature, the mixture was extracted with CHCl₃, and washed with water and brine. The organic layer was dried with anhydrous Na₂SO₄ and evaporated. The mixture was purified by short column chromatography (CH₂Cl₂), and dark blue solid was obtained. The precipitate from CH₂Cl₂/MeOH was collected by filtration, washed with MeOH, and dried under vacuum to give a compound **5-8** as blue solid (39.2 mg, 72% yield, *R_f* = 0.48 with hexane/CH₂Cl₂ = 3:1, *v/v*).

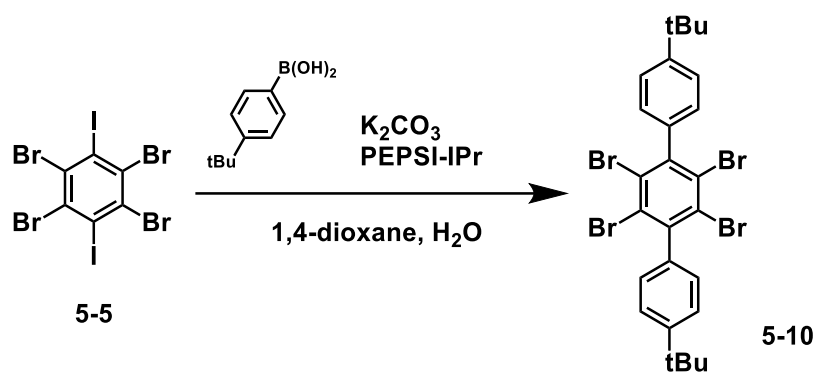
Compound **5-8**: ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 1.08 (s, 36H), 6.65 (s, 4H), 6.70 (d, *J* = 8.4 Hz, 8H), 6.78 (d, *J* = 9.0 Hz, 8H), 6.86 (t, *J* = 9.6 Hz, 4H), 7.29 (t, *J* = 9.6 Hz, 2H), and 7.77 (d, *J* = 9.6 Hz, 4H) ppm; ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz): δ 31.14, 34.10, 121.65, 121.92, 123.28, 131.05, 135.00, 135.11, 136.76, 137.96, 138.95, 140.98, 147.69, and 151.21 ppm; HR-MS (MALDI): *m/z* = 858.5169, Calcd for C₆₆H₆₆: 858.5159 [*M*]⁺; UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (ε [*M*⁻¹ cm⁻¹]) = 280 (7.2 × 10⁴), 321 (6.5 × 10⁴), 392 (1.8 × 10⁴) and 690 (182) nm.



Compound **5-9**: **5-8** (2.5 mg, 2.91 μmol), FeCl₃ (7.0 mg, 43.2 μmol), CH₂Cl₂ (1.00 ml) and CH₃NO₂ (0.50 ml) were added in a 15 ml screw cap tube filled with inert atmosphere. The mixture was heated at 45°C and stirred for 2.5 days. After cooled to room temperature, the mixture was extracted with CHCl₃, and washed with water and brine. The mixture was purified by short silica gel column chromatography (CH₂Cl₂) and GPC (CHCl₃), and black solid (1.3 mg, 53% yield, *R_f* = 0.50 with hexane/CH₂Cl₂ = 3:1, *v/v*) was obtained.

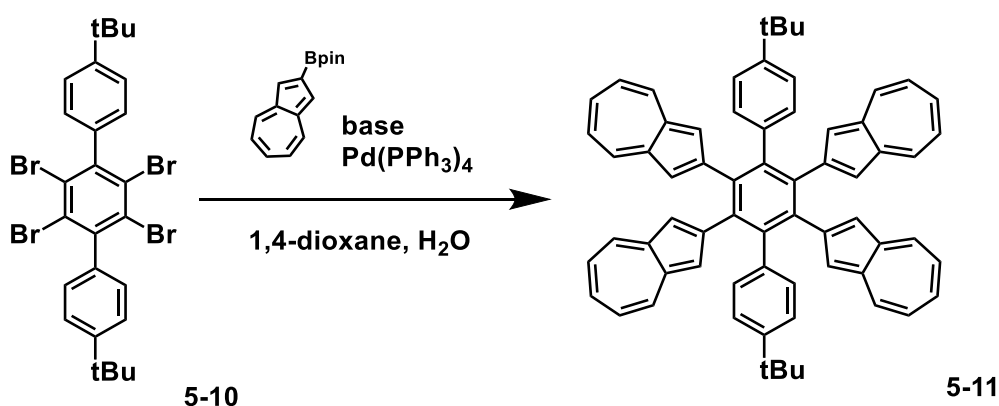
Compound **5-9**: ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz, ppm) δ 1.58 (s, 36H), 7.39 (dd, *J* = 8.9 Hz, 2.1 Hz, 4H), 7.82 (t, *J* = 9.6 Hz, 4H), 8.09 (t, *J* = 9.6 Hz, 2H), 9.04-9.07 (m, 8H), and 9.91 (d, *J* = 9.6 Hz, 4H). ¹³C NMR (CDCl₃, 600 MHz, ppm) δ 31.57, 35.21, 119.24, 121.26, 121.86, 123.83, 124.18, 125.73, 128.83, 129.99, 131.14, 134.64, 136.39, 136.93, 138.87, and 150.87. HR-MS (MALDI): *m/z* = 850.4533, Calcd for C₆₆H₅₈: 850.4533 [*M*]⁺; UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (ε [*M*⁻¹ cm⁻¹]) = 344 (3.4

$\times 10^4$), 377 (4.1×10^4), 429 (5.6×10^4), 526 (1.7×10^4), 565 (3.9×10^4), 824 (786) and 935 (420) nm.



Compound **5-10**: **5-5** (502 mg, 0.777 mmol), 4-*tert*-butylphenylboronic acid (276 mg, 1.55 mmol), PEPSI-IPr (55.5 mg, 0.0817 mmol), K_2CO_3 (269 mg, 1.95 mmol), 1,4-dioxane (25 ml) and H_2O (0.50 ml) were added in a 100 ml Schlenk tube filled with inert atmosphere. The mixture was stirred at 100°C for 3.5 days. After cooled to room temperature, the mixture was extracted with CHCl_3 , and washed with water and brine. The organic layer was dried with anhydrous Na_2SO_4 and evaporated. The residue was purified by short silica gel column (CH_2Cl_2), and the brown solid was obtained. The precipitate from $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ was collected by filtration, washed with MeOH, and dried under vacuum to give a white-brown solid (181 mg, 35% yield, $R_f = 0.34$ with hexane).

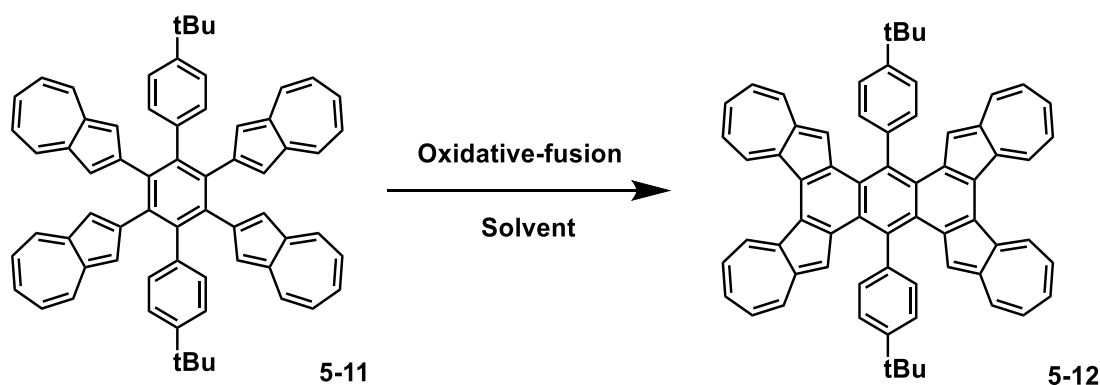
Compound **5-10**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ 1.39 (s, 18H), 7.11 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H) and 7.49 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz): δ 31.41, 34.75, 125.33, 127.14, 127.93, 141.08, 145.75, and 151.25 ppm. HR-MS (EI): $m/z = 657.8733$, Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{20}$: 657.8729 [M] $^+$.



Compound **5-11**: **5-10** (101 mg, 0.153 mmol), 2-BpinAz (**1a**) (197 mg, 0.774 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (21.2 mg, 0.0183 mmol), K_2CO_3 (106 mg, 0.770 mmol), 1,4-dioxane (20 ml) and H_2O (0.50 ml)

were added in a 50 ml Schlenk tube filled with inert atmosphere. The mixture was stirred at 100°C for 6 days. 2-BpinAz (**1a**) (57.0 mg, 0.224 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (20.0mg, 0.0173 mmol) were added in the reaction mixture. The resultant solution was stirred at 100°C for additional 3 days. After cooled to room temperature, the mixture was extracted with CHCl₃, and washed with water and brine. The organic layer was dried with anhydrous Na₂SO₄ and evaporated. The mixture was purified by adsorption column chromatography (CH₂Cl₂/hexane = 3:1), and solid (53.7 mg, 41% yield, *R_f* = 0.44 with hexane/CH₂Cl₂ = 2:1, v/v) was obtained.

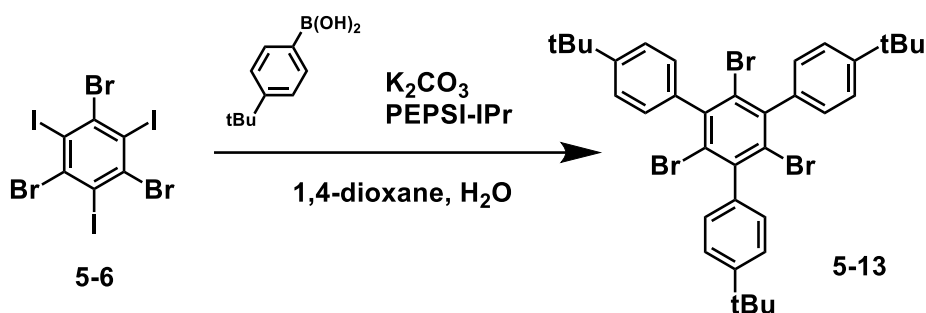
Compound **5-11**: ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 1.03 (s, 18H), 6.65 (s, 8H), 6.70 (d, *J* = 8.4 Hz, 8H), 6.73 (d, *J* = 9.0 Hz, 8H), 6.82 (t, *J* = 9.6 Hz, 8H), 7.26 (t, *J* = 11.4 Hz, 4H), and 7.72 (d, *J* = 9.0 Hz, 8H) ppm; ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz): δ 31.05, 34.13, 121.44, 121.96, 123.44, 130.83, 135.20 135.24, 137.43, 137.79, 139.03, 141.41, 147.99, and 151.07 ppm. HR-MS (MALDI): *m/z* = 846.4225, Calcd for C₆₆H₅₄: 846.4220 [*M*]⁺; UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (ε [*M*⁻¹ cm⁻¹]) = 282 (1.3 × 10⁵), 317 (1.2 × 10⁵), 393 (2.8 × 10⁴) and 690 (398) nm.



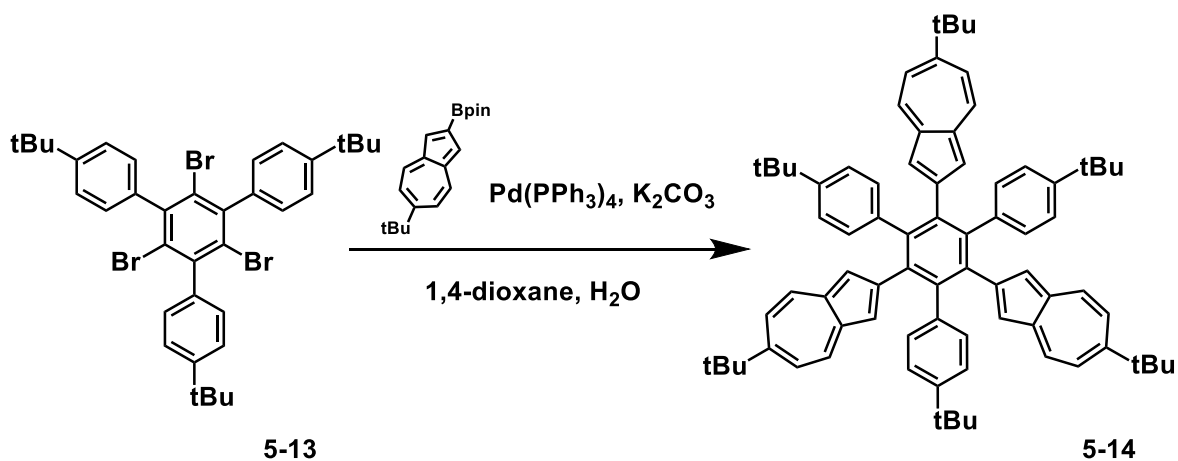
Compound **5-12**: Compound **5-11** (2.8 mg, 3.31 μmol), KI (18.1 mg, 0.109 mmol) and CH₂Cl₂ (1.0 ml) were added in a 15 ml Schlenk tube. The mixture was irradiated by mercury lamp at room temperature for 10 h under O₂ atmosphere. The mixture was extracted with CHCl₃, and washed with water and brine. The combined organic extracts were dried with anhydrous Na₂SO₄ and evaporated. The mixture was purified by short silica gel column (CH₂Cl₂) and GPC (CHCl₃), and the target compound (1.4 mg, 51% yield, *R_f* = 0.68 with hexane/CH₂Cl₂ = 1:1, v/v) was obtained.

Compound **5-12**: ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 1.62 (s, 18H), 6.59 (s, 4H), 7.01 (t, *J* = 9.6 Hz, 4H), 7.12 (t, *J* = 9.6 Hz, 4H), 7.51 (t, *J* = 10.0 Hz, 4H), 7.73 (q, *J* = 8.5 Hz, 8H), 7.94 (d, *J* = 10.3 Hz, 4H) and 9.23 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H) ppm; ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz): δ 31.82, 35.07, 118.73, 122.40, 122.44, 123.54, 126.74, 129.27, 132.21, 134.10, 134.28, 137.35, 137.91, 138.61, 141.09,

141.68 and 152.17 ppm; HR-MS (MALDI): $m/z = 842.3913$, Calcd for $C_{66}H_{50}$: 842.3907 $[M]^+$; UV-vis ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ [$M^{-1} cm^{-1}$]) = 262 (5.5×10^4), 299 (5.7×10^4), 363 (7.5×10^4), 423 (6.6×10^4), 450 (6.5×10^4), 502 (2.2×10^4), 659 (0.17×10^4), 733 (0.14×10^4), 844 (0.15×10^4) and 961 (0.17×10^4) nm.

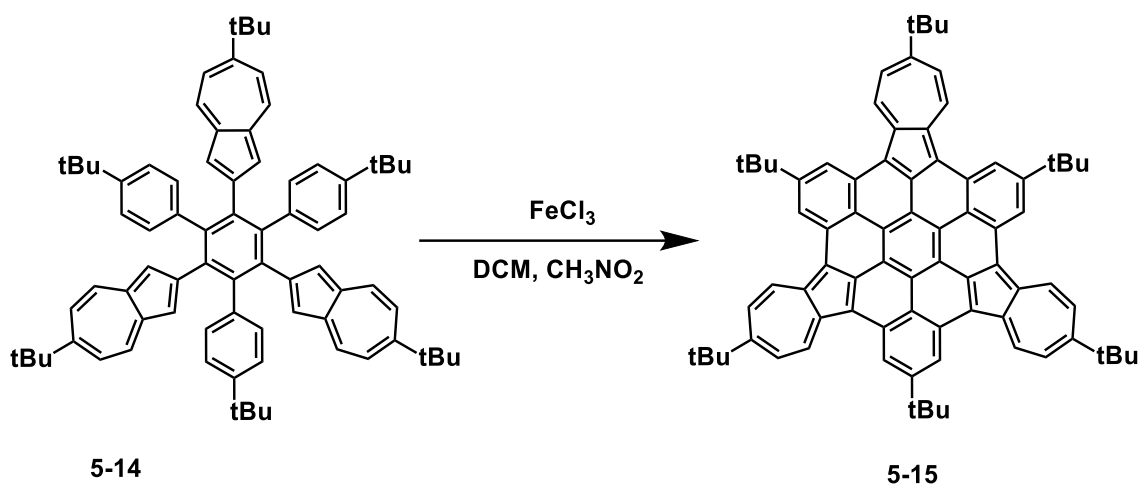


Compound **5-13**: **5-6** (2.0 g, 2.89 mmol), 4-*tert*-butylbenzeneboronic acid (1.54 mg, 8.65 mmol), PEPSI-IPr (198 mg, 0.291 mmol), K_2CO_3 (1.43 g, 10.3 mmol), 1,4-dioxane (100 ml) and H_2O (2.0 ml) were added in a 300 ml 3-neck-flask filled with inert atmosphere. The mixture was stirred at $100^\circ C$ for 4.5 days. After cooled to room temperature, the mixture was extracted with $CHCl_3$, and washed with water and brine. The organic layer was dried with anhydrous Na_2SO_4 and evaporated. The residue was washed with MeOH and filtered, and the white solid was obtained. The solid was purified by medium pressure column (Biotage, hexane/ $CH_2Cl_2 = 94:6 \rightarrow 90:10$), and a white solid (696 mg, 34% yield, $R_f = 0.55$ with hexane/ $CH_2Cl_2 = 10:1$, v/v) was obtained. Compound **5-13**: 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ 1.37 (s, 27H), 7.17 (d, $J = 8.2$ Hz, 6H) and 7.45 (d, $J = 8.9$ Hz, 6H) ppm; ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): δ 31.41, 34.69, 125.09, 125.62, 128.49, 139.87, 143.32 and 150.71 ppm. HR-MS (MALDI): $m/z = 708.0589$, Calcd for $C_{36}H_{39}Br_3$: 708.0596 $[M]^+$.



Compound **5-14**: **5-13** (7.4 mg, 0.0104 mmol), 2-BpinAz(*t*-Bu) (**5-4a**) (10.1 mg, 0.0326 mmol), Pd(PPh₃)₄ (4.0 mg, 3.46 μmol), K₂CO₃ (6.0 mg, 0.0434 mmol), 1,4-dioxane (2.0 ml) and H₂O (0.20 ml) were added in a 10 ml Schlenk tube filled with inert atmosphere. The mixture was stirred at 100°C for 1 day. After cooled to room temperature, the mixture was extracted with CHCl₃, and washed with water and brine. The organic layer was dried with anhydrous Na₂SO₄ and evaporated. The mixture was purified by silica gel column chromatography (hexane/CH₂Cl₂ = 5:1), and a compound **5-10b** as blue solid (6.8 mg, 62% yield, *R*_f = 0.38 with hexane/CH₂Cl₂ = 5:1, *v/v*) was obtained.

Compound **5-14**: ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 1.06 (s, 27H), 1.36 (s, 27H), 6.53 (s, 6H), 6.74 (q, *J* = 8.9 Hz, 12H), 7.03 (d, *J* = 11.0 Hz, 6H) and 7.70 (d, *J* = 11.0 Hz, 6H) ppm; ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ 31.11, 31.91, 34.17, 38.20, 119.99, 121.29, 123.49, 130.97, 134.04, 137.17, 137.71, 138.44, 141.23, 147.81, 150.19, and 158.39 ppm. HR-MS (MALDI): *m/z* = 1020.6572, Calcd for C₇₈H₈₄: 1020.6568 [*M*]⁺; UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (ε [*M*⁻¹ cm⁻¹]) = 284 (9.3 × 10⁴), 319 (1.6 × 10⁵), 391 (3.6 × 10⁴) and 690 (302) nm.



Compound **5-15**: **5-14** (10.1 mg, 9.89 μmol), FeCl₃ (19.2 mg, 118 μmol), CH₂Cl₂ (2.0 ml) and CH₃NO₂ (0.20 ml) were added in a 15 ml screw cap tube filled with inert atmosphere. The mixture was heated at 45°C and stirred for 1 day. After cooled to room temperature, the mixture was extracted with CHCl₃, and washed with water and brine. The mixture was purified by silica gel column chromatography (hexane/CH₂Cl₂ = 2:1) and black solid (2.5 mg, 25% yield, *R*_f = 0.30 with hexane/CH₂Cl₂ = 4:1, *v/v*) was obtained.

Compound **5-15**: ¹H and ¹³C NMR spectra were measured in CDCl₃ and THF-*d*₈, but not observed. HR-MS (MALDI): *m/z* = 1008.5628, Calcd for C₇₈H₇₂: 1008.5629 [*M*]⁺; UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (ε

$[\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}] = 256 (8.9 \times 10^4), 283 (6.4 \times 10^4), 335 (6.7 \times 10^4), 365 (8.8 \times 10^4), 477 (7.8 \times 10^4),$
 $550 (4.7 \times 10^4), 738 (0.23 \times 10^4)$ and 820 (748) nm.

5-9-3. NMR

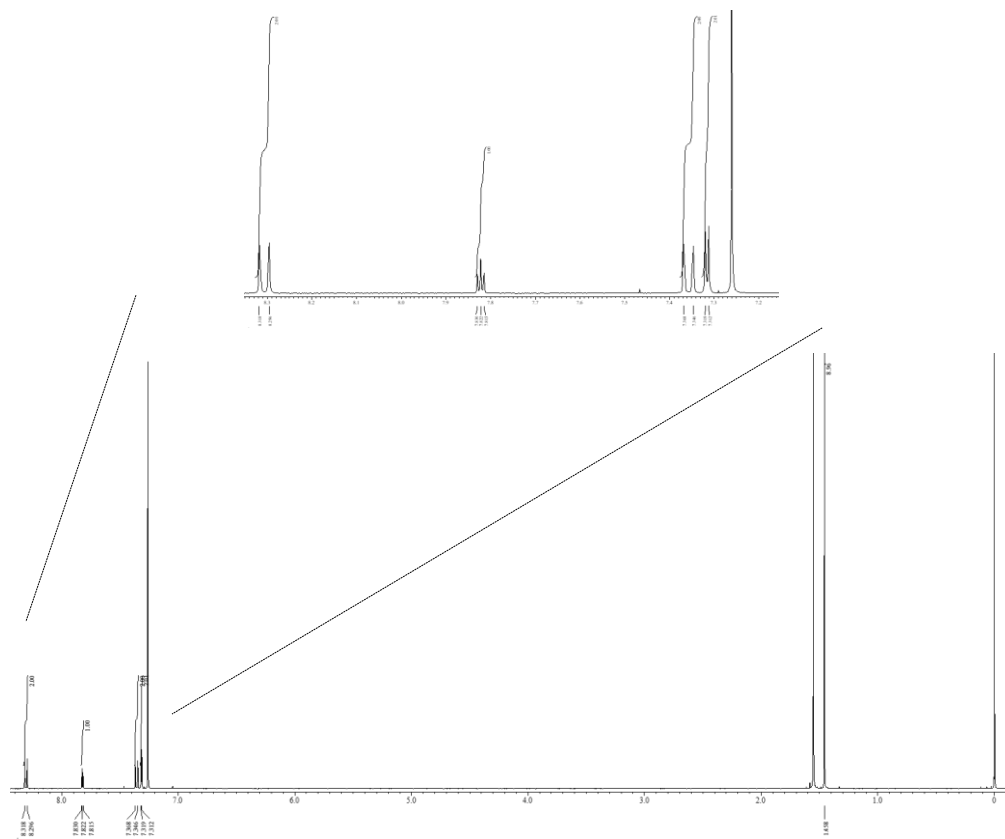


Figure S5-1. ^1H NMR spectrum of compound 5-3 in CDCl_3 .

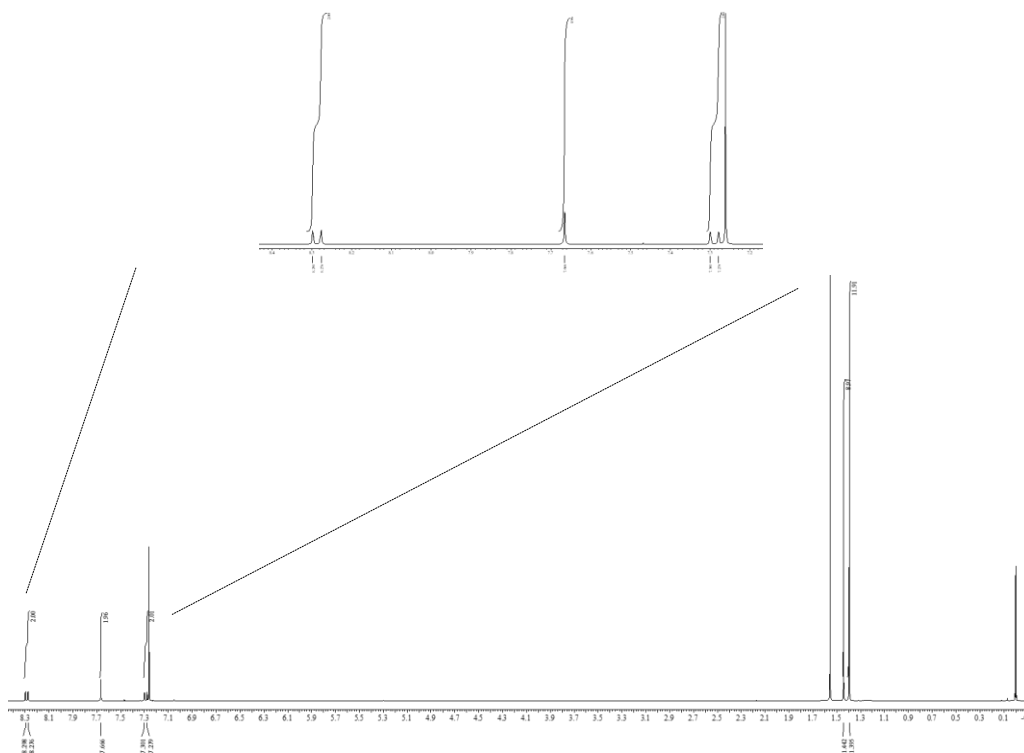


Figure S5-2. ^1H NMR spectrum of compound 5-4a in CDCl_3 .

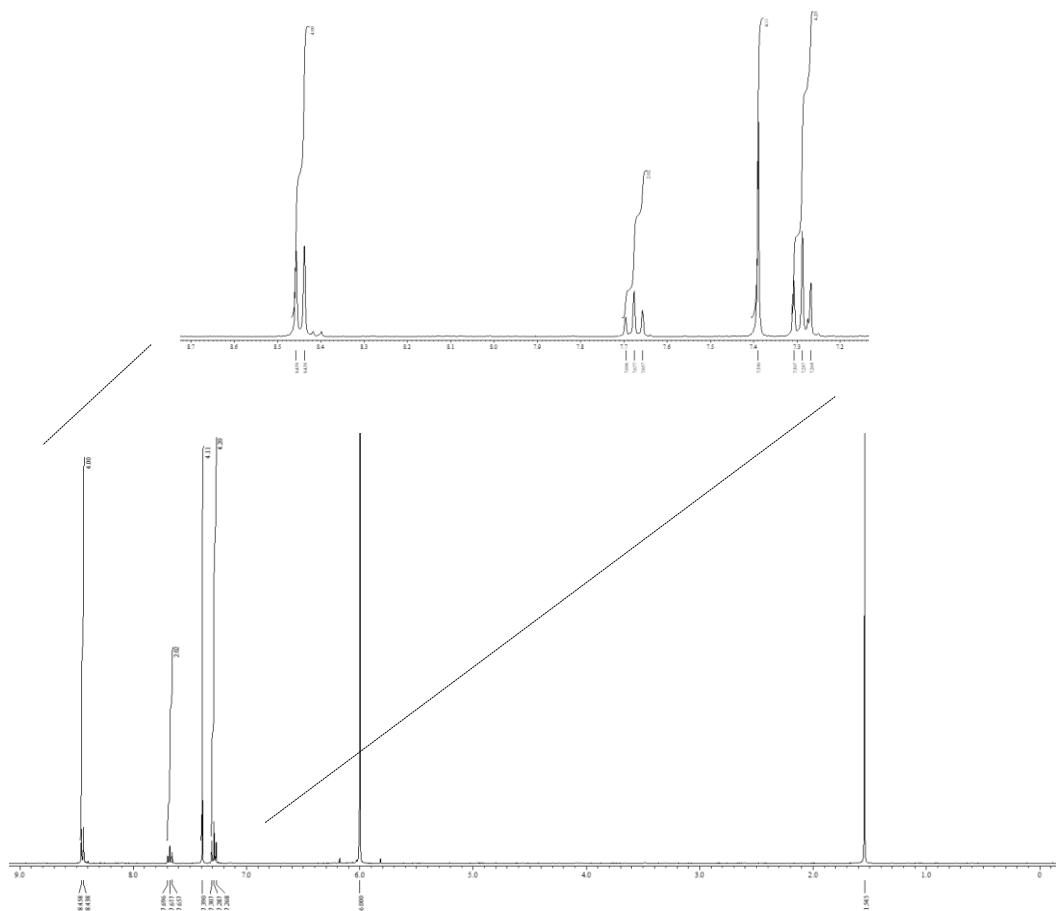


Figure S5-3. ¹H NMR spectrum of compound 5-7 in C₂D₂Cl₄ at 60°C.

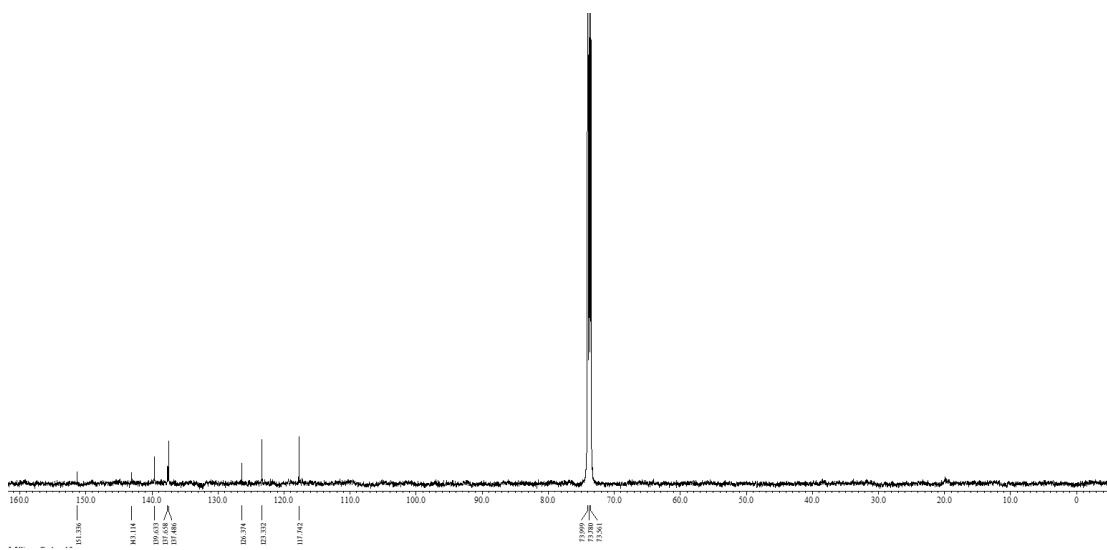


Figure S5-4. ¹³C NMR spectrum of compound 5-7 in C₂D₂Cl₄ at 60°C.

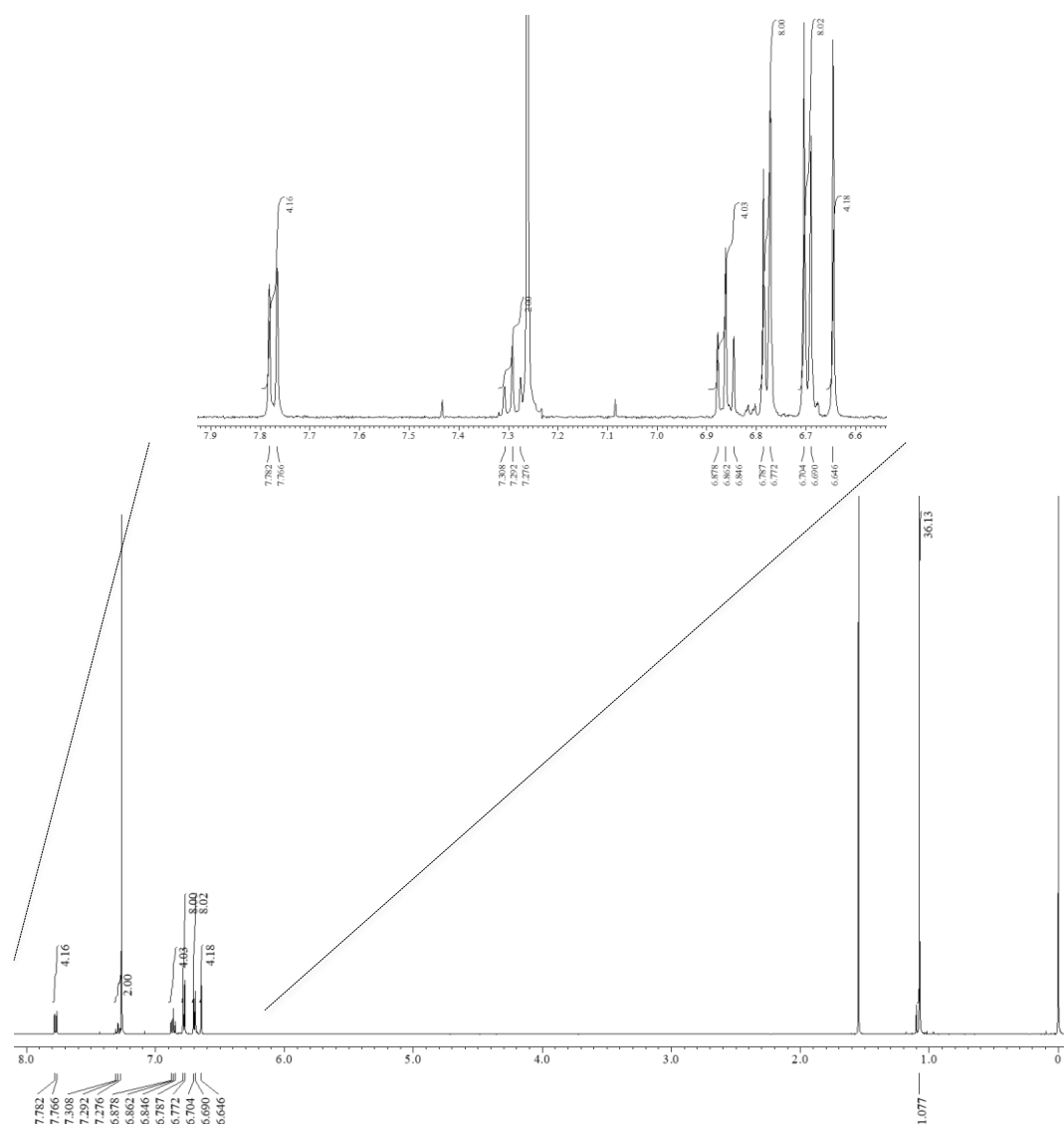


Figure S5-5. ^1H NMR spectrum of compound 5-8 in CDCl_3 .

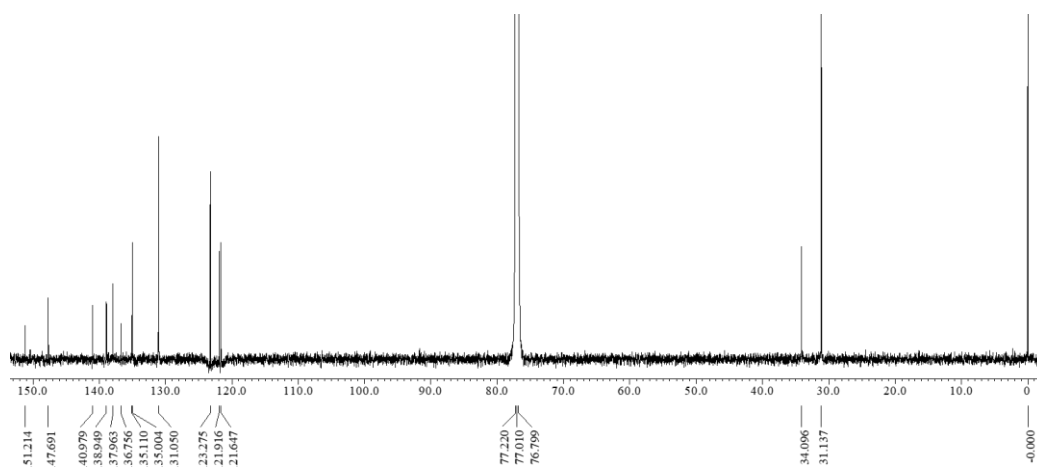


Figure S5-6. ^{13}C NMR spectrum of compound 5-8 in CDCl_3 .

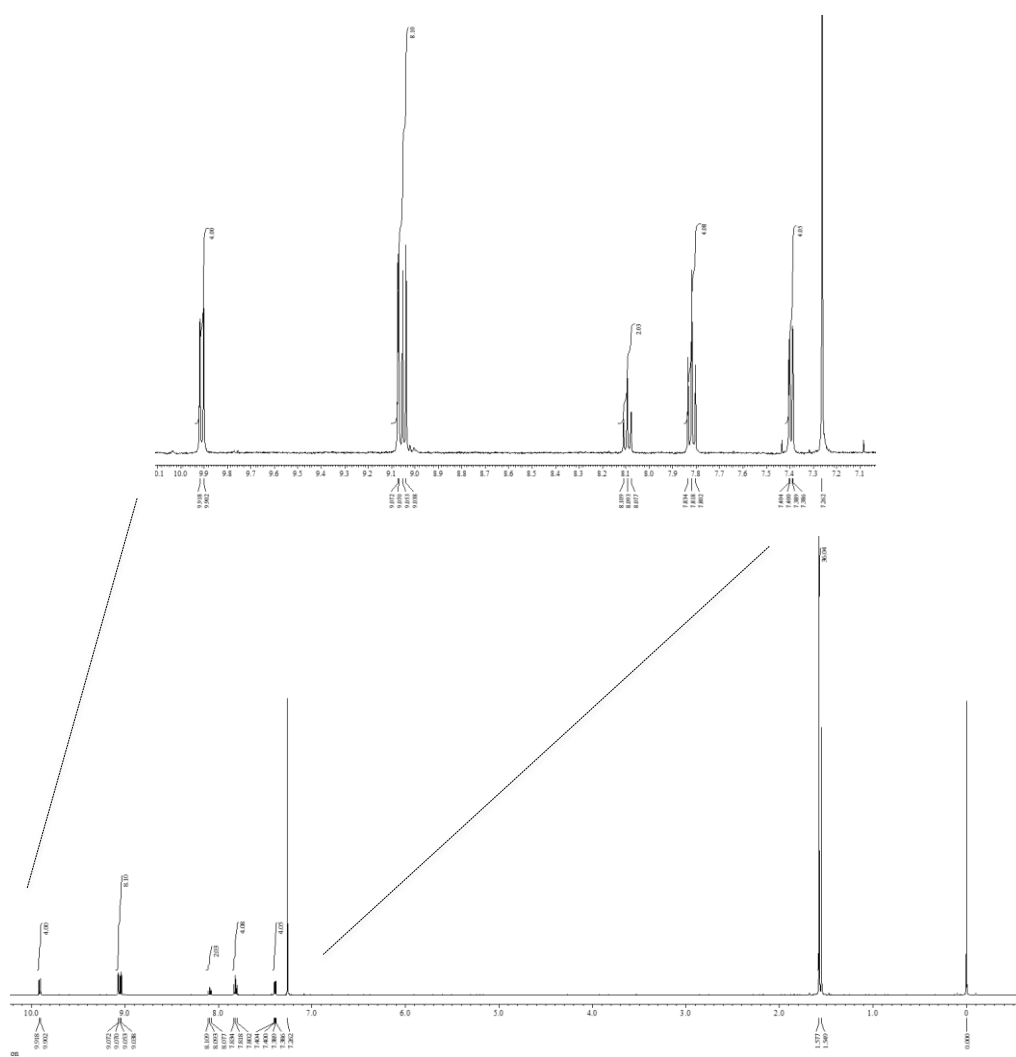


Figure S5-7. ¹H NMR spectrum of compound 5-9 in CDCl₃.

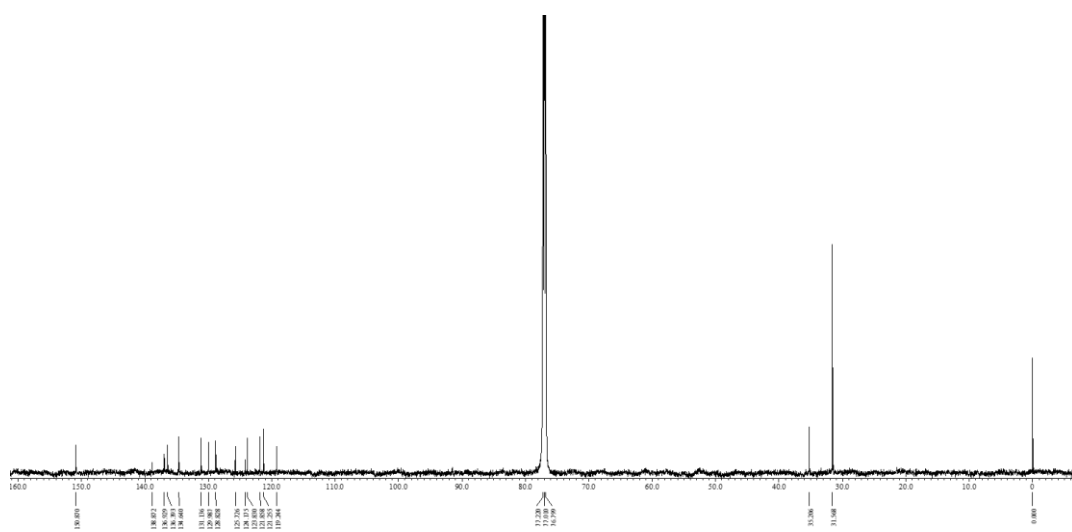


Figure S5-8. ¹³C NMR spectrum of compound 5-9 in CDCl₃.

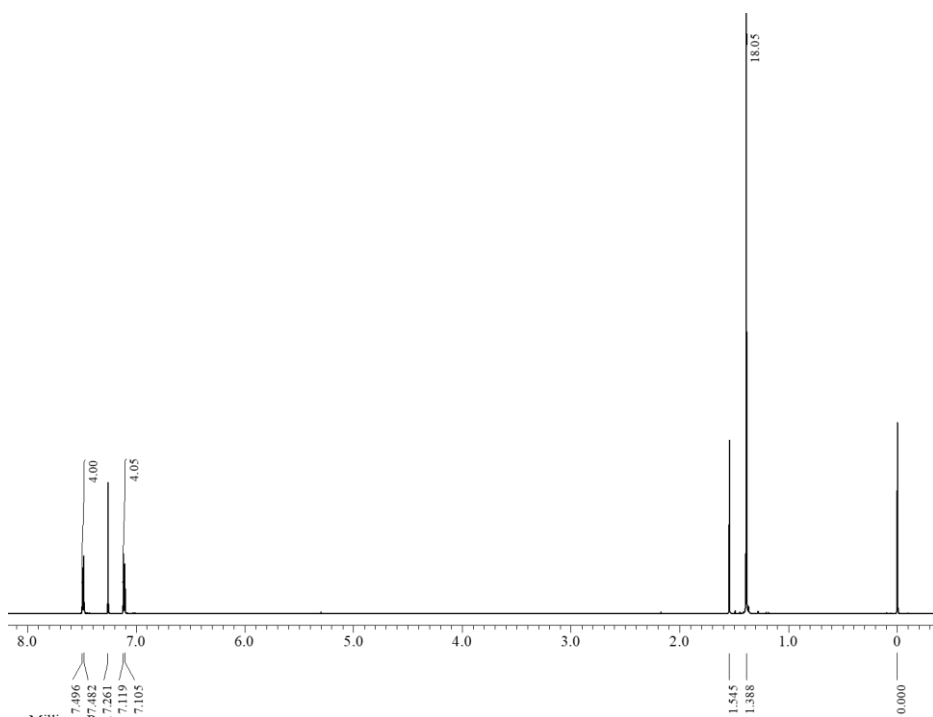


Figure S5-9. ^1H NMR spectrum of compound **5-10** in CDCl_3 .

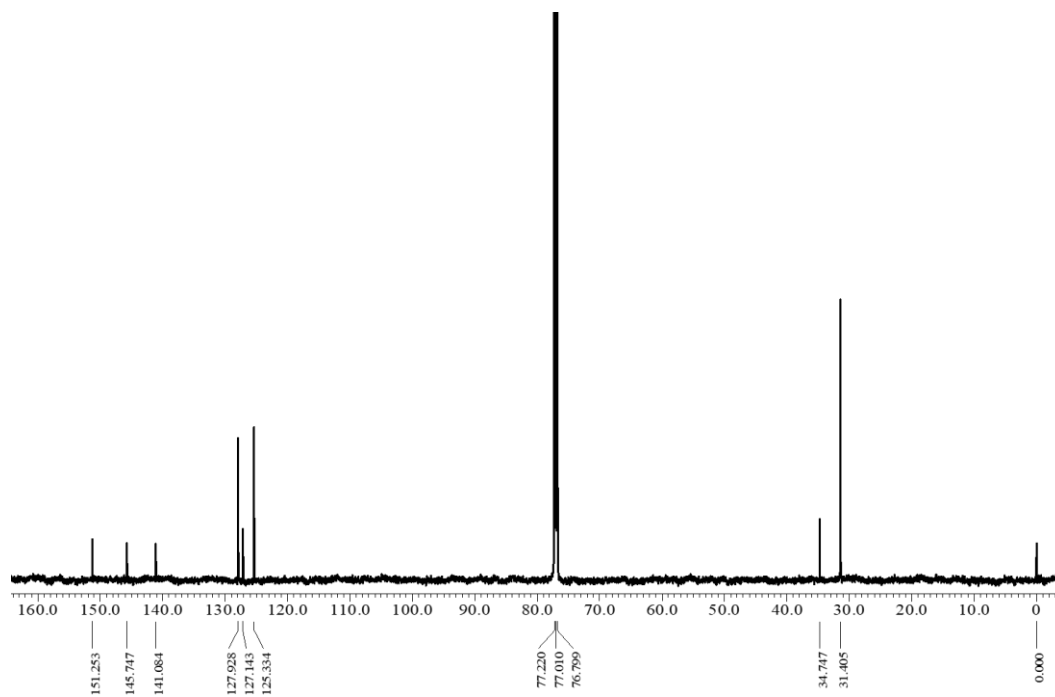


Figure S5-10. ^{13}C NMR spectrum of compound **5-10** in CDCl_3 .

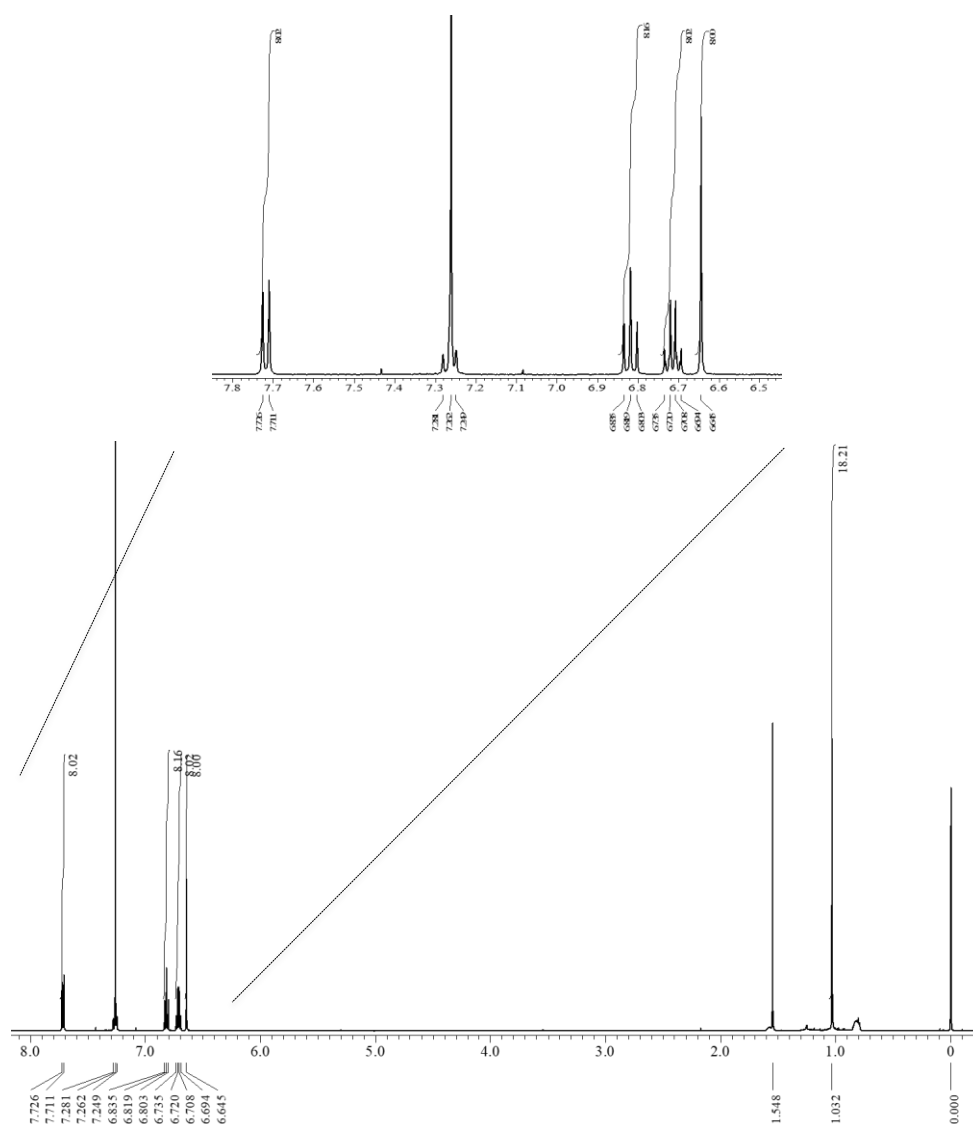


Figure S5-11. ^1H NMR spectrum of compound 5-11 in CDCl_3 .

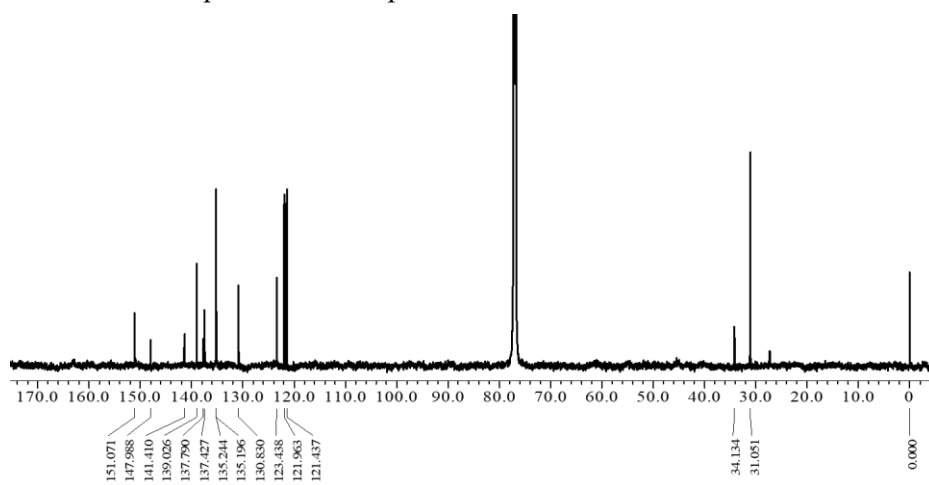


Figure S5-12. ^{13}C NMR spectrum of compound 5-11 in CDCl_3 .

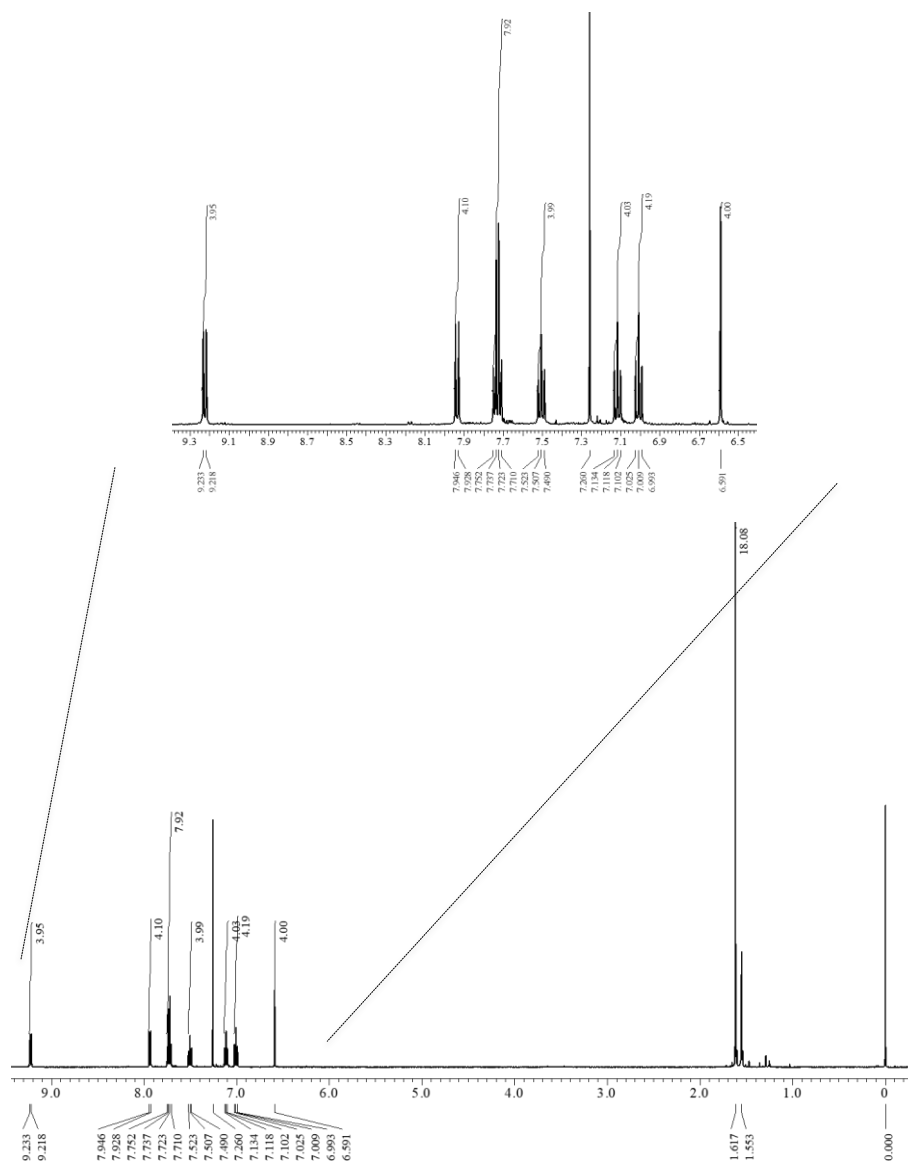


Figure S5-13. ^1H NMR spectrum of compound 5-12 in CDCl_3 .

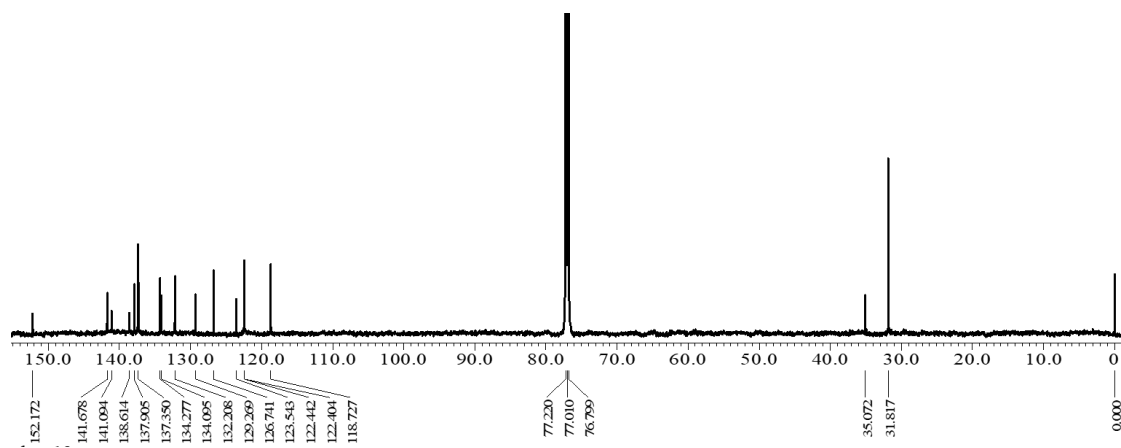


Figure S5-14. ^{13}C NMR spectrum of compound 5-12 in CDCl_3 .

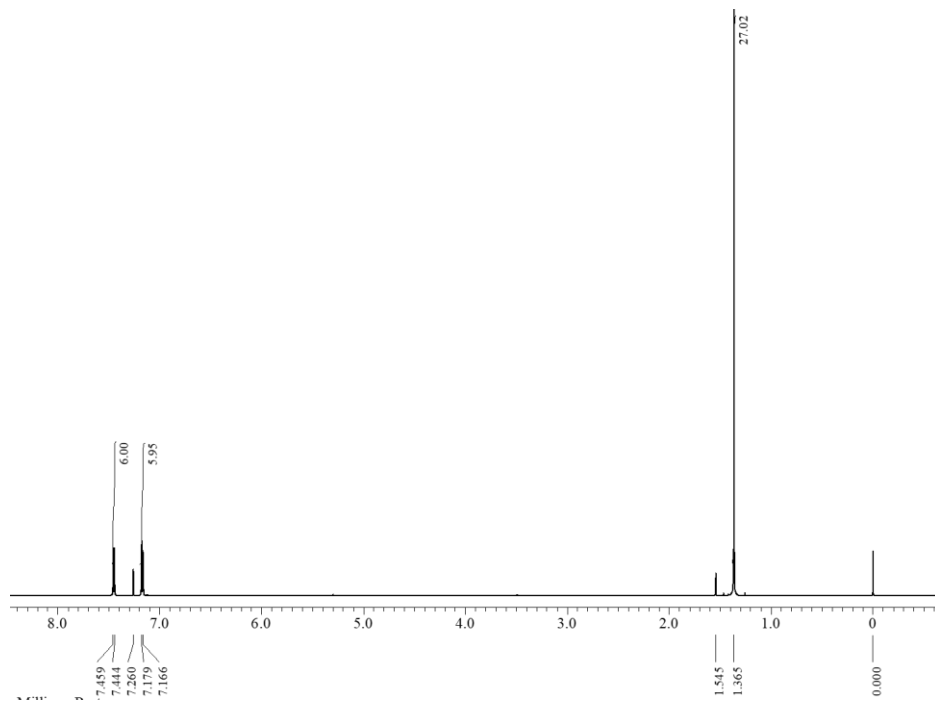


Figure S5-15. ^1H NMR spectrum of compound **5-13** in CDCl_3 .

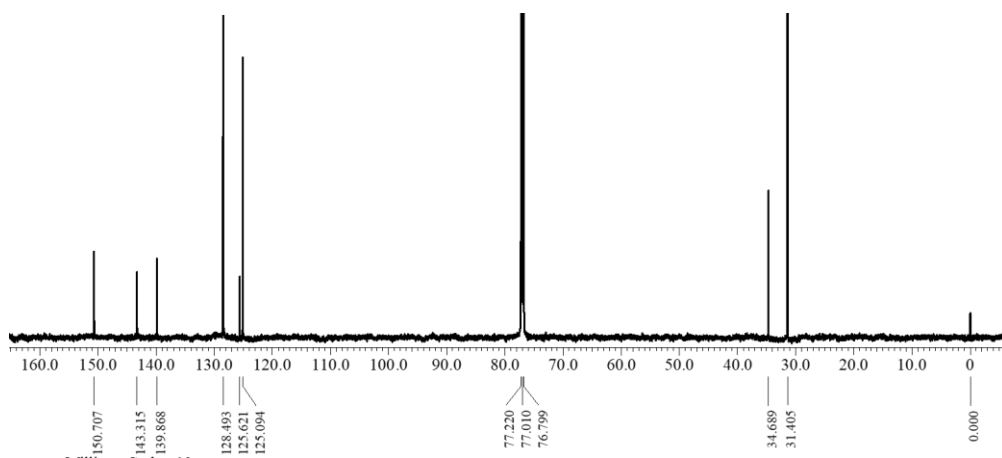


Figure S5-16. ^{13}C NMR spectrum of compound **5-13** in CDCl_3 .

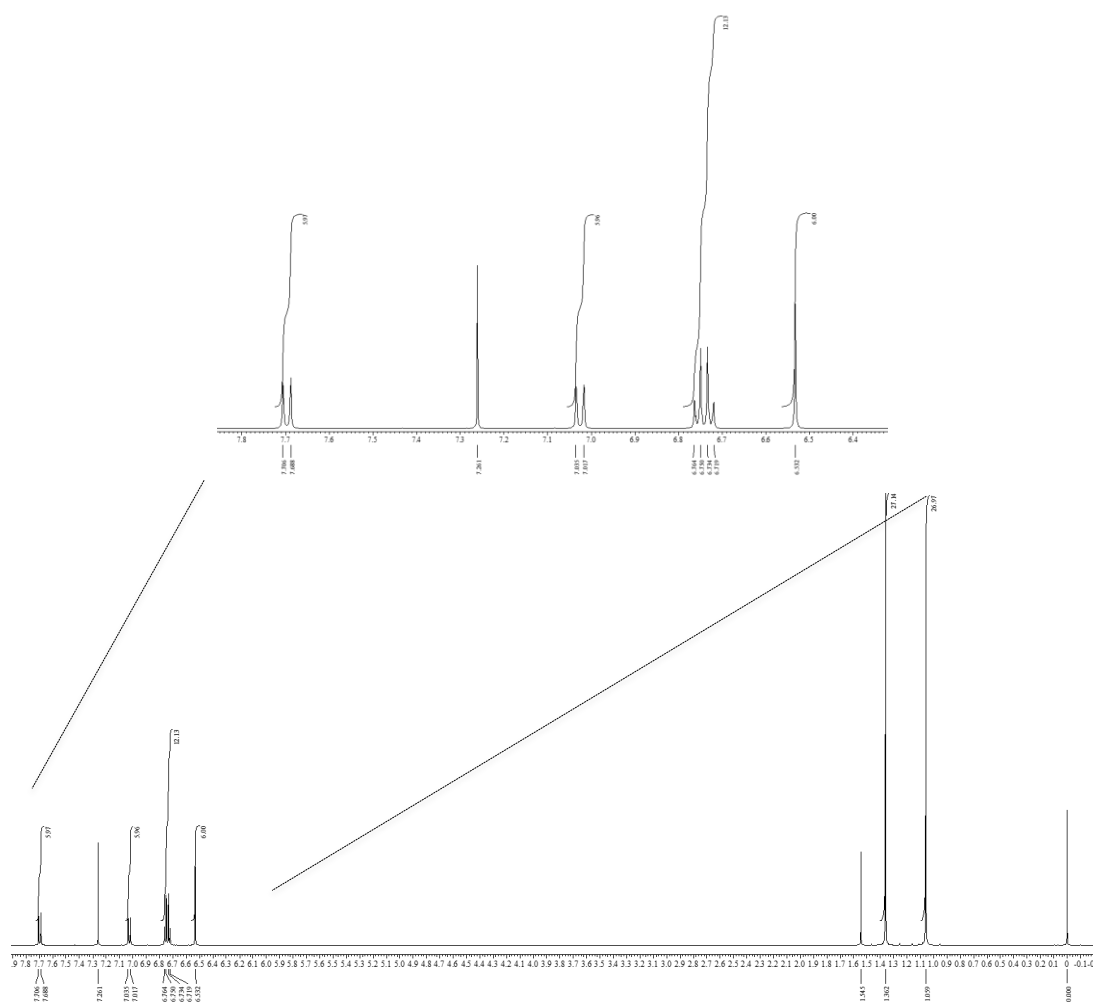


Figure S5-17. ^1H NMR spectrum of compound 5-14 in CDCl_3 .

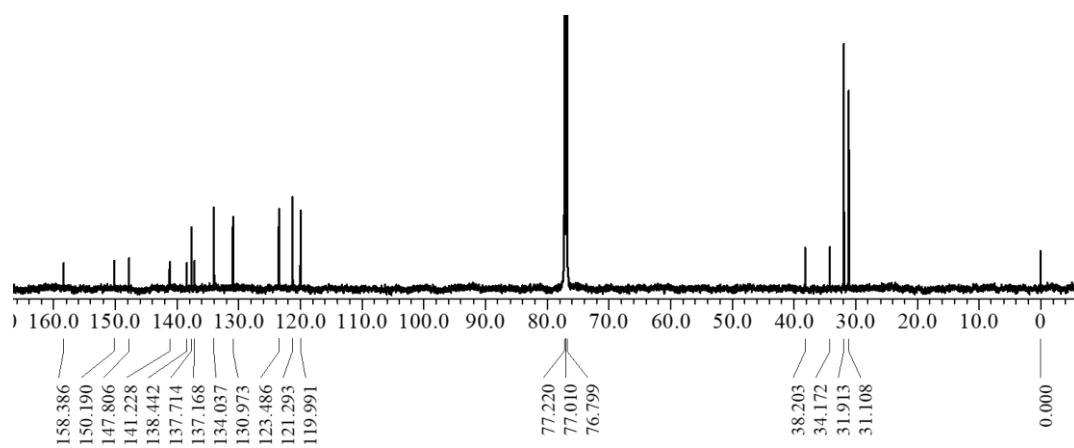


Figure S5-18. ^{13}C NMR spectrum of compound 5-14 in CDCl_3 .

5-9-4. HR-MS

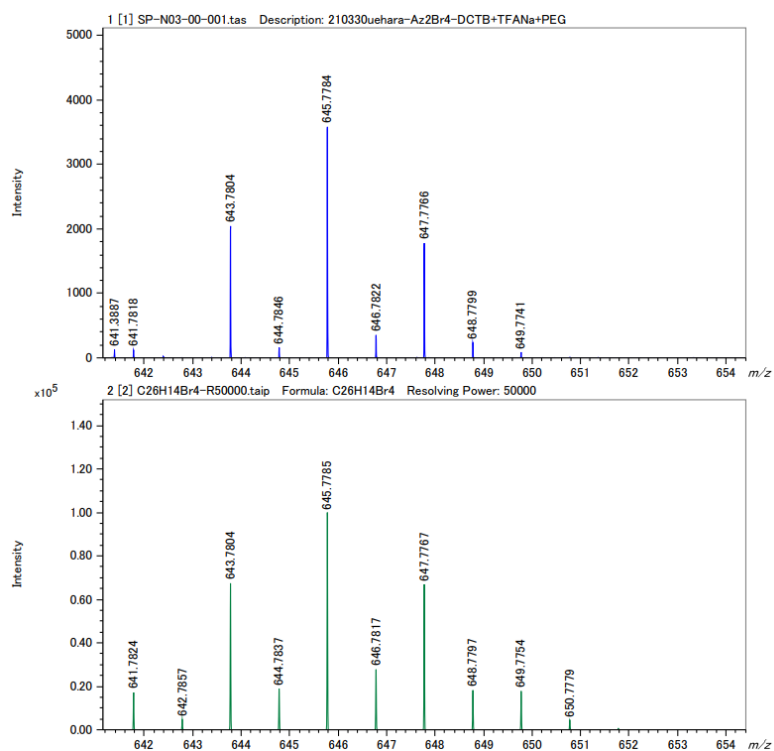


Figure S5-19. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of **5-7**.

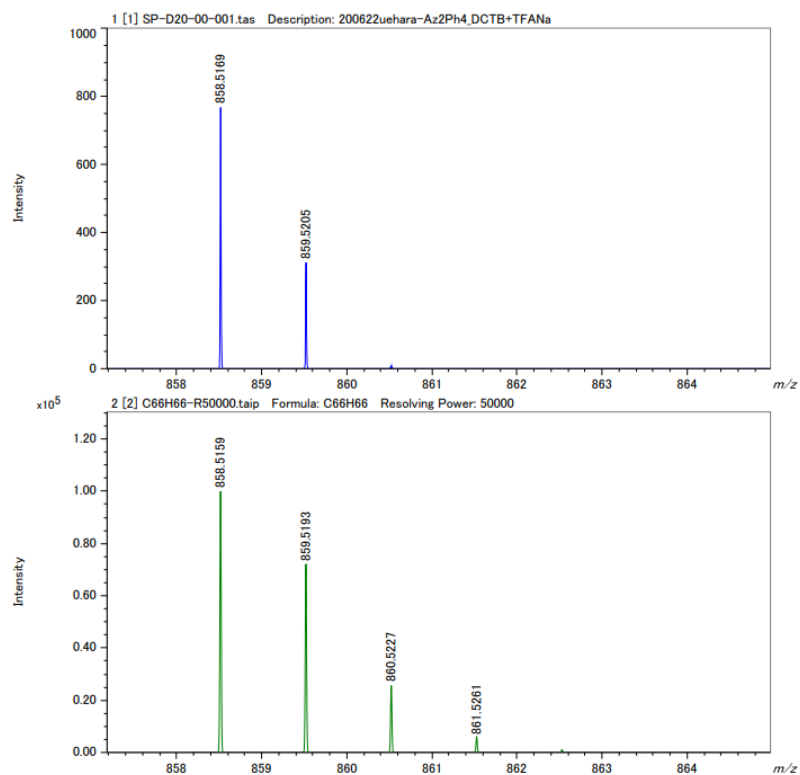


Figure S5-20. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of **5-8**.

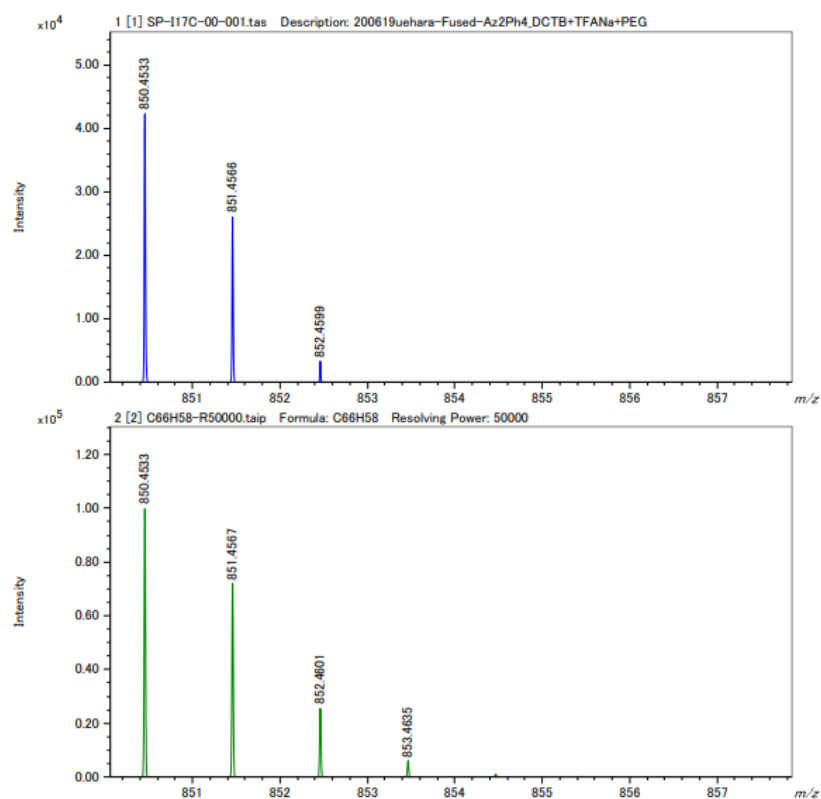
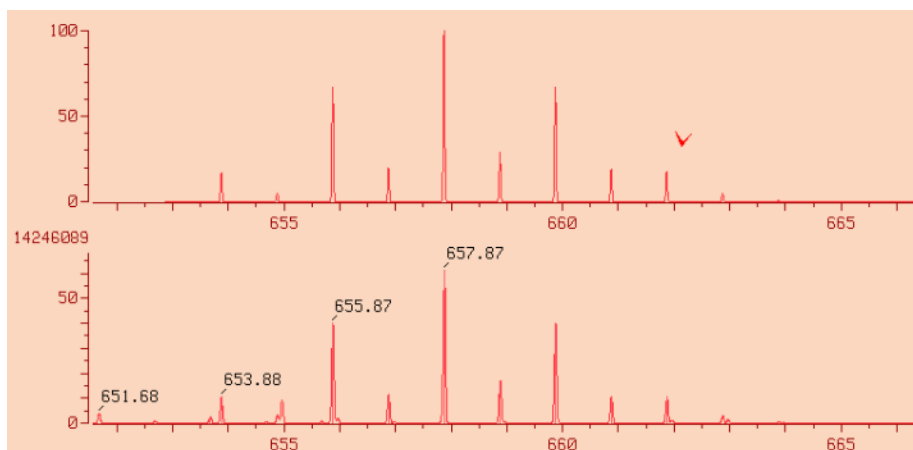


Figure S5-21. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of 5-9.



書式	組成式	タイプイン	印刷
2	641.8581	22.6	-1.0 12.0 C ₂₅ H ₂₄ ⁷⁹ Br ₃ ⁸¹ Br
3	642.8510	100.0	+1.8 12.5 C ₂₅ H ₂₃ ⁷⁹ Br ₂ ⁸¹ Br ₂
	643.8534	33.5	
	644.8493	83.2	
	645.8515	21.8	
4	646.8470	21.6	+1.9 12.5 C ₂₅ H ₂₃ ⁸¹ Br ₄
5	653.8763	10.6	-0.5 12.0 C ₂₆ H ₂₆ ⁷⁹ Br ₄
6	655.8737	40.2	-1.0 12.0 C ₂₆ H ₂₆ ⁷⁹ Br ₃ ⁸¹ Br
	656.8770	11.8	
7	657.8733	61.2	+0.6 12.0 C ₂₆ H ₂₆ ⁷⁹ Br ₂ ⁸¹ Br ₂
8	658.8793	17.0	-1.2 11.5 C ₂₆ H ₂₇ ⁷⁹ Br ₂ ⁸¹ Br ₂

Figure S5-22. HR-EI mass spectrum of 5-10.

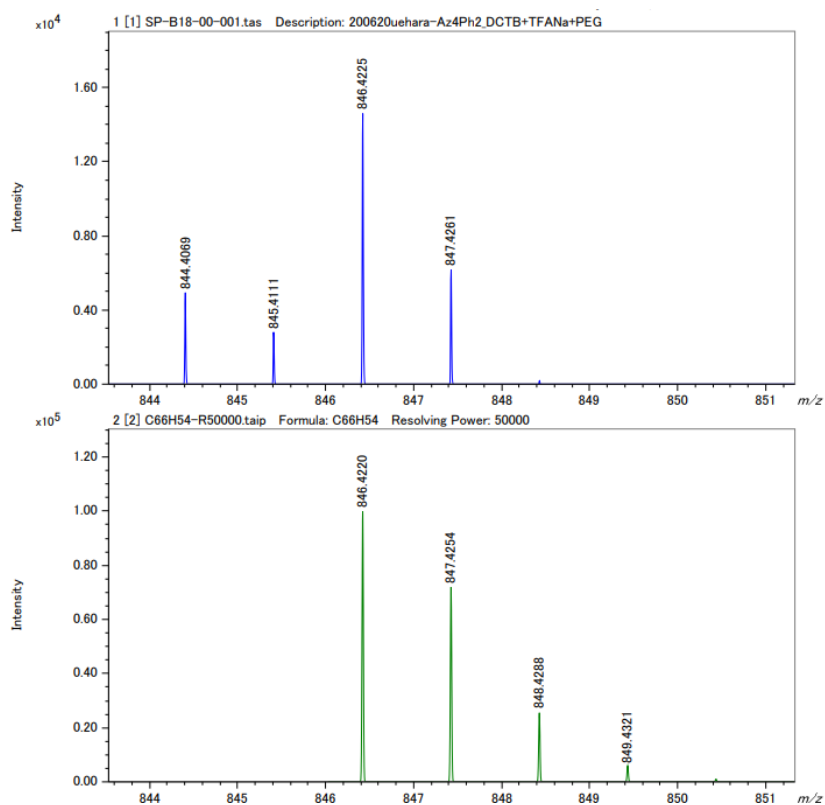


Figure S5-23. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of 5-11.

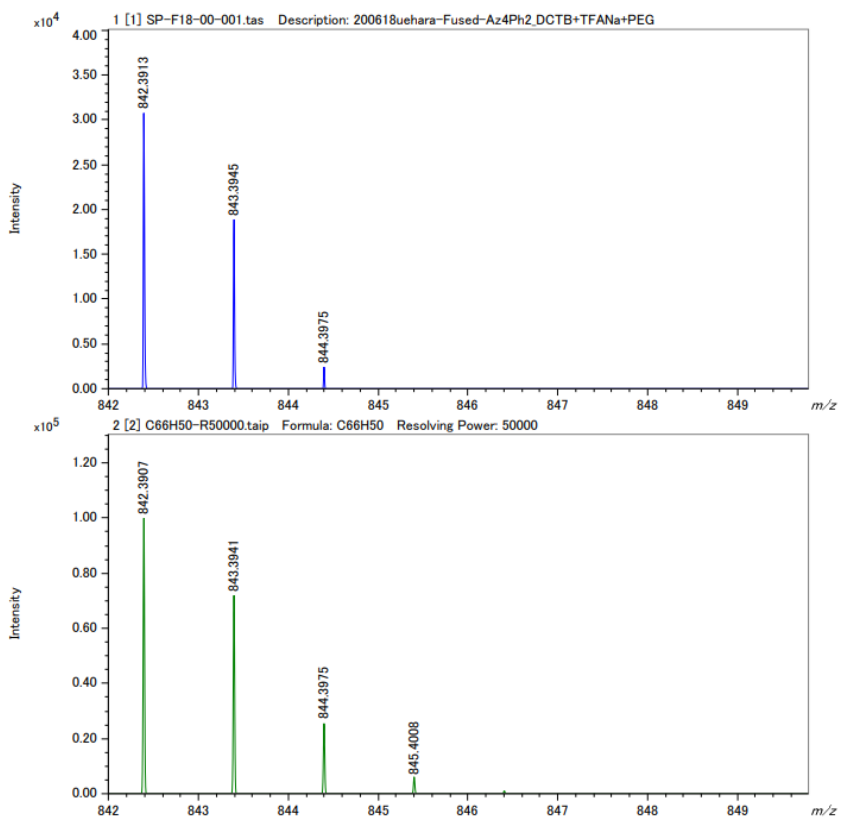


Figure S5-24. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of 5-12.

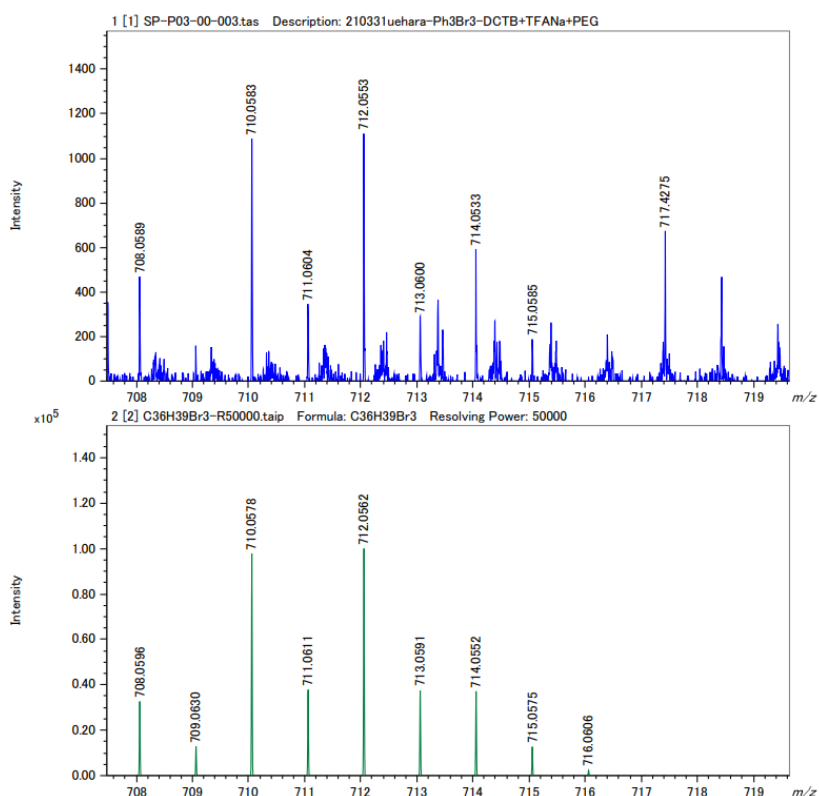


Figure S5-25. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of **5-13**.

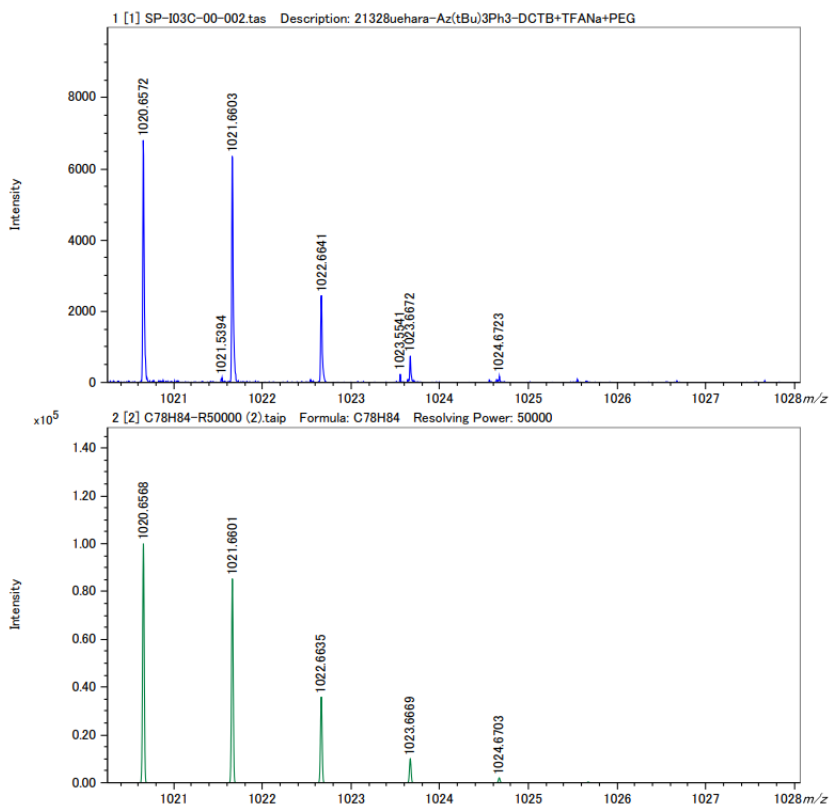


Figure S5-26. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of **5-14**.

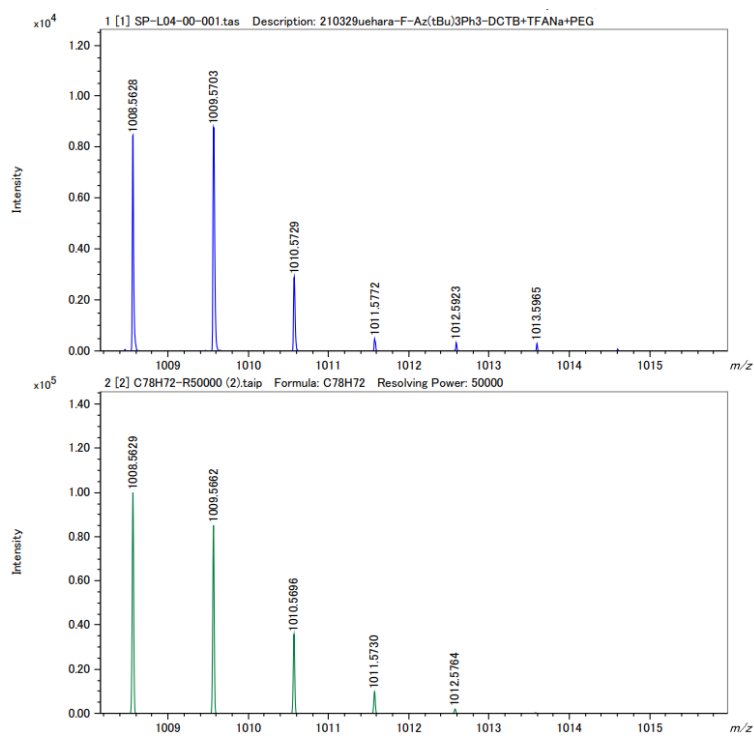


Figure S5-27. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of 5-15.

5-9-5. X-Ray Crystal Data

Table S3-1. Crystal data and structure refinement for **5-8**.

Empirical formula	C ₆₆ H ₆₆
Formula weight	859.18
Temperature	103(2) K
Wavelength	0.71075 Å
Crystal system	Hexagonal
Space group	<i>P6cc</i>
Unit cell dimensions	$a = 17.405(9)$ Å $c = 10.265(5)$ Å
Volume	2693(3) Å ³
<i>Z</i>	2
Density (calculated)	1.059 g/cm ³
Absorption coefficient	0.059 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	924
Crystal size	0.300 × 0.020 × 0.010 mm ³
Theta range for data collection	2.340 to 23.497°
Index ranges	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Reflections collected	22847
Independent reflections	1305 [<i>R</i> (int) = 0.2112]
Completeness to theta = 23.497°	99.4%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00 and 0.08
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	1305 / 207 / 171
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.026
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.1122, <i>wR</i> ₂ = 0.2586
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.2155, <i>wR</i> ₂ = 0.3426
Absolute structure parameter	0.5
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.201 and -0.219 e.Å ⁻³

Table S3-2. Crystal data and structure refinement for **5-9**.

Empirical formula	C ₆₆ H ₅₈ , 3(CHCl ₃) ₃ , O _{0.59}	
Formula weight	1218.61	
Temperature	103(2) K	
Wavelength	0.71075 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 15.3984(4) Å	
	<i>b</i> = 18.7675(4) Å	<i>β</i> = 94.405(7)°
	<i>c</i> = 20.4964(4) Å	
Volume	5905.8(2) Å ³	
<i>Z</i>	4	
Density (calculated)	1.371 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.471 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	2531	
Crystal size	0.300 × 0.030 × 0.030 mm ³	
Theta range for data collection	2.308 to 25.339°	
Index ranges	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 24	
Reflections collected	81364	
Independent reflections	10799 [<i>R</i> (int) = 0.0787]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9%	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	10799 / 3 / 818	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.026	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0712, <i>wR</i> ₂ = 0.1809	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.1032, <i>wR</i> ₂ = 0.2003	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.895 and -0.623 e.Å ⁻³	

Table S3-3. Crystal data and structure refinement for **5-11**.

Empirical formula	C ₆₆ H ₅₄
Formula weight	847.09
Temperature	103(2) K
Wavelength	0.71075 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 6.08997(11) Å <i>b</i> = 26.8258(5) Å <i>β</i> = 92.862(7)° <i>c</i> = 29.2381(5) Å
Volume	4770.61(15) Å ³
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	1.179 g/cm ³
Absorption coefficient	0.066 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1800
Crystal size	0.24 × 0.06 × 0.03 mm ³
Theta range for data collection	2.06 to 25.35°
Index ranges	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -32 ≤ <i>k</i> ≤ 32, -35 ≤ <i>l</i> ≤ 35
Reflections collected	66959
Independent reflections	8743 [<i>R</i> (int) = 0.0411]
Completeness to theta = 25.242°	99.9%
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	8743 / 0 / 601
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.009
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0367, <i>wR</i> ₂ = 0.0814
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0491, <i>wR</i> ₂ = 0.0860
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.279 and -0.192 e.Å ⁻³

Table S3-4. Crystal data and structure refinement for **5-12**.

Empirical formula	C ₆₆ H ₅₀ , CHCl ₃	
Formula weight	962.43	
Temperature	103(2) K	
Wavelength	0.71075 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 22.39(8) Å	
	<i>b</i> = 9.62(3) Å	<i>β</i> = 99.97(14)°
	<i>c</i> = 26.84(14) Å	
Volume	5693(39) Å ³	
<i>Z</i>	4	
Density (calculated)	1.123 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.199 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	2016	
Crystal size	0.100 × 0.040 × 0.010 mm ³	
Theta range for data collection	1.847 to 18.999°	
Index ranges	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	
Reflections collected	28813	
Independent reflections	4561 [<i>R</i> (int) = 0.2003]	
Completeness to theta = 18.999°	99.5%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.0507	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	4561 / 1102 / 674	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.466	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.1984, <i>wR</i> ₂ = 0.4511	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.2614, <i>wR</i> ₂ = 0.4880	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.479 and -0.409 e.Å ⁻³	

Table S3-5. Crystal data and structure refinement for **5-14**.

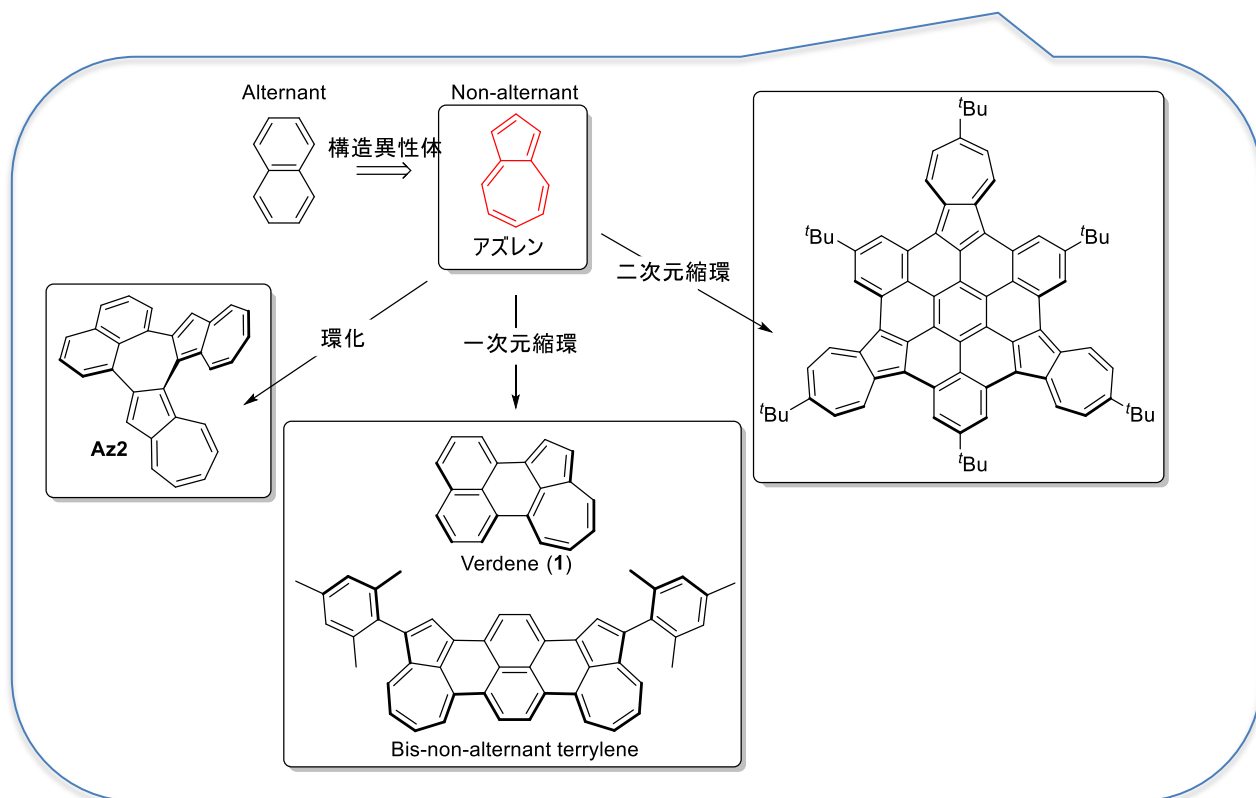
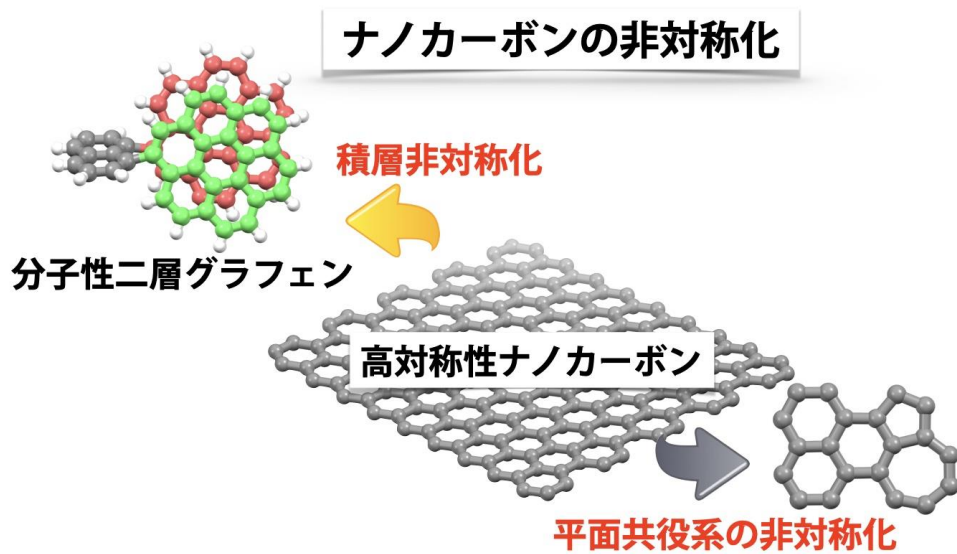
Empirical formula	C ₆₆ H ₆₀
Formula weight	853.14
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71075 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pna</i> 2 ₁
Unit cell dimensions	$a = 10.234(3)$ Å $b = 28.851(8)$ Å $c = 17.377(5)$ Å
Volume	5131(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.104 g/cm ³
Absorption coefficient	0.062 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1824
Crystal size	0.25 × 0.05 × 0.03 mm ³
Theta range for data collection	2.112 to 23.496°
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -32 ≤ <i>k</i> ≤ 32, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Reflections collected	49165
Independent reflections	7463 [<i>R</i> (int) = 0.1883]
Completeness to theta = 23.496°	99.9%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.2028
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	7463 / 1 / 605
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.110
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.1444, <i>wR</i> ₂ = 0.3318
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.1947, <i>wR</i> ₂ = 0.3698
Absolute structure parameter	-10(10)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.780 and -0.386 e.Å ⁻³

5-10 References

- [1]. a) S. Hemmatiyan, D. A. Mazziotti, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 14619 – 14624. b) R. Riegera, K. Müllen, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23* 315–325. c) C. Tnshoff, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4125 –4128.
- [2]. a) W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula, K. Müllen, *Adv.Mater.* **2005**, *17*, 684-688. b) S. Xiao, M. Myers, Q. Miao, S. Sanaur, K. Pang, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7390 –7394.
- [3]. W. Pisula, Z. Tomovic, C. Simpson, M. Kastler, T. Pakula, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4296-4303.
- [4]. L. Chen, S. R. Puniredd, Y-Z. Tan, M. Baumgarten, U. Zschieschang, V. Enkelmann, W. Pisula, X. Feng, H. Klauk, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17869–17872.
- [5]. K. Oki, M. Takase, N. Kobayashi, H. Uno, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 5102–5109.
- [6]. H. G. Davida, S. M-Lagoa, C. M. Cruza, J. M. Cuervaa, V Blanco, A. G. Campaña, *Organic Materials*, **2021**, *3*, 51–59.
- [7]. Q. Chen, M. Baumgarten, M. Wagner, Y. Hu, I. C-Y. Hou, A. Narita, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 11300 –11304
- [8]. K. Kurotobi, M. Miyauchi, K. Takakura, T. Murafuji, S. Yoshizawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3663-3665.
- [9]. S. Ito, T. Terazono, T. Kubo, T. Okujima, N. Morita, T. Murafuji, Y. Sugihara, K. Fujimori, J. Kawakami, A. Tajiri, *Tetrahedron.* **2004**, *60*, 5357–5366.

第6章

総括



この章では、本研究の総括と今後の展望について述べる。

6-1. 総括と今後の展望

本論文では、多環芳香族炭化水素およびナノカーボン材料の構造や特性について、分子の対称性に着目して研究を行い、高対称なナノカーボン分子を低対称化することによって発現する特異な機能の開拓を目指した。化学的に安定でシンプルな低分子有機化合物を共有結合でつなぎ、強力な空間的相互作用や π 共役を異方化することで、高対称性化合物では発現しない円偏光発光や近赤外吸収などの光機能性を達成した。

2章では、二層ナノグラフェンとして、1,8-ナフタレン結合で架橋したコロネン二量体の合成に成功し、その特異な光学特性について報告した。対面型二量体はH二量体と呼ばれるが、通常吸収スペクトルがモノマーに対して短波長シフトするKashaのモデルが知られている。さらに、H会合様式の対面型二量体は、低エネルギー側の吸収が禁制になることに対応して、無蛍光になる。しかし今回合成した化合物では、**C2S**がモノマーの426 nmに対して441 nmに、**C2A**が437 nmに長波長シフトしていることが観測された。これは、近接されたコロネンにおいても電荷移動による励起子の結合が生まれていると考えられる。さらに、**C2**ではエキサイマー由来と考えられる420-600 nmの範囲にブロードな蛍光が観測された。また、**C2**の*anti*体は、キラルなねじれた二層構造のナノグラフェンであることがわかった。**C2**の*anti*体を光学分割し、CDおよびCPLスペクトルを測定した結果、CDスペクトルでは最も長い吸収波長でCotton効果が観測され、このCotton効果に対応してCPLスペクトルも途中で符号の入れ替わる非常に珍しいbisignateが観測された。このCPLスペクトルは、我々の知る限りねじれた二層ナノグラフェンで初めて観測されたものである。ナノグラフェンのサイズが**C24**とまだ小さいため光学特性の測定にとどまっているが、今後今回の分子設計を応用して π 系を拡張することで、キラリティと二面角に応じた半導体性能変化など、電子特性においても得意な機能が発揮できると期待される。

3章から5章では、ナフタレンの構造異性体であるアズレンを用いて分子の低対称化を目指した。3章では、2つのアズレンを並列に配置すると、より大きな双極子モーメントが実現して特異な電子物性を示すことを期待し、対面型アズレン二量体の合成を行った。しかし思いがけずスピロアズレン二量体およびヘリセン様アズレン二量体の合成に成功した。ヘリセン様アズレン二量体**Az2**はその効率的な π 共役の拡張により、近赤外領域までの吸収を示した。また新たに構築された7員環は、ナフタレンと2枚のアズレン5員環の1, 2位から構成された環構造となり、その共役構造から反芳香族性を示すシクロヘプタトリエンルアニオンの 8π 電子系の挙動を示したと考えられた。このアズレンの5員環を含む π 共役系で構成された 8π 電子系の構造は今後の反芳香族性を用いた材料科学においても魅力的であると考えている。

4章では、ペリレンの一つのナフタレンをアズレンに置き換えた分子が、同じ sp^2 炭素 20 個からなる π 共役分子であるにもかかわらず、非対称化によって分子内分極が発生し全く異なる光学特性を示すことを明らかにした。アズレンとナフタレンを交互に縮環した一連のリレン構造異性体の合成法を確立し、対称性を下げることで起きる芳香族性の異方性化を利用し低分子量で近赤外領域 (0.75-1.4 μm) の吸収を達成した。分子内分極のため、置換基を工夫することで結晶化の際の配列も制御しやすいと考えられる。

今回の分子設計戦略は、更なる π 拡張によって近赤外を超えて短波長赤外線領域 (1.4-3.0 μm) を吸収する化合物の合成を可能にする戦略である。安定な低分子有機化合物で短波長赤外線領域にまで吸収が達する化合物はこれまでに限られており、生体の第2光学窓 (1.0-1.4 μm) を超えて生体の第3光学窓 (1.5-1.8 μm) にまで達する安定有機化合物の例はなく、これがデザイン性に優れた有機化合物で達成される意義は大きい。

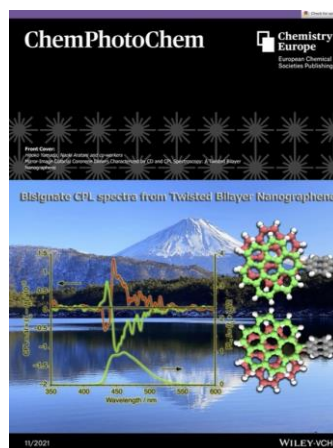
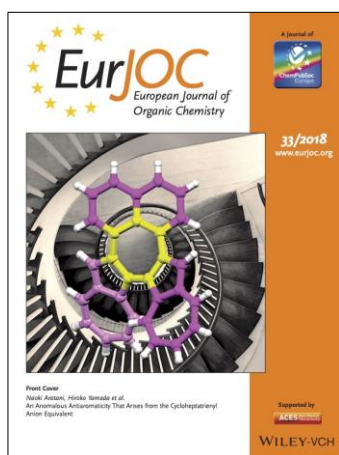
5章では、アズレンとベンゼン環を交互に縮環した一連の HBC 誘導体の合成法を確立した。1,4-アズレン二置換および 1,2,4,5-アズレン四置換ベンゼンは、種々の酸化条件を検討したが部分的な縮環反応しか進行しなかった。一方で、1,3,5-アズレン三置換ベンゼンでは完全縮環体を得ることに成功した。これらの原因について分子軌道から考察した。すべての縮環化合物で共役系内に組み込まれたアズレンとその効率的な π 共役の拡張により、近赤外領域までの吸収を示した。また完全縮環体は母骨格構造である HBC ($\lambda_{\text{abs}} = 460 \text{ nm}$, $\epsilon = 220 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) と比べて吸収スペクトルの長波長シフト ($\lambda_{\text{abs}} = 820 \text{ nm}$) を達成しているが、分子全体では3回対称の化合物であり、最長波長の振動子強度は小さかった ($\epsilon = 748 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)。長波長シフトとモル吸光係数はほどほどである一方、一次元方向に伸長する交互置換オリゴリレンとは異なり、5つの可逆な酸化波を観測できたことで、多電子供与化合物としての特長が有ることを見出した。長波長化をおさえ化学的安定性を確保しつつレドックス活性を向上する分子設計として利用できる。

本研究では、分子性 (サブナノサイズ) ナノカーボンの合成と物性について非対称化に注目して研究し、既知の分子の積層・縮環位置を工夫することでシンプルな分子性ナノカーボンの異方性化から生じる光物性の変化について解明した。ボトムアップ方式で得られる分子性グラフェンは、構造が明確で一義的な性質を示し、有効な π 共役を達成することにより、導電性の向上、吸収や発光特性 (電子状態) の制御、レドックス活性の利用など、様々な機能を生み出すことができる。本博士論文で得られた知見は、目的に応じた分子ナノカーボンの設計や合成の簡便化だけでなく、新たな機能性の付与にもつながると期待できる。

研究業績

・ 原著論文

1. “An Anomalous Antiaromaticity that Arises from the Cycloheptatrienyl Anion Equivalent”, K. Uehara, P. Mei, T. Murayama, F. Tani, H. Hayashi, M. Suzuki, N. Aratani, H. Yamada, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 4508–4511.
2. "Mirror-Image Cofacial Coronene Dimers Characterized by CD and CPL Spectroscopy: A Twisted Bilayer Nanographene", K. Uehara, H. Kano, K. Matsuo, H. Hayashi, M. Fujiki, H. Yamada, N. Aratani, *ChemPhotoChem.* **2021**, 5, 974-978.
3. "Direct borylation of terylene and quaterylene", H. Kano, K. Uehara, K. Matsuo, H. Hayashi, H. Yamada, N. Aratani, *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, 16, 621-627.



・ 学会発表

1. Keiji Uehara, Peifeng Mei, Tomohisa Murayama, Naoki Aratani, and Hiroko Yamada, “An anomalous antiaromaticity that arises from the cycloheptatrienyl anion equivalent”, 14th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (SNCPPI8), Ritsumeikan Univ. (Kusatsu), 15-17 June, 2018 (ポスター発表・査読なし)
2. 上原慧士・荒谷直樹・山田容子 「コロネンを用いた二層グラフェンモデルの合成と物性」日本化学会第98春季年会，日本大学理工学部(千葉)，2018年3月(口頭発表・査読有)
3. 上原慧士・荒谷直樹・山田容子 「特異な電子状態をもつ縮環アズレンの合成」第29回基礎有機化学討論会，東工大(東京)，2018年9月(ポスター発表・査読有)
4. 上原慧士・荒谷直樹・山田容子 「ナフタレン縮環アズレンの合成と物性」日本化学会第99春季年会，甲南大学岡本キャンパス(兵庫)，2019年3月(ポスター発表・査読有)

謝辞

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

平素よりご助力を賜りました鈴木 充朗助教 (現 大阪大学工学部 工学研究科 准教授)、林 宏暢助教、松尾 恭平助教をはじめ奈良先端科学技術大学院大学職員の皆様に厚く御礼申し上げます。

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、片尾 昇平様、西川 嘉子様がこの場を借りて深く感謝いたします。また平素よりご助力を受け賜りました奈良先端科学技術大学院大学の職員の皆様、研究室の先輩・後輩の皆様に心より感謝いたします。

また、論文執筆に際しまして助言をくださいました奈良先端科学技術大学院大学 藤木 道也名誉教授、並びに九州大学 谷 文都 准教授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資金援助のもと行われたものであり、ここに謝意を表します。

また化学人材育成プログラムにおきましても研究生活を円滑に行えるよう多大な資金援助していただきましたこと感謝しております。

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