

学位論文 博士

ユニークな構造をもつ直接結合型環状ピレン多量体の合成と物性

2023年3月17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 物質理工学プログラム
機能有機化学研究室

黒崎 滯

目次

	Page
第 1 章 緒言	
1-1 ナノカーボン材料における分子性化合物の合成開拓の意義	2
1-2 シクロアリーレン	3
1-3 シクロピレニレン	4
1-4 本論文の概要	5
1-5 References	7
第 2 章 1,8 位直接結合型環状ピレン多量体	
2-1 序論	10
2-2 1,8 位直接結合型環状ピレン多量体 (CPn) の合成	10
2-3 環状ピレン 3 量体 (CP3)	14
2-4 環状ピレン 4 量体 (CP4)	25
2-5 環状ピレン 5 量体 (CP5)	31
2-6 反芳香族性ユニットを組み込んだ分子性グラフェンの合成検討	36
2-7 結論	43
2-8 Supporting information	
2-8-1 Instrumentation and Materials	44
2-8-2 Experimental Sections	44
2-8-3 NMR	55
2-8-4 HR-MS	69
2-8-5 DFT Calculations	75
2-9 References	81
第 3 章 4,10 位直接結合型環状ピレン多量体	
3-1 序論	87
3-2 4,10 位直接結合型環状ピレン多量体 (vCPn) の合成	91
3-3 加熱による vCPn の異性化反応	93
3-4 vCPn の光学特性	105

3-5	中心に空孔を有する分子性グラフェンの合成	108
3-6	結論	110
3-7	Supporting information	
3-7-1	Instrumentation and Materials	111
3-7-2	Experimental Sections	111
3-7-3	NMR	114
3-7-4	HR-MS	120
3-8	References	125

第4章 1,7-7',1'-位直接結合型環状ピレン多量体

4-1	序論	128
4-2	1,7-7',1'-位直接結合型環状ピレン多量体 (cCPn) の合成	131
4-3	cCP4 と TCNB の電荷移動錯体	134
4-4	結論	137
4-5	Supporting information	
4-5-1	Instrumentation and Materials	138
4-5-2	Experimental Sections	138
4-5-3	NMR	142
4-5-4	HR-MS	150
4-6	References	158

第5章 総括

5-1	総括と今後の展望	160
-----	----------	-----

研究業績	162
------	-----

謝辞	165
----	-----

第1章

緒言

カーボンナノリングは、内部空孔を利用してゲスト分子と相互作用する、曲率に依存して特異な吸収・発光を示す、不斉ねじれに伴いキロプティカル特性を示す、など様々な機能をもつことから、機能性材料創製における鍵分子であり、盛んに研究されている。特に、芳香族炭化水素を環状に直接結合したシクロアリーレンは、ナノカーボンの部分構造である点においても注目される。

本研究では様々な位置で直接結合した環状ピレン多量体を設計・合成し、各々の特性について探求した。

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概観し、カーボンナノリングを合成しその物性を調べることの意義や、リングサイズを系統的に研究する目的と期待される波及効果など、本博士論文の概要について述べる。

1-1. ナノカーボン材料における分子性化合物の合成開拓の意義

フラーレン、ナノチューブ、グラフェンなどに代表されるナノカーボン材料は、1980年代後半以降に構造が明らかにされた比較的新しい炭素材料である。ナノメートルサイズの構造を持ち、既存の材料を遥かに凌ぐ特性が、ナノカーボン材料に見出されている。その π 電子豊富な分子構造は構造有機化学の観点からも興味深い研究対象であるが、カーボンナノチューブ (CNT) やグラフェンは複雑な構造をもった分離できない混合物であり、純粋な化学構造をもつ分子性ナノカーボンとして取り扱うことができず、その構造化学は未開拓なものが多い。そのため、ナノカーボンの特徴的な分子構造をもつ純粋な分子性ナノカーボンを合成することは、ナノカーボンの構造化学を理解するうえで非常に有効である。

フラーレン (Figure 1-1a) は 0 次元の球状構造体であり、1985 年に Kroto、Smalley、Curlniyotte によってその実在が発見された¹。また、1990 年には黒鉛に高電圧をかけるといった特殊な方法によってフラーレンの大量合成法が発見された。この合成法では数種のフラーレンが同時に生成されるため、単一のフラーレンを得るための分離精製が行われ、バックミンスターフラーレン (C₆₀)、C₇₀ や高次フラーレンがそれぞれ単離された。それ以来、金属元素や水分子を内包したフラーレンの合成、フラーレンの官能基化反応の開拓、有機薄膜太陽電池のドナー材料への応用など、フラーレン類の研究が盛んに行われるようになった^{2,4}。このように、分子構造が明確に決まった分子性ナノカーボンの合成は、炭素材料科学の新たな分野を開拓するものになる。

1 次元の筒状構造体である CNT (Figure 1-1b)⁵⁻⁷ や 2 次元グラフェンのシート状構造のグラフェン (Figure 1-1c)⁸ においても、フラーレンと同様に多くの研究がされてきたが、アーク放電法や機械的剥離法などのトップダウン的合成法で得られる分子性構造は無限にあり、目的に応じた分子性ナノカーボンの合成は重要な課題である。例えば、酸素分子の還元反応を触媒する含窒素グラフェンの真の活性サイトを明らかにするためには、構造の明確な含窒素グラフェンをボトムアップ法で合成することが最も効果的である⁹⁻¹²。

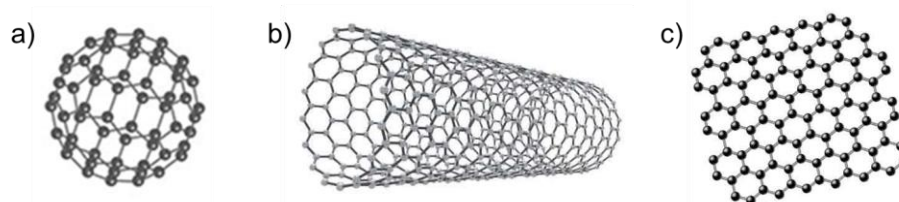


Figure 1-1. (a) Fullerene. (b) Carbon nanotube (CNT). (c) Graphene.

1-2. シクロアリーレン

シクロアリーレンは、芳香族炭化水素をリング状につなげたシクロパラフェニレン (CPP) を代表とする炭素ナノリングであり、ナノカーボン材料の一つである。これらは内部空孔を利用してゲスト分子と相互作用する、曲率に依存して特異な吸収・発光を示す、不斉ねじれに伴うキロプティカル特性を示す、など様々な機能をもつことから、機能性材料創製における鍵分子であり、次世代の有機電子材料として注目されている。

CPP (Figure 1-2a) はベンゼンをパラ位で環状に結合したシクロアリーレンの最も単純な構成要素であり、アームチェア型 CNT の最小構造単位である。CPP は非常にシンプルな構造でありながら、ベンゼン環を環化させる際に生じる歪みエネルギーが大きいことから、近年までその合成は困難であった。2008 年に Bertozzi らによって CPP の最初の合成が報告されており、湾曲した π 共役系に由来する特殊な物性を示した¹³。その後、伊丹、山子らのグループがそれぞれ CPP のオリジナルの合成を達成しており、現在まで CPP 類縁体の研究が広く展開されている¹⁴⁻¹⁵。最近では、CPP の全ての水素原子をフッ素原子に置き換えたペルフルオロシクロパラフェニレン (PFCPP, Figure 1-2b) が合成され、低温で燐光発光を示すといった電子的性質の大きな変化が報告された¹⁶。

また、ベンゼンをメタ位で環状に結合したシクロメタフェニレン (CMP, Figure 1-2c) は、1967 年に Staab らによって報告されている¹⁷。CMP 類縁体は、金属イオンのホスト分子¹⁸や高い外部量子効率を示す単層 OLED の材料¹⁹としても応用されている。

さらに、 π 共役系を拡張したシクロアリーレンは、二面角の大きさが異なることやキラリティーが発現するなど CPP や CMP と異なった特異な性質をもつため、新しい骨格をもつ環状 π 共役分子を合成することは非常に重要である。2017 年には磯部らによって、キラリティーを有するシクロクリセニレン (CC, Figure 1-2d) が報告されている²⁰。この分子は固体中で二重のらせん階段状に集積し、この二重らせんの巻き方は分子のキラリティーによって決定された。また、極めて強い円偏光発光を実現しており、その強度は有機分子として史上最高値を記録している。円偏光発光は 3D ディスプレイなどの要素として注目される光物性である。高い強度を実現するためにはこれまで金属を活用することが必須とされてきたが、この分子は金属を含まずに桁違いの円偏光発光強度を実現した。このように、 π 共役系を拡張した新しいシクロアリーレンを合成することは、これまでに確認されなかった新たな発見に繋がる可能性がある。

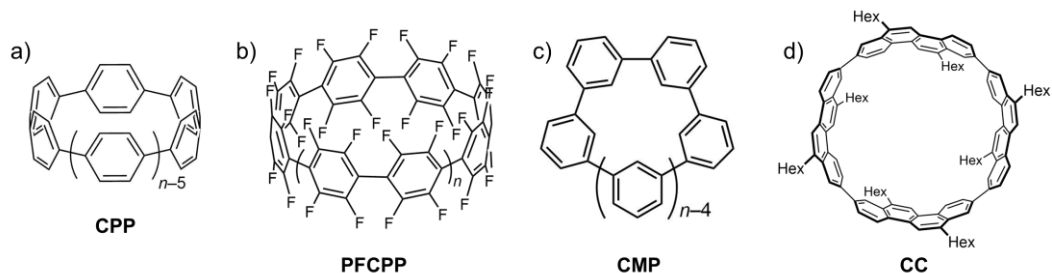


Figure 1-2. (a) Cycloparaphenylenes (CPP). (b) Perfluorocycloparaphenylene (PFCPP). (c) Cyclometaphenylenes (CMP). (d) Cyclochrysenylene (CC).

1-3. シクロピレニレン

ピレン誘導体は、高い蛍光量子収率を示し、光センサーや非線形光学、光電子デバイスなど、幅広い分野で用いられている²¹⁻²³。しかしながら、溶液中では高い蛍光量子収率を示すものの、固体状態においては自己会合により消光することが知られている²⁴。自己会合を抑制するための1つの方法として、多量化することで分子のスタッキングを防ぎ、固体状態の蛍光を保持できる²⁵。

16個の sp^2 炭素からなるシート状の化合物であるピレンは、ベンゼンと比べると多量化によって容易に共役系を拡げることが可能である。2016年には、Müllen や磯部らによって、それぞれ1,3位での環状多量化が報告されている (**Figure 1-3a**)²⁶⁻²⁷。環状6量体は高効率な青色発光材料であり、脱水素化することで中心に空孔を有する分子性グラフェンの合成が期待された。また、環状5量体は C_2 対称性をもつキラル分子であることが示唆された。一連の環状多量体を系統的に準備することで、環サイズが異なることによる分子構造の違いが、それぞれの光物性や構造的特性に変化をもたらした。2014年には山子らによって、2,7位での環状4量化が報告されており、非常に高歪みのシクロピレニレンが合成された (**Figure 1-3b**)²⁸。この環化体は、ピレンや直鎖のオリゴピレンと比較して、電子構造が完全に変化することが示された。このように、同じピレンの環化体でも結合位置や環サイズによって全く異なった物性を示す。これらの違いを明確にすることは、目的に沿った分子性ナノカーボン进行を設計する重要な要素になる。

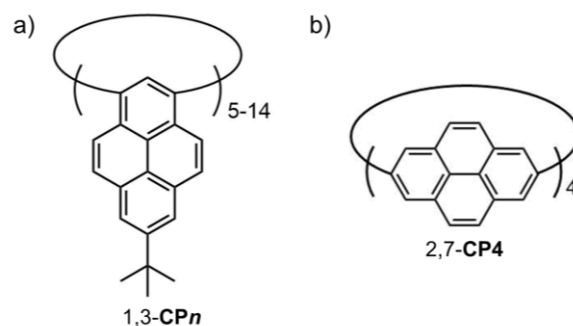
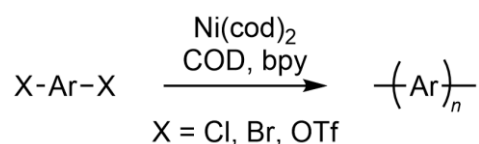


Figure 1-3. (a) 1,3-Cyclic pyrene oligomers (1,3-CP n). (b) 2,7-Cyclic pyrene tetramer (2,7-CP4).

有機合成化学反応において、炭素-炭素結合形成反応は最も重要な反応の一つであり、古くから研究されている。なかでも、パラジウムやニッケルなどの遷移金属を用いたカップリング反応は、近年、触媒反応や不斉合成反応などに展開し、有機合成化学の一大分野となっている²⁹⁻³⁰。一種類のコアユニットが繰り返し並んだシクロアリーレンを合成するために、C(sp^2)-C(sp^2)ホモカップリング反応を用いることが効率的である。0 価のニッケルを用いたアリーールハライドのカップリング反応は 1992 年に山本らによって報告されている (Scheme 1-1)³¹⁻³²。このホモカップリング反応は適用可能な基質範囲が非常に広く、OFET や LED 材料など、 p 型半導体として有用な共役ポリマーの合成法として知られている³³。



Scheme 1-1. Homo-coupling reaction of aromatic dihalides.

1-4. 本論文の概要

本論文では、ピレンを構成ユニットとして、0 価ニッケルを用いたジハロピレン (あるいはジ擬ハロゲン化ピレン) の山本カップリング反応によって、様々な結合位置をもつ一連の直接結合型環状ピレン多量体の合成に成功し、ユニークな構造に由来する特異な機能の発現を明らかにした。大きな歪みエネルギーを駆動力とした反応や空孔を利用したホスト-ゲスト化学、不斉ねじれの発現、加熱による構造変換の制御など、シクロアリーレン特有の物性を見出した。本章では、多環芳香族炭化水素、大環状 π 共役分子およびナノカーボン材料の構造や特性について概観し、本博士論文の概要について述べた。

2章では、1,8位直接結合型環状ピレン多量体 (**CP n**) の合成および各環サイズにおける特性について述べる。これまでに、環サイズによって異なる機能を示す環状分子の報告はほとんどない。ここでは1,8-ジブROMOピレンのNi(cod)₂を用いたカップリング反応により、一連の**CP n** を合成した。環状3量体は高度に歪んだ構造であり、近接化によるピレン間の強力な電子的相互作用のため、全ピレン系発光団の中で最も長波長である599 nmのオレンジ色発光を示した。また、室内光下で酸素挿入反応が進行した。環状4量体はフラーレンをゲスト分子として取り込み、ゲスト分子の形状によって異なるパッキング構造を示した。環状5量体は不斉ねじれの立体配座をとっており、光学分割に成功した異性体のCDおよびCPLのシグナルを観測した。

次に、第3章では4,10位直接結合型環状ピレン多量体 (**vCP n**) の合成およびその構造的特性について述べる。ここでは5,9-ジヨードピレンを原料として使い、2章と同様のNi(cod)₂を用いたカップリング反応により、一連の**vCP n** を合成した。これらの**vCP n** はそれぞれ複数のアトロプ異性体を持っており、加熱による構造変換を確認した。これらの構造変化の機構を理解するために、1) (*R,S,R,S,,*)が最も熱力学的に安定であり、2) 3つの連続する配座は避けられる、というシンプルな2つのルールを提案し、実際に適用することで構造変換の仕組みを簡便に説明することができた。

第4章では、安定でキラルな空間を構築する目的で7,7'-ビス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-1,1'-ビピレニルを原料として、1,7-7',1'位直接結合型環状ピレン4量体 (**cCP4**) の合成を行った。**cCP4**は2ヶ所の軸不斉を有し、光学分割後にラセミ化しないため、中心の空孔にアキラルなゲスト分子を取り込むことでエネルギー移動または電荷移動による可視光領域のCPL発光が期待できる。

最後に、第5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。

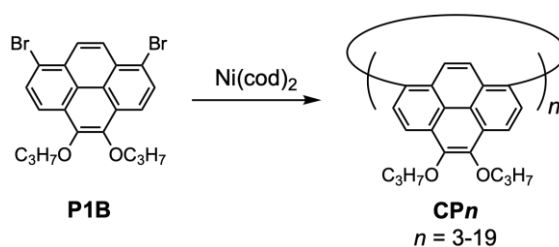
1-5. References

- [1]. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature*, **1985**, *318*, 162.
- [2]. M. Murata, Y. Murata and K. Komatsu, *Chem. Commun.* **2008**, 6083.
- [3]. K. Komatsu, M. Murata and Y. Murata, *Science*, **2005**, *307*, 238.
- [4]. M. Murata, S. Maeda, Y. Morinaka, Y. Murata and K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15800.
- [5]. S. Iijima, *Nature*. **1991**, *354*, 56–58.
- [6]. S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*. **1993**, *363*, 603–605.
- [7]. D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, *Nature*. **1993**, *363*, 605–607.
- [8]. M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **2002**, *51*, 1.
- [9]. J. Liu, L. Wei, H. Wang, G. Lan, H. Yang and J. Shen, *Fuel*, **2021**, 287, 119485.
- [10]. M. Luo, C. Guo, X. Luo, Z. Li, Y. Qin and W. Zhang, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2021**, *46*, 2117–2127.
- [11]. W. Ding, L. Li, K. Xiong, Y. Wang, W. Li, Y. Nie, S. Chen, X. Qi and Z. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5414–5420.
- [12]. F. Razmjooei, K. P. Singh and J.-S. Yu, *Catal. Today*, **2016**, *260*, 148–157.
- [13]. R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton and C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17646–17647.
- [14]. H. Takaba, H. Omachi, Y. Yamamoto, J. Bouffard and K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6112–6116.
- [15]. S. Yamago, Y. Watanabe and T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 757–759.
- [16]. H. Shudo, M. Kuwayama, M. Shimasaki, T. Nishihara, Y. Takeda, N. Mitoma, T. Kuwabara, A. Yagi, Y. Segawa and K. Itami, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 3713.
- [17]. H. A. Staab and F. Binnig, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 319–321.
- [18]. T. Nakamura, Y. Kaneko, E. Nishibori and T. Nabeshima, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 129.
- [19]. J. Y. Xue, T. Izumi, A. Yoshii, K. Ikemoto, T. Koretsune, R. Akashi, R. Arita, H. Taka, H. Kita, S. Sato and H. Isobe, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 896–904.
- [20]. S. Sato, A. Yoshii, S. Takahashi, S. Furumi, M. Takeuchi and H. Isobe, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2017**, *114*, 13097–13101.
- [21]. T. M. Figueira-Duarte and K. Müllen, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7260–7314.
- [22]. T. M. Figueira-Duarte, P. G. D. Rosso, R. Trattnig, S. Sax, E. J. W. List and K. Müllen,

- Adv. Mater.* **2010**, *22*, 990–993.
- [23]. T. Oyamada, H. Uchiuzou, S. Akiyama, Y. Oku, N. Shimo-ji, K. Matsushige, H. Sasabe and C. Adachi, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 074506.
- [24]. F. Würthner, C. Thalacker, S. Dieke and C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2245–2253.
- [25]. T. M. Figueira-Duarte, S. C. Simon, M. Wagner, S. I. Druzhinin and K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10175–10178.
- [26]. D. Lorbach, A. Keerthi, T. M. Figueira-Duarte, M. Baumgarten, M. Wagner and K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 418–421.
- [27]. K. Ikemoto, S. Sato and H. Isobe, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 217–219.
- [28]. T. Iwamoto, E. Kayahara, N. Yasuda, T. Suzuki and S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6430–6434.
- [29]. N. Miyaura and A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [30]. R. J. P. Corriu and J. P. J. Massse, *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, *144a*.
- [31]. T. Yamamoto, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 1153–1205.
- [32]. T. Yamamoto, Y. Hayashi and A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2091–2097.
- [33]. J. Y. Xue, T. Izumi, A. Yoshii, K. Ikemoto, T. Koretsune, R. Akashi, R. Arita, H. Taka, H. Kita, S. Sato and H. Isobe, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 896–904.

第2章

1,8 位直接結合型環状ピレン多量体



高い電荷移動度が期待できる反芳香族性ユニットを組み込んだ分子性グラフェンを合成する目的として、まずその前駆体となる 1,8 位直結型環状ピレン多量体 (**CP n**) を、山本カップリングによりワンポット合成し、3 量体から 8 量体までを単離した。その後、環状 4 量体の様々な縮環反応条件を検討したが、当初の目的であったホーリーグラフェンは得られなかった。しかしながら、**CP n** がそれぞれユニークな物性をもつことが明らかになった。**CP3** は高度に歪んだ構造であることを単結晶 X 線構造解析により確認した。ピレンの近接化による強力な電子的相互作用のため、全ピレン系発光団の中で最も長波長である 599 nm のオレンジ色発光を示した。また、室内光下で酸素挿入反応が進行することを見出し、その反応機構を推定した。**CP4** は溶液中でその対面する 2 つのピレンに挟まれた空間に C₆₀ および C₇₀ フラーレンをゲスト分子として取り込み、結晶中ではそれぞれ一次元の超分子ポリマーや C₇₀ が直線状に並んだ C₇₀ アレイなど、会合定数の違いを反映したパッキング構造を示した。**CP5** は環全体で不斉ねじれの立体配座をとっており、光学分割に成功した異性体の CD および CPL のシグナルを観測した。

2-1. 序論

芳香族炭化水素を環状に結合したシクロアリーレンは、ナノカーボンの部分構造であることや有機エレクトロニクス材料への応用が期待されていることから、近年盛んに研究されている。例えば、環状に規則正しく色素が配置されているため、発光効率の良い材料や内側の空孔にゲスト分子を取り込むホスト分子として働く¹⁻²。発光量子収率の高いピレンに基づくシクロアリーレンはすでに 1,3 位直接結合型環状ピレン多量体³⁻⁴ および 2,7 位直接結合型環状ピレン⁵ が報告されている (**Figure 2-1**)。1,3 位直接結合型環状ピレン多量体は、モノマーから一段階で一気到大環状分子を合成する方法では質量分析により 16 量体まで確認されており、5 量体および 6 量体が単離されている。また、armchair 型カーボンナノチューブの部分構造ともみなされる 2,7 位直接結合型環状ピレンは、非常に高歪みのシクロピレニレン 4 量体として合成された。これらの環化体はピレン間の相互作用は小さく、またこれ以上の環サイズ拡大も多段階合成が必要となり困難である。そこで、1,3 位直接結合型環状ピレン多量体よりも多量化によって環サイズが急速に大きくなり、共役の拡張も期待できる 1,8 位直結型環状ピレン多量体の合成に挑戦した。

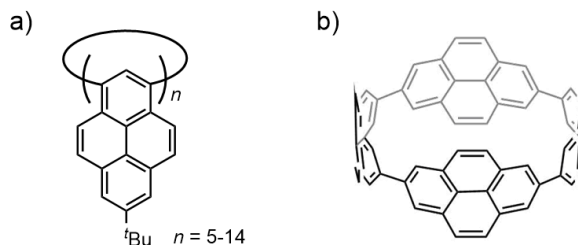
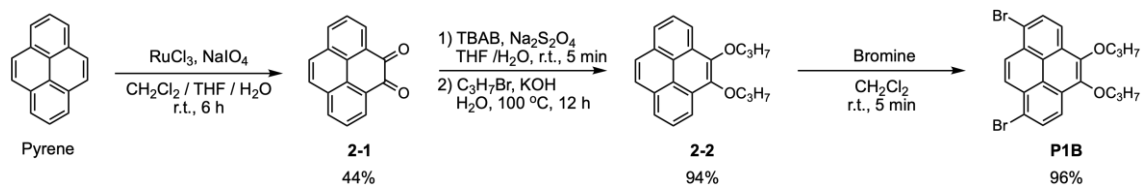


Figure 2-1. a) $[n]$ Cyclo-1,3-pyrenylenes, and b) $[4]$ cyclo-2,7-pyrenylene.

2-2. 1,8 位直接結合型環状ピレン多量体 (CP_n) の合成

環状ピレンの出発原料として、4,5-位にオクチルオキシ基を導入した合成法を参考に、1,8-ジブromo-4,5-ビスプロピルオキシピレン (**P1B**) を合成した (**Scheme 2-1**)⁶⁻⁷。



Scheme 2-1. Synthesis of **P1B**.

次に環状ピレン多量体の合成を行った。**P1B** に対してトルエン・DMF 共溶媒中で $\text{Ni}(\text{cod})_2/2,2'$ -ビピリジルを用いた山本カップリングを適用したところ、一連のピレン多量体の生成を確認し、環状化合物 (**CP n**) が得られていることを高分解能質量分析によって 19 量体まで確認した (**Figure 2-2, S2-26**)⁸⁻⁹。山本カップリングは、ブROMOピレンがニッケルに酸化的付加し、ニッケルの不均化によって新たにニッケル-ピレン錯体を形成したのちに、還元的脱離により炭素-炭素結合が形成する¹⁰。反応中間体のニッケル-ピレン錯体が比較的安定であることから、分子内環化するまで反応が持続することで、環状オリゴマーが得られたと考えられる。我々の知る限り、同一分子が環状に直接結合したシクロアリーレンの中では最も大きい分子が得られている。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーおよびゲル濾過クロマトグラフィー (GPC) により精製し、3 量体から 8 量体までをそれぞれ、**CP3**:3.5%、**CP4**:3.5%、**CP5**:3.1%、**CP6**:2.1%、**CP7**:0.7%、**CP8**:0.3%の単離収率で得ることに成功した (**Scheme 2-2**)。反応中の各ニッケル-**CP n** 錯体の生成しやすさは速度論的にも熱力学的にもほとんど変わらず、生成物の分布は統計的になると考えられる。

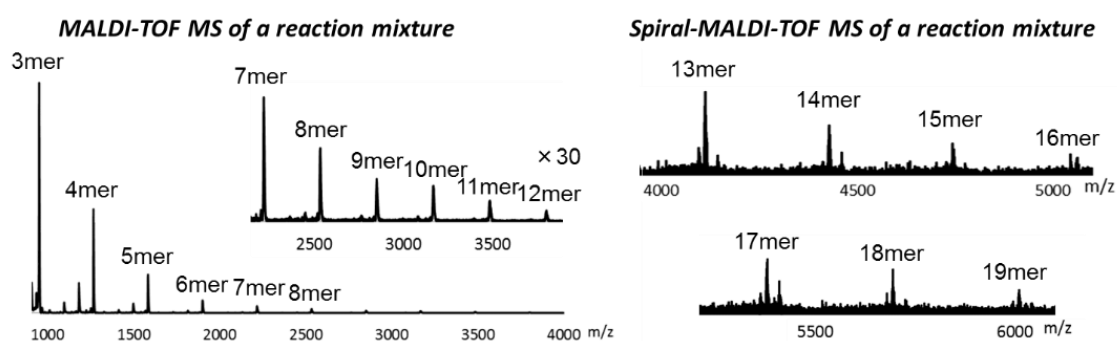
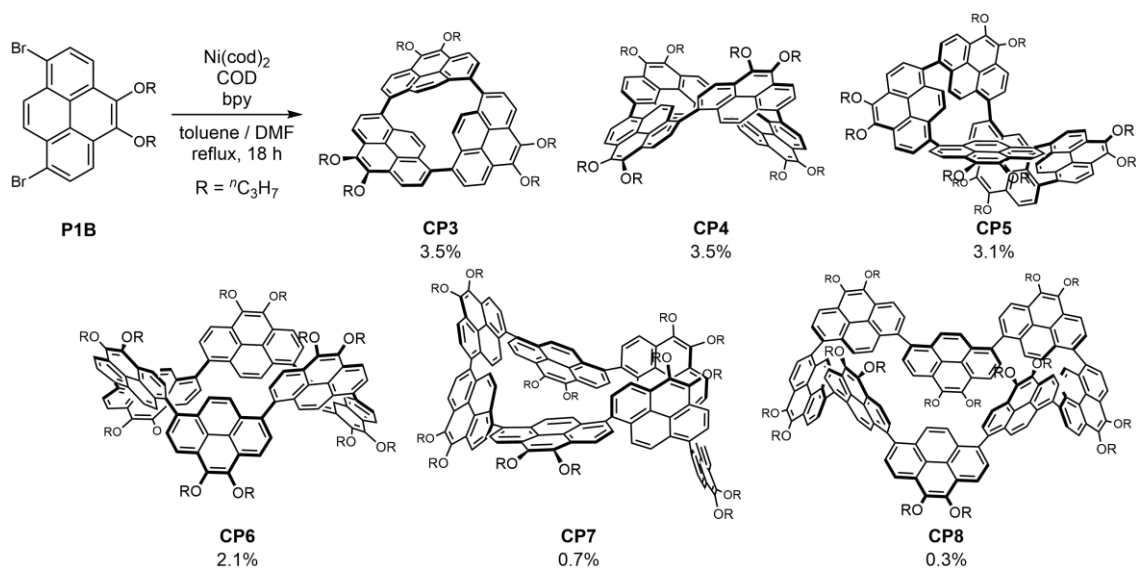


Figure 2-2. MALDI-TOF-MS of a reaction mixture.



Scheme 2-2. Synthesis of cyclic pyrene oligomers **CP n** .

合成した各化合物の ^1H NMR スペクトルを以下に示す (**Figure 2-3**)。

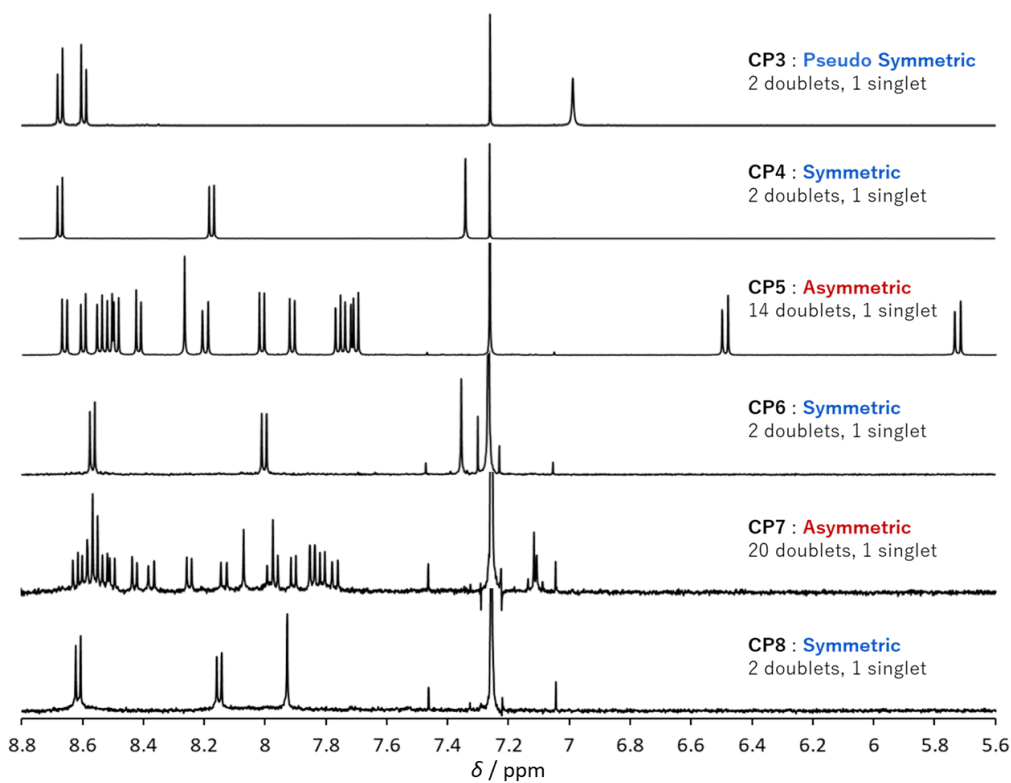


Figure 2-3. ^1H NMR spectra of **CP n** in CDCl_3 at room temperature.

CP3、**CP4**、**CP6**、**CP8** の場合、9,10 位のプロトンによる 1 本のシングレットピークと、2,7 位および 3,6 位のプロトンによる 2 本のダブルットピークからなる 1 セットのシグナルのみを示した。これは全てのピレンが溶液中では等価で、高対称なアキラル構造をとっていることを明確に示している。一方、**CP5** および **CP7** の場合では、シングレットピークが 1 本とダブルットピークがそれぞれ 14 本と 20 本あり、溶液中で各ピレンが非等価な構造であることを示した。

次に、**CP n** およびその単量体である **P1** の塩化メチレン中の紫外可視吸収スペクトル (**Figure 2-4**) および蛍光スペクトル (**Figure 2-5**) を以下に示す。吸収および蛍光ともに、全ての **CP n** は **P1** よりも長波長シフトした。4 量体以上の **CP n** は 290 nm 付近と 370 nm 付近に吸収を持っているが、**CP3** は 550 nm 付近にまで吸収が確認された。また、蛍光スペクトルでも同様に、**CP3** が他の環状多量体よりも長波長シフトし、オレンジ色の発光を示した。一方で、4 量体以上の **CP n** は青色発光を有した。さらに、固体状態での発光も確認した。溶液中では 34%-68%、固体状態でも 2%-28%の発光量子収率を示した (**Table 2-1**)。次項で **CP3** の特徴的な光学特性について考察する。

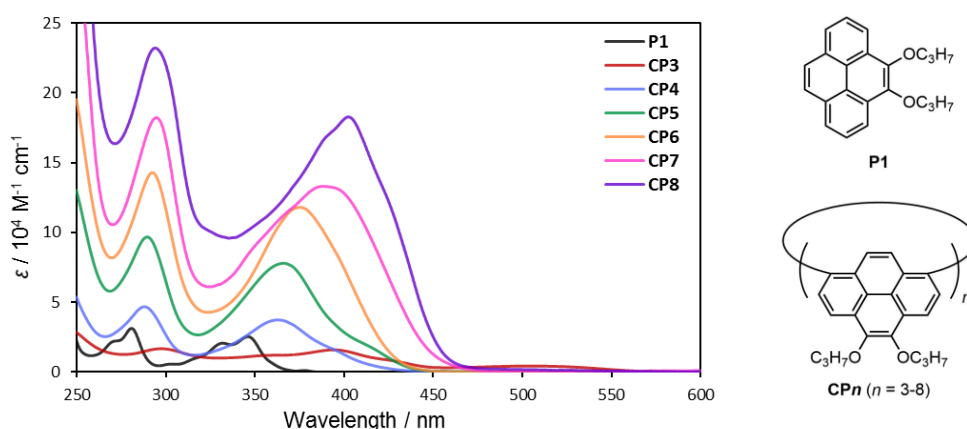


Figure 2-4. UV-vis absorption spectra of **P1** and **CP n** in CH_2Cl_2 . Chemical structures of **P1** and **CP n** are also shown.

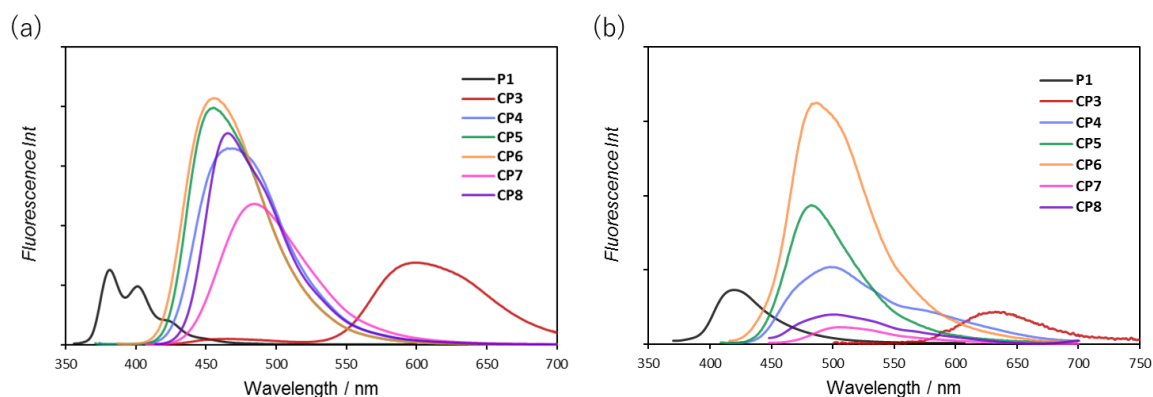


Figure 2-5. Fluorescence spectra of **CP n** (a) in CH_2Cl_2 and (b) in the solid state. $\lambda_{\text{ex}} = 346$ nm for **P1**, 395 nm for **CP3**, 363 nm for **CP4**, 367 nm for **CP5**, 375 nm for **CP6**, 388 nm for **CP7**, and 403 nm for **CP8**.

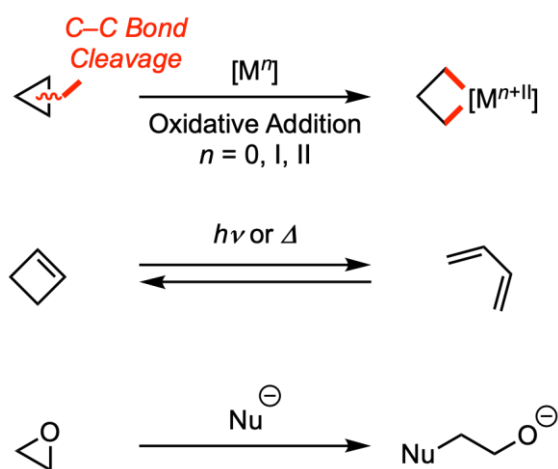
Table 2-1. Spectral data of **CP n** .

compound	$\lambda_{\text{abs, solution}}$ [nm] ($\log \epsilon$)	λ_{ex} [nm]	$\lambda_{\text{ems, solution / solid}}$ [nm]	$\Phi_f, \text{ solution / solid}$ [%]
P1	281 (4.49) / 332 (4.32) / 346 (4.40)	346	381, 401 / 420	8 / 12
CP3	298 (4.23) / 395 (4.21) / 505 (3.64)	395	599 / 635	34 / 2
CP4	288 (4.67) / 363 (4.57)	363	465 / 498	60 / 12
CP5	290 (4.98) / 367 (4.89)	367	455 / 483	64 / 14
CP6	293 (5.15) / 375 (5.07)	375	456 / 487	68 / 28
CP7	295 (5.26) / 388 (5.12)	388	484 / 506	43 / 2
CP8	295 (5.37) / 403 (5.26)	403	466 / 500	55 / 4

2-3. 環状ピレン 3 量体 (CP3)

シクロパラフェニレン (CPP) などのシクロアリーレンは、そのユニークな構造、物理的特性、および材料科学への応用の可能性により、注目されている¹¹⁻¹⁴。CPPの特異な性質の多くは、 π 共役系が曲がっていることに由来する。最近、山子らは、白金塩による[5]および[6]CPPの2つのC-C σ 結合の開裂反応を報告した¹⁵。この反応は、[5]および[6]CPPの内部歪みエネルギー¹⁶ (それぞれ 117.2 kcal, 97.23 kcal。これらの値はシクロプロパンの値 (27.6 kcal) よりも大幅に大きい¹⁷) によって駆動することも明らかにしている。一般に、分子が共有結合によってエネルギー的に好ましくない配座に保持されている場合、歪みのない参照化合物と比較して分子に歪みエネルギーがかかっており、特定の結合を切断することで歪みエネルギーが解消される¹⁸。環歪みエネルギーは、角度歪み (Bayer 歪み)、ねじり歪み (Pitzer 歪み)、およびファンデルワールス歪み (Prelog

歪み)として知られる環状歪みの組み合わせから生じる¹⁹。角度歪みは、結合角度が理想的な結合角度から逸脱している特定のコンフォメーションで最大の結合強度を達成するために発生する。環歪みをもつ分子に存在するポテンシャルエネルギーを利用して、有機合成反応を駆動することも可能である。このような反応の例として、小環開環反応、シクロブテンの光誘起開環、およびエポキシドの求核開環があげられる (Scheme 2-3)²⁰⁻²²。遷移金属によるひずみ誘起 C-C 結合の活性化も、よく知られている²³。変わった例としては、フラーレンの球状 sp^2 炭素の、求電子試薬との反応があげられる²⁴。この駆動力は、不飽和結合が飽和したときに起こる歪みの解消である。



Scheme 2-3. Strain-induced reactions.

一連の CP_n の中でも CP_3 が吸収スペクトルの異常な長波長シフトを示す理由を明らかにするために、単結晶を作成し、X線構造解析により構造を明らかにした (Figure 2-6)。

Empirical formula	C ₆₆ H ₆₀ O ₆
Formula weight	949.14
Temperature	90(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 8.9771(10) Å <i>α</i> = 116.5169(19)° <i>b</i> = 17.626(2) Å <i>β</i> = 93.784(2)° <i>c</i> = 17.763(2) Å <i>γ</i> = 102.495(2)°
Volume	2412.5(5) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.307 g/cm ³
Absorption coefficient	0.082 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1008
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.02 mm ³
Theta range for data collection	1.304 to 25.999°
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflections collected	14199
Independent reflections	9398 [<i>R</i> (int) = 0.0365]
Completeness to theta = 25.242°	99.4%
Max. and min. transmission	0.998 and 0.972
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	9398 / 0 / 655
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.061
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0738, <i>wR</i> ₂ = 0.1592.
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.1256, <i>wR</i> ₂ = 0.2024,
Largest diff. peak and hole	1.100 and -1.029 e.Å ⁻³

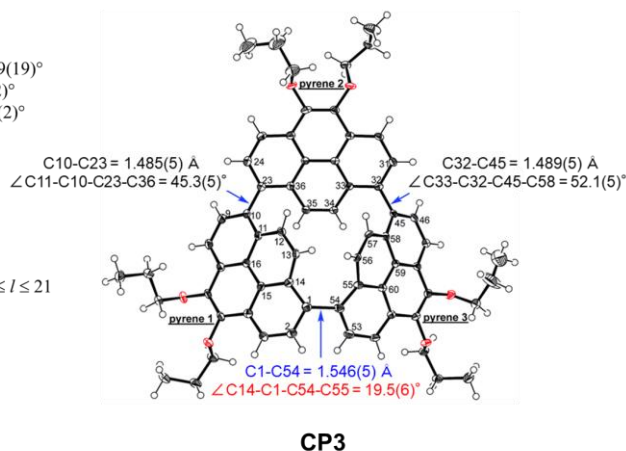


Figure 2-6. Single crystal X-ray structure of CP3.

pyrene 1 と pyrene 3 はねじれ角が 19.5° と非常に小さく、共平面になっている。また結晶構造では pyrene 3 が pyrene 1 よりも上に突き出ており CP3 はキラルな構造となっている。¹H NMR 測定を -90°C まで温度を下げて観測した結果はピークがブロードになるのみで対称性の低下は見られなかったことから、その活性化障壁は十分に低く、溶液中では容易にラセミ化していると考えられる (Figure 2-7)。立体的な規制から、pyrene 1 と pyrene 3 の長軸方向はピレン環が上に凸方向に歪んでいる。C1 と C54 の POAV (π-orbital axis vector) 値²⁵ が 4.88°、4.04° と本来平面であれば 0 となるはずの値が正に大きくなった (Figure 2-8)。一般的に知られている高歪み化合物の POAV 値と比較すると、[8]CPP と同程度の歪みである (Figure 2-9)²⁶⁻²⁹。

さらに、C13 と C56 の距離は 2.88 Å と炭素のファンデルワールス半径の和 (3.4 Å) よりも著しく短く、その炭素同士の立体反発によりピレンは短軸方向に負の歪みをもっていた。C11、C14 と C58 の POAV 値は負になっている (Figure 2-8)。その結果、C1 と C54 の結合距離は、通常の C(*sp*²)-C(*sp*²)結合 (平均 1.49 Å) よりも非常に長い 1.546(5) Å にまで伸びていることが確認された。

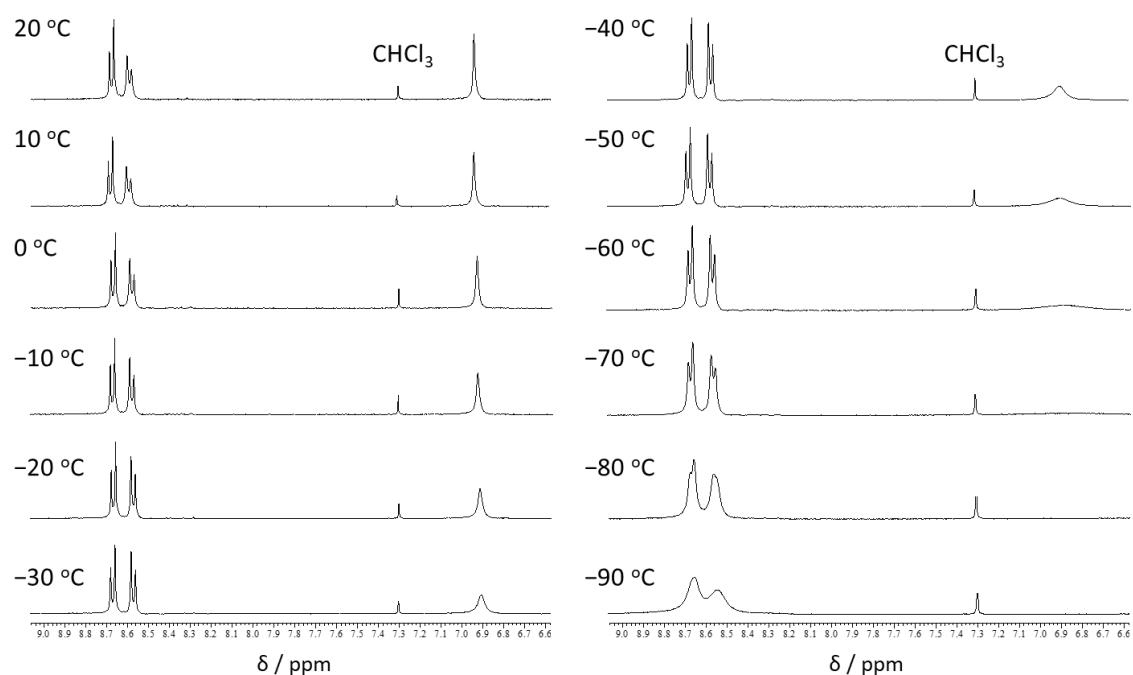


Figure 2-7. VT-NMR spectra of CP3 in CD₂Cl₂.

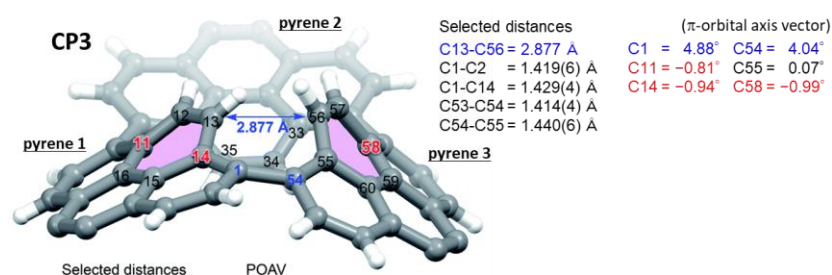


Figure 2-8. POAV values of high-strained parts in CP3.

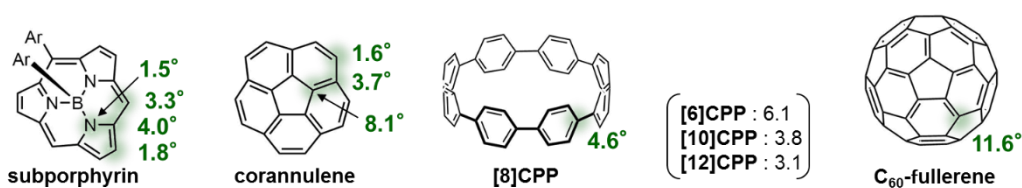
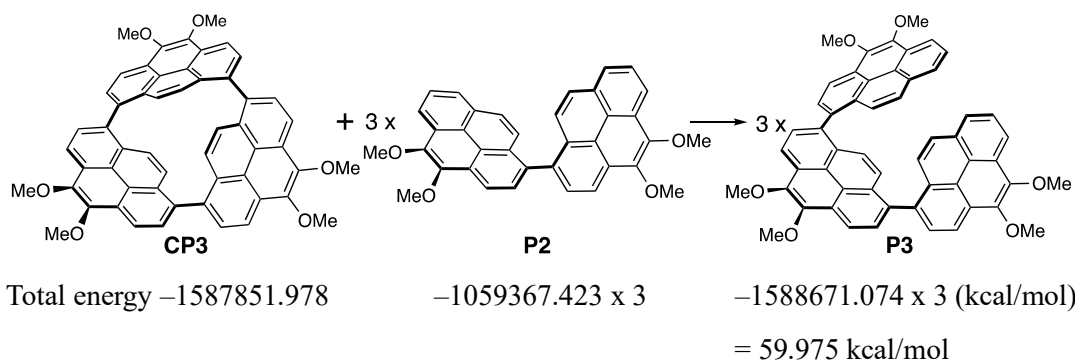


Figure 2-9. POAV values of representative high-strained molecules.

また、密度汎関数法 (DFT) 計算により鎖状のピレン 3 量体と比較することで算出した CP3 の歪みエネルギーは、60.0 kcal/mol であった (Scheme 2-4)。



Scheme 2-4. A hypothetical homodesmotic reaction for the calculation of strain energies of **CP3**. Propyloxy groups were replaced by methoxy groups.

CP3 の高歪みの原因として固体中での分子間相互作用が関与しているか探るため、単結晶のパッキング構造を確認したが、大きく関与していないことが分かった (**Figure 2-10**)。

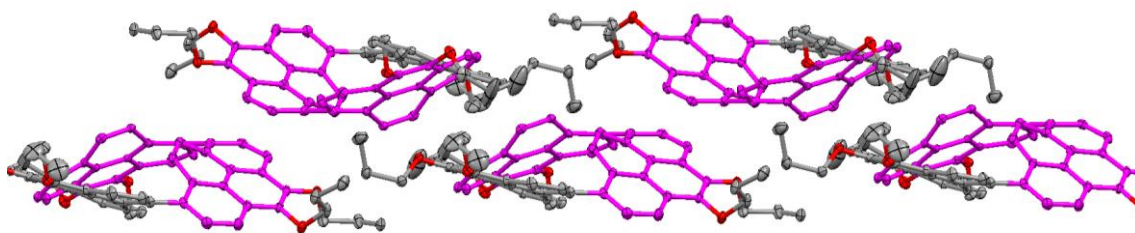


Figure 2-10. Packing structure of **CP3**.

これまでに報告されている代表的なピレン多量体とその吸収および蛍光スペクトルの極大ピークを **Figure 2-11** に示す³⁰⁻³⁸。**CP3** の吸収、蛍光スペクトルは、ピレン単量体 (a) や 2 量体 (b)、1,3 位で直接結合したシクロピレニレン 6 量体 (c) と比較して明らかに長波長シフトしている。さらに、縮環したピレン 2 量体 (d, e) や、特に **CP3** が完全に縮環したノナベンゾコロネン (**NBC**) (f) よりも長波長シフトしていることがわかった。2,7 位をアルキル鎖で結ぶことによってピレンの平面骨格を強制的に歪ませた分子 (g) と平面ピレンを比較すると、単量体では歪みによる吸収波長の変化はほとんど見られない。一方で、**CP3** の吸収および蛍光波長はピレンに基づく色素としては異常な値であり、アセチレン架橋した環状 3 量体および 4 量体を除いたすべてのピレン系発光団の中で最も長波長化した。

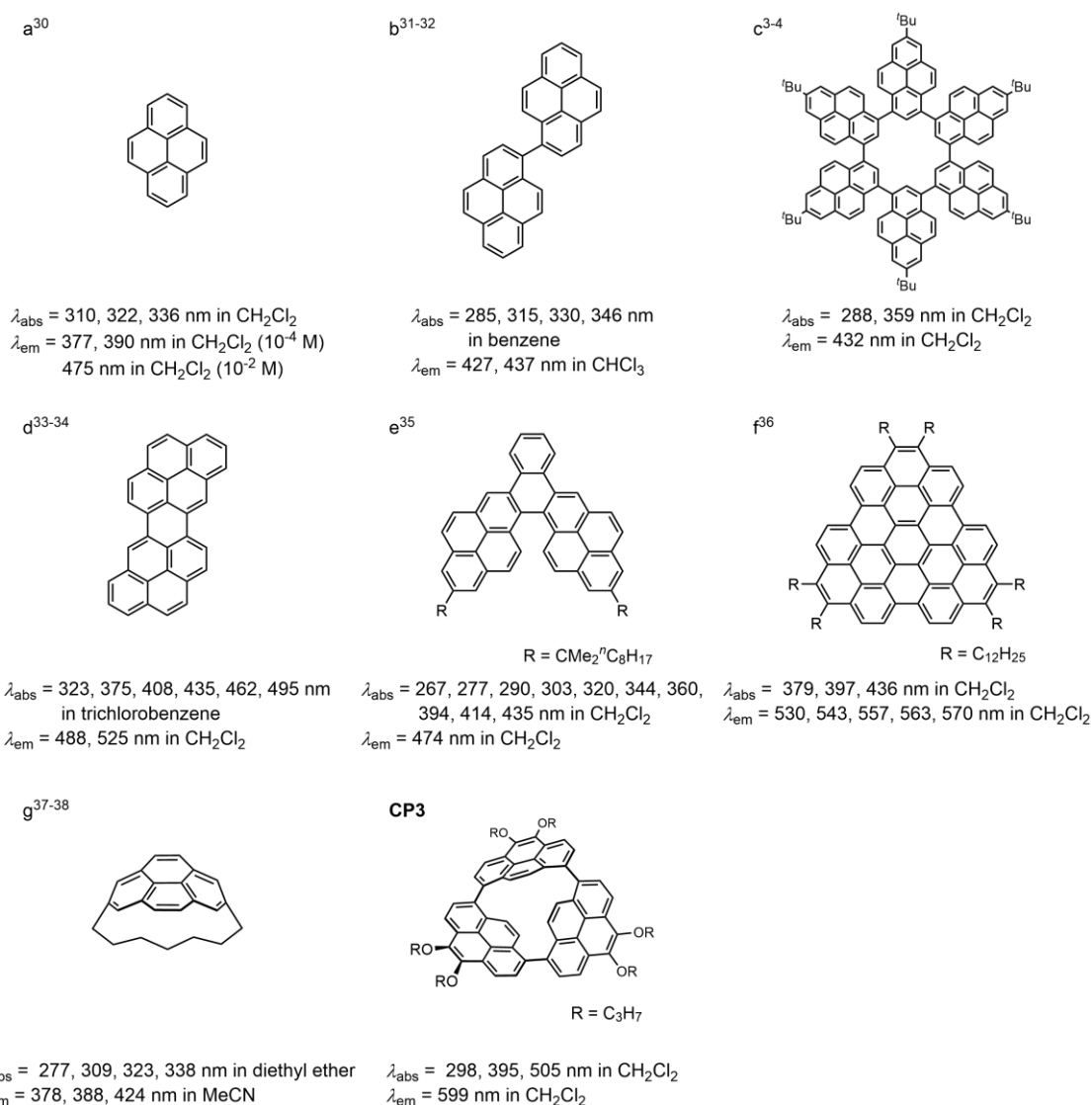


Figure 2-11. UV-vis absorption and fluorescence data of various pyrene oligomers.

得られた結晶構造を基に、計算負荷を下げるために置換基をメトキシ基に変えた **CP3** の DFT を用いた分子軌道計算を行い、エネルギー準位を求めた (**Figure 2-12**)³⁹。分子軌道計算の結果から、HOMO (最高被占軌道) 準位が -5.00 eV 、LUMO (最低空軌道) 準位が -2.37 eV であり、NBC (f) と比較すると HOMO が高く LUMO が低くなり、HOMO-LUMO ギャップが非常に小さくなるが、特に LUMO の安定化の影響が大きいことがわかった。**CP3** の隣り合う 2 つのピレンは二面角が非常に小さく共平面になっていることで π 共役が繋がり、LUMO が小さくなったことが示唆される。**CP3** の LUMO の分子軌道は、ねじれ角の小さい pyrene 1 と pyrene 3 の 2 つのピレンの軌道が C13 と C56 で重なっている。この軌道の重なりが、**CP3** の異常な長波長シフトに繋がっていると考えられる。

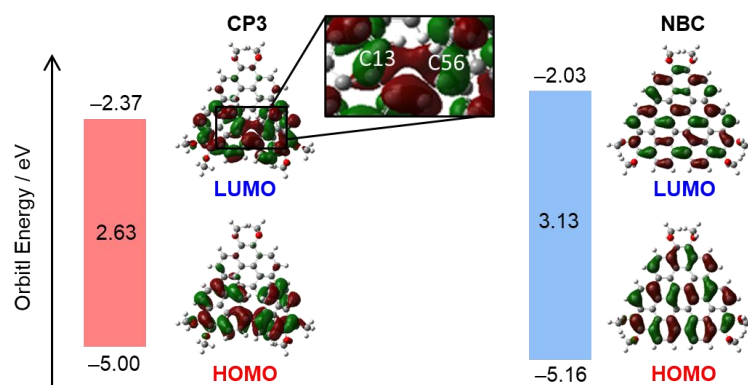


Figure 2-12. MOs of CP3 and NBC based on the B3LYP/6-311G(d,p) level of theory.

599 nm の CP3 の蛍光ピークが塩化メチレン中、室温、室内光下で徐々に 480 nm の新たなピークに変化することを見出した (**Figure 2-13**)。この新たな生成物 CP3O を単離し、質量分析した結果、酸素原子 1 つ分増加した分子量が得られた ($m/z = 964.4347$, $\text{calc} = 964.4334$)。最終的に CP3O の構造は、単結晶 X 線構造解析により確認した (**Figure 2-14**)。CP3 と CP3O の構造パラメータを比較して、原子間距離やねじれ角の変化から、酸素が挿入することによって歪みが解消されたことが分かる。酸素の挿入により pyrene1 と pyrene3 の距離が広がりピレン間に接触がなくなることでピレン間の電子的相互作用が弱くなり、吸収および蛍光スペクトルが短波長シフトしたと考えられた。その結果、CP3O は青色蛍光スペクトル (蛍光量子収率 54%) を示した。つまり、CP3 の歪みエネルギーを駆動力として炭素-炭素単結合間に酸素原子が挿入し、CP3O へ変換すると考えられた。金属触媒を用いない酸素の挿入反応は、ビアリールの炭素-炭素結合間に直接酸素が導入される反応としてほとんど報告例がない (**Scheme 2-5**)⁴⁰。

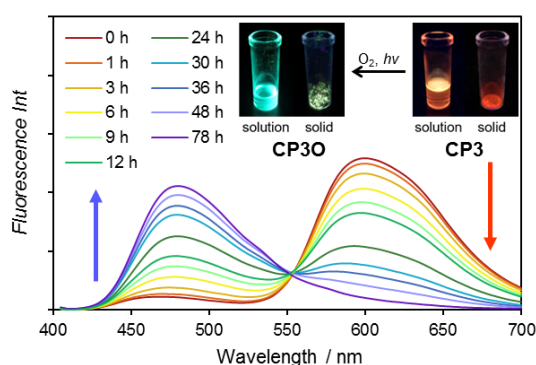


Figure 2-13. Fluorescence spectral change of CP3 under room light.

Empirical formula	C ₆₆ H ₆₀ O ₇ ·(methanol) _{0.51} ·(dichloromethane) _{0.39}
Formula weight	1012.83
Temperature	90(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 17.7176(19) Å <i>α</i> = 109.8071(19)° <i>b</i> = 18.088(2) Å <i>β</i> = 114.3435(19)° <i>c</i> = 18.855(2) Å <i>γ</i> = 91.189(2)°
Volume	5088.2(10) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.322 g/cm ³
Absorption coefficient	0.124 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	2143
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	1.392 to 24.462°
Index ranges	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Reflections collected	26337
Independent reflections	16673 [<i>R</i> (int) = 0.0408]
Completeness to theta = 23.5°	98.9%
Max. and min. transmission	0.994 and 0.906
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	16673 / 35 / 1514
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 = 0.0829, <i>wR</i> ₂ = 0.2091
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.1777, <i>wR</i> ₂ = 0.2715
Largest diff. peak and hole	0.533 and -0.359 e.Å ⁻³

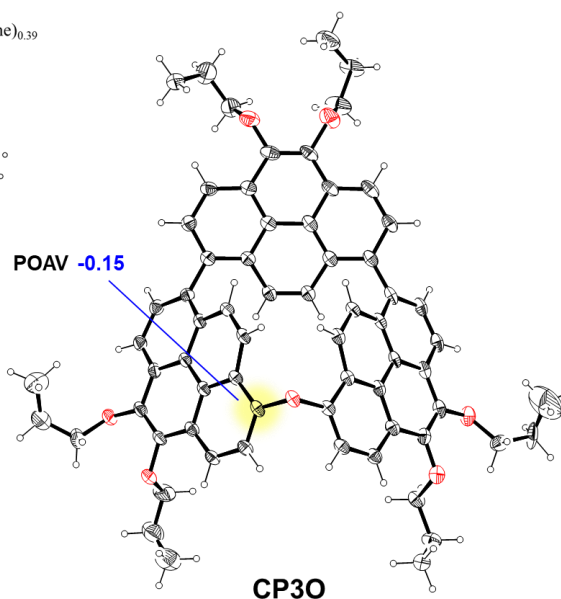
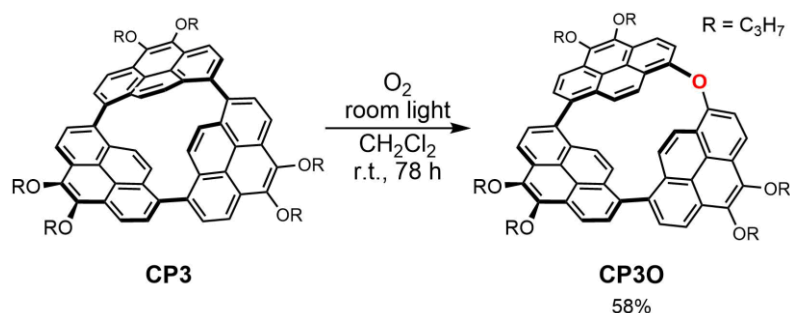


Figure 2-14. X-ray structure of **CP30**. The thermal ellipsoids are scaled to the 25% probability. The crystallographic asymmetric unit of **CP30** contains two identical molecules of slightly different structures.



Scheme 2-5. Oxidation of **CP3**.

本反応の反応機構は、2つのピレン間への一重項酸素の挿入反応であると考えられた。また、この酸素挿入反応は CH_2Cl_2 と CHCl_3 中で迅速に進行した。酸素原子の由来を確かめるため、水- ^{18}O (H_2^{18}O) で飽和した CH_2Cl_2 中で酸素原子挿入反応を行ったところ **CP3**¹⁶**O** のみを生成したため、挿入された酸素原子は空気中の酸素分子に由来することが明らかになった。さらに、暗室下では酸素と反応せず C-C 結合が活性化しないことは、一重項酸素 $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) が **CP3** と反応することを示唆した (Table 2-2)。CP3 の増感作用による $^1\text{O}_2$ の発生を検出するために、CP3 を酸素で飽和した CH_2Cl_2 中に溶かして発光スペクトルを測定したところ、515 nm で励起時に 1274 nm の $^1\text{O}_2$ のピークを観測

した (**Figure 2-15**)。テトラフェニルポルフィリン (TPP)⁴¹ の $^1\text{O}_2$ の発光量子収率 $\Phi_{\Delta} = 0.60$ と比較し、**CP3** の $^1\text{O}_2$ の発光量子収率は 298 K で $\Phi_{\Delta} = 0.33$ と算出した。単量体のピレンは、効率的な $^3\text{O}_2$ 増感剤として知られているが、紫外光のみしか吸収できない⁴²。一方で、**CP3** の吸収スペクトルは約 600nm まで長波長シフトしたスペクトルを示すため、 $^1\text{O}_2$ は室内光によって生成される。したがって、**CP3** が励起三重項状態から基底状態に戻る際に三重項酸素 $^3\text{O}_2$ が $^1\text{O}_2$ になる増感反応が進行していると考えられる (**Figure 2-16**)。

Table 2-2. Examination of conditions for oxygen insertion reaction of **CP3**.

entry	conditions	time	results
1	under room light	78 h	58%
2	in dark	6 h	trace

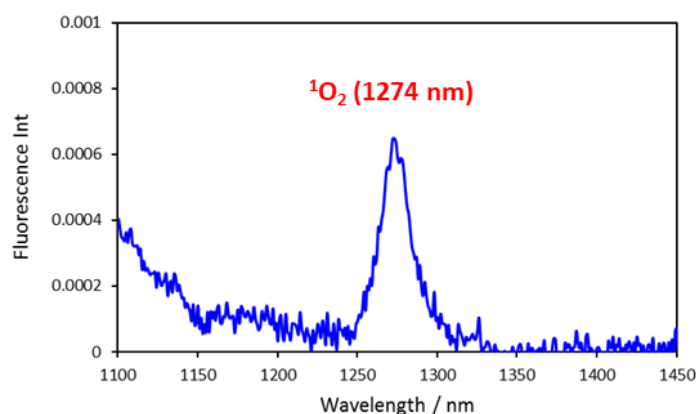


Figure 2-15. Emission spectrum of $^1\text{O}_2$ generated by **CP3** excited at 515 nm in O_2 -saturated CH_2Cl_2 . $[\text{CP3}] = 9.3 \times 10^{-6}$ M.

Measurements of singlet oxygen quantum yield (Φ_{Δ}): Measurements were performed on a Fluorolog-3 (Model: FL3-11-NIR, Horiba Jobin Yvon), using a 450 W Xenon lamp. The emission at 1274 nm was detected using a liquid nitrogen-cooled InGaAs detector (DSS-IGA020L).

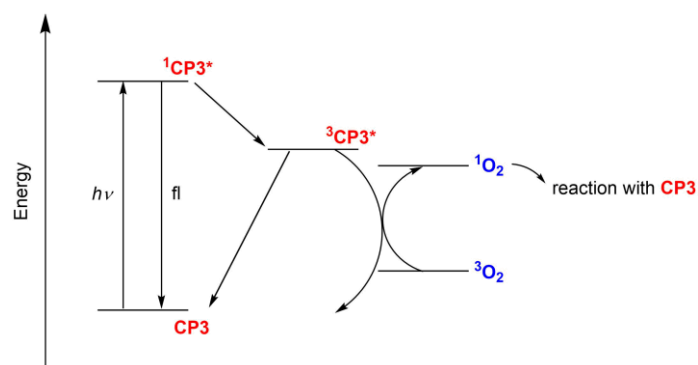


Figure 2-16. A plausible $^1\text{O}_2$ generation mechanism.

より詳細に反応機構を明らかにするために、畑中美穂准教授（当時奈良先端大マテリアルズインフォマティクス研究室特任准教授、現慶應義塾大学准教授）との共同研究により人工力誘起反応（AFIR: Artificial Force Induced Reaction）法と呼ばれる自動反応経路探索手法と DFT レベルの理論を組み合わせた反応機構探索を行い、次のような機構を提案した（**Figure 2-17**）。**CP3** は歪みにより生成熱が高く、C(1)と酸素の結合形成は歪みの解消になるため障壁なく（発熱的に）進行し、中間体 **INT1** または **INT2** が生成する。この時、**CP3** 以外の環状多量体はもともと歪みがなく生成熱が相対的に低いため、一重項酸素と結合して歪みを誘起することが不利であり、**INT1** または **INT2** を生成しないと考えられる。中間体 **INT1** または **INT2** はその後、もう 1 分子の **CP3** との C-O 結合を形成し、エネルギー的に比較的安定な **INT3** が生成した。**Figure S21-22** に示すように、**INT3** では過酸化部分に局在する負電荷が過酸化部分の σ^* 軌道の一部を占有し、O-O 結合指数の減少、すなわち O-O 結合の開裂を誘起する。2 つの中性中間体 **INT4** が生成した後、3 中心遷移状態を経由して分子内転位が進行することで最終生成物 **CP3O** が生成された。**INT4** から **CP3O** に変換する際の高い発熱性は、歪みの解放に起因すると考えられる。

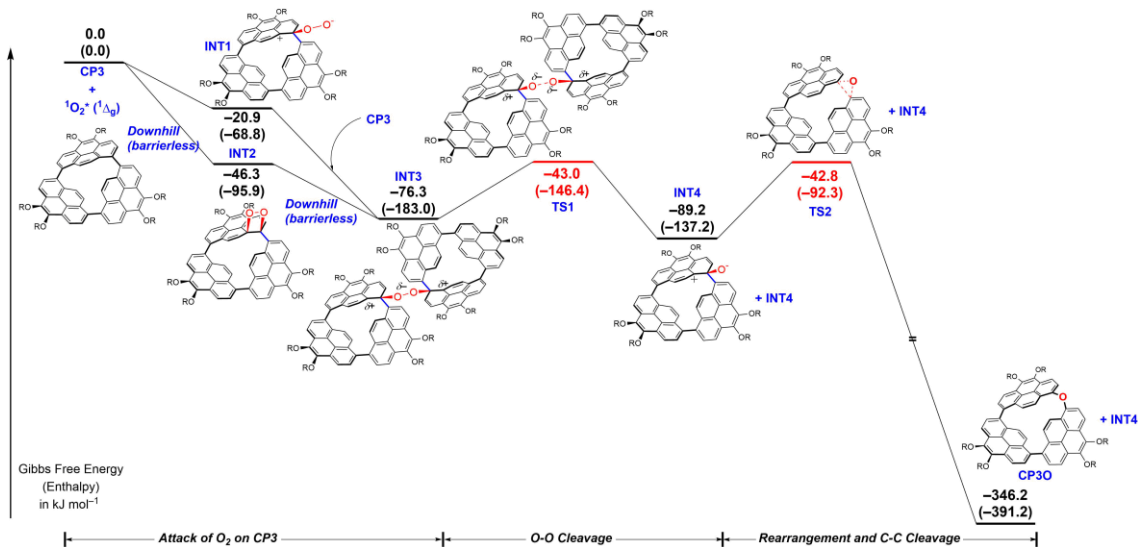
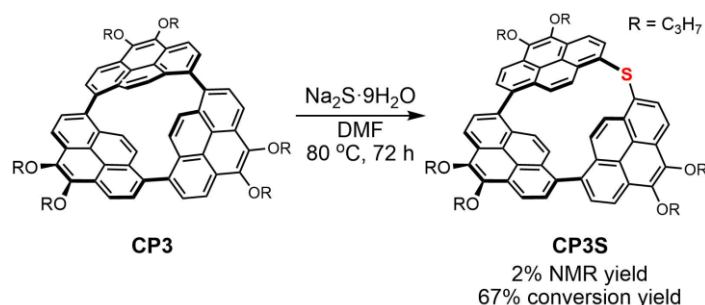


Figure 2-17. Investigation on the reaction mechanism by DFT calculations.

さらに、硫化ナトリウム・9水和物との反応により、硫黄原子が挿入した環状チオエーテル **CP3S** へ変換することにも成功した (**Scheme 2-6**)。これは、ビアリールの C-C σ 結合間への直接的硫化反応の最初の報告である。**CP3** の硫黄原子挿入反応は酸素原子挿入反応とは全く違った機構で進行していると考えられるが、詳細については不明である。ジアリールスルフィドおよびスルホンの硫黄の脱離によるビアリール化合物への変換がすでに開発されているため、ビアリールチオエーテルの合成は貴重な炭素-炭素結合活性化プロセスである⁴³。



Scheme 2-6. Thioetherification of **CP3**.

本研究成果の発表後、これまで *p*-キノンメチド部位が隣接する芳香環を励起し、ベンジルジラジカル中間体を生成することで酸素が挿入すると報告されていた C(sp^3)-C(sp^2)結合への酸素挿入反応⁴⁴が、本系と同様の機構で進行しているという訂正報告⁴⁵がなされ、本反応機構提案の波及効果が見られた (**Figure 2-18**)。

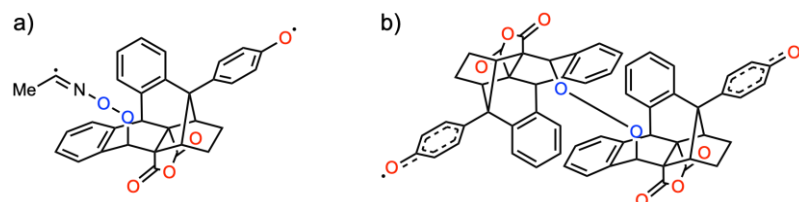


Figure 2-18. Correction of the mechanism of the oxygen insertion reaction. a) Intermediate before correction, b) Intermediate after correction.

2-4. 環状ピレン 4 量体 (CP4)

フラーレンは優れた電子・光学特性を持っており、 C_{60} 受容体の分子設計は重要な研究分野である⁴⁶。多くの系では、 C_{60} と π 共役分子の芳香族平面が π - π 相互作用をすることで、結晶および溶液中にて 1:1 の錯体を形成する。 C_{60} との結合状態において通常モノトピック (monotopic) であるため、球状ゲスト分子に対する親和性や選択性を高めるために、これまでにピンセット型⁴⁷、リング型⁴⁸⁻⁴⁹、ヘリックス型⁵⁰、カップ型⁵¹、ケージ型⁵²などの様々な形状のフラーレン受容体が開発されてきた。これまでにピレンをフラーレンのホスト分子として用いた報告例は、ピンセット型の TTFV-pyrene の一報しかなく、その会合定数はクロロベンゼン中で C_{60} が 130 M^{-1} 、 C_{70} が 112 M^{-1} であった⁵³ (Figure 2-19)。

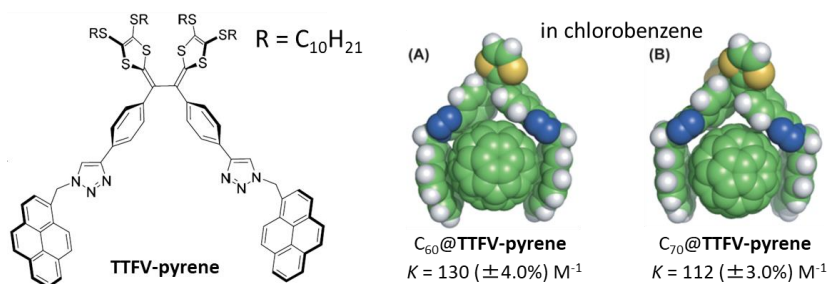


Figure 2-19. TTFV-based molecular tweezer as receptors for fullerenes.

CP4 は 1,3-alternate 構造をとり、向かい合う 2 つのピレンから成る π 平面で囲まれた空間を一分子で 2 つ形成している (Figure 2-20)。DFT 計算によって見積もられた **CP4** のエネルギー最適化構造では、ピレン同士が向き合うことのできる二面角が 78° となるが、**CP4** 単結晶中の非対称ユニットの角度は 68° から 86° であり、**CP4** の分子構造がある程度柔軟であることが示唆された (Figure 2-21)。前述のモノトピック環状化合物⁴⁷⁻⁵²とは対照的に、1,3-alternate 構造である **CP4** はホモジトピック (homoditopic) なホスト

分子である⁵⁴⁻⁵⁵。このユニークな構造的特性により、**CP4**はC₆₀と交互にホスト-ゲスト会合を形成し、一次元の超分子ポリマーを形成することが期待される。

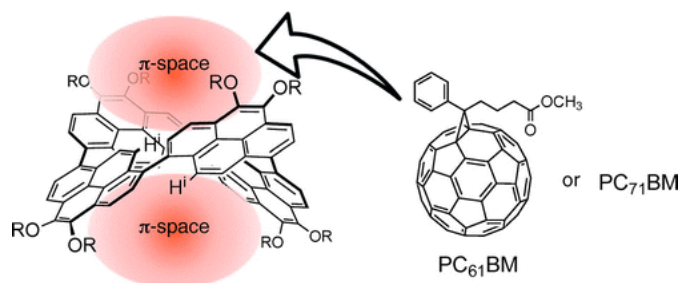


Figure 2-20. Two π -surrounded spaces in **CP4**.

Empirical formula	C ₈₀ H ₈₀ O ₈ ·(dichloromethane) _{1.6} ·(water) _{0.4}
Formula weight	1407.39
Temperature	90(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 21.774(4) Å <i>b</i> = 45.367(8) Å β = 92.690(3)° <i>c</i> = 36.900(6) Å
Volume	36411(11) Å ³
<i>Z</i>	20
Density (calculated)	1.284 g/cm ³
Absorption coefficient	0.194 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	14840
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.10 mm ³
Theta range for data collection	1.193 to 21.00°
Index ranges	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -43 ≤ <i>k</i> ≤ 45, -37 ≤ <i>l</i> ≤ 37
Reflections collected	131659
Independent reflections	38869 [<i>R</i> (int) = 0.2403]
Completeness to theta = 21.0°	99.4%
Max. and min. transmission	0.981 and 0.797
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	38869 / 183 / 4560
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.060
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.1233
<i>R</i> indices (all data)	<i>wR</i> ₂ = 0.4012
Largest diff. peak and hole	0936 and -0.846 e.Å ⁻³

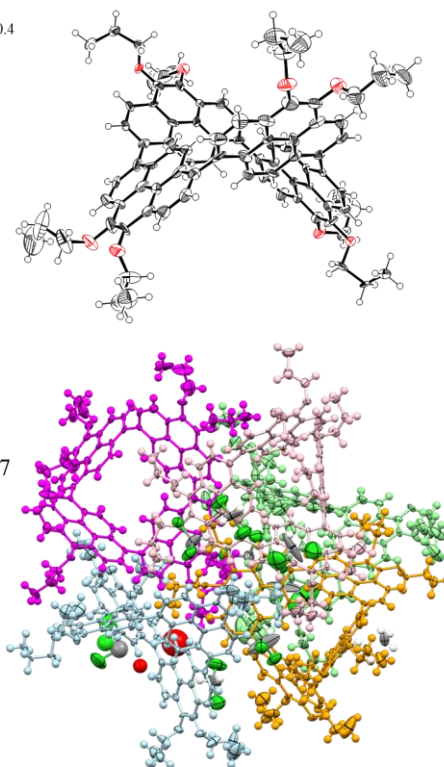
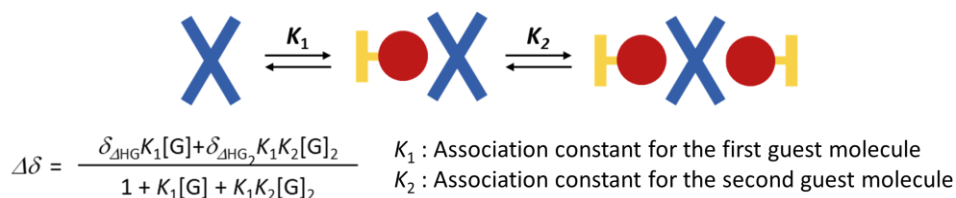


Figure 2-21. X-ray structure of **CP4**. (top) Monomeric view and (bottom) crystallographic asymmetric unit. The thermal ellipsoids are scaled to the 50% probability. The crystallographic asymmetric unit of **CP4** contains five identical molecules of slightly different structures.

CP4 とフラーレンの間のホスト-ゲスト相互作用を ¹H NMR による滴定実験と単結晶 X 線構造解析によって検討した。まず、溶液中でのゲスト分子認識能を調べるため、フラーレンの片側をキャップをした、重トルエンに可溶性なフラーレン誘導体であるフェ

ニル C_n 酪酸メチルエステル (PC_nBM) を用いることで一次元方向へのポリマー化の制御を行い、**CP4** と PC_nBM を 1:2 で会合させた (**Figure 2-22**)。 K_1 を 1 つ目のゲスト分子との会合定数、 K_2 を 2 つ目のゲスト分子との会合定数と定義する。



Scheme 2-22. Association model of **CP4** and PC_nBM .

フェニル C_{61} 酪酸メチルエステル ($PC_{61}BM$) をゲスト分子とし、 1H NMR を用いた滴定実験を行った (**Figure 2-23**)。 7.42 ppm に確認された内側のプロトン (H^i) は、 $PC_{61}BM$ を加えるにつれて徐々に低磁場シフトし、 20 当量で 7.48 ppm にまでシフトした。 H^i のピークの変化を、 **CP4** と $PC_{61}BM$ が 1 : 2 で共同効果がある場合とない場合で BindFit⁵⁶⁻⁵⁸ を用いてカーブフィッティングすることで、 non-cooperative な会合定数 $K (= [HG] / [H][G])$ を $K_1 = 765 M^{-1} (\pm 2.0\%)$ および $K_2 = 191 M^{-1} (\pm 2.0\%)$ と算出した (**Table 2-3**)。

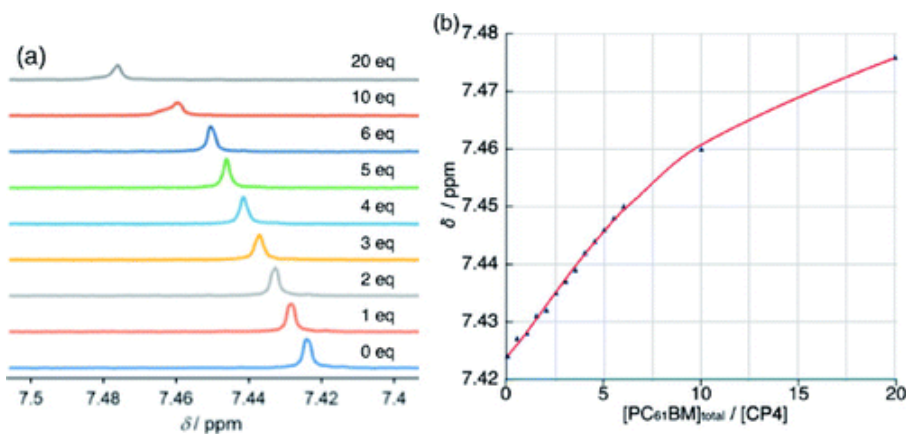


Figure 2-23. (a) Changes in the chemical shift of inside proton resonance seen in a 1H NMR titration (500 MHz, 298 K) of **CP4** (the starting concentration was 0.4 mM) with $PC_{61}BM$ in toluene- d_8 . (b) Fitting results obtained by using the 1:2 binding model.

Table 2-3. Different Binding Models for CP4 and PC₆₁BM.

Binding model	Relationship between		K_1 (M ⁻¹)	K_2 (M ⁻¹)
	K_1 and K_2	$\delta_{\Delta\text{HG}2}$ and $2\delta_{\Delta\text{HG}}$		
Full	$K_1 \neq 4K_2$	$\delta_{\Delta\text{HG}2} \neq 2\delta_{\Delta\text{HG}}$	958 (±16%)	173 (±7.5%)
Additive	$K_1 \neq 4K_2$	$\delta_{\Delta\text{HG}2} = 2\delta_{\Delta\text{HG}}$	234 (±11%)	370 (±15%)
Non-cooperative	$K_1 = 4K_2$	$\delta_{\Delta\text{HG}2} \neq 2\delta_{\Delta\text{HG}}$	765 (±2.0%)	191 (±2.0%)

The $\delta_{\Delta\text{HG}}$ and $\delta_{\Delta\text{HG}2}$ denote the changes in the NMR resonances of interest upon forming a 1:1 ($\delta_{\Delta\text{HG}}$) and 1:2 ($\delta_{\Delta\text{HG}2}$) complex.

蒸気拡散法 (クロロベンゼン/メタノール) によって CP4 と C₆₀ の共結晶を作成し X線構造解析したところ、2つのピレンとフラーレンとの相互作用により、1:1の錯体が得られていることを明らかにした (Figure 2-24a)。結晶中では、ピレンに挟まれた C₆₀ に対してもう1分子の CP4 が会合することで、1次元に成長した超分子構造をとっており、超分子ポリマー構築の可能性を示した (Figure 2-24b)。

Empirical formula	C ₈₈ H ₈₀ O ₈ ·C ₆₀
Formula weight	1986.12
Temperature	90 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	$a = 33.70(2)$ Å $b = 13.070(8)$ Å $\beta = 122.531(8)^\circ$ $c = 24.353(15)$ Å
Volume	9043(10) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.459 g/cm ³
Absorption coefficient	0.089 mm ⁻¹
F(000)	4128
Crystal size	0.200 x 0.100 x 0.020 mm ³
Theta range for data collection	1.433 to 23.499°
Index ranges	$-37 \leq h \leq 37, -14 \leq k \leq 14, -27 \leq l \leq 27$
Reflections collected	40767
Independent reflections	6678 [R(int) = 0.1798]
Completeness to theta = 23.499°	99.8%
Max. and min. transmission	0.998 and 0.766
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6678 / 829 / 1010
Goodness-of-fit on F ²	1.774
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.1889, wR ₂ = 0.4687
R indices (all data)	R ₁ = 0.2472, wR ₂ = 0.4978
Largest diff. peak and hole	0.824 and -0.711 e.Å ⁻³

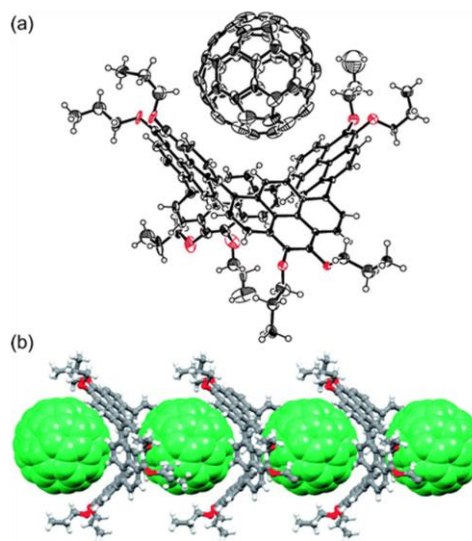


Figure 2-24. (a) The asymmetric unit of X-ray structure of the CP4-C₆₀ 1:1 complex. Ellipsoids are scaled at 50% probability. The disordered parts are omitted for clarity. (b) A columnar array of CP4-C₆₀ along the *b*-axis. For clarity, CP4 units are shown as a ball-and-stick model.

また、ゲスト分子としてフェニル C₇₁ 酪酸メチルエステル (PC₇₁BM) を 40 当量まで使い、PC₆₁BM と同様に 1:2 会合を仮定して ¹H NMR を用いた滴定実験から、グローバル解析により会合定数を $K_1 = 196 \text{ M}^{-1} (\pm 0.4\%)$, $K_2 = 49 \text{ M}^{-1} (\pm 0.4\%)$ と算出した (Figure

2-25, Table 2-4)。さらに、CP4 と C₇₀ の共結晶の作成にも成功し、2 つの CP4 に対して C₇₀ が 3 つと結晶化溶媒のクロロベンゼンが 1 つ入った結晶構造を得た (Figure 2-26a)。パッキング構造は、C₇₀ が直線状に並んだ構造である (Figure 2-26b)。完全な球形の C₆₀ とは異なる C₇₀ の異方性が、会合定数および固体中の構造の違いに影響したと考えられる。

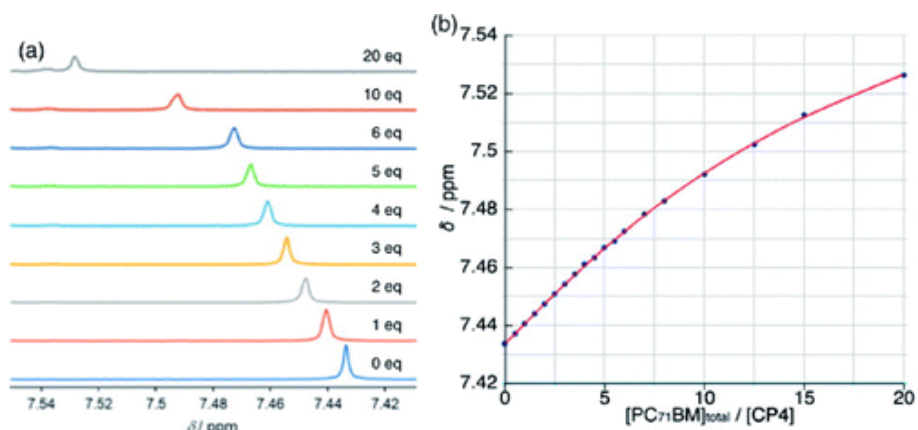


Figure 2-25. (a) Changes in the chemical shift of inside proton resonance seen in a ¹H NMR titration (500 MHz, 298 K) of CP4 (the starting concentration was 0.4 mM) with PC₇₁BM in toluene-*d*₈. (b) Fitting results obtained by using the 1:2 binding model.

Table 2-4. Different Binding Models for CP4 and PC₇₁BM.

Binding model	Relationship between		K_1 (M ⁻¹)	K_2 (M ⁻¹)
	K_1 and K_2	$\delta_{\Delta\text{HG}2}$ and $2\delta_{\Delta\text{HG}}$		
Full	$K_1 \neq 4K_2$	$\delta_{\Delta\text{HG}2} \neq 2\delta_{\Delta\text{HG}}$	597 (±3.2%)	15 (±1.9%)
Additive	$K_1 \neq 4K_2$	$\delta_{\Delta\text{HG}2} = 2\delta_{\Delta\text{HG}}$	95 (±2.0%)	99 (±4.9%)
Non-cooperative	$K_1 = 4K_2$	$\delta_{\Delta\text{HG}2} \neq 2\delta_{\Delta\text{HG}}$	196 (±0.4%)	49 (±0.4%)

Empirical formula	$2C_{88}H_{80}O_8 \cdot 3C_{70} \cdot C_6H_5Cl$	(a)
Formula weight	5165.68	
Temperature	90 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
Unit cell dimensions	$a = 18.7421(13)$ Å $\alpha = 74.3140(10)^\circ$ $b = 26.0398(17)$ Å $\beta = 71.0140(10)^\circ$ $c = 26.4603(19)$ Å $\gamma = 73.6140(10)^\circ$ $V = 11486.0(14)$ Å ³	
Volume		
Z	2	
Density (calculated)	1.494 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.101 mm ⁻¹	
$F(000)$	5324	
Crystal size	0.200 x 0.100 x 0.050 mm ³	
Theta range for data collection	0.831 to 25.378°	
Index ranges	$-22 \leq h \leq 21, -29 \leq k \leq 31, -31 \leq l \leq 23$	
Reflections collected	64340	(b)
Independent reflections	41665 [$R(\text{int}) = 0.0554$]	
Completeness to theta = 25.242°	99.5%	
Max. and min. transmission	0.995 and 0.925	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	41665 / 2238 / 4778	
Goodness-of-fit on F^2	1.018	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0834, wR_2 = 0.1752$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.1859, wR_2 = 0.2373$	
Largest diff. peak and hole	0.652 and -0.390 e.Å ⁻³	

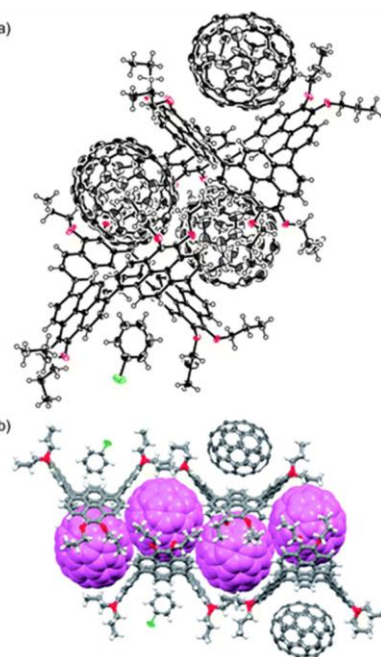


Figure 2-26. (a) The asymmetric unit of X-ray structure of the **CP4-C₇₀-PhCl** 2:3:1 complex. Ellipsoids are scaled at 50% probability. The disordered parts are omitted for clarity. (b) A columnar array of **C₇₀**. For clarity, **CP4** units are shown as a ball-and-stick model.

結論として、背中合わせのキャビティを持つ Homoditopic 分子ホスト **CP4** はそのピレンの π 共役平面との相互作用により、球状フラーレンと溶液中及び結晶中で錯化した。**CP4-C₆₀** 複合体は結晶状態ではホスト-ゲスト交互超分子ポリマーとなり、**CP4-C₇₀** 複合体は楕円体型フラーレン **C₇₀** の一次元アレイを形成することを単結晶 X 線構造解析により確認した。**CP4** と同じ 1,3-alternate 型の構造をもつ **CP6** の X 線結晶構造解析の結果からは、**CP6** がより大きく柔軟な π 空間を持つことを確認している (**Figure 2-27**)。今後、**CP6** が高次フラーレンに対して異なる選択性や親和性を示すことを期待している。

Empirical formula	C ₁₃₂ H ₁₂₀ O ₁₂ ·(dichloromethane) ₂
Formula weight	2068.12
Temperature	90(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 18.716(4) Å <i>b</i> = 15.758(4) Å <i>β</i> = 111.956(4)° <i>c</i> = 18.963(5) Å
Volume	5187(2) Å ³
<i>Z</i>	2
Density (calculated)	1.324 g/cm ³
Absorption coefficient	0.182 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	2184
Crystal size	0.15 x 0.15 x 0.03 mm ³
Theta range for data collection	1.735 to 25.799°
Index ranges	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Reflections collected	29527
Independent reflections	9962 [<i>R</i> (int) = 0.1190]
Completeness to theta = 25.242°	100.0%
Max. and min. transmission	0.995 and 0.839
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	9962 / 15 / 738
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.101
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0793
<i>R</i> indices (all data)	w <i>R</i> ₂ = 0.2405
Largest diff. peak and hole	0.820 and -0.404 e.Å ⁻³

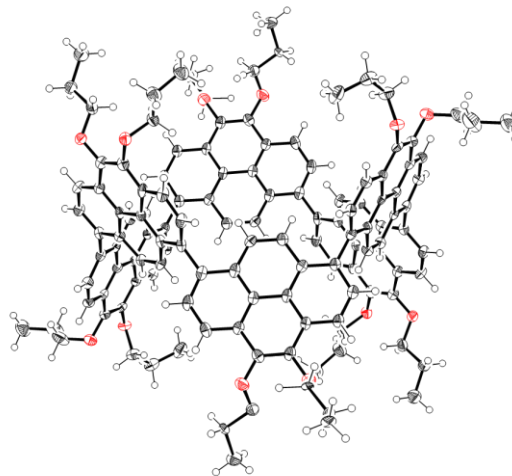


Figure 2-27. X-ray structure of CP6. The thermal ellipsoids are scaled to the 50% probability. Solvent molecules are omitted for clarity.

2-5. 環状ピレン 5 量体 (CP5)

天然に存在するアミノ酸や糖を含む生理活性物質の多くは右巻きおよび左巻きの2つの立体配座 (エナンチオマー) が存在するキラル構造である。一般的にこのようなキラル分子は、4つの異なる置換基が結合した不斉炭素原子を1つ以上持っている。一方で、キラルになるためには必ずしも不斉炭素原子は必要ではなく、アレンやビナフチル誘導体のような軸の回転を制御することで生じる軸性キラリティーや、シクロファンやフェロセン誘導体のような面の反転を制御することで生じる面性キラリティーがある。また、ヘリセンはこのような不斉中心やキラル軸、キラル面を持たないが、右巻きまたは左巻きのらせん構造のヘリシティーを持つユニークなキラル分子である⁵⁹。このようなキラル分子の絶対配置は、固体状態では単結晶 X 線構造解析によって、溶液中の基底状態では電子円二色性 (ECD)、振動円二色性 (VCD)、旋光分散 (ORD) スペクトル、励起状態では円偏光発光 (CPL) スペクトルによって決定される。

Figure 2-2 に示すように、一連の CP_{*n*} の中で 5 量体の CP5 や 7 量体の CP7 の構造は、¹H NMR スペクトルにより他の多量体とは異なった非等価構造であることが示唆された。これらの正確な構造を特定するため、アルコキシ鎖をメトキシ基に置き換えた CP5 を DFT 計算によって構造最適化したところ、環状にらせんを巻いていることが明らかとなった (**Figure 2-28**)。中心のピレンから左回りに *R, S, R, S, R* の立体配座を示す

ものと、*S,R,S,R,S*の立体配座を示すものの2つの鏡像体が得られた。隣り合うピレン同士の10,10'位、つまりペリ位の水素による立体反発によって、キラル構造を保持していることが示唆された。また、**CP5**は重テトラクロロエタン中で100°Cまで温度可変NMR測定を行ったがシグナルのパターンが変化せず、これはこの温度範囲内での¹H NMRの時間スケールにおいて安定な環状骨格を持つことを示唆している (**Figure 2-29**)。

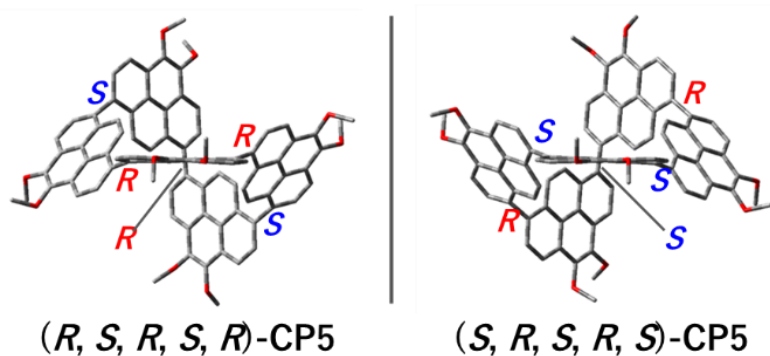


Figure 2-28. Optimized Structures of **CP5** by DFT calculations.

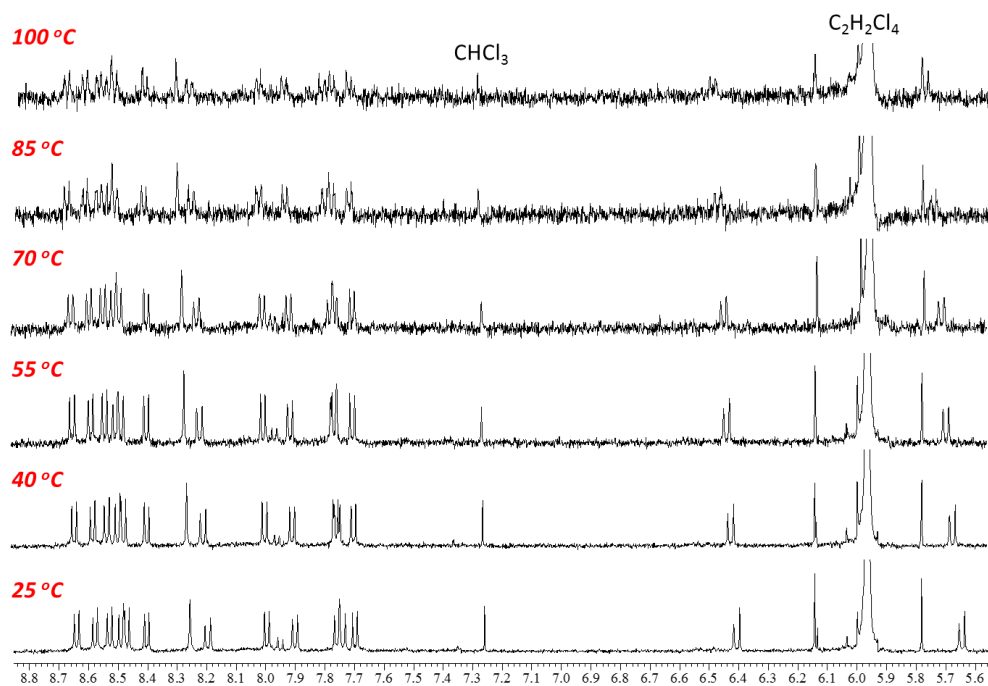


Figure 2-29. VT-NMR spectra of **CP5** in tetrachloroethane-*d*₂.

環状骨格自体がキラルな分子は、2つのアントラセンのねじれの向きによるキラリティを有するアントラセン4量体⁶⁰やクリセンの面の向きによるキラリティを有するシ

クロクリセニン⁶¹が報告されている (**Figure 2-30a, b**)。また、ビナフチルの軸不斉を利用したナフタレンの大環状分子⁶²も最近報告された (**Figure 2-30c**)。本研究で得られた 1,8 位直接結合型環状ピレン 5 量体は、ピレンの数が奇数であることによって環全体にキラリティを発生する珍しい系である。

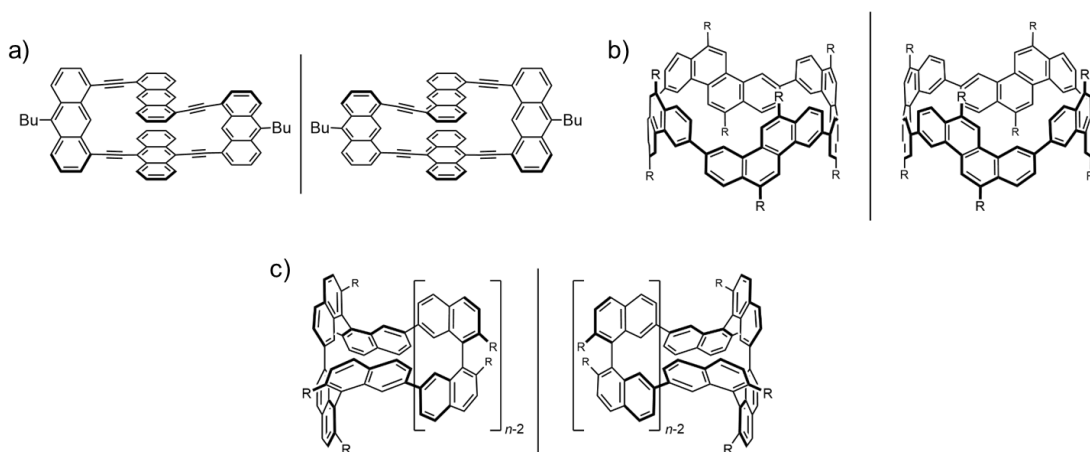


Figure 2-30. Chirality on the basis of cyclic skeleton.

キラルカラムを用いた光学分割を様々な条件で検討した結果、ヘキサン/2-プロパノール = 99.8 : 0.2 の展開溶媒を用いることにより、2つのエナンチオマーに分離することに成功した (**Figure 2-31**)。光学分割した **CP5** の円二色性 (CD) スペクトルおよび円偏光発光 (CPL) スペクトルを測定したところ、上下対称の鏡像シグナルが観測されたことから、それらがエナンチオマーであることが確認できた (**Figure 2-32**)。CD スペクトルから算出した g_{abs} 値は 1.0×10^{-3} (409 nm) であった。(R, S, R, S, R)-**CP5** の CD スペクトルを DFT で計算したところ、1st fraction のピークと良く一致したため、それぞれのピークを帰属した (**Figure 2-33**)。SpecDis プログラム⁶³を用いた解析では一致率が 0.54 と判定された。また、CPL の g_{lum} 値は 1.0×10^{-3} と有機分子の中では比較的大きい値が得られた。また、DFT 計算により g_{abs} 値の理論値を算出した結果、 3.6×10^{-3} が得られ、実験値は理論計算によっても支持された (**Figure 2-34**)。

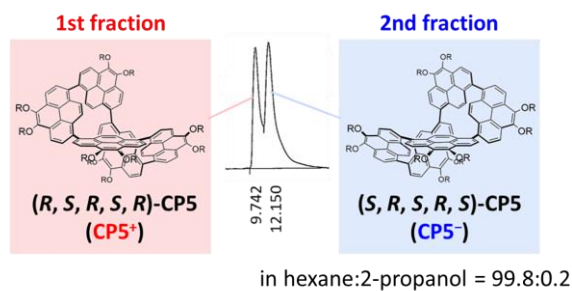


Figure 2-31. (a) Chiral separation of racemate **CP5**.

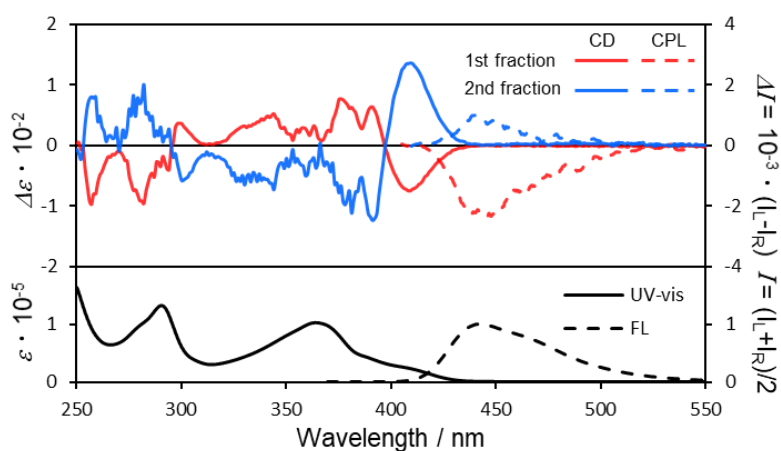


Figure 2-32. Circular dichroism (CD) (solid line) and circularly polarized luminescence (CPL) (broken line) spectra of **CP5** in hexane.

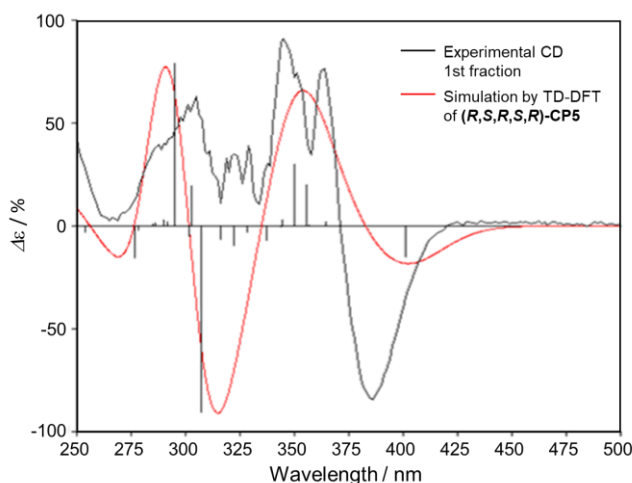


Figure 2-33. Comparison of experimental CD spectrum with simulated one by TD-DFT calculations.

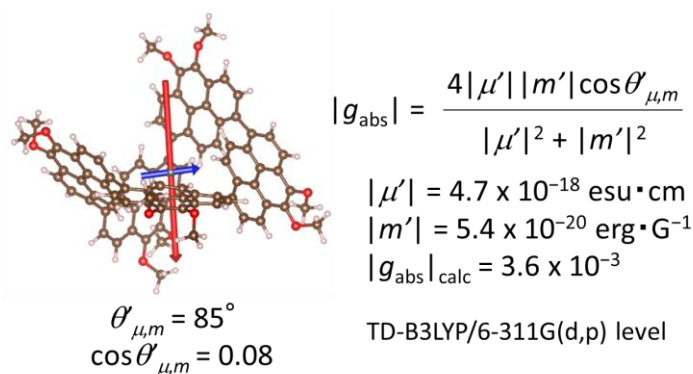


Figure 2-34. Theoretical calculation of g_{abs} value.

CP5 のラセミ化速度は、**(R,S,R,S,R)-CP5** の CD スペクトルの減少から算出した。この時、連続した *R* のどちらか一つの結合が反転することで、そのエナンチオマーである **(S,R,S,R,S)** 配座へと変換されるため、一次解析を行った。このことは末端構造をもたない環構造にユニークな特性である。その結果、反応速度定数 $2.5 \times 10^{-4} / \text{s}$ 、半減期 0.4 時間、活性化エネルギー 22 kcal/mol と見積もられた (**Figure 2-35**)。CP5 のラセミ化の活性化エネルギーは、40°Cにおける 1,1'-ビナフチルのラセミ化と同程度のエネルギーである (**Figure 2-36**)⁶⁴。活性化障壁が低くラセミ化が早いことは、すなわち適切なキラルゲスト分子やキラルな環境下で片方のエナンチオマーに寄せるキラル転写が期待できる (**Figure 2-37**)⁶⁵⁻⁵⁵。

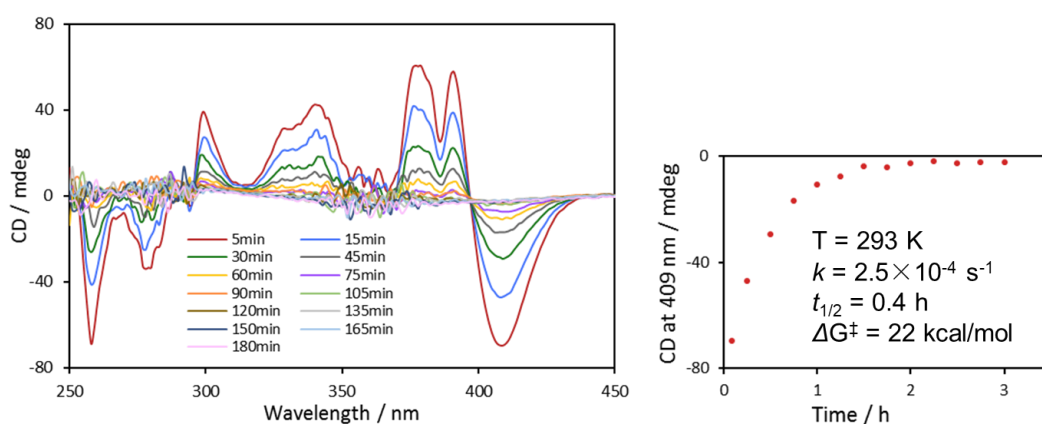


Figure 2-35. Racemization kinetics of CP5.

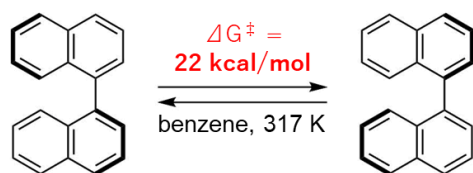


Figure 2-36. Racemization kinetics of binaphthyl.

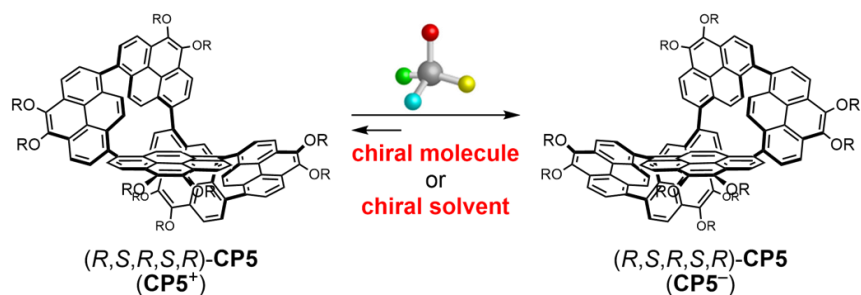


Figure 2-37. Equilibrium of two enantiomers with a chiral guest.

CP7についてもCP5と同様にDFT計算によって構造最適化したところ、環状にらせんを巻いていた (**Figure 2-38**)。しかし、これまでに光学分割できる条件を見つけれられておらず、ラセミ化が十分に早い可能性がある。

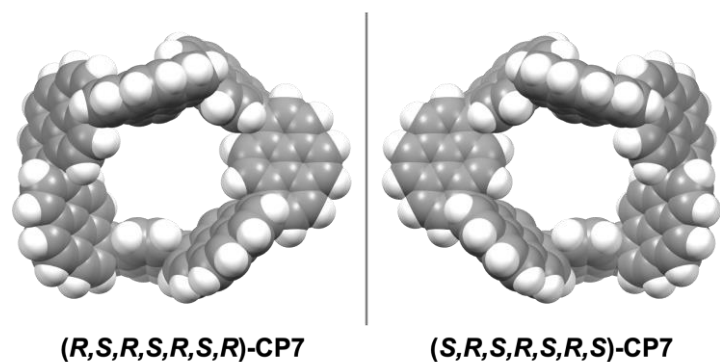


Figure 2-38. Optimized Structures of CP7 by DFT calculations.

2-6. 反芳香族性ユニットを組み込んだ分子性グラフェンの合成検討

グラファイト (黒鉛) の原子層一層分のシート状化合物であるグラフェンは、触媒能など優れた性能を持つため世界中で研究が盛んに行われているが、従来利用されている化学的剥離法や機械的剥離法に代表されるトップダウン法では、得られるグラフェンの形が統一されないために一定の性能を発揮することが難しい。一方、有機合成の方法を用いたボトムアップ式のグラフェンの作製方法では、分子の形を厳密に制御できるが合

成方法は発展途上であり、コストも高いことが課題となっている。また、平面の芳香族化合物はその規則正しく並んだパッキング構造により溶解性が低いことも問題となる。これらナノグラフェンは、非平面になることにより溶解性が向上するなど全く異なった性質を示すため、上述の課題の解決策として非常に注目されている。この性質は、デバイスへの応用において大いに有利になる。

非平面カーボンナノシートの1つにサーキュレンが挙げられる。サーキュレンは、複数のベンゼン環が辺同士でつながり縮環した分子であり、[7]サーキュレン以上は歪みの大きな非平面分子である。[8]サーキュレン (**Figure 2-39**) の中央には8員環のシクロオクタテトラエン (COT) が描ける。COTは平面構造をとるときには反芳香族性を示す (**Figure 2-40**)⁶⁷。Wuらによる炭素のみで骨格形成した[8]サーキュレンはHOMO-LUMOギャップの低下が見られ、p型半導体特性を示した⁶⁸。以上の知見を基に、CP4の縮環反応によって分子中央にCOTを有する湾曲グラフェンの合成を検討した。



Figure 2-39. Chemical structure of [8]circulene.

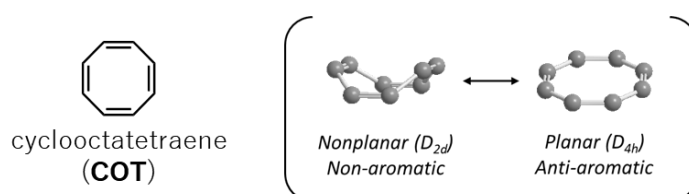
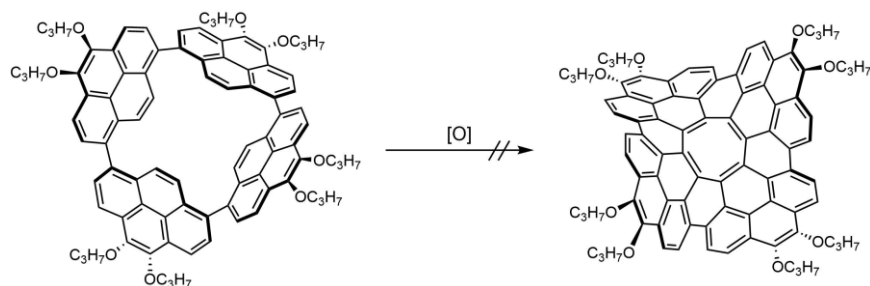


Figure 2-40. Structure and aromaticity of cyclooctatetraene (COT).

CP4を酸化的縮環することにより、中心に平面8員環 (COT) 構造をもつ湾曲分子性グラフェンが合成することを目指した。ピレンは4,5位に孤立した二重結合をもっているため、縮環することで中心の8員環に8 π 電子系をもたせ、反芳香族性に由来する高い電荷移動度が期待できる (**Scheme 2-7**)。



Scheme 2-7. Oxidative cyclodehydrogenation of CP4.

CP4 の酸化的縮環反応を様々な条件で検討したが、ほとんどすべての条件で原料回収となり、縮環反応は進行しなかった (Table 2-5)。この反応が進行しなかった理由として、ピレンの 9,10 位の反応性の低さが課題として考えられる。

Table 2-5. Examination of Oxidative cyclodehydrogenation of CP4.

entry	reagents	solvent	temp. (°C)	time (h)	results
1	FeCl ₃ (16 eq)	CH ₂ Cl ₂	-20	4	Almost SM recovery.
2	FeCl ₃ (16 eq)	CH ₂ Cl ₂ / MeNO ₂	-20	4	Almost SM recovery.
3	FeCl ₃ (16 eq)	CH ₂ Cl ₂ / MeNO ₂	-20	0.5	Almost SM recovery.
4	FeCl ₃ (16 eq)	CH ₂ Cl ₂ / MeNO ₂	r.t.	0.5	Almost SM recovery.
5	FeCl ₃ (16 eq)	CH ₂ Cl ₂ / MeNO ₂	60	0.5	Almost SM recovery.
6	DDQ (10 eq)	CH ₂ Cl ₂ / TfOH	r.t.	12	mixture
7	Cu(OTf) ₂ (24 eq), AlCl ₃ (24 eq)	CS ₂	r.t.	12	Almost SM recovery.

分子軌道計算を行い、ピレンの HOMO の係数を確認したところ、縮環反応させようとした 9,10 位の係数は相対的に小さく、反応性が低いことが明らかになった (Figure 2-41)。そのため、CP4 の 9,10 位の反応性を向上させる方法を考えた。

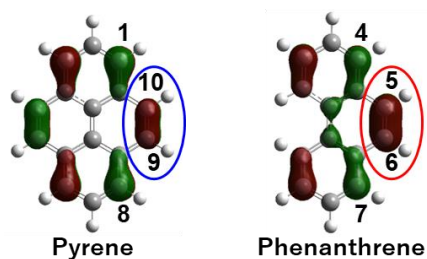


Figure 2-41. The highest occupied molecular orbitals of pyrene and phenanthrene.

(1) 1,8-環状ピレン 4 量体 (CP4) の 9,10 位の反応性を向上させる方法

ジケトピレンをアセタール保護した場合は、分子骨格がフェナントレンになるため、Figure 2-40 にあるとおり 9,10 位の反応性が向上する (Figure 2-42)。フェナントレン骨格を有する acetal-P1B を合成し⁶⁹、Ni(cod)₂ を用いた山本反応を行ったところ、3.2%の収率で acetal-CP4 を得た (Scheme 2-8)。その後、FeCl₃ や DDQ を用いた酸化的縮環反応により acetal-GS4 の合成を試みたが、どちらも反応は進行しなかった。

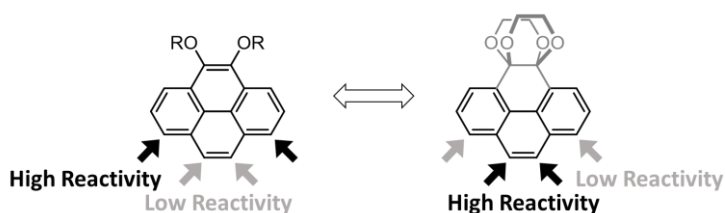
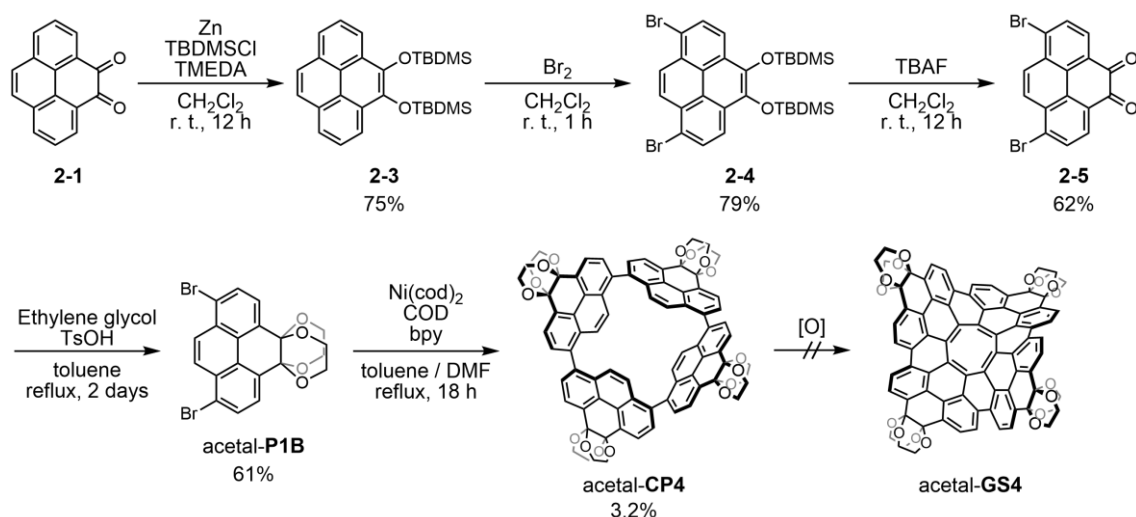


Figure 2-42. Reactivity of pyrene and phenanthrene



Scheme 2-8. Synthesis of acetal-CP4 and subsequent oxidative cyclodehydrogenation.

(2) 9,10-環状ピレン 4 量体 (9,10-CP4) を合成し、反応性の高い 1,8 位で縮環する方法

次に、反応性の低い 9,10 位で先に環化し、その後反応性の高い 1,8 位で酸化縮環する 2 つ目のルートを試みた (Figure 2-43)。

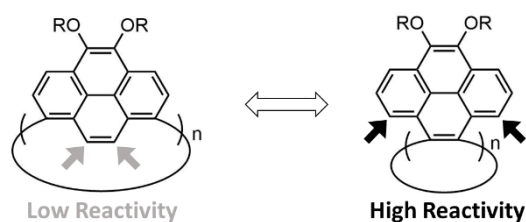
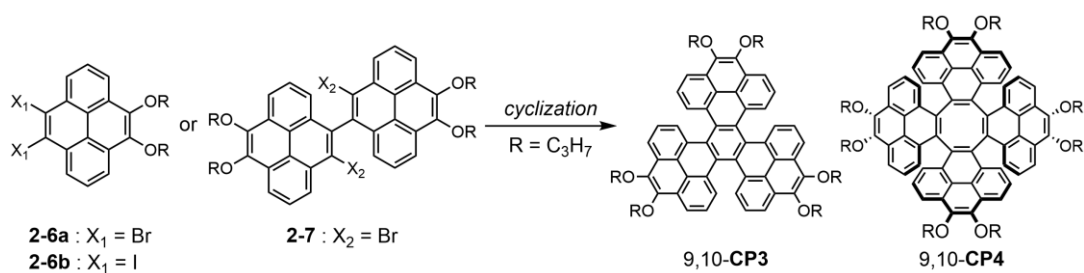


Figure 2-43. Reactivity at 1,8- and 9,10-positions of CP4.

このルートであれば先に COT を作ることができ、縮環してできる部分が安定な 6 員環になる。また、1,8-CP4 は反応点同士の距離が離れているため反応しにくい、9,10-CP4 であれば反応させたい炭素同士が近づきやすく反応が進行しやすいと考えられる。

種々の条件を用いて 9,10-CP4 の合成を試みた (Scheme 2-9, Table 2-6)。Entry 1 の条件では、9,10-CP3 が 60% の単離収率で得られた。entry 2 および 3 では 9,10-CP4 がわずかながら生成していることを質量分析により確認しているが、単離するには至らなかった。



Scheme 2-9. Synthetic attempts of 9,10-CP4.

Table 2-6. Examination of reaction conditions for synthesis of 9,10-CP4.

entry	reagents	solvent	temp. (°C)	time (h)	results
1	FeCl ₃ (16 eq)	CH ₂ Cl ₂	-20	4	Almost SM recovery.
2	FeCl ₃ (16 eq)	CH ₂ Cl ₂ / MeNO ₂	-20	4	Almost SM recovery.
3	FeCl ₃ (16 eq)	CH ₂ Cl ₂ / MeNO ₂	-20	0.5	Almost SM recovery.
4	FeCl ₃ (16 eq)	CH ₂ Cl ₂ / MeNO ₂	r.t.	0.5	Almost SM recovery.
5	FeCl ₃ (16 eq)	CH ₂ Cl ₂ / MeNO ₂	60	0.5	Almost SM recovery.
6	DDQ (10 eq)	CH ₂ Cl ₂ / TfOH	r.t.	12	mixture
7	Cu(OTf) ₂ (24 eq), AlCl ₃ (24 eq)	CS ₂	r.t.	12	Almost SM recovery.

合成を試みていた **GS4** は分子軌道計算の結果、酸化電位が低く、不安定であることが示唆された (Figure 2-44)。そのため、**GS4** を単離するためには生成物の酸化に対する

安定性を向上させる必要があると考えた。分子設計を見直し CP4 にピラジン環を組み込んだ NCP4 を合成し (Scheme 2-10)、その縮環反応により酸化電位が向上した NGS4 の合成を試みた (Scheme 2-11)。NCP4 の酸化的縮環反応を様々な条件で検討したが、塩化鉄を用いた entry 1 および 2 の条件では反応は進行せず、DDQ を用いた entry 3 および 4 の条件では化合物が分解してしまった (Table 2-7)。

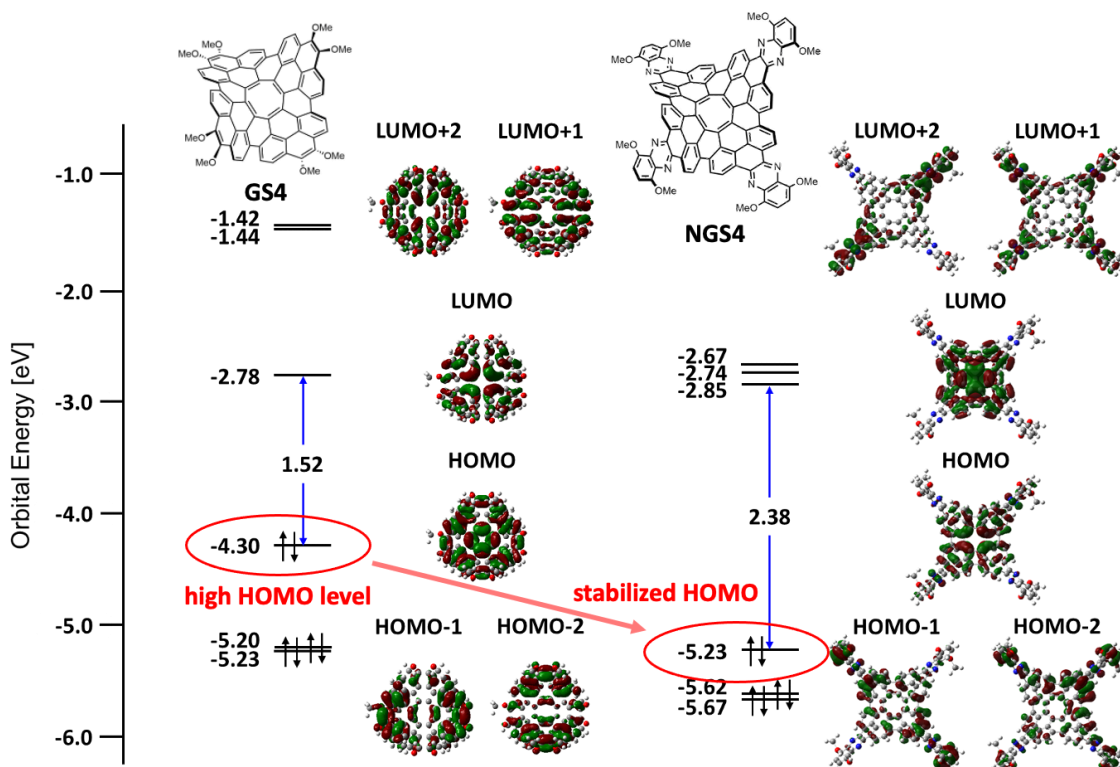
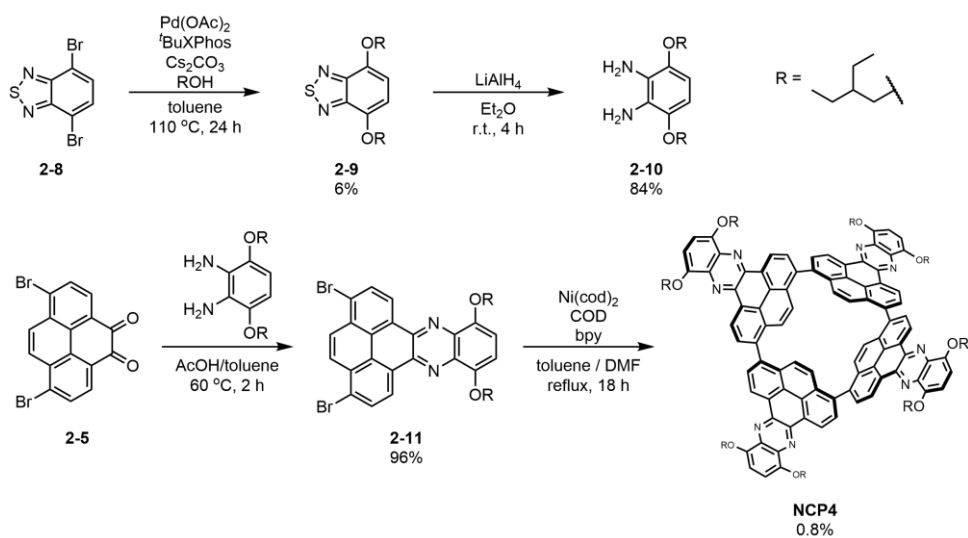
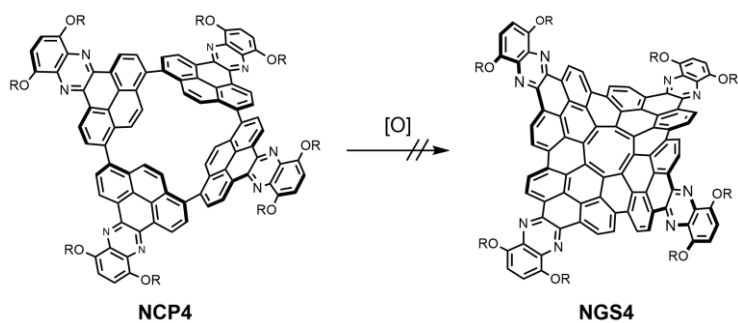


Figure 2-44. MOs of GS4 and NGS4 based on the B3LYP/6-311G(d,p) level of theory.



Scheme 2-10. Synthesis of NCP4.



Scheme 2-10. Oxidative cyclodehydrogenation of NCP4.

Table 2-7. Examination of reaction conditions for synthesis of NGS4.

entry	reagents	solvent	temp.	time	Result
1	FeCl ₃ (12 eq) in CH ₃ NO ₃	CH ₂ Cl ₂	r. t.	3 days	no reaction
2	FeCl ₃ (12 eq) in CH ₃ NO ₃	toluene	80 °C	12 h	no reaction
3	DDQ (12 eq), TfOH	CH ₂ Cl ₂	r. t.	3 days	decomposition
4	DDQ (12 eq), TfOH	CH ₂ Cl ₂	-20 °C	18 h	the alkoxy groups were removed to form the hydroxy groups

2-7. 結論

1,8-ジブロモピレンの $\text{Ni}(\text{cod})_2$ を用いたカップリング反応により、一連の直接結合型環状ピレン多量体 CP_n の生成を 19 量体まで確認し、3 量体から 8 量体までを単離することに成功した。 CP_3 は高度に歪んだ構造であり、近接化によるピレン間の強力な電子的相互作用のため、全ピレン系発光団の中で最も長波長である 599 nm のオレンジ色発光を示した。また、室内光下で酸素挿入反応が進行した。 CP_4 は C_{60} フラーレンや C_{70} フラーレンをゲスト分子として取り込み、1:2 錯体を形成した。 CP_5 は不斉ねじれの立体配座をとっており、光学分割に成功した異性体の CD および CPL のシグナルを観測した。それぞれの環サイズに応じたユニークな特性を明らかにすることができた。環状 6 量体以上の多量体についても大きなゲスト分子との相互作用やダイナミックな構造変換など、それぞれの構造的長を活かした機能を発揮すると期待できる。

これらの特性はいずれもピレンが 1 位同士で直接結合することで、ペリ位 (10 位) の水素同士が立体的に反発することが鍵となっている。当初目的とした 8 員環を組み込んだグラフェンナノシートの合成には至らなかったため、都度問題点を洗い出しその改善を試みたが、現在まで解決していない。そこで次章ではピレン同士が異なる位置で直接結合する場合に起こる構造的特徴について議論する。

2-8. Supporting Information

2-8-1. Instrumentation and Materials

^1H NMR (500 MHz) and ^{13}C NMR (100 MHz, 126 MHz, and 150 MHz) spectra were recorded with JEOL JNM-ECX400 spectrometer, JEOL JNM-ECX500 spectrometer, and 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 (EI magnetic sector (70 eV)) and a BRUKER Autoflex II (MALDI-spiral TOF MS). X-ray crystallographic data were recorded at 90 K with a BRUKER-APEXII X-Ray diffractometer using Mo-K α radiation equipped with a large area CCD detector.

UV/Vis absorption spectra were measured with a JASCO UV/Vis/NIR spectrophotometer V-570, and fluorescence spectra were measured with a JASCO PL spectrofluorometer FP-6600. Fluorescence quantum yields were measured on a HAMAMATSU Absolute PL Quantum Yield Measurement System C9920-02G. Near infrared fluorescence measurements were performed on a Fluorolog-3 (FL3-11-NIR, Horiba Jobin Yvon), using a 450 W Xenon lamp. The emission was detected using a liquid N₂-cooled InGaAs detector (DSS-IGA020L). Optical separations were performed through a SUMICHIRAL OA-3100 chiral column with a diode array detector SPD-M10A. CD spectra were recorded using a JASCO J-820 spectropolarimeter. CPL and PL spectra were collected using a JASCO CPL-200 spectrofluoropolarimeter.

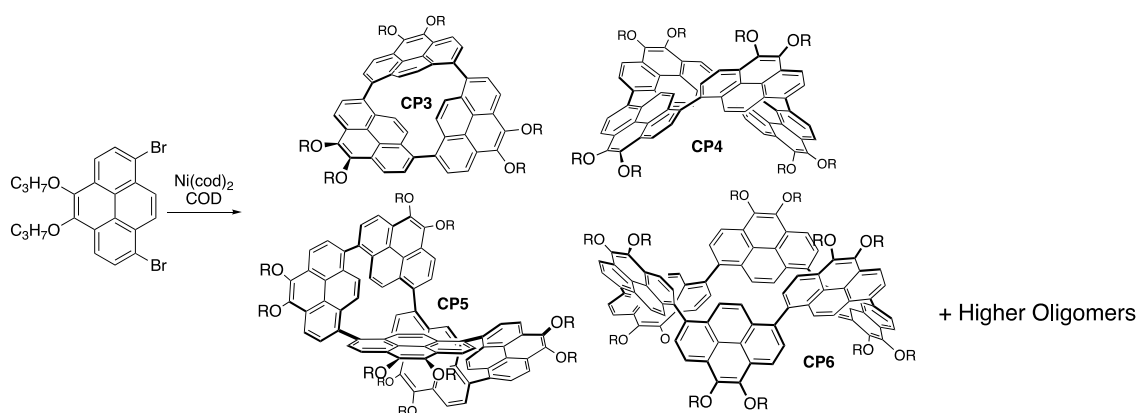
TLC, PLC and gravity column chromatography were performed on Art. 5554 (Merck KGaA) plates, Art. 13792 (Merck KGaA) plates and silica gel 60N (Kanto Chemical), respectively. All solvents and chemicals were reagent-grade quality, obtained commercially, and used without further purification. For spectral measurements, spectral-grade CH₂Cl₂ was purchased from Nacalai Tesque.

2-8-2. Experimental Sections

4,5-Di(*n*-propoxy)pyrene (P1)⁶: To a solution of pyrene-4,5-dione (1.16 g, 5.00 mmol) in THF (20 mL) and H₂O (20 mL) were added tetra-*n*-butylammonium bromide (TBAB) (484 mg, 1.50 mmol) and Na₂S₂O₄ (2.61 g, 15.0 mmol). After 5 min, a solution of KOH (2.28 g, 40.0 mmol) in H₂O (20 mL) was added to the reaction mixture followed by 1-bromopropane (2.27 mL, 25.0 mmol). The red colored reaction mixture was stirred at 100°C for 12 h. The reaction mixture was cooled and extracted with AcOEt. The layers were separated and the aqueous phase was extracted with AcOEt. The combined organic extracts were washed with water followed by brine and dried

over Na_2SO_4 . The solvent was removed under reduced pressure. The crude products were subjected to silica gel column chromatography ($R_f = 0.35$ with $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexanes} = 1:5$) to give 4,5-dipropoxy pyrene (**P1**) (1.52 g, 94%) as a colorless oil. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.50$ (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 8.14 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 8.06 (s, 2H), 8.02 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 4.31 (t, $J = 7.0$ Hz, 4H), 2.01 (m, 4H) and 1.18 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.03$, 131.05, 128.89, 127.30, 125.93, 124.28, 122.83, 119.40, 75.29, 23.84 and 10.84 ppm; HR-MS (EI): m/z : calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2$, 318.1620 $[M]^+$; found: 318.1626; UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 281 (31214), 332 (20658) and 346 (25308) nm; FI (CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{ex}} = 346$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 381$ and 401 nm, $\Phi_F = 0.08$; FI (solid, $\lambda_{\text{ex}} = 346$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 420$ nm, $\Phi_F = 0.12$.

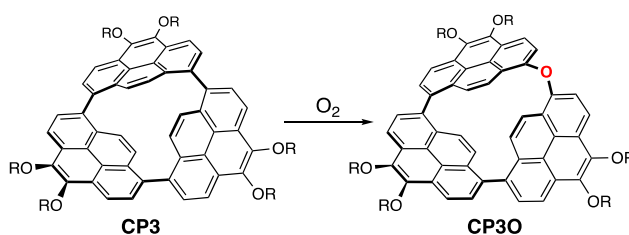
1,8-Dibromo-4,5-di(*n*-propoxy)pyrene (P1B)⁷: Bromine (0.34 mL, 6.60 mmol) was added dropwise to a solution of **P1** (955 mg, 3.00 mmol) in CH_2Cl_2 (25 mL) over 5 min at room temperature. After complete addition of bromine, stirring was continued at room temperature for 5 min. The reaction mixture was poured into sodium thiosulfate solution and the layers were separated. The organic phase was washed with water followed by brine and dried over Na_2SO_4 . The solvent was removed under reduced pressure. The crude products were subjected to silica gel column chromatography ($R_f = 0.20$ with $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexanes} = 1:10$) to give 1,8-dibromo-4,5-di(*n*-propoxy)pyrene (1.37 g, 96%) as a white solid. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.53$ (s, 2H), 8.38 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 8.28 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 4.29 (t, $J = 7.0$ Hz, 4H), 1.98 (m, 4H) and 1.17 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.70$, 130.71, 129.39, 128.65, 127.44, 123.44, 120.81, 119.91, 75.37, 23.76 and 10.80 ppm; HR-MS (EI): m/z : calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_2$, 473.9830 $[M]^+$; found: 473.9820, 475.9807, 477.9792.



1,8-Linked cyclic pyrene oligomers CP n ⁷⁰: A mixture of 2,2'-bipyridine (300 mg, 1.92 mmol), 1,5-cyclooctadiene (0.24 mL, 1.92 mmol), $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (528 mg, 1.92 mmol) in toluene (1.76 mL)

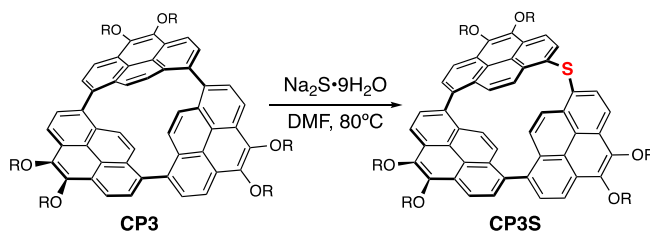
and DMF (1.76 mL) was heated at 80°C for 30 min under Ar. A solution of 1,8-dibromo-4,5-dipropoxyppyrene (382 mg, 0.80 mmol) in toluene (7.0 mL) was added to the solution, and the whole was refluxed for 18 h under Ar. After cooling to room temperature, the reaction mixture was quenched with 10% HCl for 1 h. The solid was collected by filtration and rinsed with toluene. The filtrate was treated with water, and the organic materials were extracted with toluene. The combined organic solution was washed with brine and dried over Na₂SO₄, and evaporated to give crude products. The crude products were separated by silica gel column chromatography ($R_f = 0.20$ with CH₂Cl₂/hexanes = 1:2) and gel permeation chromatography (CHCl₃ eluent) to give **CP3** (8.9 mg, 3.5%) as a red solid, **CP4** (8.8 mg, 3.5%), **CP5** (7.8 mg, 3.1%), **CP6** (5.1 mg, 2.1%), **CP7** (0.7 mg, 0.3%) and **CP8** (1.3 mg, 0.5%) as yellow solids. **CP3**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.67$ (d, $J = 8.0$ Hz, 6H), 8.60 (d, $J = 8.0$ Hz, 6H), 6.99 (s, 6H), 4.39 (t, $J = 7.0$ Hz, 12H), 2.06 (m, 12H) and 1.22 (t, $J = 7.5$ Hz, 18H) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 144.03$, 134.75, 129.51, 128.33, 127.89, 125.52, 123.41, 118.94, 75.58, 23.88 and 10.88 ppm; HR-MS (Spiral MALDI): m/z : calcd for C₆₆H₆₀O₆, 948.4384 [M]⁺; found: 948.4383; UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ [10^3 M⁻¹ cm⁻¹]) = 298 (16.9), 395 (16.1) and 505 (4.34) nm; FI (CH₂Cl₂, $\lambda_{\text{ex}} = 395$ nm): $\lambda_{\max} = 599$ nm, $\Phi_F = 0.34$; FI (solid, $\lambda_{\text{ex}} = 395$ nm): $\lambda_{\max} = 635$ nm, $\Phi_F = 0.04$. **CP4**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.67$ (d, $J = 8.5$ Hz, 8H), 8.18 (d, $J = 8.5$ Hz, 8H), 7.34 (s, 8H), 4.41 (t, $J = 7.0$ Hz, 16H), 2.06 (m, 16H) and 1.22 (t, $J = 7.5$ Hz, 24H) ppm; ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): $\delta = 144.00$, 135.73, 129.64, 128.86, 126.10, 122.67, 119.52, 75.41, 23.88 and 10.87 ppm; HR-MS (Spiral MALDI): m/z : calcd for C₈₈H₈₀O₈, 1264.5848 [M]⁺; found: 1264.5851; UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ [10^3 M⁻¹ cm⁻¹]) = 288 (46.7), and 363 (37.2) nm; FI (CH₂Cl₂, $\lambda_{\text{ex}} = 363$ nm): $\lambda_{\max} = 465$ nm, $\Phi_F = 60\%$; FI (solid, $\lambda_{\text{ex}} = 363$ nm): $\lambda_{\max} = 498$ nm, $\Phi_F = 12\%$. **CP5**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.66$ (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 8.60 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.55 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.51 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.49 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.42 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.27 (s, 2H), 8.20 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H), 8.01 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.91 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H), 7.70 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.49 (d, $J = 10.0$ Hz, 2H), 5.72 (d, $J = 10.0$ Hz, 2H), 4.37 (m, 20H), 2.03 (m, 20H), and 1.19 (m, 30H) ppm; ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): $\delta = 144.12$, 143.95, 143.76, 143.57, 143.44, 136.98, 136.72, 135.98, 135.59, 135.25, 133.42, 133.33, 131.34, 130.36, 129.79, 128.81, 128.74, 128.57, 128.51, 128.47, 127.45, 126.22, 126.01, 125.67, 125.55, 125.43, 124.86, 122.97, 122.79, 122.63, 122.56, 122.46, 119.58, 119.51, 118.77, 118.57, 118.47, 75.38, 75.27, 75.23, 58.51, 23.87, 23.83, 18.45, 10.85 and 10.81 ppm; HR-MS (Spiral MALDI): m/z : calcd for C₁₁₀H₁₀₀O₁₀, 1580.7311 [M]⁺; found: 1581.7313; UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ [10^3 M⁻¹ cm⁻¹]) = 290 (96.6), and 367 (77.7) nm; FI (CH₂Cl₂, $\lambda_{\text{ex}} = 367$ nm): $\lambda_{\max} = 455$ nm, $\Phi_F = 64\%$; FI (solid, $\lambda_{\text{ex}} =$

367 nm): $\lambda_{\max} = 483$ nm, $\Phi_F = 14\%$. **CP6**: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.57$ (d, $J = 8.0$ Hz, 12H), 8.00 (d, $J = 8.0$ Hz, 12H), 7.36 (s, 12H), 4.37 (m, 24H), 2.03 (m, 24H) and 1.19 (t, $J = 7.0$ Hz, 36H) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.09, 135.50, 130.02, 129.21, 128.68, 125.54, 123.20, 118.66, 75.46, 23.87$ and 10.84 ppm; HR-MS (Spiral MALDI): m/z : calcd for $\text{C}_{132}\text{H}_{120}\text{O}_{12}$, 1896.8774 [M] $^+$; found: 1897.8768; UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]) = 293 (14.3), and 375 (11.8) nm; FI (CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{ex}} = 375$ nm): $\lambda_{\max} = 456$ nm, $\Phi_F = 68\%$; FI (solid, $\lambda_{\text{ex}} = 375$ nm): $\lambda_{\max} = 487$ nm, $\Phi_F = 28\%$. **CP7**: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.63$ (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 8.61-8.56 (m, 8H), 8.53 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.51 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.44 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.38 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H), 8.26 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.14 (d, $J = 10.0$ Hz, 2H), 8.08 (s, 2H), 8.00-8.97 (m, 4H), 7.91 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.85 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.82 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.78 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.14-7.10 (m, 4H), 4.45-4.25 (m, 28H), 2.08-1.96 (m, 28H), and 1.24-1.14 (m, 42H) ppm; HR-MS (Spiral MALDI): m/z : calcd for $\text{C}_{154}\text{H}_{140}\text{O}_{14}$, 2213.0238 [M] $^+$; found: 2213.0238; UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]) = 295 (18.2), and 388 (13.3) nm; FI (CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{ex}} = 388$ nm): $\lambda_{\max} = 484$ nm, $\Phi_F = 43\%$; FI (solid, $\lambda_{\text{ex}} = 388$ nm): $\lambda_{\max} = 506$ nm, $\Phi_F = 2\%$. **CP8**: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.62$ (d, $J = 8.0$ Hz, 16H), 8.16 (d, $J = 9.0$ Hz, 16H), 7.94 (s, 16H), 4.39-4.37 (m, 32H), 2.07-2.04 (m, 32H) and 1.21 (t, $J = 7.5$ Hz, 48H) ppm; HR-MS (Spiral MALDI): m/z : calcd for $\text{C}_{176}\text{H}_{160}\text{O}_{16}$, 2529.1701 [M] $^+$; found: 2529.1689; UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]) = 295 (23.2), and 403 (18.3) nm; FI (CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{ex}} = 403$ nm): $\lambda_{\max} = 466$ nm, $\Phi_F = 55\%$; FI (solid, $\lambda_{\text{ex}} = 403$ nm): $\lambda_{\max} = 500$ nm, $\Phi_F = 4\%$.



CP30: A conical flask containing **CP3** (4.6 mg, 5.0 μmol) in CH_2Cl_2 (900 mL) was left in the air under room light at r. t. for 3 days. The solvent was evaporated in vacuo to give **CP30** in 81% NMR yield (internal reference material: HMDS). The crude products were separated by silica gel column chromatography ($R_f = 0.18$ with $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexanes} = 1:2$) and were subjected to precipitation from $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ to give **CP30** (2.7 mg, 58%) as a yellow solid. **CP30**: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.90$ (d, $J = 10$ Hz, 2H), 8.75 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.59 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.53 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.43 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 8.394 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.386 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.92 (d, $J = 10$ Hz, 2H), 5.87 (s, 2H), 4.49 (m, 4H), 4.27 (m, 8H), 2.14 (m, 4H),

1.98 (m, 8H), 1.29 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H) and 1.16 (t, $J = 7.5$ Hz, 12H) ppm; HR-MS (Spiral MALDI): m/z : calcd for $C_{66}H_{60}O_7$, 964.4334 [M]⁺; found: 964.4347; UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ [$M^{-1} cm^{-1}$]) = 295 (55282) and 363 (38979) nm; FI (CH_2Cl_2 , $\lambda_{ex} = 363$ nm): $\lambda_{max} = 481$ nm, $\Phi_F = 0.54$; FI (xsolid, $\lambda_{ex} = 363$ nm): $\lambda_{max} = 492$ nm, $\Phi_F = 0.23$.



CP3S: A Schlenk tube containing **CP3** (8.0 mg, 8.4 μ mol) and $Na_2S \cdot 9H_2O$ (20 mg, 84 μ mol) was evacuated and then refilled with Ar. Dry DMF (5 mL) was added and mixture was heated at 80°C for 72 h in an oil bath with stirring. After cooling to room temperature, the organic materials were extracted with Et_2O . The combined organic solution was washed with brine, dried over Na_2SO_4 , and evaporated to give crude products. The crude products were separated by PLC ($R_f = 0.58$ with CH_2Cl_2 /hexanes = 1:1) to give **CP3S** in 67% conversion yield. **CP3S**: 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 9.15$ (d, $J = 9.5$ Hz, 2H), 8.77 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.68 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 8.58 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 8.42 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.41 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.02 (d, $J = 10$ Hz, 2H), 5.87 (s, 2H), 4.51 (m, 4H), 4.29 (m, 8H), 2.15 (m, 4H), 1.98 (m, 8H), 1.30 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H) and 1.15 (m, 12H) ppm; HR-MS (Spiral MALDI): m/z : calcd for $C_{66}H_{60}O_7$, 980.4105 [M]⁺; found: 980.4113; UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ [$M^{-1} cm^{-1}$]) = 296 (44414) and 372 (34992) nm; FI (CH_2Cl_2 , $\lambda_{ex} = 372$ nm): $\lambda_{max} = 482$ nm, $\Phi_F = 0.44$; FI (solid, $\lambda_{ex} = 372$ nm): $\lambda_{max} = 525$ nm, $\Phi_F = 0.15$.

1H NMR titration of **CP4**: An aliquot of a solution of $PC_{61}BM$ (1.0×10^{-2} M in toluene- d_8) was added to a solution of **CP4** (4.0×10^{-4} M in toluene- d_8), and the resulting solutions were subjected to 1H NMR spectroscopy at 25°C (**Figures S2-1** and **S2-2**).

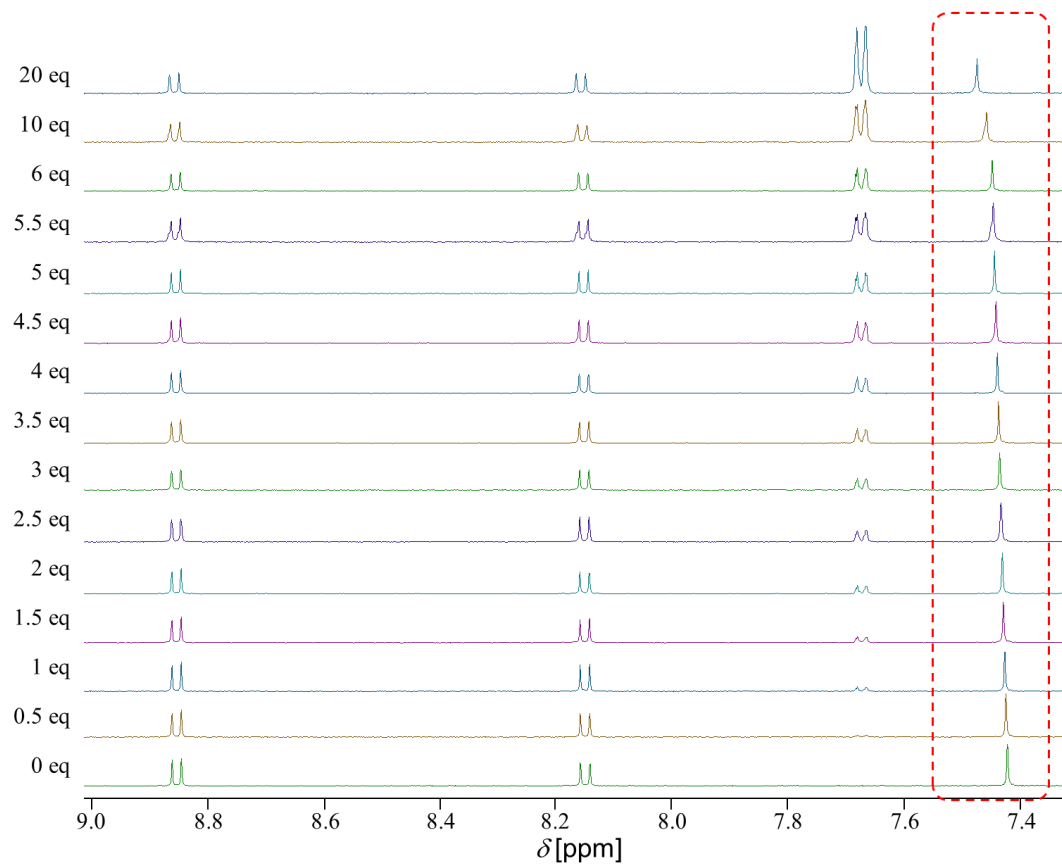


Figure S2-1. ¹H NMR titration spectra of CP4 with PC₆₁BM in toluene-*d*₈ at 25°C. [PC₆₁BM]/[CP4] = 0–20.

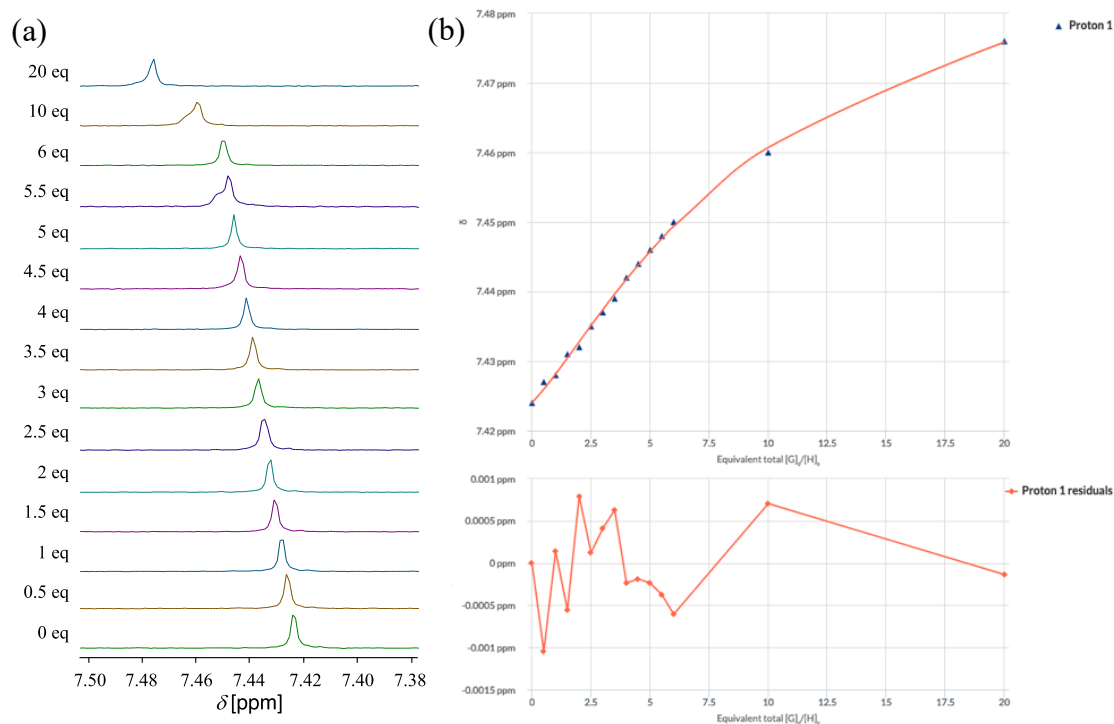


Figure S2-2. (a) Expansion of ¹H NMR titration spectra of **CP4** with PC₆₁BM marked in Figure S1. (b) Plots of chemical shift change *versus* [PC₆₁BM]_{total}/[**CP4**]. Nonlinear curve regression of the titration of **CP4** with PC₆₁BM for H¹ by using 1:2 binding model associated with the program BindFit.^[S1] Basing on this data set, the association constants K_1 and K_2 were estimated to be $765 \pm 15 \text{ M}^{-1}$ and $191 \pm 4 \text{ M}^{-1}$, respectively.

An aliquot of a solution of PC₇₁BM ($1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ in toluene-*d*₈) was added to a solution of **CP4** ($4.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ in toluene-*d*₈), and the resulting solutions were subjected to ¹H NMR spectroscopy at 25°C (**Figures S2-3** and **S2-4**).

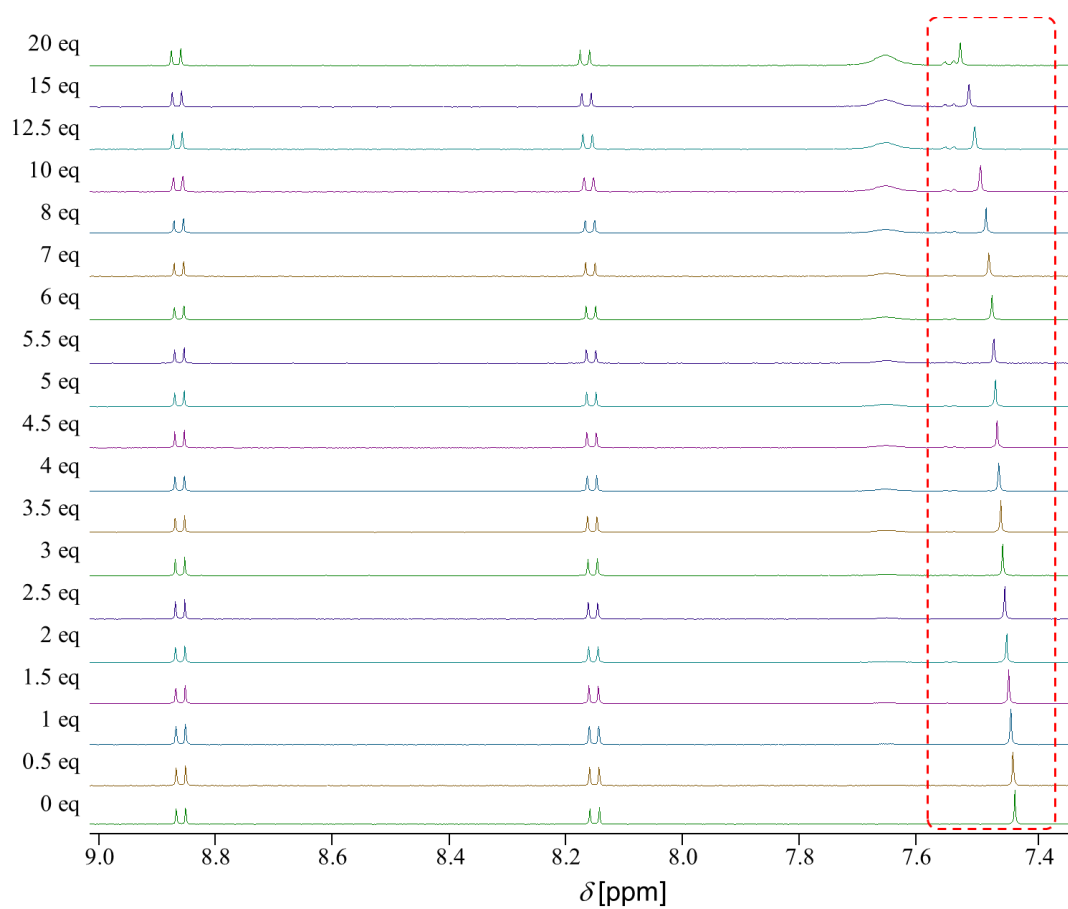


Figure S2-3. ¹H NMR titration spectra of CP4 with PC₇₁BM in toluene-*d*₈ at 25°C. [CP4] = 4.0 × 10⁻⁴ M, [PC₇₁BM] = 0–80 × 10⁻⁴ M.

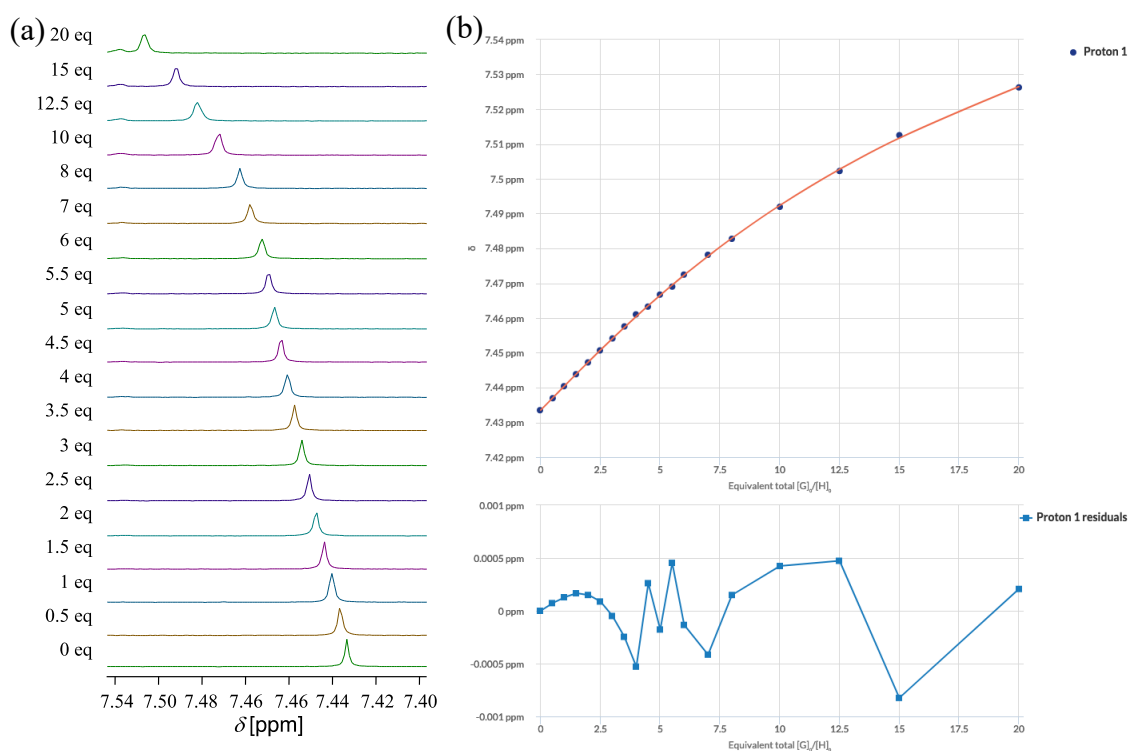


Figure S2-4. (a) Expansion of ^1H NMR titration spectra of **CP4** with PC_{71}BM marked in Figure S5. (b) Plots of chemical shift change *versus* $[\text{PC}_{71}\text{BM}]_{\text{total}}/[\text{CP4}]$. Nonlinear curve regression of the titration of **CP4** with PC_{71}BM for H^1 by using 1:2 binding model associated with the program BindFit.^[S1] Basing on this data set, the association constants K_1 and K_2 were estimated to be $196 \pm 1 \text{ M}^{-1}$ and $49 \pm 0.2 \text{ M}^{-1}$, respectively.

1,8-Dibromo-4,5-pyrenedione (2-5): 2-4 (1.86 g, 3.0 mmol) was dissolved in 107 mL of CH_2Cl_2 in an open flask. Tetrabutylammonium fluoride (TBAF) (7.5 mL of 1.0 M solution in THF, 7.5 mmol) was added, and the mixture was stirred overnight while air was slowly bubbled through the solution. The solvent was removed, and the dark orange solid was purified on a silica plug, eluting unreacted starting material with toluene and the orange product with dichloromethane. The solvent was removed to afford an orange solid (725 mg, 62%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.42$ (s, 2H), 8.38 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H) and 8.13 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H) ppm.

acetal-P1B: To a solution of **2-5** (226 mg, 0.58 mmol) in toluene (20 mL), 1.5 mL of ethylene glycol and p-toluenesulfonic acid (45 mg, 20% w/w) were added. The reaction mixture was refluxed for 48 h using a Dean-Stark apparatus. After completion of the reaction, the solution was allowed to cool to room temperature, CHCl_3 was added and the mixture was washed with aq. NaHCO_3 and dried over Na_2SO_4 . After removal of solvent under vacuum, the crude product was

recrystallization with CH₂Cl₂ to give 5a (94.3 mg, 0.20 mmol, 34%). The filtrate products were separated by silica gel column chromatography (CH₂Cl₂/Hex = 1:1) to give acetal-**P1B** (38.2 mg, 0.080 mmol, 14%). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.31 (s, 2H), 8.03 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.88 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 4.31 (br, 4H) and 3.76 (br, 4H) ppm.

acetal-**CPn**: A mixture of 2,2'-bipyridine (75.0 mg, 0.48 mmol), 1,5-cyclooctadiene (58.8 μL, 0.48 mmol), Ni(cod)₂ (132 g, 0.48 mmol) in toluene (0.44 mL) and DMF (0.44 mL) was heated at 80 °C for 30 min under Ar. A solution of acetal-**P1B** (95.2 mg, 0.20 mmol) in toluene (1.75 mL) was added to the solution, and the whole was refluxed for 18 h under N₂. After cooling to room temperature, the reaction mixture was quenched with 10% HCl for 1 h. The solid was collected by filtration and rinsed with toluene. The filtrate was treated with water, and the organic materials were extracted with toluene. The combined organic solution was washed with aq. NaCl, dried over Na₂SO₄, and evaporated to give crude products. The crude products were separated by silica gel column chromatography (CHCl₃) and gel permeation chromatography with CHCl₃ eluent to give acetal-**CP3** as a red solid, (1.0 mg, 3.4%), acetal-**CP4** (1.1 mg, 2.3%) and acetal-**CP5** (0.6 mg, 1.5%) as yellow solids. acetal-**CP3**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.09 (d, *J* = 7.4 Hz, 6H), 8.03 (d, *J* = 8.0 Hz, 6H), 7.12 (s, 6H), 4.36 (br, 12H) and 3.86 (br, 12H) ppm. acetal-**CP4**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.14 (d, *J* = 8.0 Hz, 8H), 7.77 (d, *J* = 7.4 Hz, 8H), 7.07 (s, 8H), 4.38 (s, 16H) and 3.90 (s, 16H) ppm. acetal-**CP5**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.10 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 8.09 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 8.03 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 8.01 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.98 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.95 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.91 (s, 2H), 7.80 (d, *J* = 9.5 Hz, 2H), 7.63 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.59 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.48 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.44 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.35 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.55 (d, *J* = 9.5 Hz, 2H), 6.00 (d, *J* = 10.0 Hz, 2H) and 4.70-3.49 (m, 42H) ppm.

4,7-Di(2'-ethyl-1'-butoxy)benzo[c]-1,2,5-thiadiazole (2-9): The reaction was performed in a 20 mL Schlenk flask under argon. To solution of 4,7-dibromobenzo[c]-1,2,5-thiadiazole (11.8 mg, 40.0 μmol), Pd(OAc)₂ (1.80 mg, 8.00 μmol), tBuXPhos (6.79 mg, 16.0 μmol) and Cs₂CO₃ (39.1 g, 120 μmol) in distilled anhydrous toluene (400 mL) and 2-ethyl-1-butanol (80 mL) was degassed. The reaction mixture was heated at 110 °C for 24 hours. The reaction mixture was cooled to room temperature and extracted with Et₂O. The organic layer was dried and evaporated, and the crude light orange product were separated by column chromatography (Hexane/CH₂Cl₂ = 1:0 to 1:1) and GPC (CHCl₃) to give 4,7-di(2'-ethyl-1'-butoxy)benzo[c]-1,2,5-thiadiazole (**2-9**) as a white solid. (677 mg, 6%). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.68 (s, 2H), 4.12 (t, *J* = 6.9 Hz,

4H), 2.01-1.94 (m, 4H) and 1.11 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H) ppm.

1,2-Diamino-3,6-di(2'-ethyl-1'-butoxy)benzene (2-10): 4,7-di(2'-ethyl-1'-butoxy)benzo[c]-1,2,5-thiadiazole (**2-9**) (570 mg, 1.69 mmol) was dissolved in ethanol (12 mL) at 0 °C. Under argon sodium borohydride (636 mg, 16.9 mmol) was added slowly to the reaction medium. After 18 h, cooled to 0 °C, the reaction mixture was cooled to room temperature and extracted with Et₂O. The organic layer was dried and evaporated, and the crude yellow product were separated by PTLC (Hexane/CH₂Cl₂ = 1:1) to give 1,2-diamino-3,6-di(2'-ethyl-1'-butoxy)benzene (87.7 mg, 17%). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.29$ (s, 2H), 3.84 (d, $J = 5.7$ Hz, 4H), 3.51 (s, 4H), 1.70-1.65 (m, 2H), 1.55-1.43 (m, 8H) and 0.93 (t, $J = 7.4$ Hz, 12H) ppm.

2-11: 1,8-Dibromo-4,5-pyrenedione (121 mg, 0.31 mmol) and 1,2-diamino-3,6-di(2'-ethyl-1'-butoxy)benzene (113 mg, 0.37 mmol) were dissolved in a mixture of AcOH (1.3 ml) and toluene (2.6 ml). Then, the solution was heated to 60 °C for 2 hour. After cooling to room temperature, the mixture was filtrated to give **NCP4** as a yellow solid (198 mg, 96%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.49$ (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 8.55 (s, 2H), 8.40 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.14 (s, 2H), 4.21 (d, $J = 6.0$ Hz, 4H), 2.06-2.00 (m, 2H), 1.79-1.65 (m, 8H) and 1.10 (t, $J = 7.6$ Hz, 12H) ppm.

NCP4: A mixture of 2,2'-bipyridine (300 mg, 1.92 mmol), 1,5-cyclooctadiene (0.24 mL, 1.92 mmol), Ni(cod)₂ (528 mg, 1.92 mmol) in toluene (3.50 mL) and DMF (3.50 mL) was heated at 80 °C for 30 min under Ar. A solution of compound **2-11** (530 mg, 0.800 mmol) in toluene (14.0 mL) was added to the solution, and the whole was refluxed for 18 h under Ar. After cooling to room temperature, the reaction mixture was quenched with 10% HCl for 1 h. The solid was collected by filtration and rinsed with toluene. The filtrated was treated with water, and the organic materials were extracted with toluene. The combined organic solution was washed with aq. NaCl, dried over Na₂SO₄, and evaporated to give crude products. The crude products were separated by silica gel column chromatography (Hexane/CH₂Cl₂=2/1) and GPC (CHCl₃) to give **NCP4** (3.4 mg, 0.8%) as a yellow solid.: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.69$ (d, $J = 7.5$ Hz, 8H), 9.51 (d, $J = 8.0$ Hz, 8H), 8.86 (d, $J = 7.5$ Hz, 8H), 8.02 (d, $J = 8.0$ Hz, 8H), 7.14 (s, 8H), 6.40 (s, 8H), 5.74 (s, 8H), 5.52 (s, 8H), 4.23 (d, $J = 5.5$ Hz, 16H), 2.00-1.92 (m, 16H), 1.78-1.60 (m, 64H), and 1.20-1.05 (m, 96H) ppm.

2-8-3. NMR

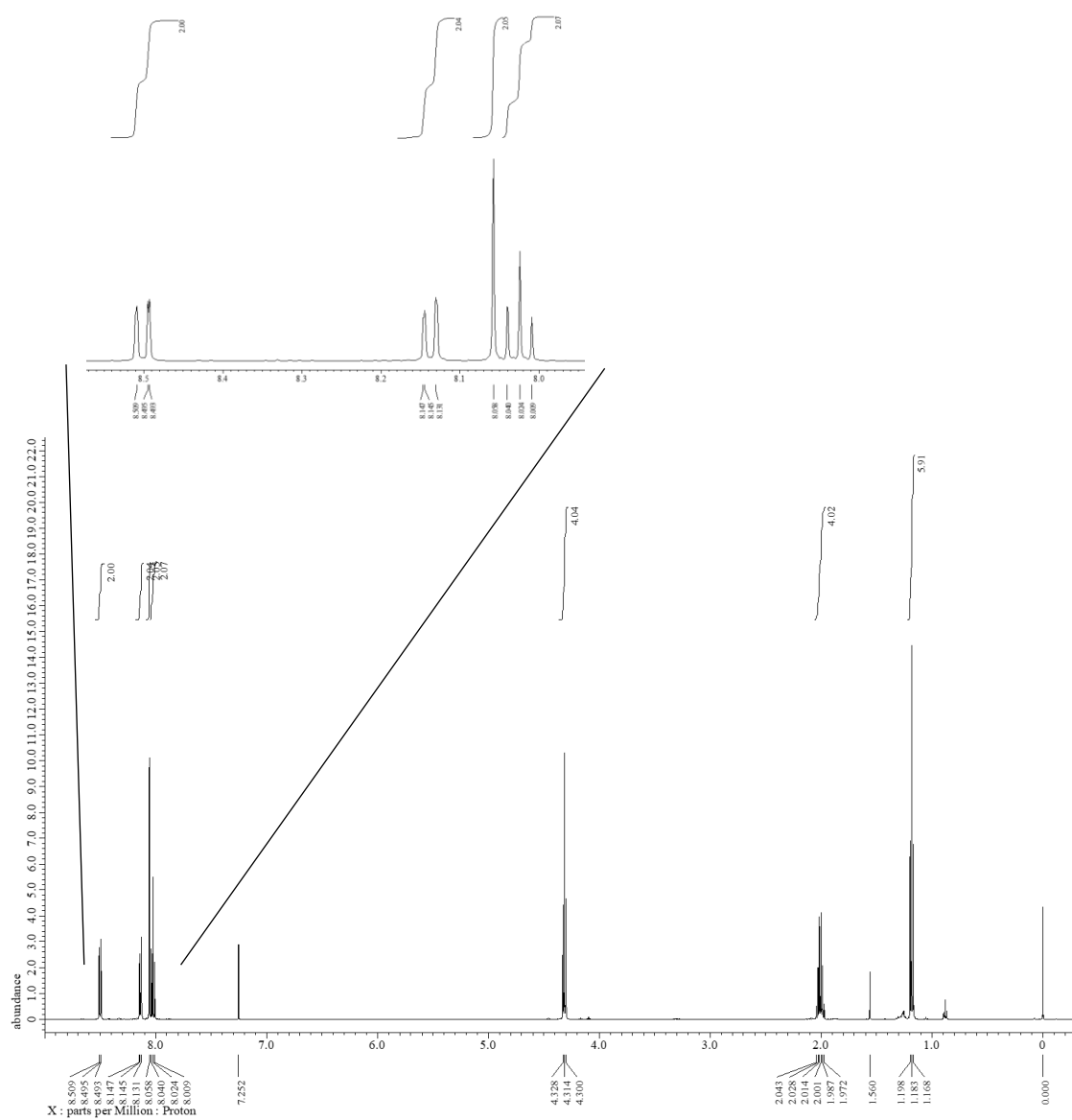


Figure S2-5. ^1H NMR spectrum of 4,5-dipropoxyppyrene (P1) in CDCl_3 at room temperature.

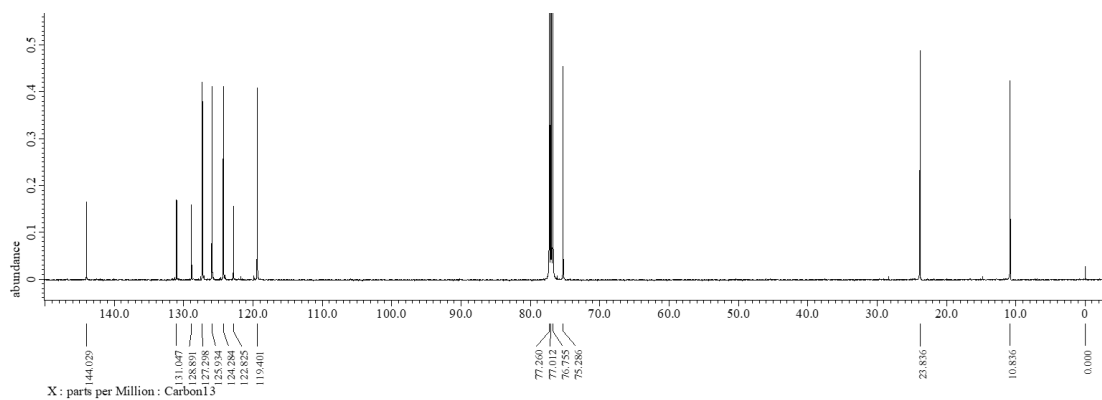


Figure S2-6. ^{13}C NMR spectrum of 4,5-dipropoxyppyrene (**P1**) in CDCl_3 at room temperature.

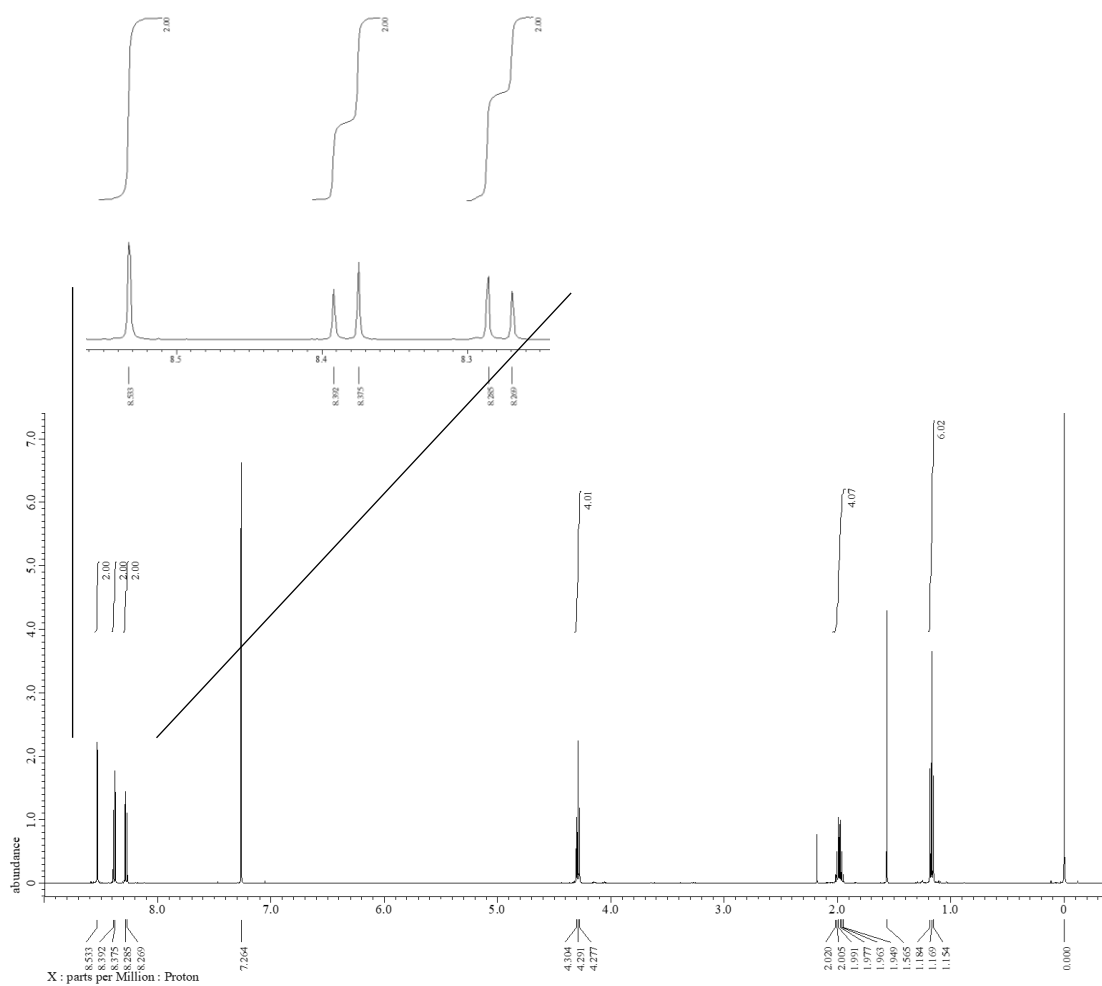


Figure S2-7. ^1H NMR spectrum of 1,8-dibromo-4,5-dipropoxyppyrene (**P1B**) in CDCl_3 at room temperature.

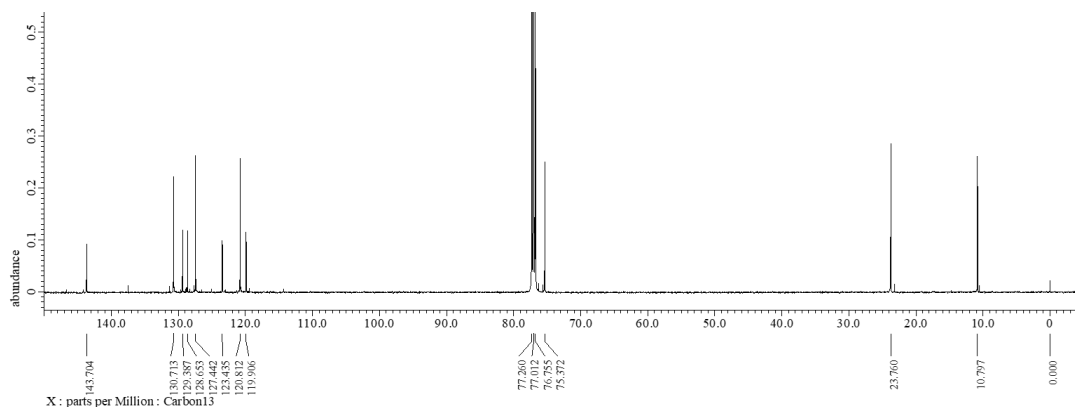


Figure S2-8. ^{13}C NMR spectrum of 1,8-dibromo-4,5-dipropoxyppyrene (**P1B**) in CDCl_3 at room temperature.

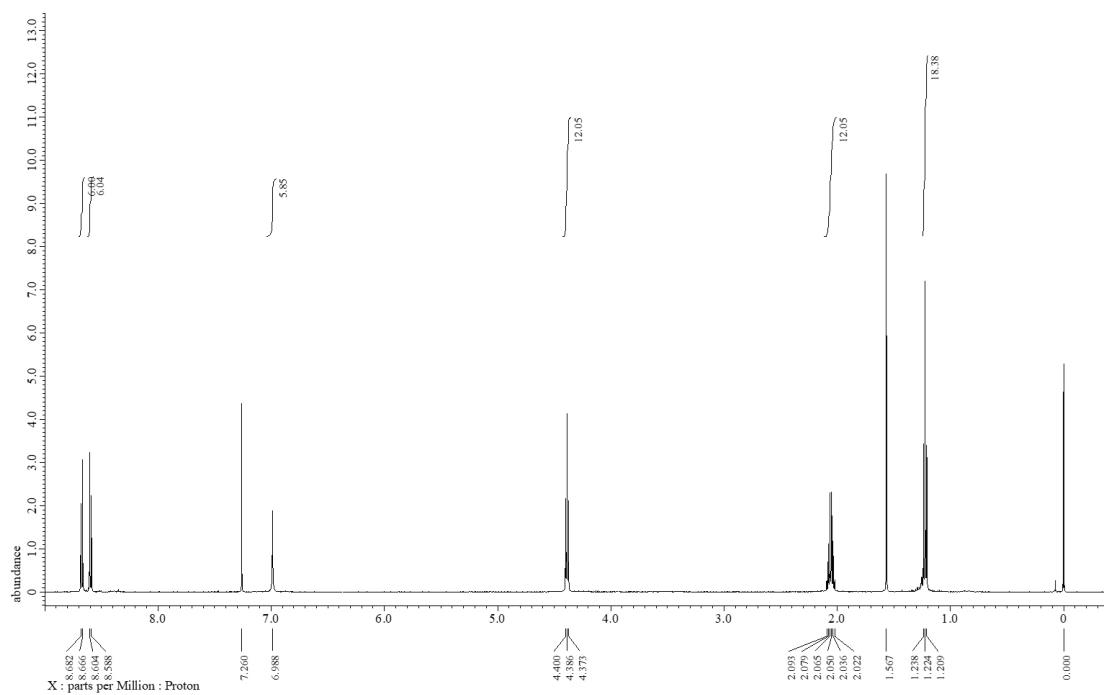


Figure S2-9. ^1H NMR spectrum of **CP3** in CDCl_3 at room temperature.

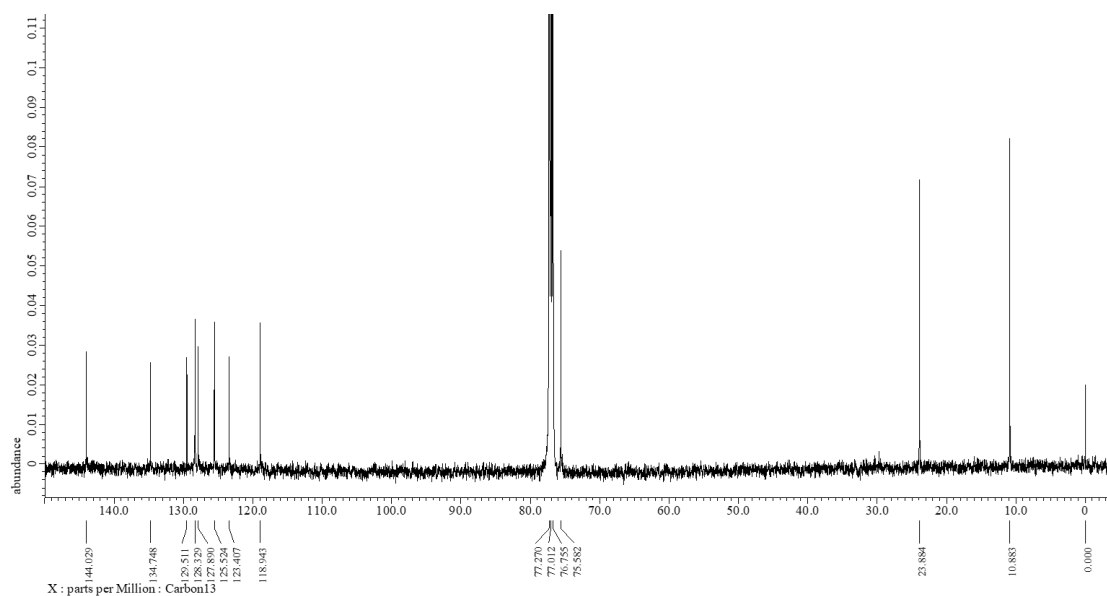


Figure S2-10. ¹³C NMR spectrum of CP3 in CDCl₃ at room temperature.

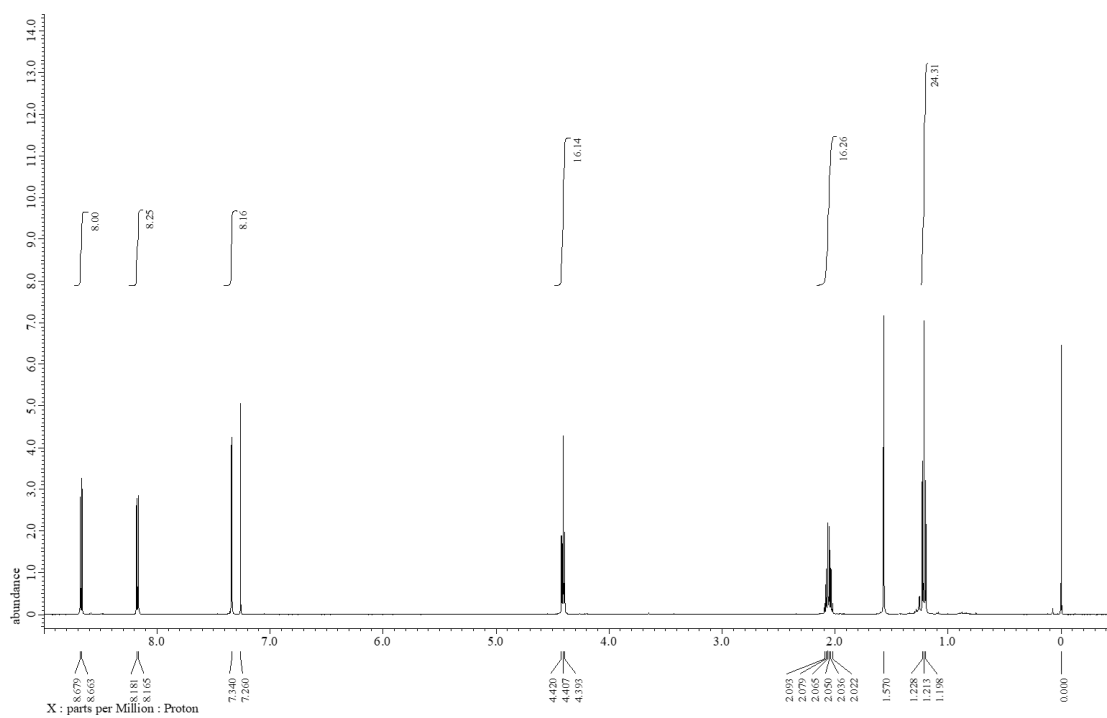


Figure S2-11. ¹H NMR spectrum of CP4 in CDCl₃ at room temperature.

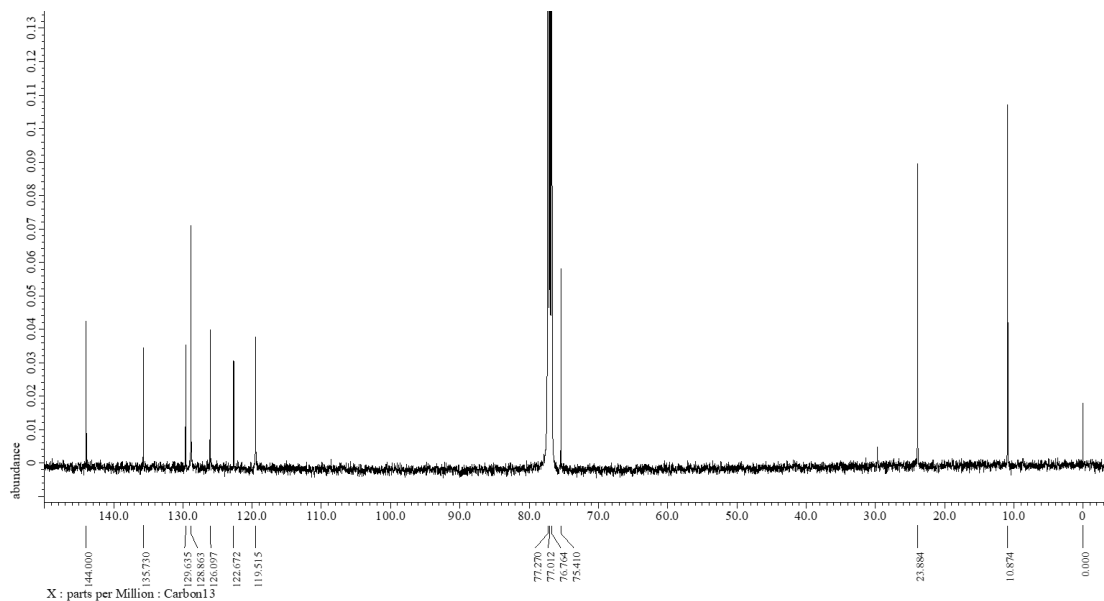


Figure S2-12. ^{13}C NMR spectrum of CP4 in CDCl_3 at room temperature.

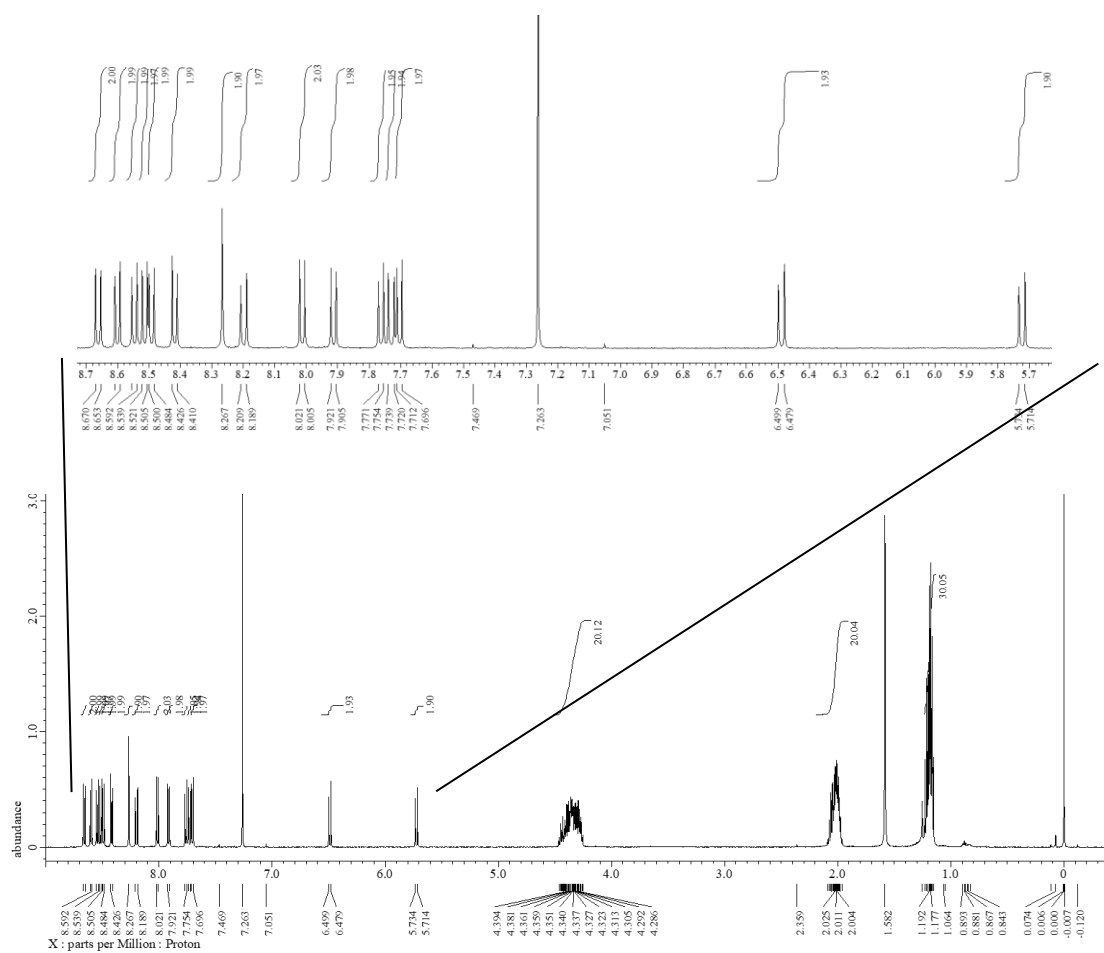


Figure S2-13. ^1H NMR spectrum of CP5 in CDCl_3 at room temperature.

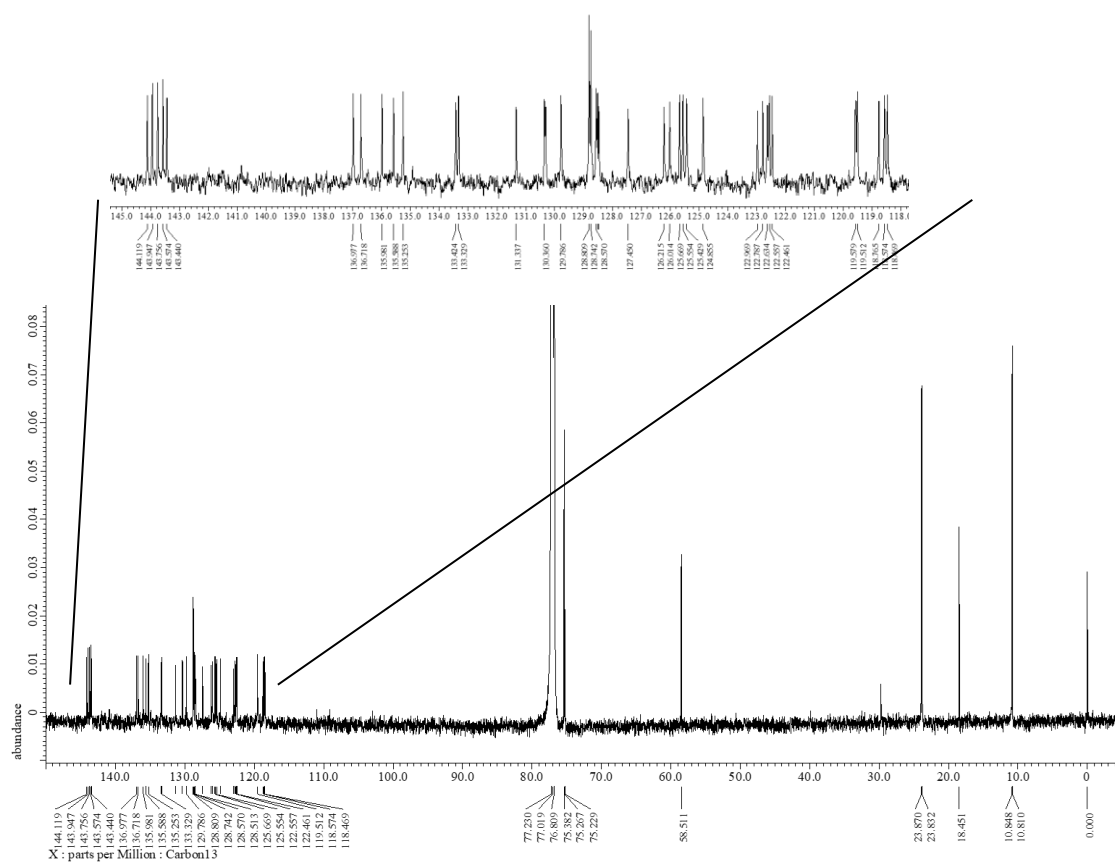


Figure S2-14. ^{13}C NMR spectrum of CP5 in CDCl_3 at room temperature.

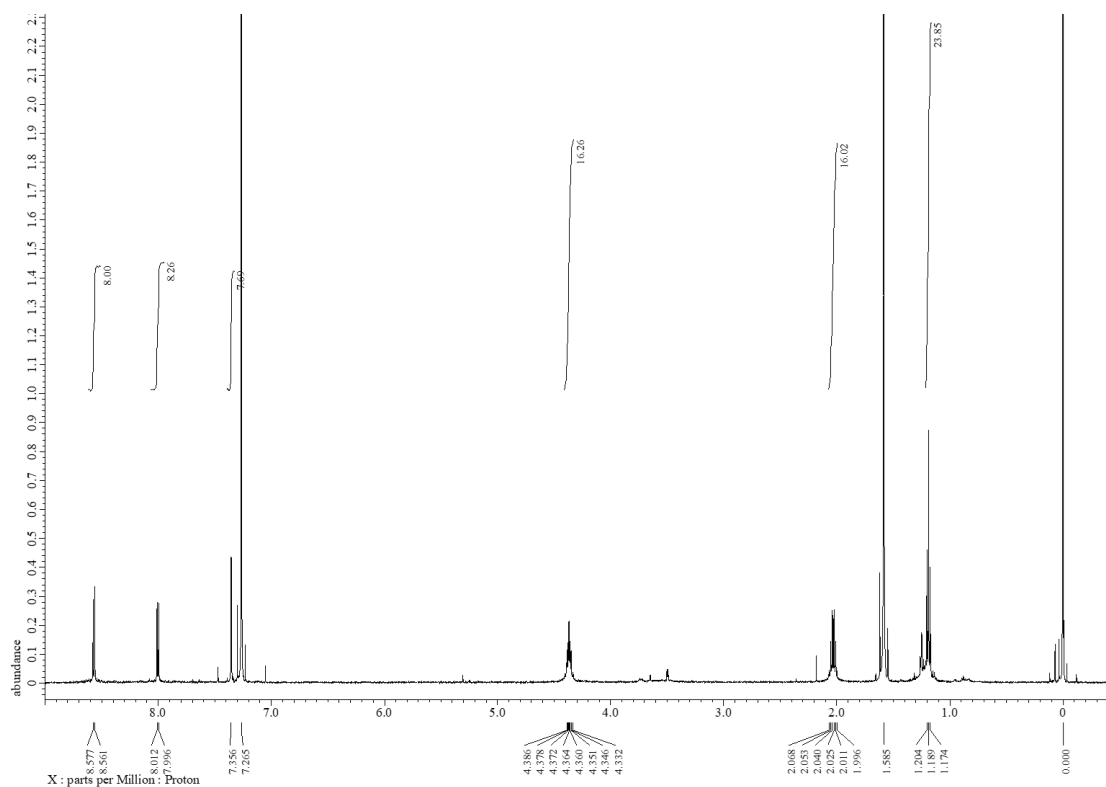


Figure S2-15. ^1H NMR spectrum of CP6 in CDCl_3 at room temperature.

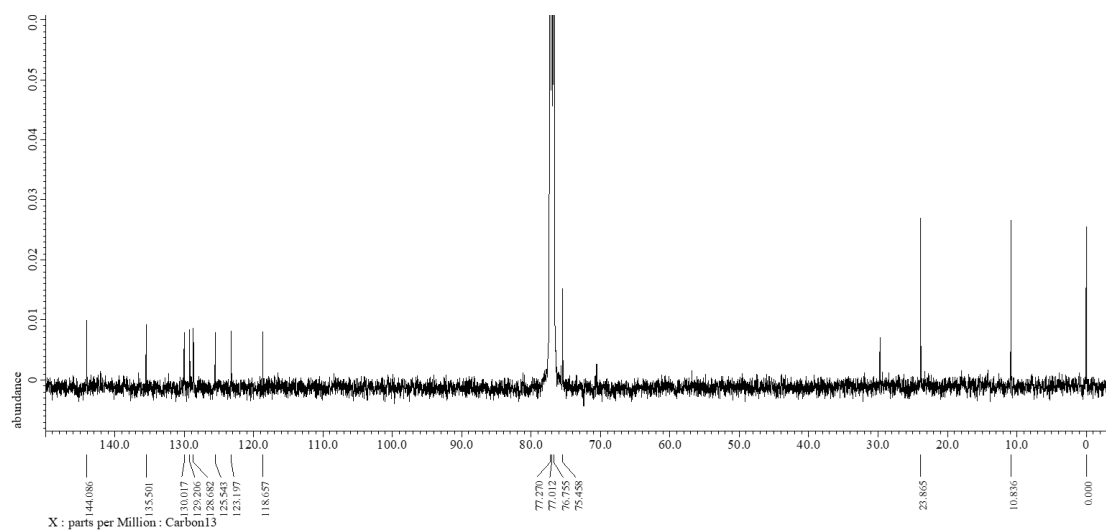


Figure S2-16. ^{13}C NMR spectrum of CP6 in CDCl_3 at room temperature.

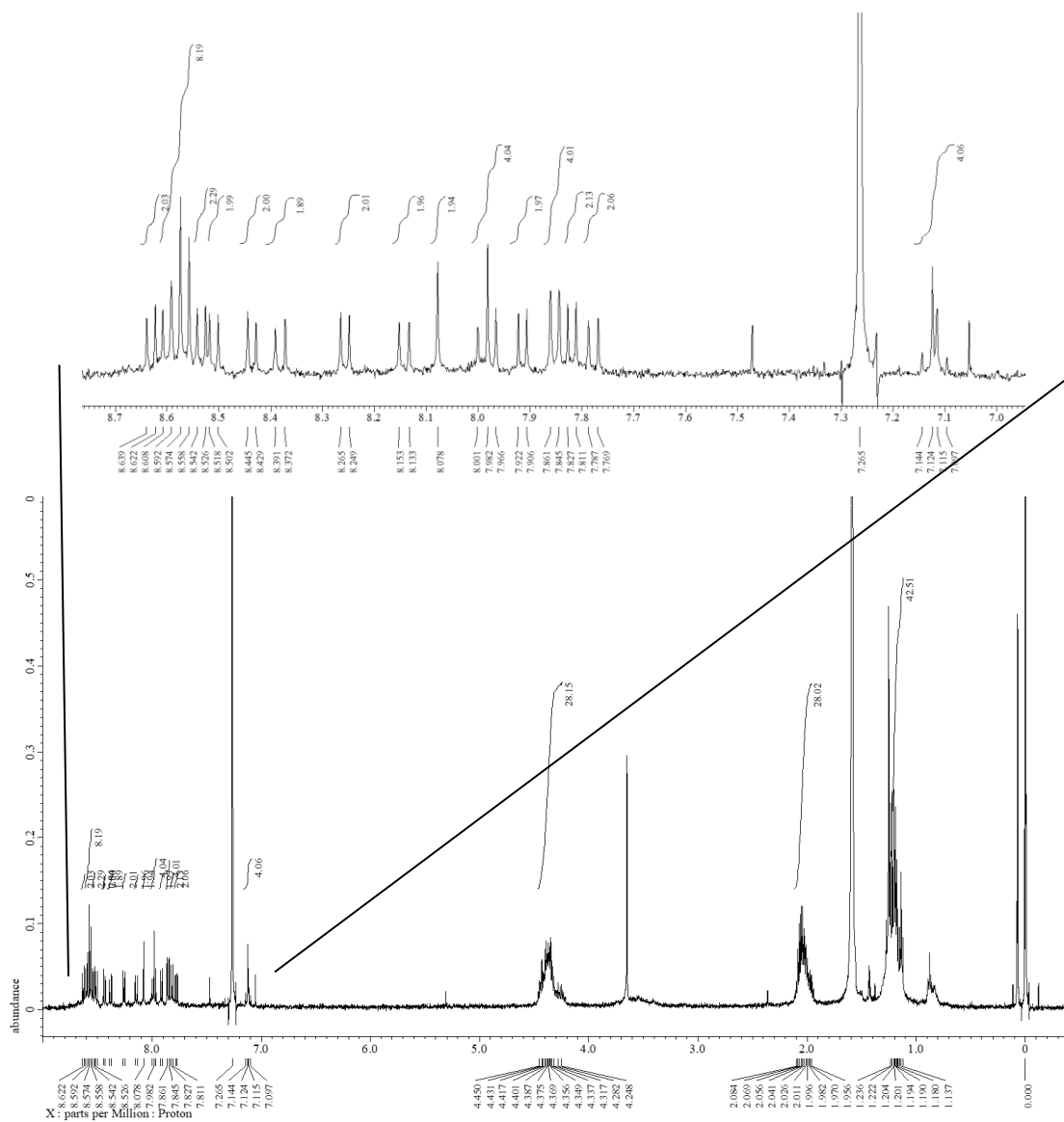


Figure S2-17. ^1H NMR spectrum of CP7 in CDCl_3 at room temperature.

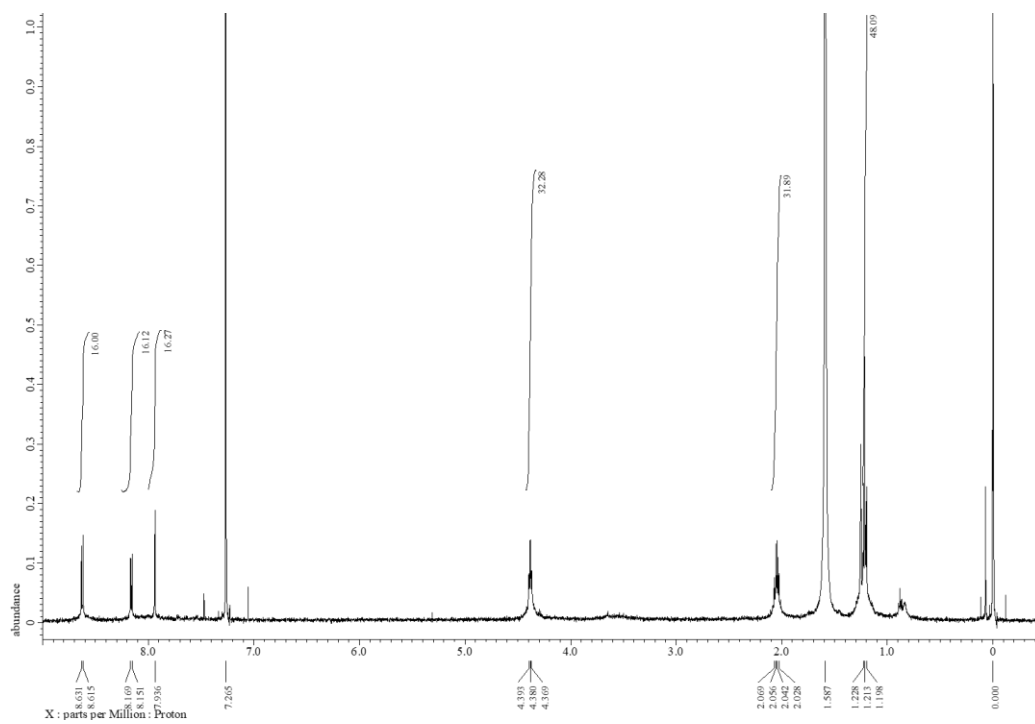


Figure S2-18. ^1H NMR spectrum of CP8 in CDCl_3 at room temperature.

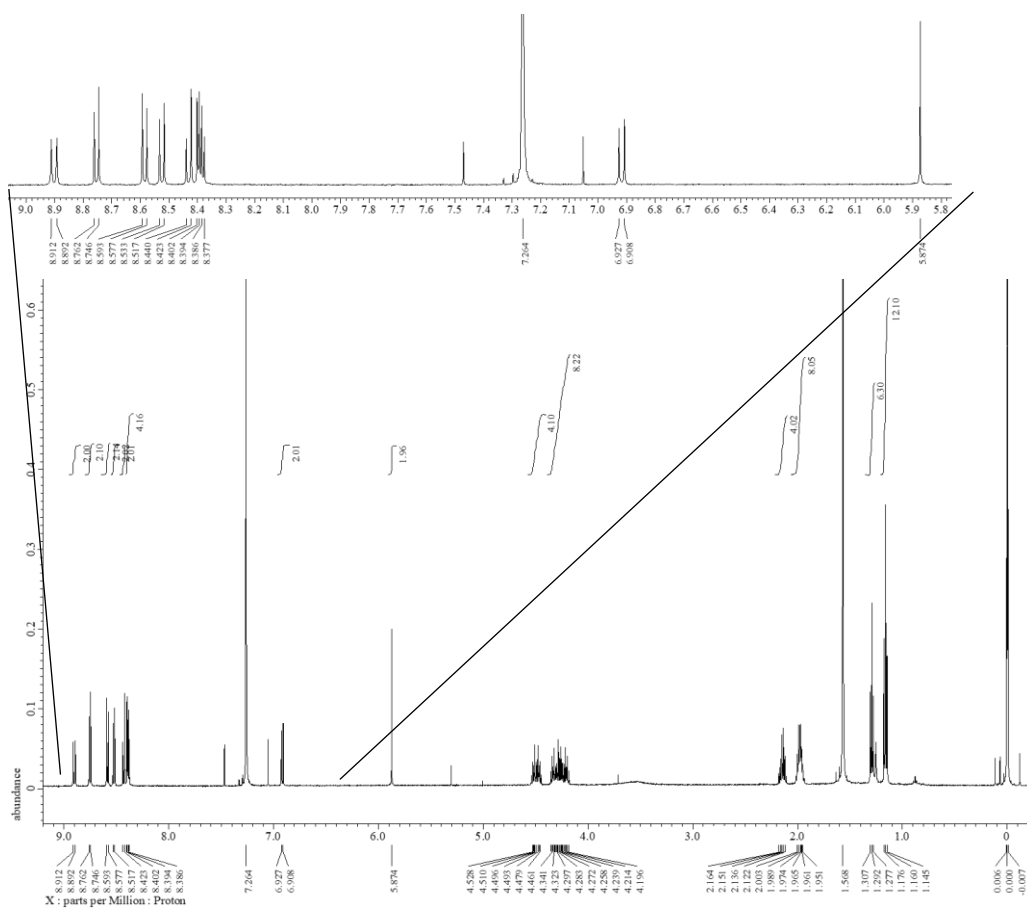


Figure S2-19. ^1H NMR spectrum of CP30 in CDCl_3 at room temperature.

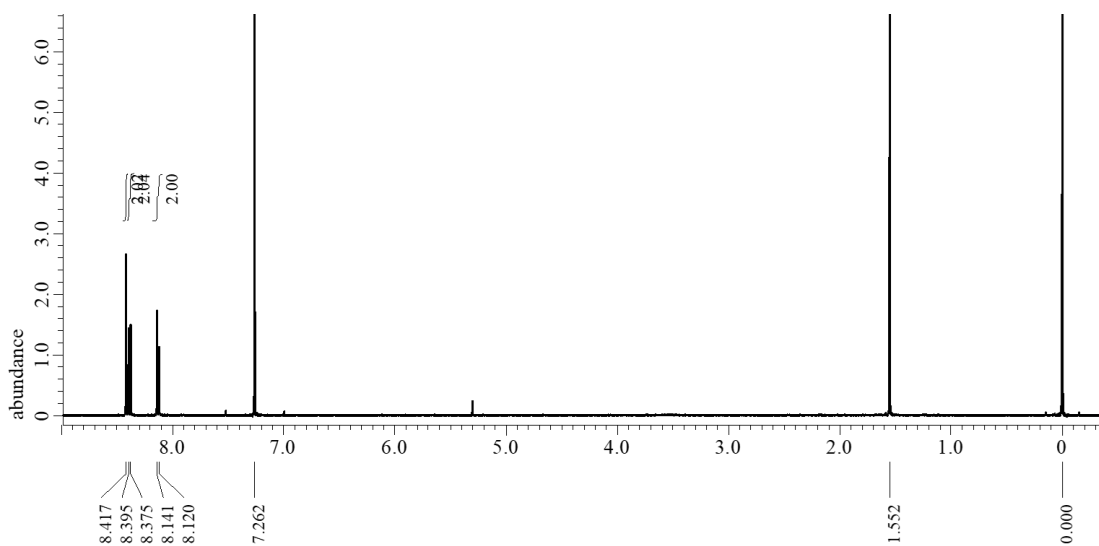


Figure S2-20. ^1H NMR spectrum of 1,8-Dibromo-4,5-pyrenedione (2-5) in CDCl_3 at room temperature.

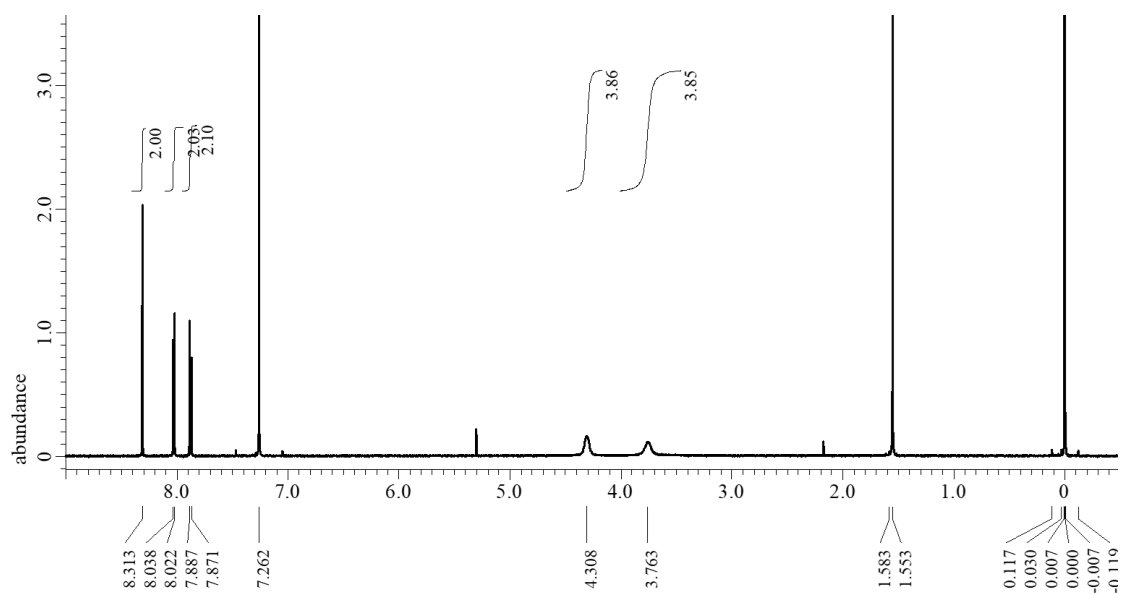


Figure S2-21. ^1H NMR spectrum of acetal-P1B in CDCl_3 at room temperature.

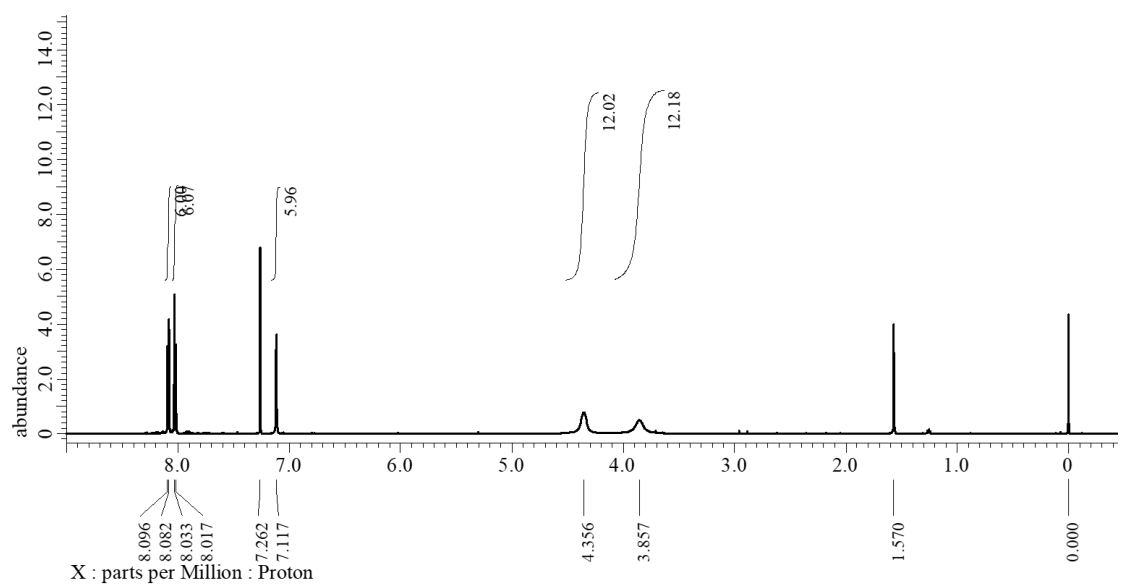


Figure S2-22. ^1H NMR spectrum of acetal-CP3 in CDCl_3 at room temperature.

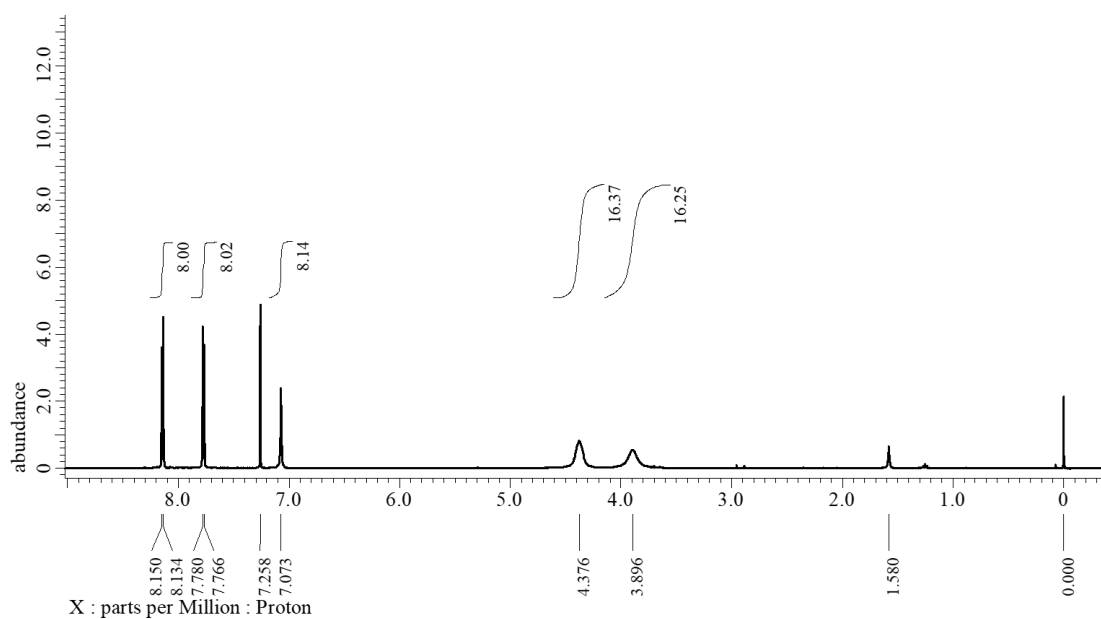


Figure S2-23. ^1H NMR spectrum of acetal-CP4 in CDCl_3 at room temperature.

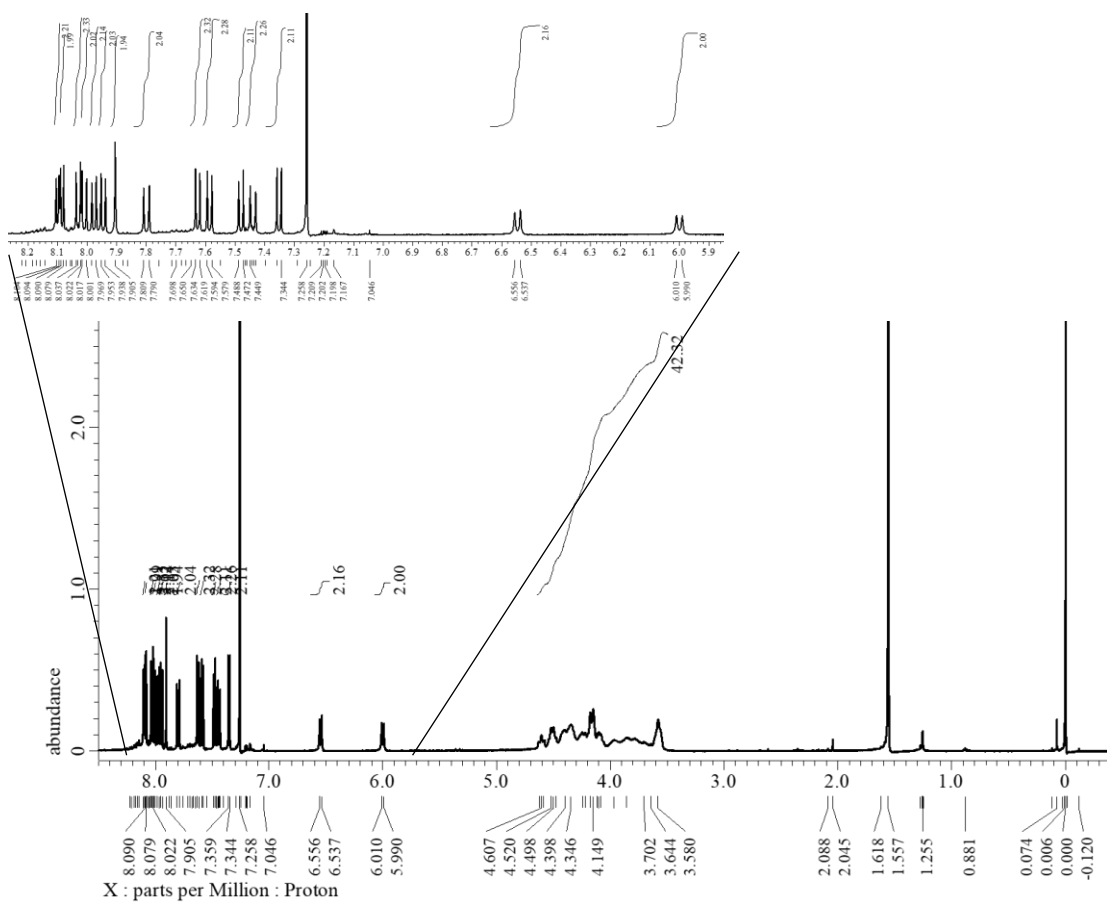


Figure S2-24. ^1H NMR spectrum of acetal-CP5 in CDCl_3 at room temperature.

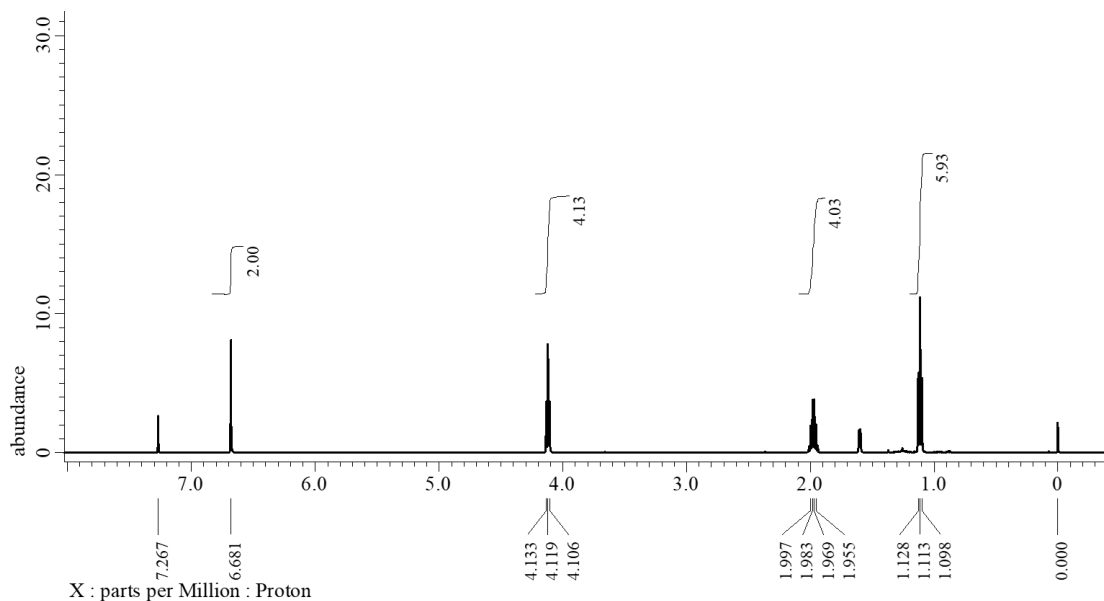


Figure S2-25. ^1H NMR spectrum of 4,7-di(2'-ethyl-1'-butoxy)benzo[c]-1,2,5-thiadiazole (2-9) in CDCl_3 at room temperature.

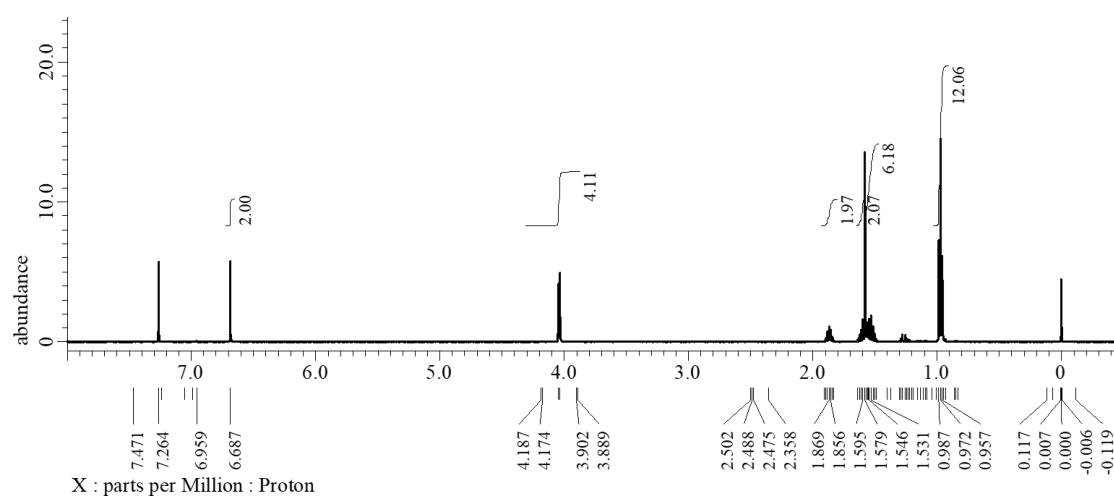


Figure S2-26. ^1H NMR spectrum of 1,2-diamino-3,6-di(2'-ethyl-1'-butoxy)benzene (2-10) in CDCl_3 at room temperature.

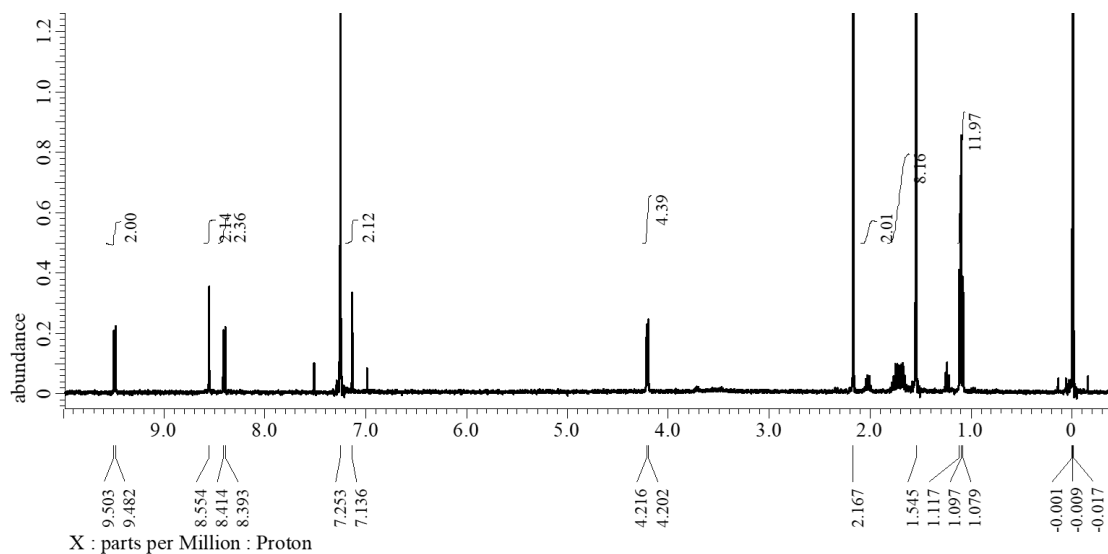


Figure S2-27. ^1H NMR spectrum of compound 2-11 in CDCl_3 at room temperature.

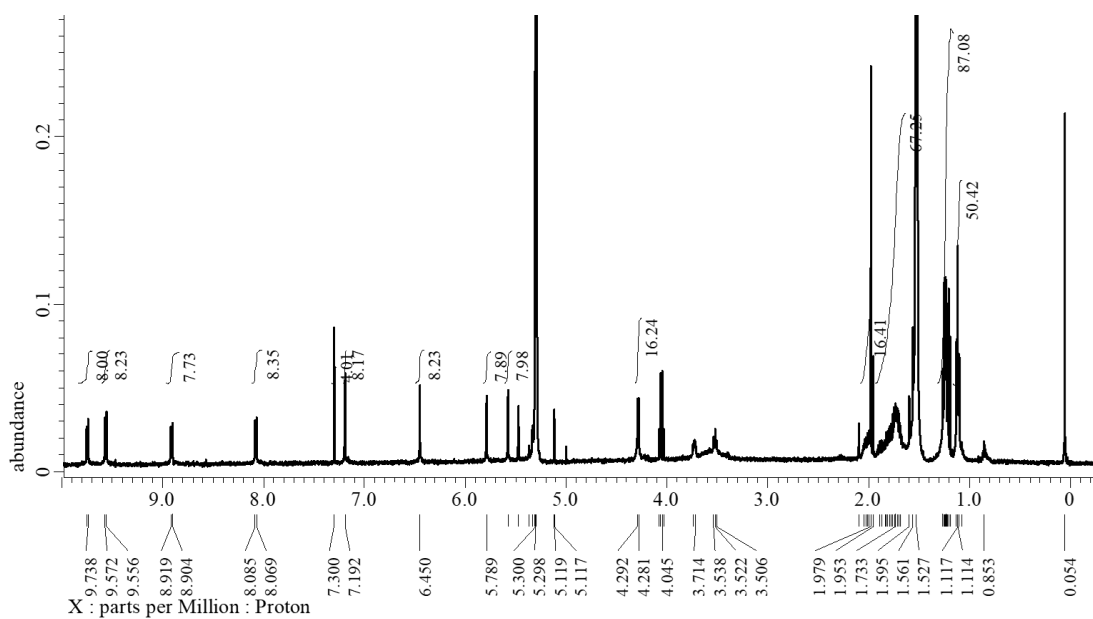


Figure S2-28. ^1H NMR spectrum of NCP4 in CD_2Cl_2 at room temperature.

2-8-4. HR-MS

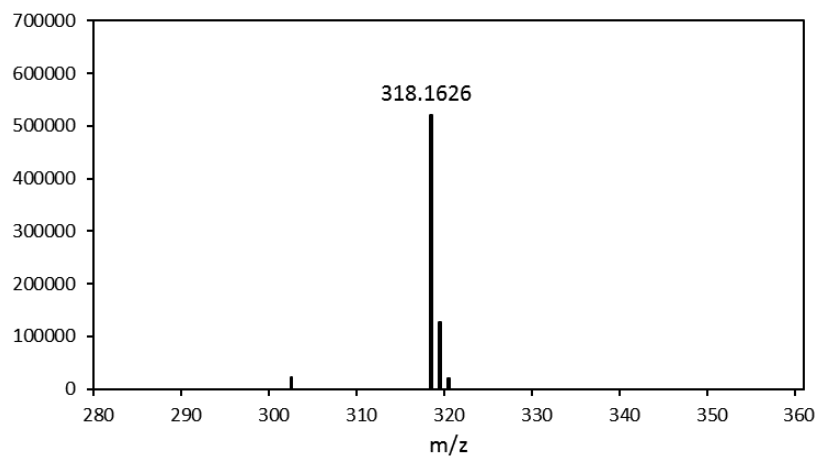


Figure S2-29. HR-ESI mass spectrum of **P1**.

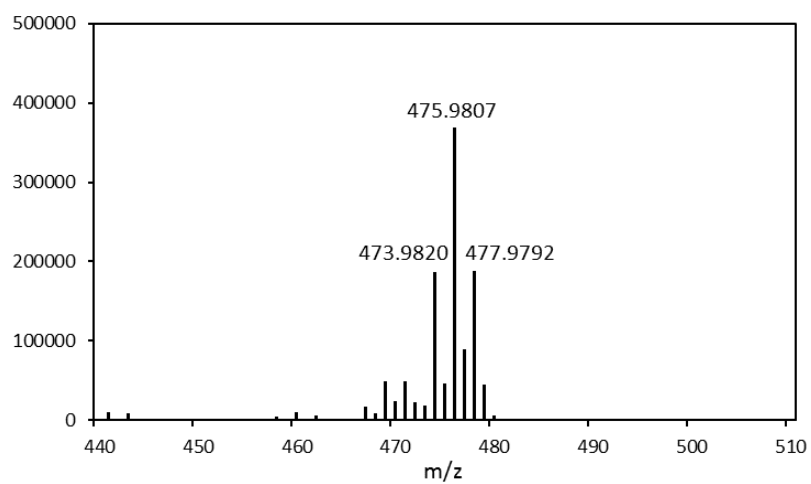


Figure S2-30. HR-ESI mass spectrum of **P1B**.

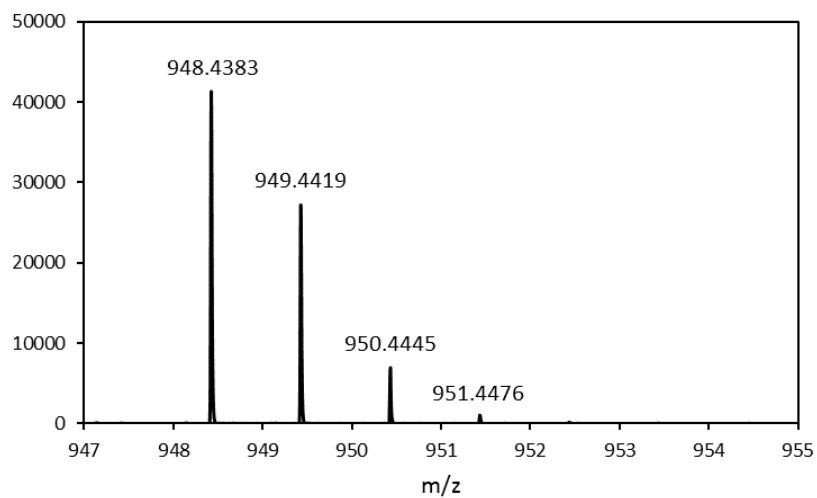


Figure S2-31. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of CP3.

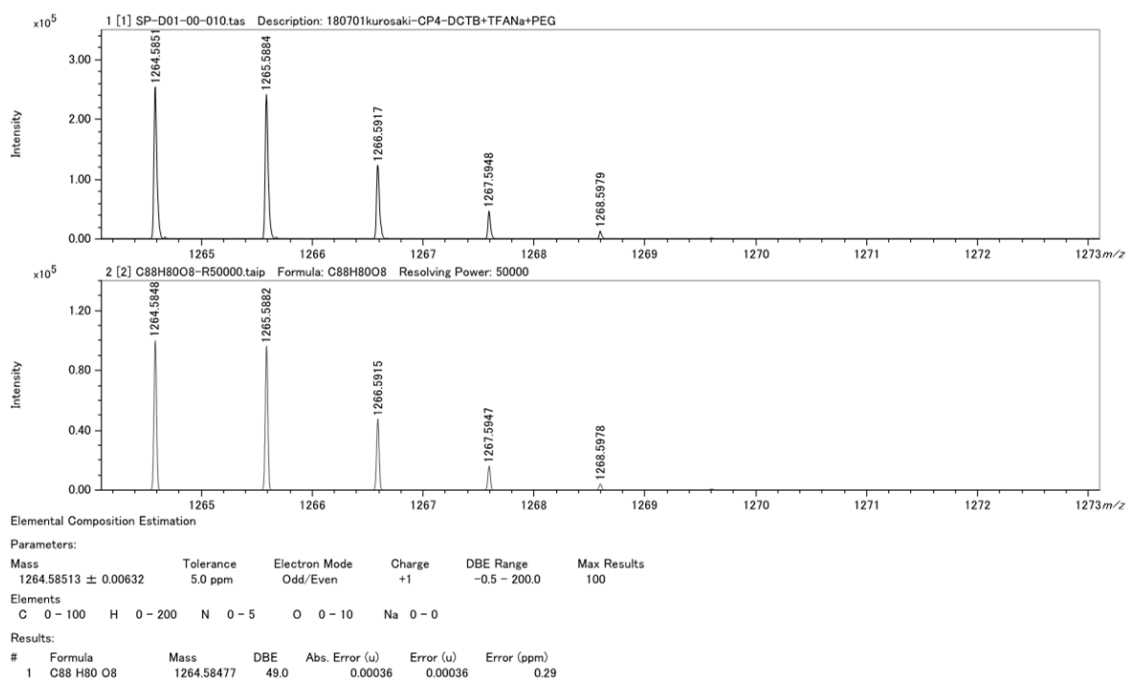


Figure S2-32. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of CP4.

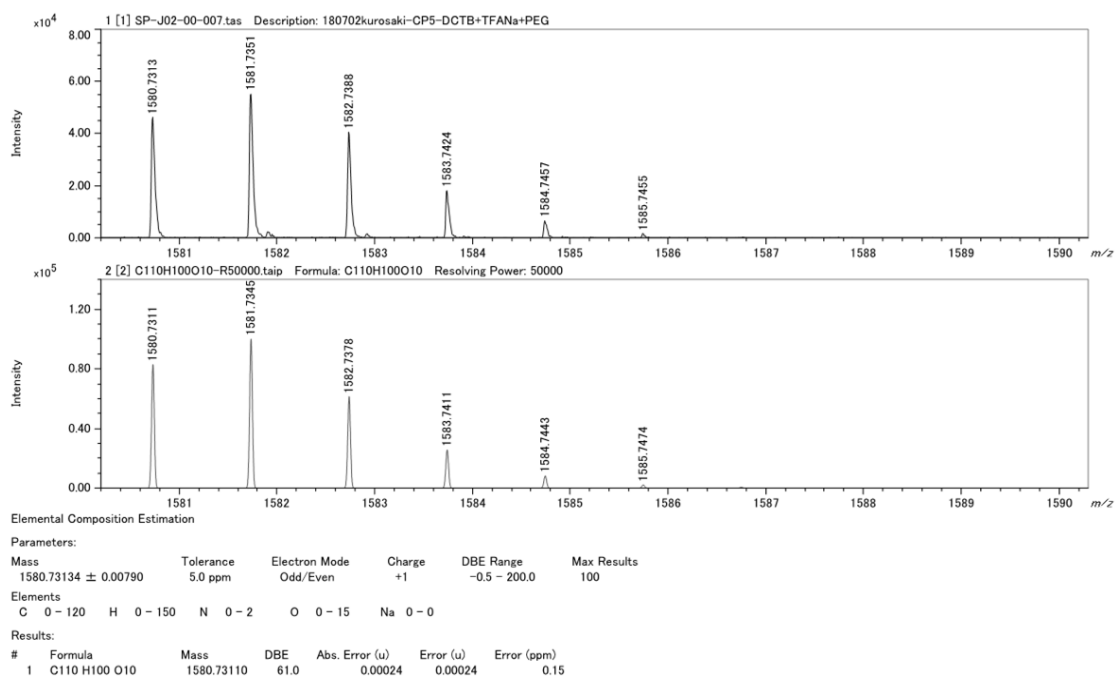


Figure S2-33. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of CP5.

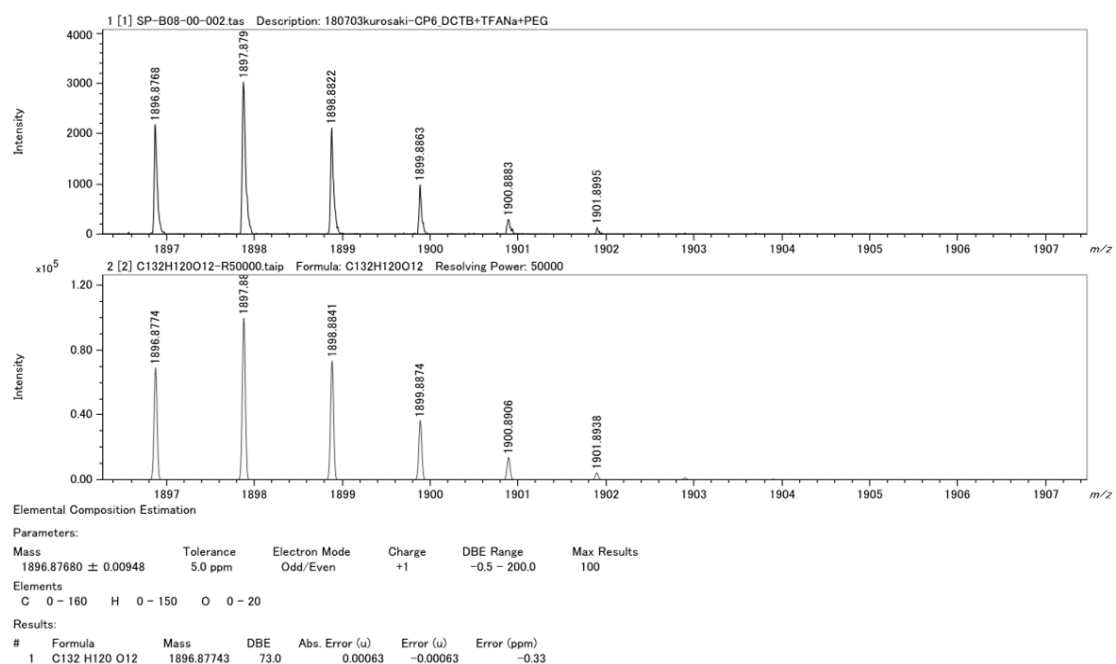


Figure S2-34. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of CP6.

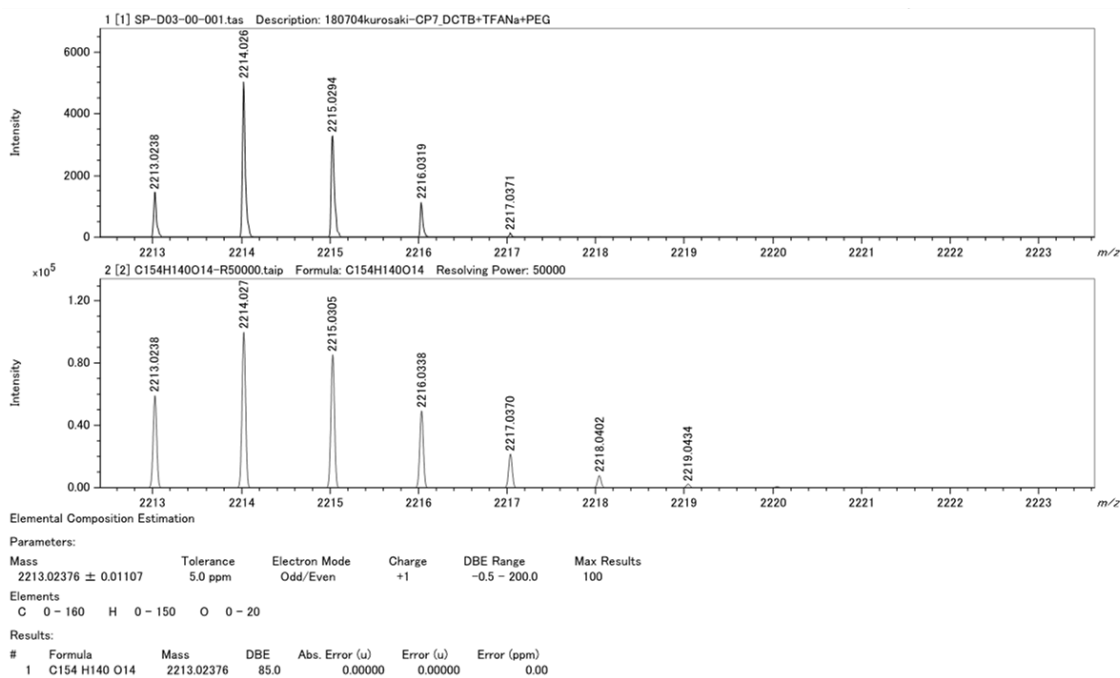


Figure S2-35. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of CP7.

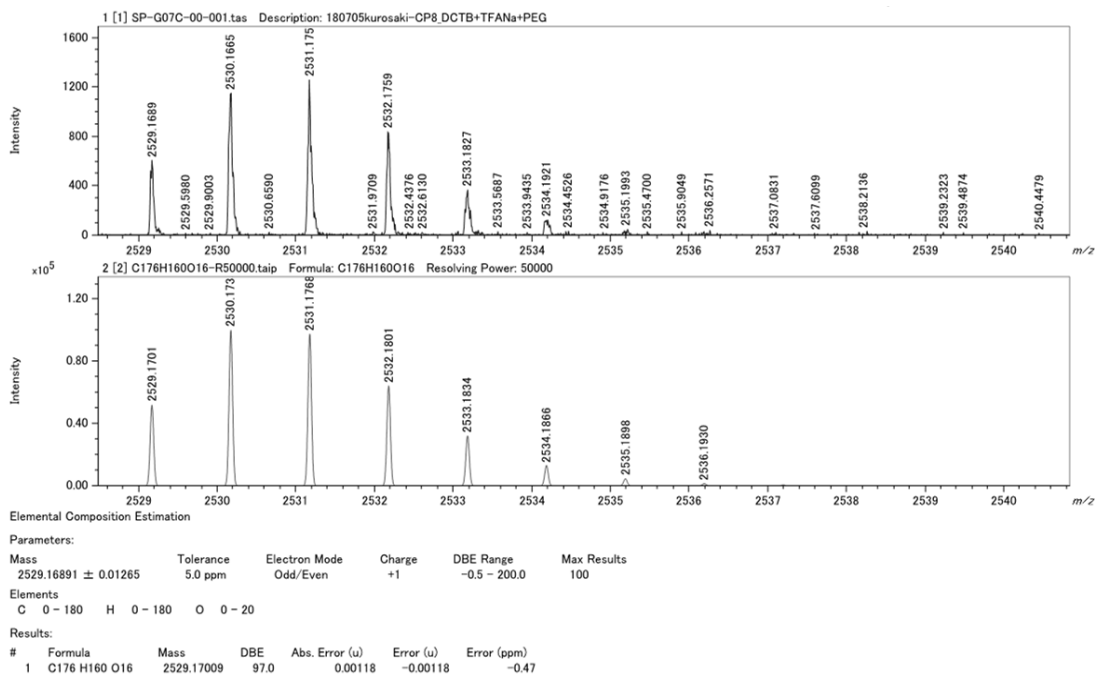


Figure S2-36. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of CP8.

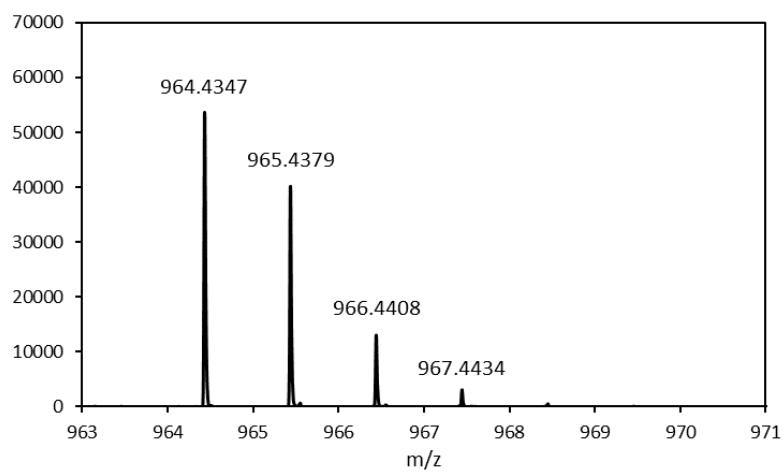


Figure S2-37. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of **CP3O**.

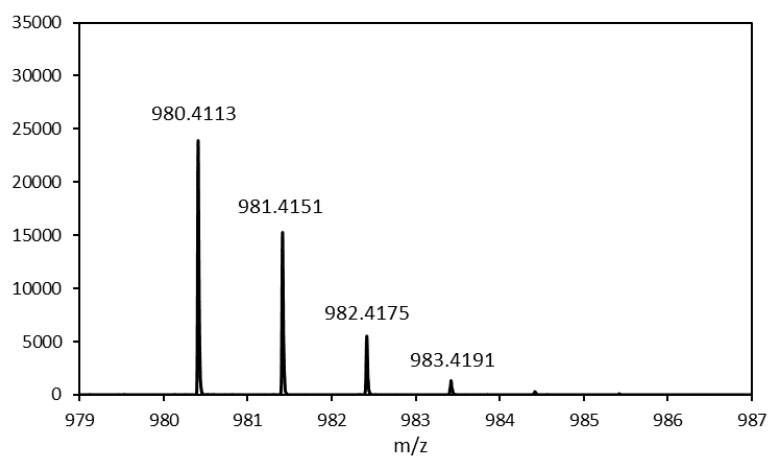


Figure S2-38. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of **CP3S**.

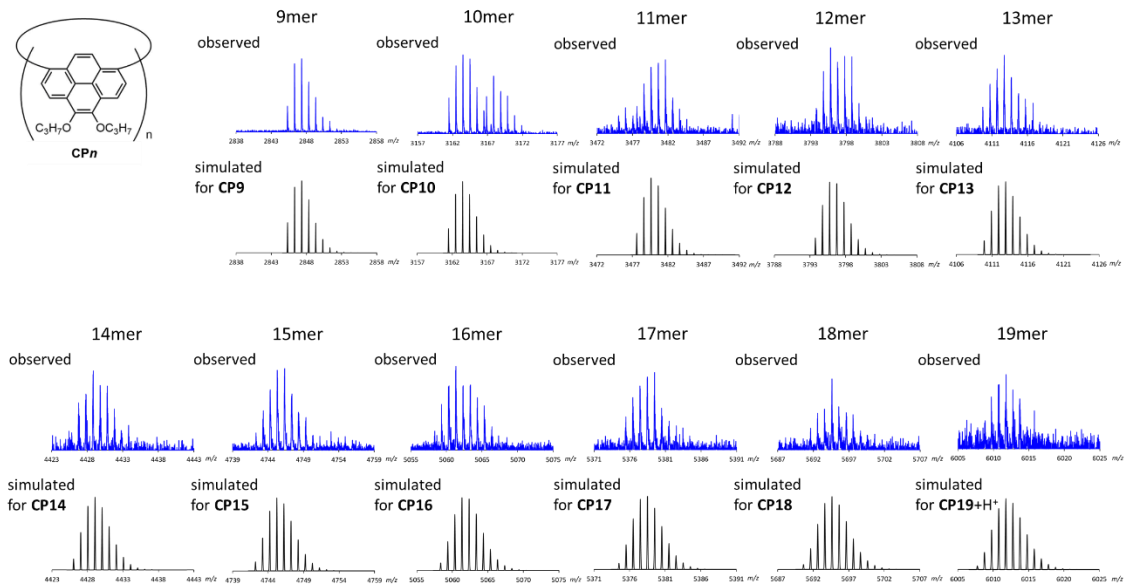


Figure S2-39 HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectra showing the enlarged details of each peak (matrix: TCNQ, ionization mode: linear positive). Simulated peaks at the bottom are calculated for cyclic oligomers.

2-8-5. DFT Calculations

Computational Details

We focused on the model structures in which all the propyl groups were replaced by methyl groups. All the local minima and transition states were optimized (without any restrictions) at the dispersion corrected⁷¹ B3LYP-D3/6-31G(d) level⁷²⁻⁷³ and the Gibbs free energy corrections at 1atm and 298.15 K were evaluated at the same level of theory. Then, the single point calculations were carried out at B3LYP- D3/6-311G(d,p) level⁷⁴ to refine the electronic energies. In all calculations, the solvation effect was included by the SMD continuum model⁷⁵ with the dielectric constant for dichloromethane. The transition states were confirmed by the intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations⁷⁶.

To find the initial guess structures of the local minima and transition states along the reaction coordinate starting from **CP3** and a singlet oxygen molecule, we used an automated reaction path search method, called the multi-component artificial force induced reaction (MC-AFIR) method⁷⁷. The MC- AFIR calculations were performed via the global reaction route mapping (GRRM) program⁷⁸ using the energies and energy derivatives computed by the Gaussian09 program⁷⁹. All the geometry optimization, frequency calculations, IRC calculations, and TD-DFT calculations were carried out using the Gaussian09 program. Mayer's bond orders⁸⁰ were computed with the Multiwfn software⁸¹.

Computational Results

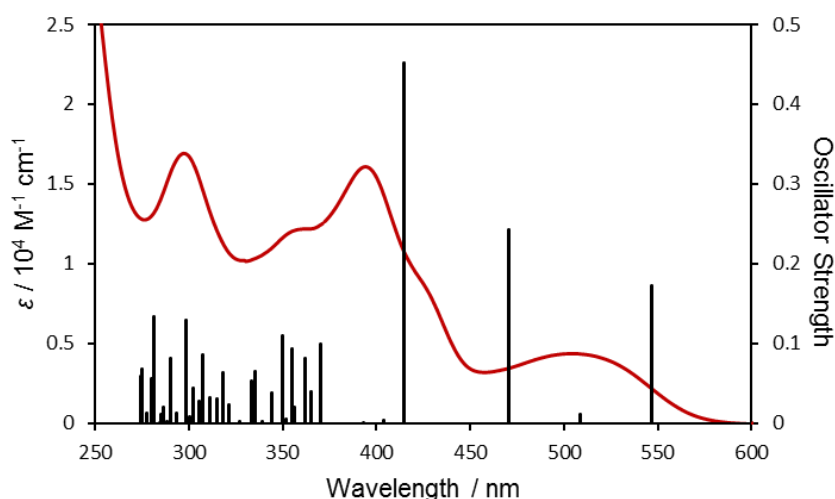


Figure S40. The excitation energies and the oscillator strengths of **CP3** calculated by the TD-DFT method (in black) and the experimental UV-vis absorption spectra (in red).

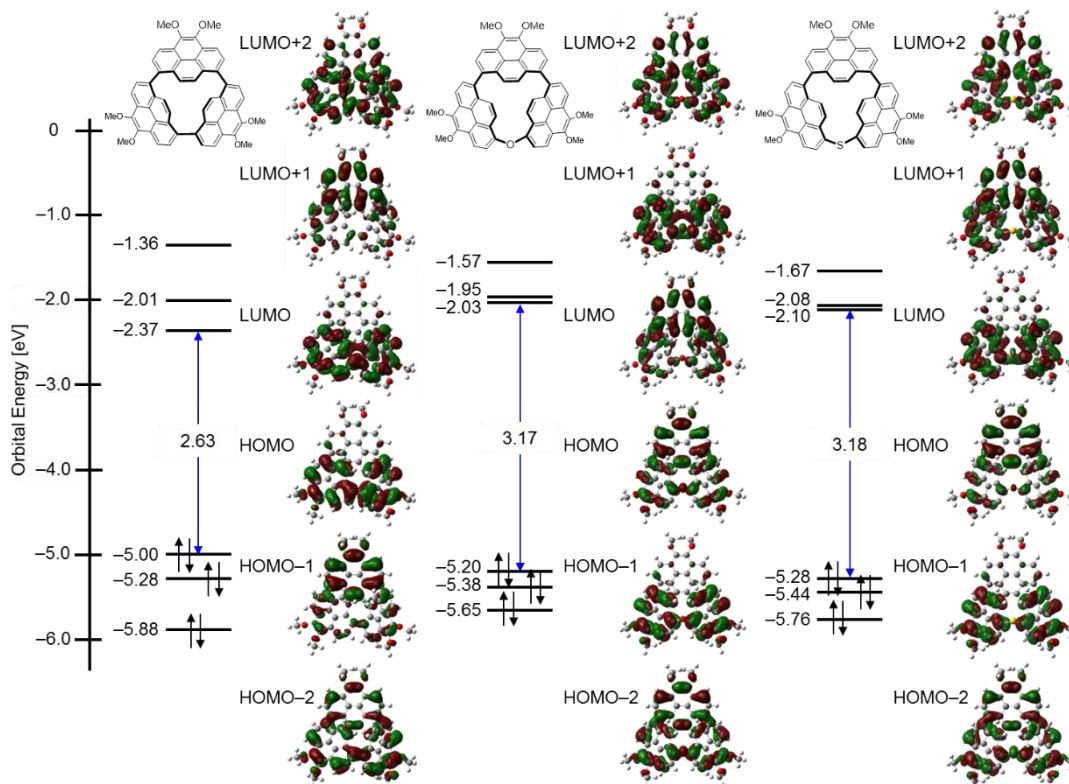


Figure S41. MO diagrams of CP3, CP3O and CP3S based on calculations at the B3LYP-D3 /6-311G(d,p)/B3LYP-D3/6-31G(d) level including the SMD solvation model. The propyl groups were replaced by methyl groups.

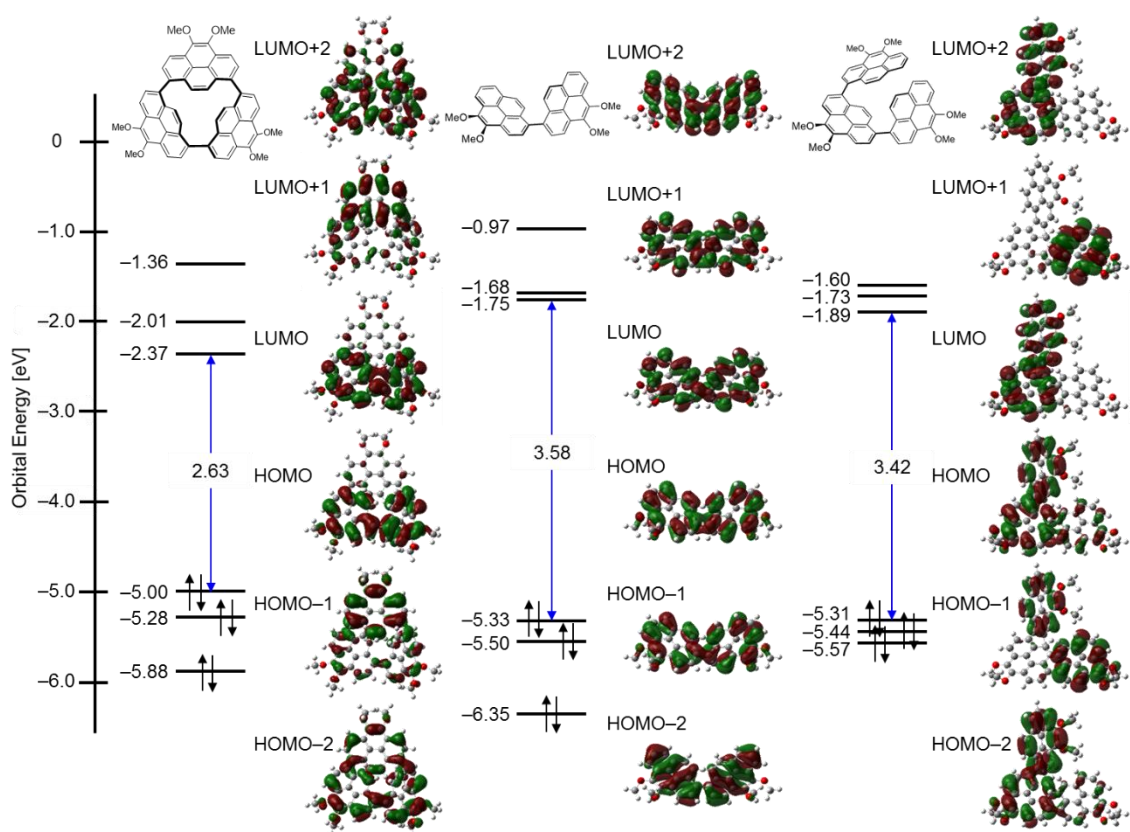


Figure S42. MO diagrams of CP3, P2 and P3 based on calculations at the B3LYP-D3/6-311G(d,p)// B3LYP-D3/6-31G(d) level including the SMD solvation model. The propyl groups were replaced by methyl groups.

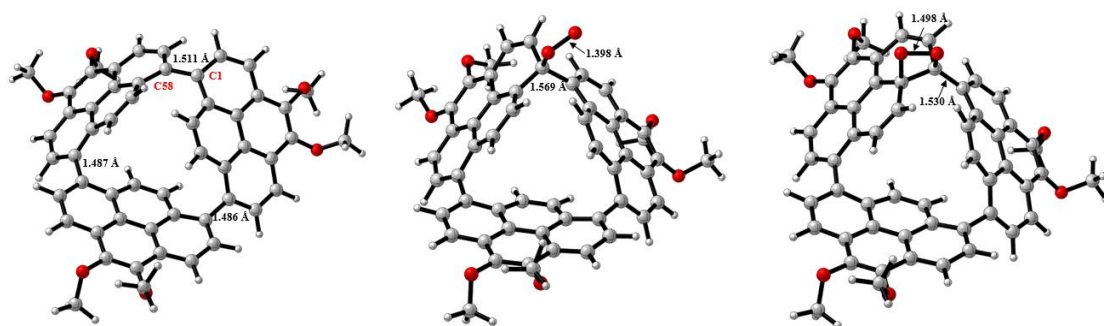


Figure S43. Structures of CP3, INT1, and INT2 optimized at B3LYP-D3/6-31G(d) level with the SMD solvation model. The propyl groups were replaced by methyl groups.

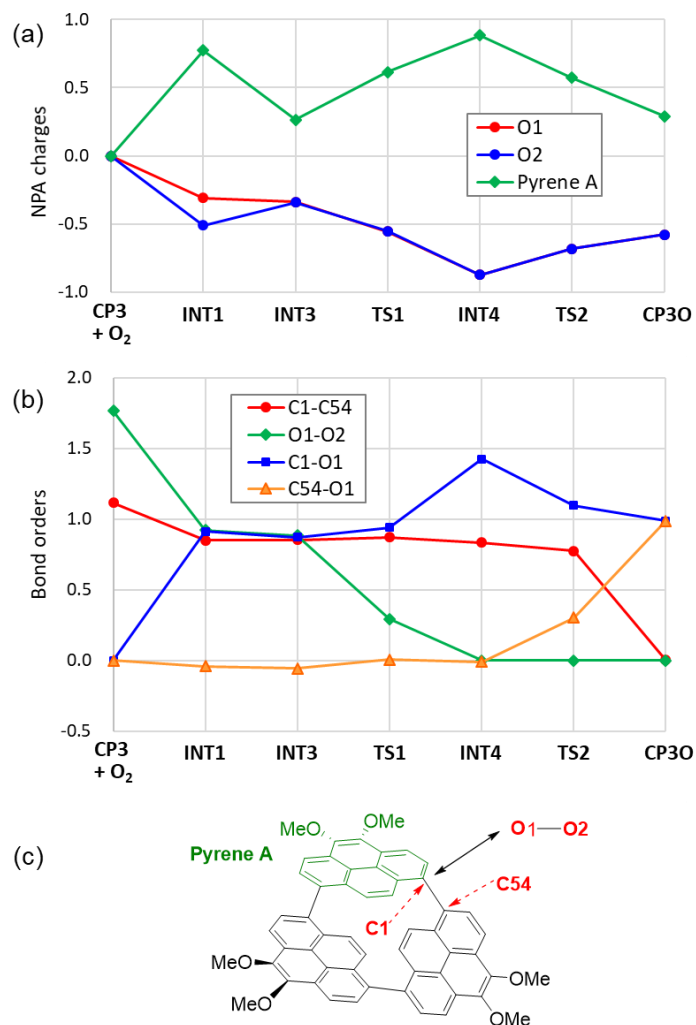


Figure S44. NPA charges (a) and Mayer's bond orders (b) on and between the reactive atoms and moiety at the critical structures along the reaction. The names of the reactive atoms (O1, O2, C1, and C54) and the moiety (Pyrene A) were defined in (c). All the values were calculated at the B3LYP-D3/ 6- 311G(d,p)//B3LYP-D3/6-31G(d) level including the SMD solvation model. The propyl groups were replaced by methyl groups.

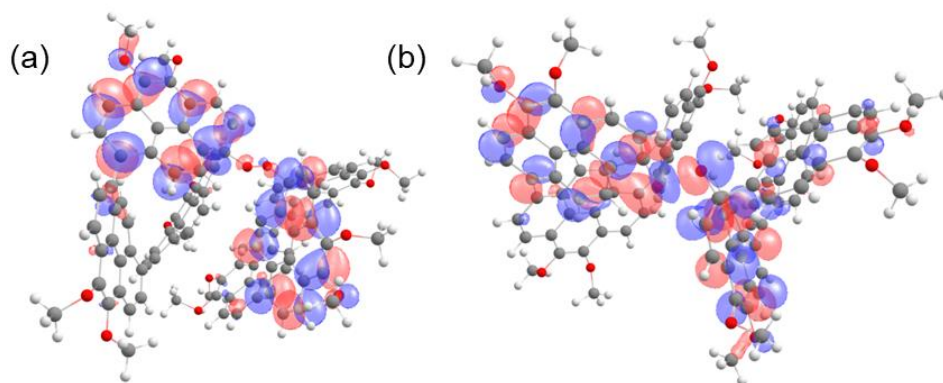


Figure S45. HOMOs of INT3 (a) and TS1 (b) calculated at the B3LYP-D3/6-311G(d,p)//B3LYP-D3/6-31G(d) level including the SMD solvation model for dichloromethane. The propyl groups were replaced by methyl groups.

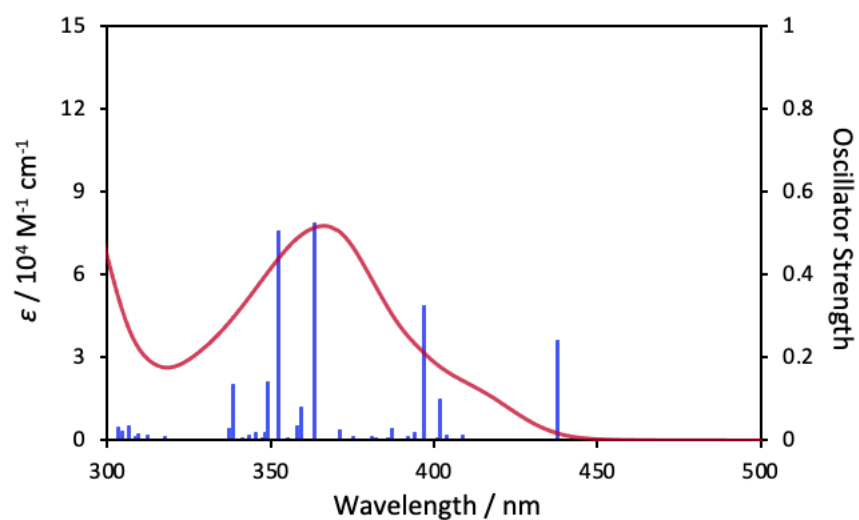


Figure S46. The excitation energies and the oscillator strengths of CP5 calculated by the TD-DFT method (in blue) and the experimental UV-vis absorption spectra (in red).

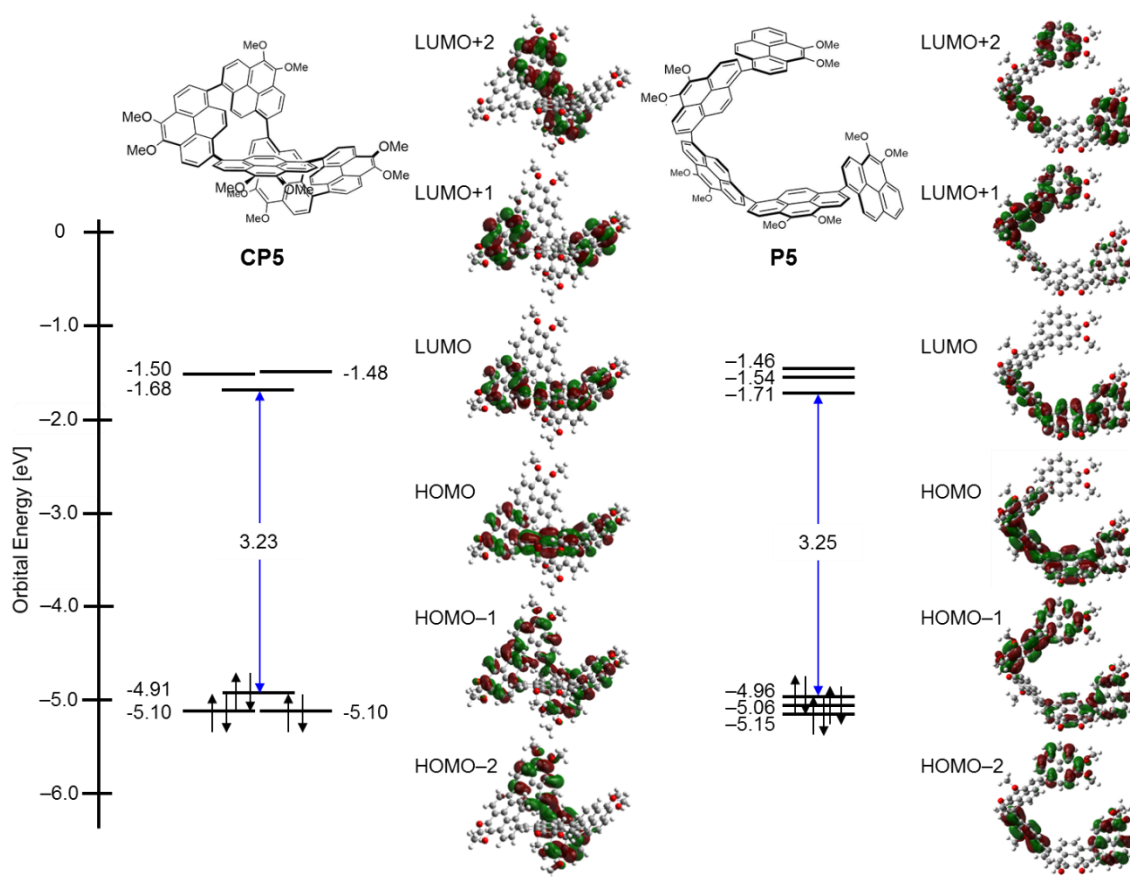


Figure S47. MO diagrams of CP5 and linear pyrenylene 5-mer calculated at the B3LYP/6-31G(d) level. The propyl groups were replaced by methyl groups.

2-9. References

- [1]. T. Nakamura, Y. Kaneko, E. Nishibori and T. Nabeshima, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 129.
- [2]. J. Y. Xue, T. Izumi, A. Yoshii, K. Ikemoto, T. Koretsune, R. Akashi, R. Arita, H. Taka, H. Kita, S. Sato and H. Isobe, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 896–904.
- [3]. D. Lorbach, A. Keerthi, T. M. Figueira-Duarte, M. Baumgarten, M. Wagner and K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 418–421.
- [4]. K. Ikemoto, S. Sato and H. Isobe, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 217–219.
- [5]. T. Iwamoto, E. Kayahara, N. Yasuda, T. Suzuki and S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6430–6434.
- [6]. J. Hu, D. Zhang and F. W. Harris, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 707–708.
- [7]. G. Venkataramana, P. Dongare, L. N. Dawe, D. W. Thompson, Y. Zhao and G. J. Bodwell, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2240–2243.
- [8]. T. Yamamoto, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 1153–1205.
- [9]. T. Yamamoto, Y. Hayashi and A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2091–2097.
- [10]. T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 431–455.
- [11]. S. Toyota and E. Tsurumaki, *Chem.–Eur. J.* **2019**, *25*, 6878–6890.
- [12]. M. Iyoda and H. Shimizu, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6411–6424.
- [13]. X. Lu, S. Lee, Y. Hong, H. Phan, T. Y. Gopalakrishna, T. S. Herng, T. Tanaka, M. E. Sandoval, W. Zeng, J. Ding, D. Casanova, A. Osuka, D. Kim and J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13173–13183.
- [14]. M. A. Majewski and M. Stępień, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 86–116.
- [15]. E. Kayahara, T. Hayashi, K. Takeuchi, F. Ozawa, K. Ashida, S. Ogoshi and S. Yamago, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 11418–11421.
- [16]. T. Iwamoto, Y. Watanabe, Y. Sakamoto, T. Suzuki and S. Yamago, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8354–8361.
- [17]. S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw and R. Walsh, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 279–324.
- [18]. K. B. Wiberg, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 312–322.
- [19]. E. V. Anslyn and D. A. Dougherty, in *Modern Physical Organic Chemistry, Chapter 2: Strain and Stability*, University Science Books, Sausalito, California, 2006, pp. 100–109.
- [20]. A. Greenberg and J. F. Liebman, in *Strained Organic Molecules*, ed. H. H. Wasserman, Academic Press, 1st edn, 1978, vol. 38.
- [21]. L. Souillart and N. Cramer, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9410–9464.

- [22]. G. Fumagalli, S. Stanton and J. F. Bower, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9404–9432.
- [23]. M. Murakami and N. Chatani, in *Cleavage of Carbon-Carbon Single Bonds by Transition Metals*, Wiley-VCH, Weinheim, 2015.
- [24]. M. Prato, V. Lucchini, M. Maggini, E. Stimpfl, G. Scorrano, M. Eiermann, T. Suzuki and F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8479–8480.
- [25]. R. C. Haddon and L. T. Scott, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 137.
- [26]. Y. Okuda, N. Fukui, J. Kim, T. Kim, H-W. Jiang, G. Copley, M. Kitano, D. Kim and A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12317–12321.
- [27]. E. A. Jackson, B. D. Steinberg, M. Bancu, A. Wakamiya and L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 484–485
- [28]. Y. Segawa, A. Yagi, H. Ito and K. Itami, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1430–1433.
- [29]. K. Raghavachari and C. M. M. Rohlfling, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2463–2466.
- [30]. M. Fu, F. Ehrat, Y. Wang, K. Z. Milowska, C. Reckmeier, A. L. Rogach, J. K. Stolarczyk, A. S. Urban and J. Feldmann, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 6030–6035.
- [31]. V. A. Nefedov, *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 1163–1166.
- [32]. H. O. Wirth, F. U. Herrmann, G. Herrmann and W. Kern, *Mol. Cryst.* **1968**, *4*, 321–342.
- [33]. E. Clar and O. Kühn, *Eur. J. Org. Chem.* **1956**, *601*, 181–192.
- [34]. S. A. Tucker, A. I. Zvaigzne, W. E. Acree, Jr., J. C. Fetzer and M. Zander, *Appl. Spectrosc.* **1991**, *45*, 424–428.
- [35]. K. Yamashita, A. Nakamura, Md. A. Hossain, K. Hirabayashi, T. Shimizu and K. Sugiura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1083–1085.
- [36]. M. Kastler, J. Schmidt, W. Pisula, D. Sebastiani and K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9526–9534.
- [37]. G. J. Bodwell, J. N. Bridson, M. K. Cyrański, J. W. J. Kennedy, T. M. Krygowski, M. R. Mannion and D. O. Miller, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2089–2098.
- [38]. R. Y. Lai, J. J. Fleming, B. L. Merner, R. J. Vermeij, G. J. Bodwell and A. J. Bard, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 376–383.
- [39]. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers,

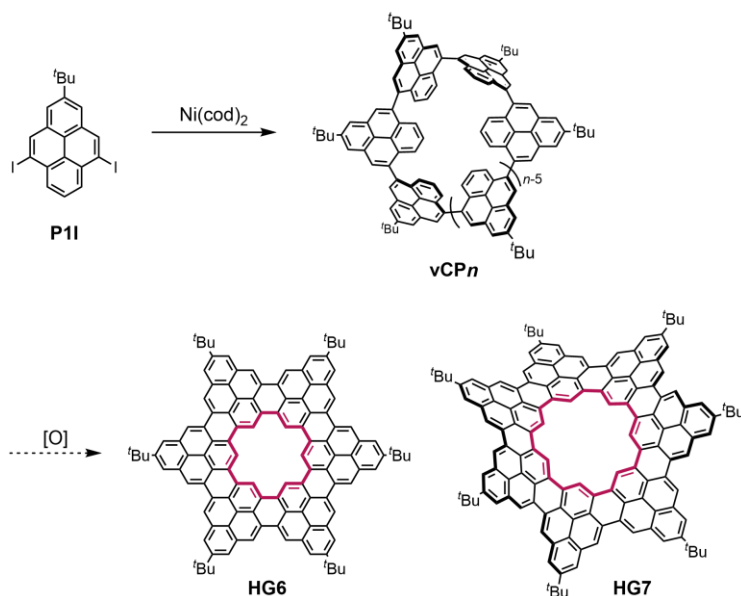
- K. N.Kudin, V. N.Staroverov, R.Kobayashi, J.Normand, K.Raghavachari, A.Rendell, J. C.Burant, S. S.Iyengar, J.Tomasi, M.Cossi, N.Regga, J. M.Millam, M.Klene, J. E.Knox, J. B.Cross, V.Bakken, C.Adamo, J.Jaramillo, R.Gomperts, R. E.Stratmann, O.Yazyev, A. J.Austin, R.Cammi, C.Pomelli, J. W.Ochterski, R. L.Martin, K.Morokuma, V. G.Zakrzewski, G. A.Voth, P.Salvador, J. J.Dannenberg, S.Dapprich, A. D.Daniels, O.Farkas, J. B.Foresman, J. V.Ortiz, J.Cioslowski and D. J.Fox, Gaussian 09, Revision E.1, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [40]. T. Ito, Y. Hayashi, S. Shimizu, J.-Y. Shin, N. Kobayashi and H. Shinokubo, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 8542–8545.
- [41]. D. Yao, V. Hugues, M. Blanchard-Desce, O. Mongin, C. O. Paul-Roth and F. Paul, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 7730–7733.
- [42]. K. L. Marsh and B. Stevens, *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 1765–1768.
- [43]. K. Nogi and H. Yorimitsu, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4055–4065.
- [44]. M. Kazim, H. Foy, M. A. Siegler, T. Dudding and T. Lectka, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 14349–14353.
- [45]. I. Smajlagic, M. Kazim, T. Lectka and T. Dudding, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 10110–10117.
- [46]. E. M. Pérez and N. Martín, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1512–1519.
- [47]. E. M. Pérez and N. Martín, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *82*, 523–533.
- [48]. D. Canevet, M. Gallego, H. Isla, A. de Juan, E. M. Pérez and N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3184–3190.
- [49]. P. Mei, A. Matsumoto, H. Hayashi, M. Suzuki, N. Aratani and H. Yamada, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 20872–20876.
- [50]. J.-L. Wietor, G. D. Pantos and J. K. M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2689–2692.
- [51]. E. Huerta, H. Isla, E. M. Pérez, C. Bo, N. Martín and J. de Mendoza, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5351–5353.
- [52]. K. Tashiro and T. Aida, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 189–197.
- [53]. K. Mulla, H. Shaik, D. W. Thompson and Y. Zhao, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4532–4535.
- [54]. T. Li, L. Fan, H. Gong, Z. Xia, Y. Zhu, N. Jiang, L. Jiang, G. Liu, Y. Li and J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9473–9477.
- [55]. Y.-D. Yang and H.-Y. Gong, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 3701–3704.
- [56]. <http://supramolecular.org>.

- [57]. P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1305–1323.
- [58]. D. B. Hibbert and P. Thordarson, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12792–12805.
- [59]. D. K. Mitchell and J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 930–931.
- [60]. T. Ishikawa, T. Shimasaki, H. Akashi, T. Iwanaga, S. Toyota and M. Yamasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 220–232.
- [61]. S. Hitosugi, T. Yamasaki and H. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12442–12445.
- [62]. Y. Nojima, M. Hasegawa, N. Hara, Y. Imai and Y. Mazaki, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 2749–2752.
- [63]. <https://specdis-software.jimdofree.com/>
- [64]. A. K. Colter and L. M. Clemens, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 651–654.
- [65]. Y. Mizuno, M.-A. Alam, A. Tsuda, K. Kinbara, K. Yamaguchi and T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3786–3790.
- [66]. J. Aimi, K. Oya, A. Tsuda and T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2031–2035.
- [67]. T. Nishinaga, T. Ohmae and M. Iyoda, *Symmetry* **2010**, *2*, 76–97.
- [68]. C.-N. Feng, M.-Y. Kuo and Y.-T. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7791–7794.
- [69]. S. N. Keller, N. L. Veltri and C. Sutherland, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4798–4801.
- [70]. Y. Yamamoto, E. Tsurumaki, K. Wakamatsu and S. Toyota, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8199–8202.
- [71]. S. Grimme, J. Anthony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [72]. A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098–3100; A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377; C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [73]. P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theoret. Chim. Acta.* **1997**, *28*, 213–222.
- [74]. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [75]. A. V. Marenich, C. J. Cramer and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 6378–6396.
- [76]. K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363–368.
- [77]. S. Maeda, K. Ohno and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 3683–3701; S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu and K. Morokuma, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 2232–2248; S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, T. Ichino, Y. Sumiya, K. Sugiyama and Y. Ono, *J. Comput. Chem.* **2018**, *39*, 233–251.
- [78]. GRRM14: S. Maeda, Y. Osada, T. Taketsugu, K. Morokuma, and K. Ohno, http://iqce.jp/GRRM/index_e.shtml.

- [79]. Gaussian 09, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [80]. I. Mayer, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 204–221.
- [81]. T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.

第3章

4,10 位直接結合型環状ピレン多量体



中央に空孔を有するナノグラフェン (ホーリーグラフェン) を合成する目的で、ピレンを 4,10 位で直接つないだ環状ピレン多量体 (**vCP n**) を合成し、6 量体から 9 量体までを単離した。その後様々な縮環反応条件を検討したが、当初の目的であったホーリーグラフェンは得られなかった。しかしながら、複数のアトロプ異性体をもつ環状ピレン **vCP n** の加熱による異性化反応を調べるうちに、非常にシンプルなルールを適用することで、シクロアリーレンの取り得る異性体の数の予想が容易になり、加熱によるアトロプ異性化反応の進む方向を考察する上で有用な表記方法を考察した。すなわち、1) *R* と *S* が交互に並ぶ (*R,S,R,S*,...) 配座が最も熱力学的に安定であり、2) 3 つの連続する配座 (*R,R,R* あるいは *S,S,S*) は避けられる、という 2 つのルールを適用することで、シクロアリーレンの構造変換の仕組みが統一的に理解できることを見出し、他のシクロアリーレンにも当てはまるか検証した。このように、分子性ナノカーボンの構造解析における新たな指針を提案することができた。

3-1. 序論

アトロプ異性体は、置換基の立体障害によって C-C 結合の自由な回転が制御されることにより生じる立体異性体である (Figure 3-1)¹。安定な異性体間に存在する遷移状態が、十分な立体歪みのエネルギー障壁を有することで、異性体の分割が可能となる。その代表例として 1,1'-ビ-2-ナフトール (BINOL) が挙げられる (Figure 3-2)。アトロプ異性体であるエナンチオマーが光学分割され、現在では不斉反応に欠かすことのできない有用なキラル分子である²⁻⁵。分子間相互作用を考察する際にもアトロプ異性体の存在は重要であり、とくに近年では分子認識⁶⁻⁷やドラッグデザイン⁸⁻⁹に欠かせない考え方となっている。 π 共役系分子のアトロプ異性体は、通常周辺置換基の立体障害によって生じ、キロプティカル特性など発色団の機能に強く影響を及ぼす¹⁰。熱力学的に平衡化した例も知られているがまれであり、意図的にエナンチオマーの分布を制御することは現代でも非常に難しい¹¹⁻¹⁵。Stepień らは、メゾ位の置換基サイズと中心金属を変化させることで、ポルフィリンのアトロプ異性体の分布を制御することに成功した (Figure 3-3)¹⁶。また、生越・林らは、ポルフィリンのメゾ位に 1-ナフトールを導入し、ベンゾキノンの認識と電子移動を達成した (Figure 3-4)⁷。



Figure 3-1. Atropisomer.

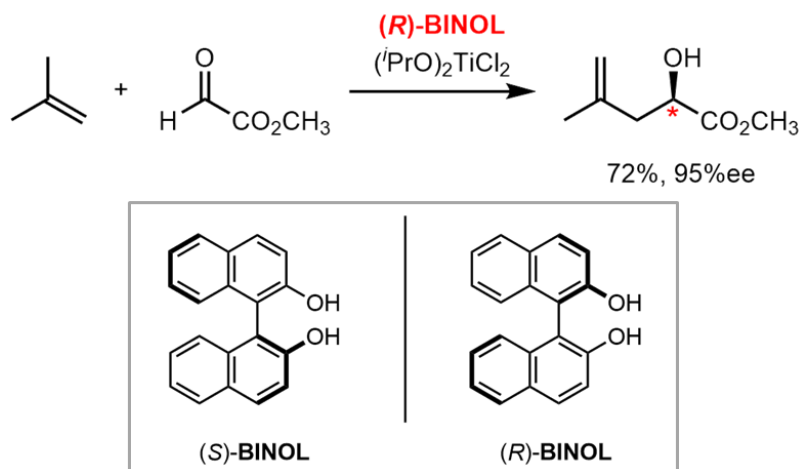


Figure 3-2. A typical example of atropisomer (BINOL).

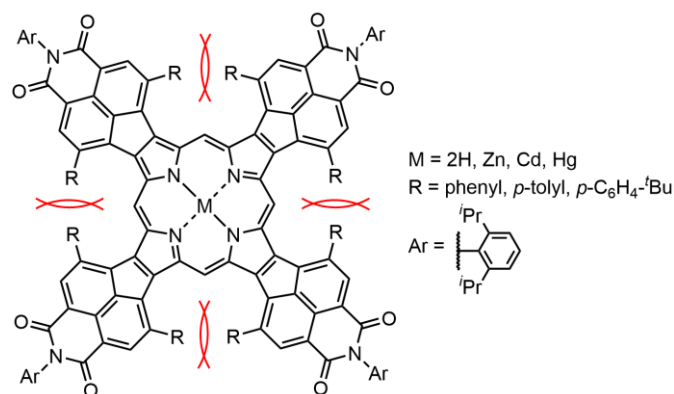


Figure 3-3. Structure and stereochemistry of heavily substituted porphyrin-ryleneimides.

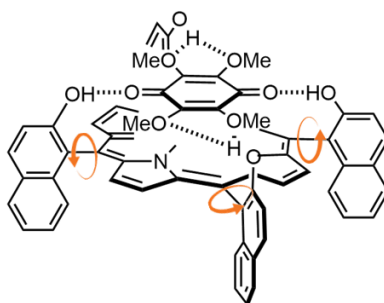


Figure 3-4. Molecular recognition of a tetrasubstituted benzoquinone with $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -*meso*-tetranaphthyl-porphyrin accompanying atropisomerization.

直接結合した芳香環から構成される環状分子であるシクロアリーレンは、その繰り返すユニット間の立体反発や置換基の配向に依存する様々なコンフォメーションをとり得るため、コンフォメーションの違いに依存する機能を示す。例えば、4,6位をジメチル化したシクロメタフェニレン 8 量体 (CDMB) は、合成直後は C_5 対称構造をとり、加熱により D_{4d} 対称構造へとアトロプ異性化することが報告されている¹⁸。このうち、 D_{4d} -CDMP のみが C_{60} および C_{70} フラーレンをゲスト分子として取り込む (**Figure 3-5**)。一方、[4]シクロクリセンは、6つのアトロプ異性体構造を持っており、それぞれ異なる CD スペクトルを示す (**Figure 3-6**)¹⁹。さらに、[6]シクロ[4]ヘリセニレンは、ヘリセン間の立体反発により 4つのアトロプ異性体を生成する (**Figure 3-7**)²⁰。

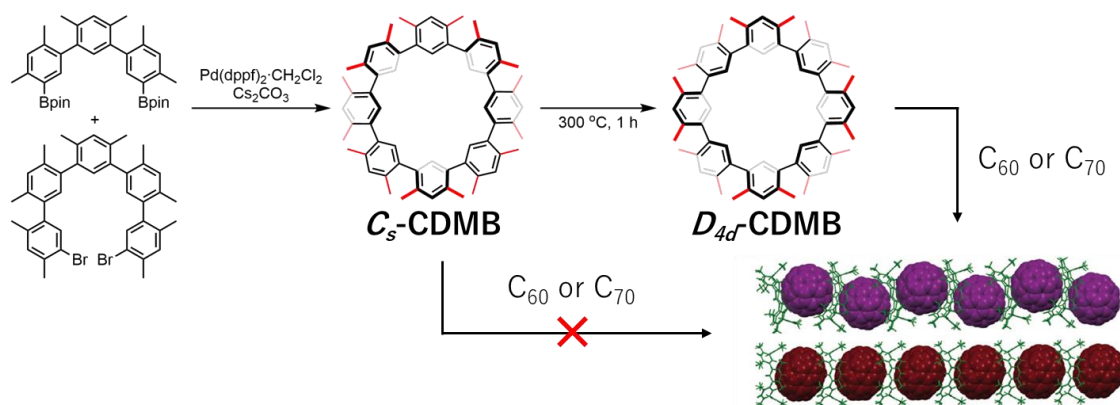


Figure 3-5. Structural conversion of CDMB upon heating and association with fullerenes.

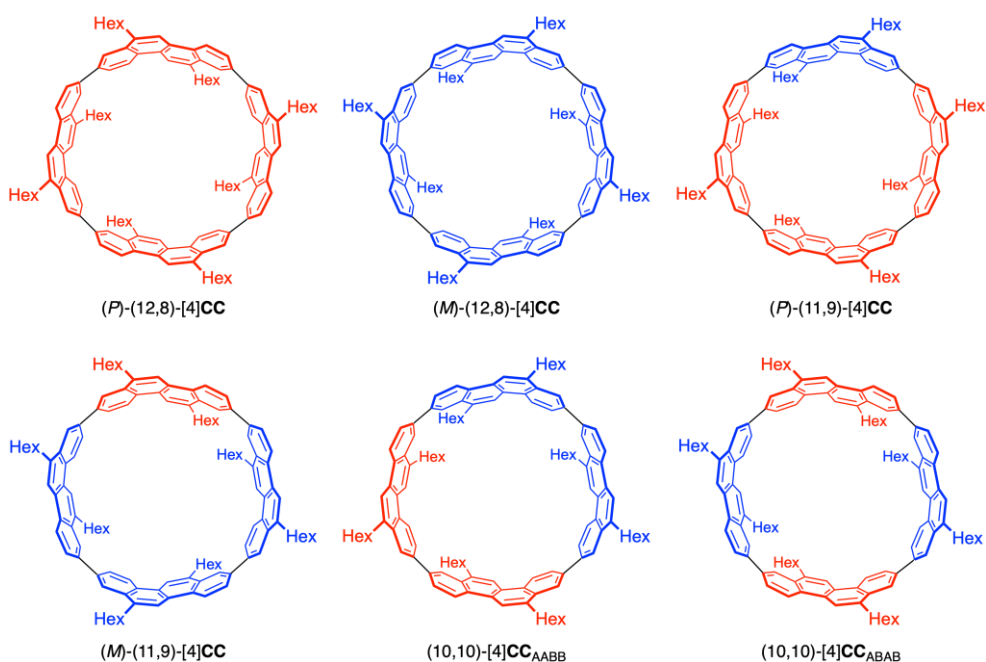


Figure 3-6. Six kinds of atropisomers of [4]cyclochrysenylenes.

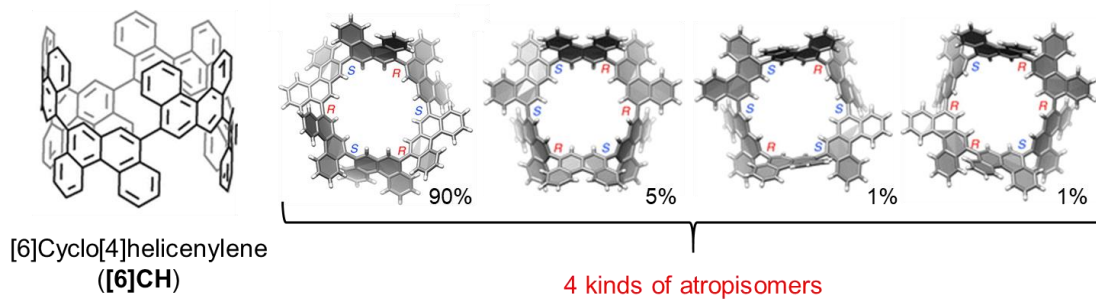
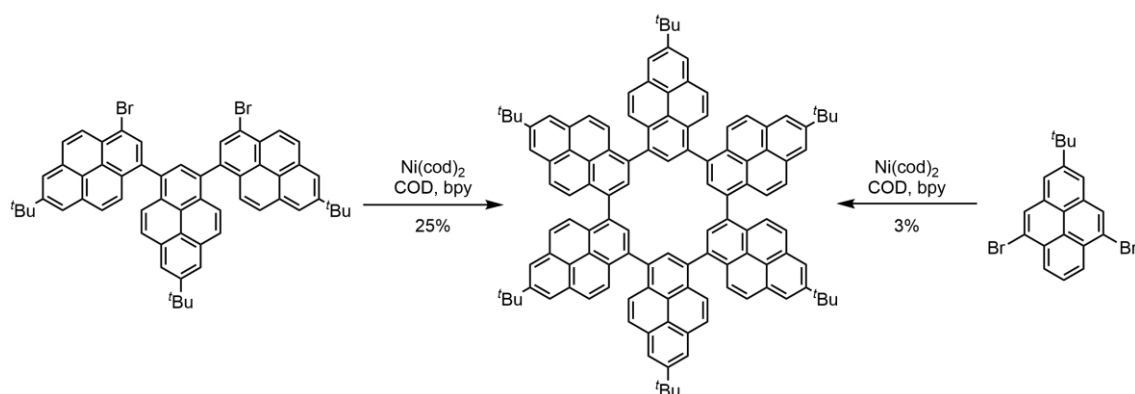
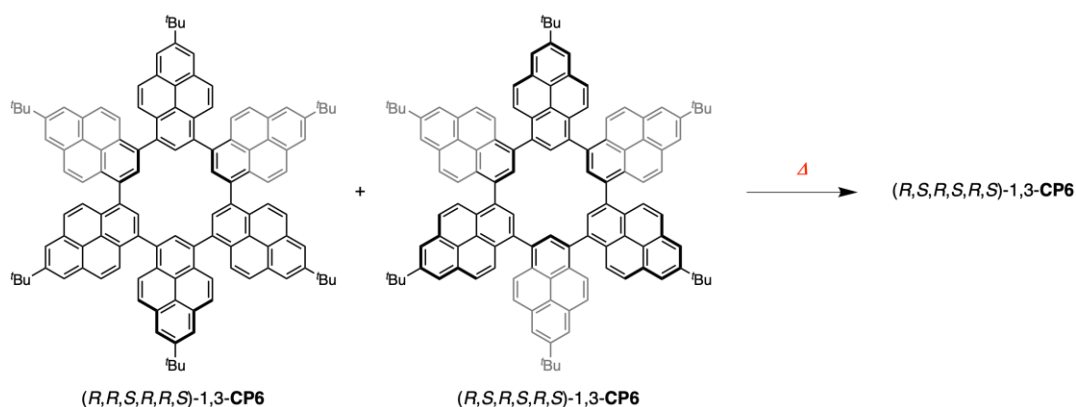


Figure 3-7. [6]Cyclo[4]helicenylene with four atropisomers.

2016年、Müllenらはクロスカップリングを駆使した多段階合成による1,3位直接結合型環状ピレン6量体の合成に成功し²¹、同年、磯部らはニッケルを用いたワンポットホモカップリングで1,3-ジブロモピレンを原料として同じ標的化合物を合成した²² (Scheme 3-1)。この1,3位結合環状ピレン6量体は4,10'位の水素間の立体反発により2種類のアトロプ異性体を生成する。 D_3 異性体はエネルギー的に9.8 kcal mol⁻¹安定であるため、低対称性異性体は加熱により全て D_3 異性体へと変換されることも報告されている (Scheme 3-2)。1,3位結合環状ピレンはマクロ環に対して外側に立体障害が位置しているため、6量体以上の環状化合物についてはこれ以上検討されていない。



Scheme 3-1. Synthesis of directly-linked 1,3-cyclic pyrene hexamer.



Scheme 3-2. Conversion of 1,3-CP6 upon heating.

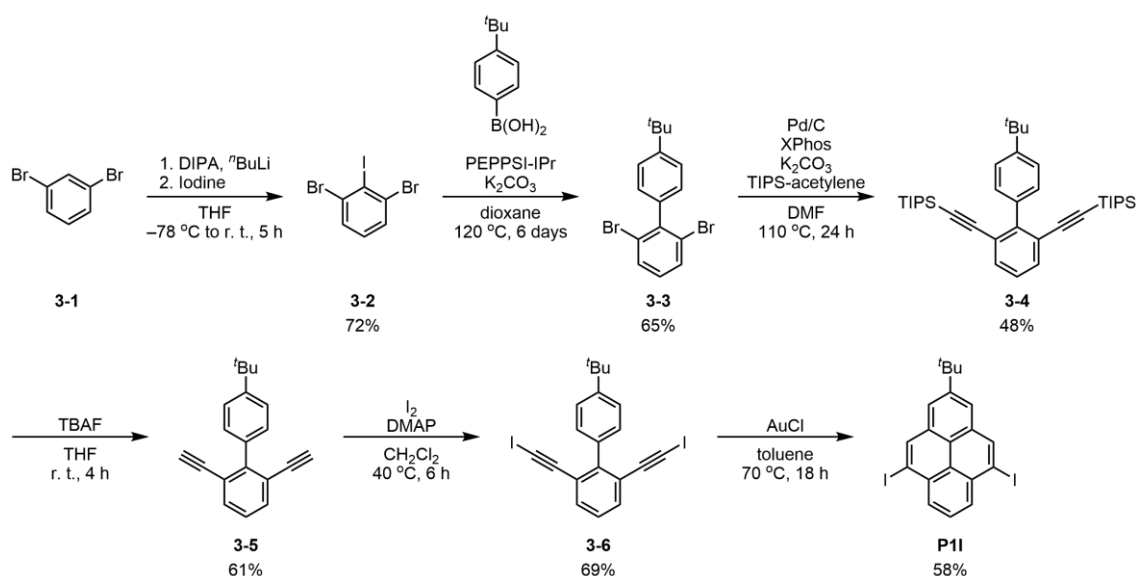
2章で、CP5やCP7はピレンの数が奇数であるためにキラル分子となり、エナンチオマー (アトロプ異性体) を持つことを述べた。CP5についてはキラルカラムを用いた光学分割には成功したものの、その反転障壁が小さいため ($\Delta G^\ddagger = 22$ kcal mol⁻¹, $t_{1/2} = 0.4$ h)、室温で90分後には完全にラセミ化した。一方、CP4、CP6、CP8は対称性の高い構

造のみをとった。このように、シクロアリーレンの環サイズに依存した異性化反応の制御もまた非常に困難である。

本章では、5,9-ジヨードピレンのカップリング反応により、マクロ環の内側に立体障害をもたせることでより環サイズの大きな大環状分子を得ることを目的とした。4,10位直接結合型環状ピレン多量体 **vCP n** の合成・単離およびその加熱による異性化反応の解析について詳細に述べる。

3-2. 4,10位直接結合型環状ピレン多量体 (**vCP n**) の合成

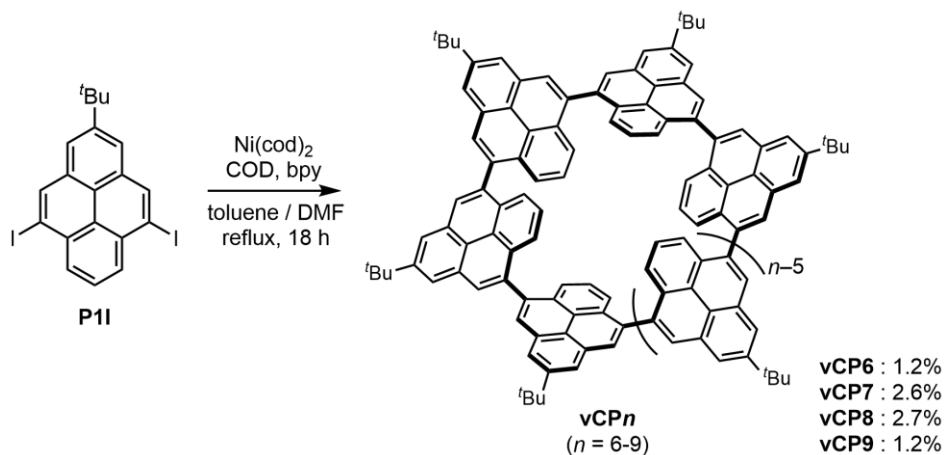
環状ピレンの出発原料として、**Scheme 3-3** に示す既知の方法に従って 5,9-ジヨードピレン (**P11**) を合成した²³。



Scheme 3-3. Synthesis of **P11**.

次に環状ピレン多量体の合成を行った。2章で、Ni(cod)₂を用いた1,8-ジブromoピレンの山本カップリング反応により、様々なサイズの環状ピレン多量体を得られた経験から、本章も同様に山本カップリング反応を用いて4,10位直接結合型環状ピレン多量体 (**vCP n**) を合成した (**Scheme 3-4**)。質量分析によって6量体から21量体までの環状多量体の生成を確認した (**Figure 3-8**)。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーおよびゲル濾過クロマトグラフィー (GPC) により精製したところ、環状多量体の6量体から9量体までをそれぞれ、**vCP6**:1.2%、**vCP7**:2.6%、**vCP8**:2.7%、**vCP9**:1.2%の収率で単離することに成功した。これらは1,3-直接結合環状ピレン多量体とは異なり、マクロ環の内側の立体障害により複数のアトロプ異性体をもっており、7量体はGPCによって完全に2つのアトロプ異性体を分離でき、8量体は完全には分離できなかった

がアトロプ異性体の存在を示す GPC クロマトグラムが確認された (Figure 3-9)。



Scheme 3-4. Synthesis of cyclic pyrene oligomers vCP n .

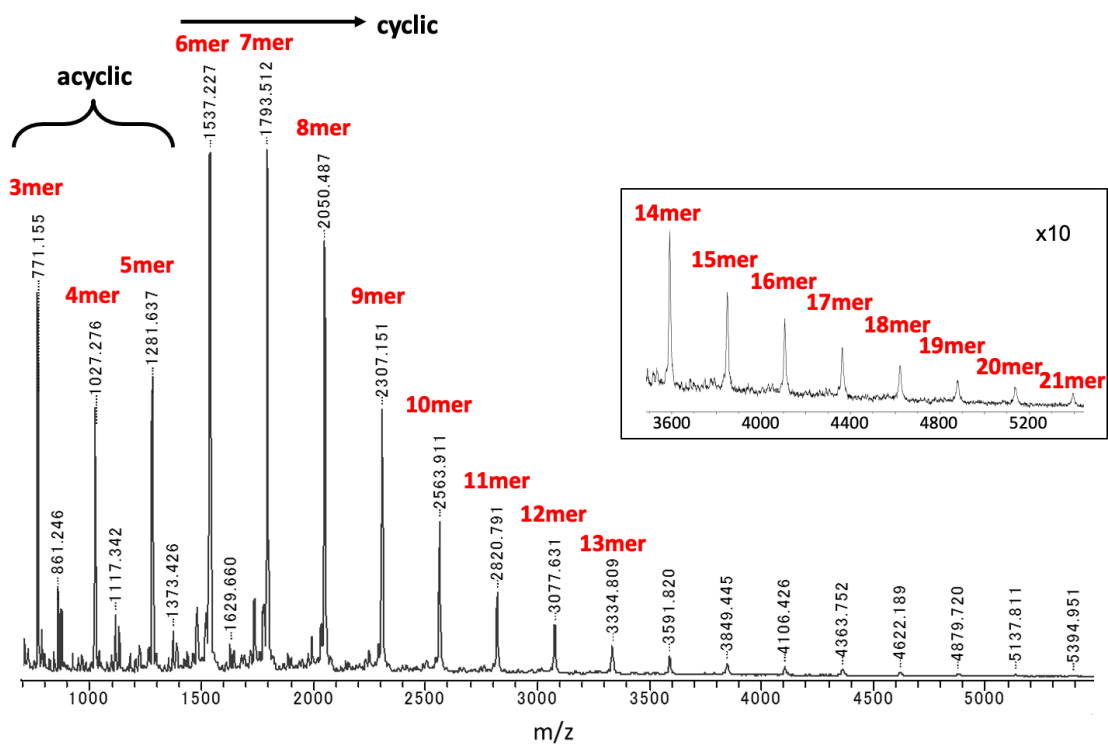


Figure 3-8. MALDI-TOF-MS of a reaction mixture.

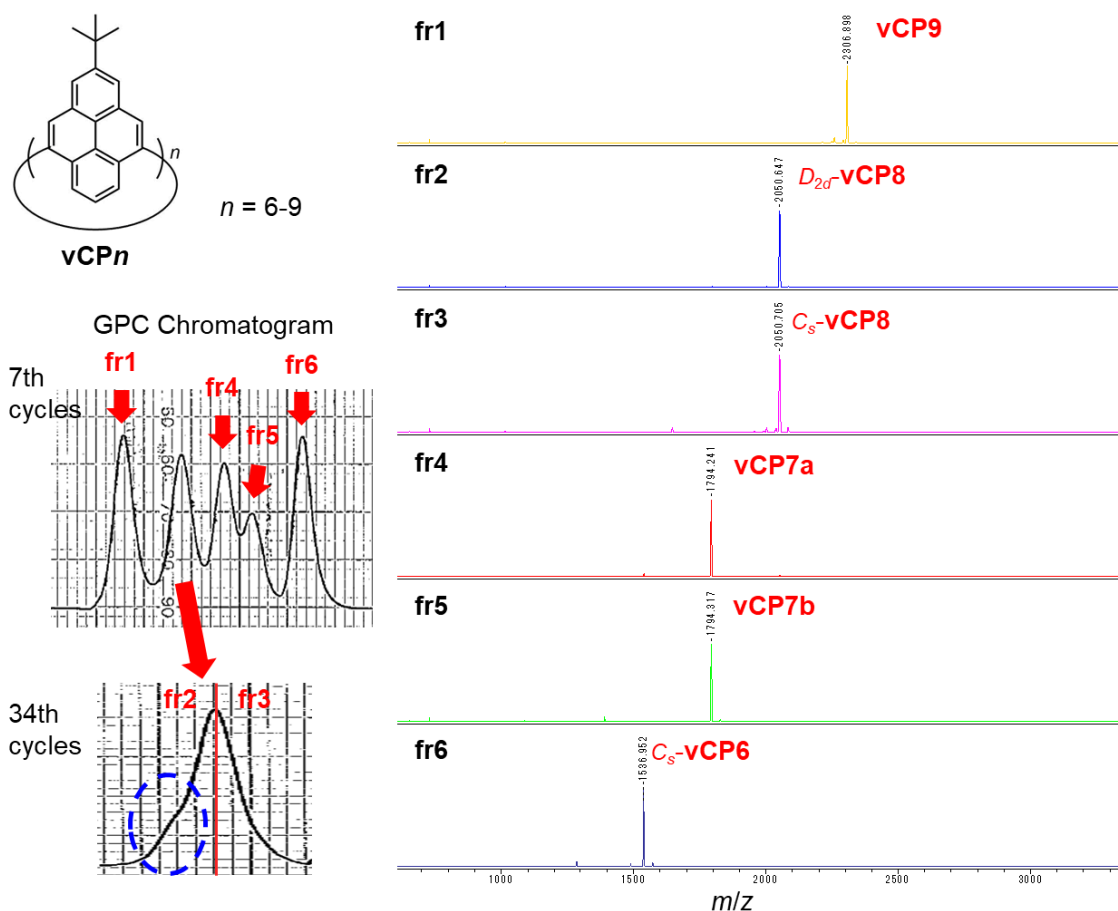


Figure 3-9. GPC chromatogram of a reaction mixture of **vCP n** and the corresponding MALDI-TOF mass spectra (matrix: dithranol, ionization mode: linear positive). Polymeric materials and small acyclic oligomers were removed at the early recycling stage.

3-3. 加熱による **vCP n** の異性化反応

合成直後の **vCP6** の $^1\text{H NMR}$ の芳香族領域には、合計 22 本のシグナルが観測された (**Figure 3-10**)。様々なアトロプ異性体を考察した結果、(*R,S,S,R,R,S*) 配座 (とそのエナンチオマー) をとる C_s 対称構造がシグナルパターンより予想された。最終的に **vCP6** の構造を確定するために単結晶を作成して X 線構造解析を行い、予想通りの (*R,S,S,R,R,S*) 配置をもつ C_s 対称構造であることを明らかにした (**Figure 3-11**)。6 つのピレンのうち一つおきの 3 つのピレンが平面となり、残りのピレンの ^tBu 基がそれぞれ上、下、上に傾いていることを確認した。この立体構造は、カップリング反応中の還元的脱離前にニッケル-**vCP n** 錯体が生成する時点で決まるか、還元的脱離後に安定な立体構造へと変化すると考えている。

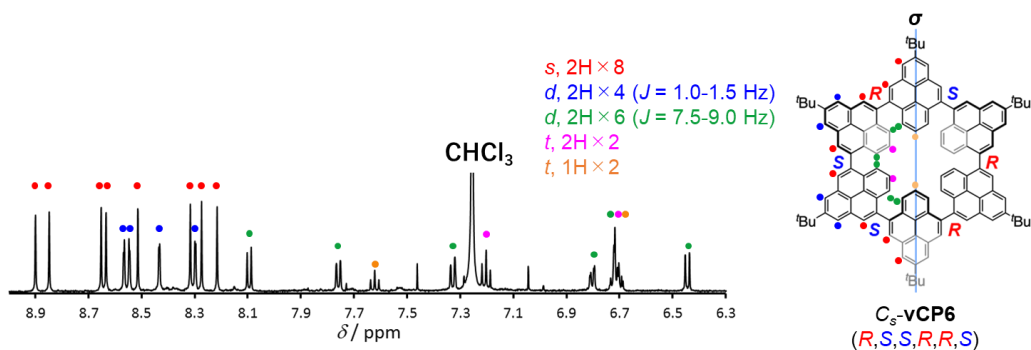


Figure 3-10. Aromatic region of ^1H NMR (500 MHz) spectrum of C_s -vCP6 taken in CDCl_3 at 293 K.

Empirical formula	$\text{C}_{123}\text{H}_{102}\text{C}_{16}$
Formula weight	1792.74
Temperature	103(2) K
Wavelength	0.71075 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 16.0044(18)$ Å $\alpha = 78.743(2)^\circ$ $b = 18.483(2)$ Å $\beta = 73.933(3)^\circ$ $c = 21.314(3)$ Å $\gamma = 67.586(2)^\circ$
Volume	$5572.2(11)$ Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.068 g/cm ³
Absorption coefficient	0.199 mm ⁻¹
$F(000)$	1884
Crystal size	0.200 x 0.140 x 0.050 mm ³
Theta range for data collection	1.999 to 24.000°
Index ranges	$-17 \leq h \leq 18, -21 \leq k \leq 21, -24 \leq l \leq 24$
Reflections collected	66356
Independent reflections	17460 [$R(\text{int}) = 0.1018$]
Completeness to theta = 24.000°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F_2
Data / restraints / parameters	17460 / 0 / 1180
Goodness-of-fit on F_2	1.055
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1113$
R indices (all data)	$wR_2 = 0.3194$
Largest diff. peak and hole	0.320 and -0.328 e.Å ⁻³

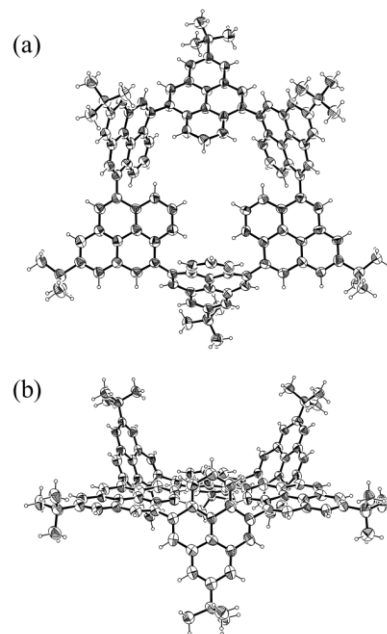
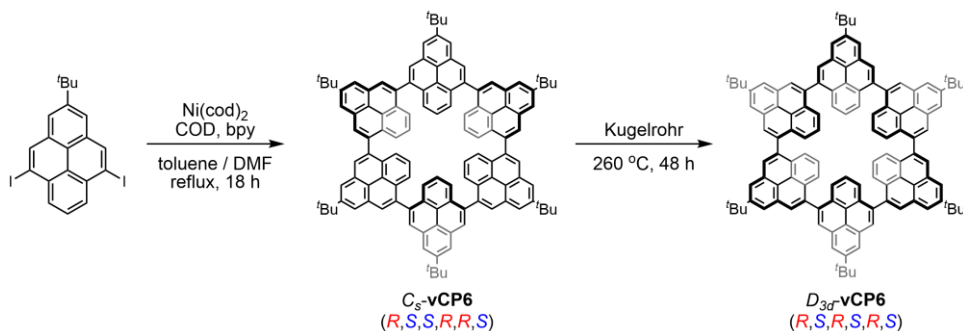


Figure 3-11. Single crystal X-ray structure of C_s -vCP6.

この C_s -vCP6 を固体状態で 260°C、48 時間加熱したところ、その ^1H NMR は高対称なパターンへと変換し、5,9 位および 6,8 位のプロトンに対応する 2 つのシングレットピーク、1,3 位プロトンに対応するダブルレットピーク、2 位プロトンに対応するトリプレットピークの単一のシグナルのみを示した (Scheme 3-5, Figure 3-12)。ピレン一つ分のシグナルのみが観測され、これは D_{3d} 対称構造である (R,S,R,S,R,S) 配座と一致した。



Scheme 3-5. Structural conversion of vCP6 upon heating.

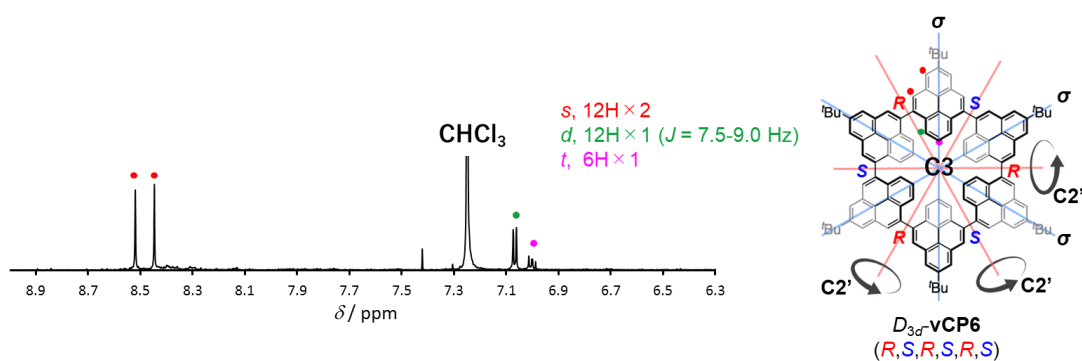


Figure 3-12. Aromatic region of ^1H NMR (500 MHz) spectrum of $D_{3d}\text{-vCP6}$ taken in CDCl_3 at 293 K.

$C_5\text{-vCP6}$ から $D_{3d}\text{-vCP6}$ への変換機構を詳細に検討するため、B3LYP/6-31G(d)レベルの DFT 計算を行った (Figure 3-13)。始状態である $C_5\text{-vCP6}$ から初めの配座の反転は $26.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ の障壁で起こり、(R,S,S,S,R,S) 配座の中間体 (INT) を形成し、ここからさらに $24.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ の障壁を乗り越えて (R,S,R,S,R,S) 配座の $D_{3d}\text{-vCP6}$ が生成する。 $D_{3d}\text{-vCP6}$ は十分に安定で、加熱してもここから逆反応が起こることはない。またこれらの計算からも、 $C_5\text{-vCP6}$ は $D_{3d}\text{-vCP6}$ よりも高エネルギーであることが明らかになった ($\Delta E = 14.6 \text{ kcal mol}^{-1}$)。中間体である (R,S,S,S,R,S) 配座のポテンシャルエネルギーが高く、(R,S,S,R,R,S) 配座に戻る逆反応の活性化障壁が低いため、室温でも $C_5\text{-vCP6}$ に戻ると考えられる。

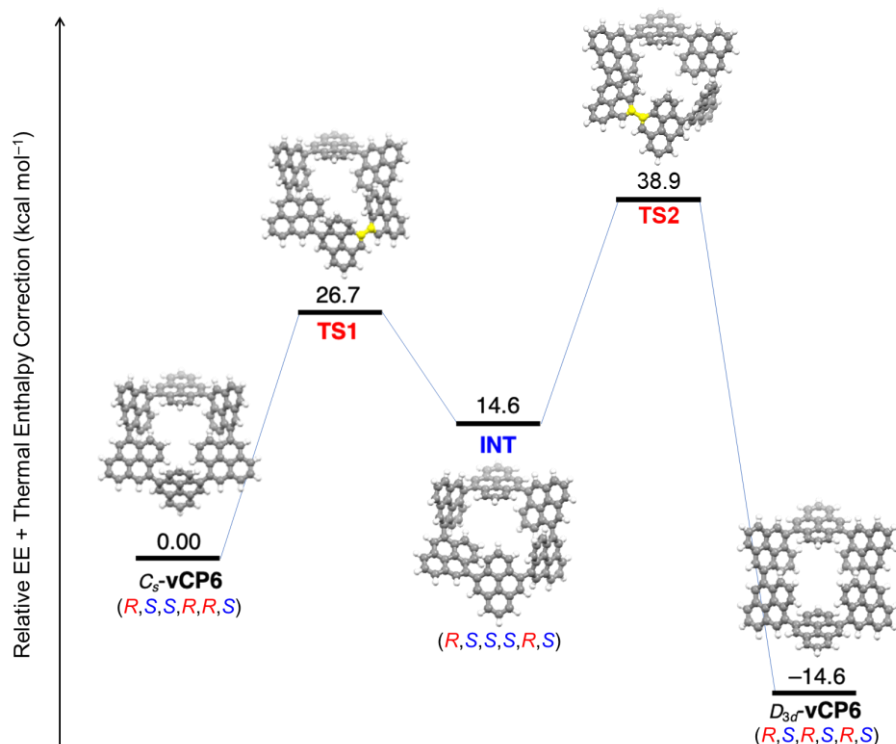


Figure 3-13. The optimized geometries and relative-energy (E) profiles for the C_5 -to- D_{3d} conformational conversion of **vCP6**. The bond highlighted in yellow isomerizes.

Figure 3-13 から、 (S,S) から S になるためには必ず間に (S,S,S) を経由する必要がある、逆の言い方をすると (S,S,S) は S と (S,S) の間にある。また連続する R または S の数が多いほど相対的エネルギーが高く不安定である。本反応条件下では、反応中に速度論的に $(R,R,R,,)$ 配座または $(S,S,S,,)$ 配座の環状分子が生成しても、 R や S へ変換する活性化障壁が高く (R,R) や (S,S) への障壁が低いために、それぞれ $(R,R,,)$ または $(S,S,,)$ 配座へと変換され、最終的に $(R,R,R,,)$ 配座がすべて (R,R) に変換する方向へ収束する。

このように、**vCP6** の構造変換を $^1\text{H NMR}$ により詳しく解析した結果、 C_5 対称構造から D_{3d} 対称構造へ変化することが確認され、計算によっても支持された。しかし、これらは環サイズが大きくなるにつれてアトロプ異性体の数も増加するため、環サイズの大きなシクロアリーレンの構造変換の解析は非常に困難であることが容易に予想された。シクロアリーレンの構造変換の仕組みを簡便に説明することができれば、今後の分子性ナノカーボンの構造解析における新たな指針となることが期待できる。

佐藤、磯部らは、[6]シクロ[4]ヘリセニレン ([6]CH) のアトロプ異性体の分類において、環状分子を筒状の形態として仮定する E,Z 表記ではなく、放射状に広がったシクロ

アリーレンの構成ユニット間の配座 R,S 表記で表現することで、一義的にシクロアリーレンの配座を表記できることを報告した (Figure 3-14)²⁴。

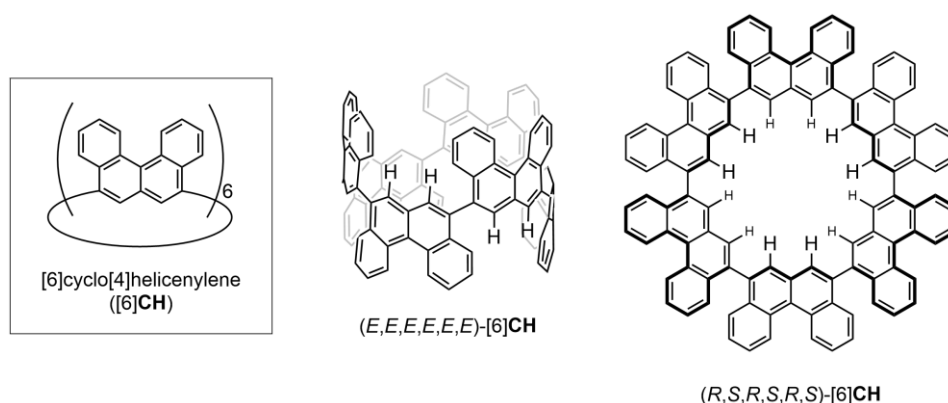


Figure 3-14. Structure and line drawing diagrams of [6]CH.

ここで、シクロアリーレンのアトロプ異性体の構造の解析において、上で提案された R,S 表記に加えて新たに以下の2つの簡単な仮説を提案し、シクロアリーレンの構造変換の規則について本章で議論する。

- (1) 交互配列 (R,S,R,S,\dots) が熱力学的に最も安定である。
- (2) 連続した3つの同一配座 (R,R,R または S,S,S) は避けられる。

これらの仮説に従えば、例えば[5]シクロアリーレンとして存在できる構造は、(R,S,R,S,R) と (S,R,S,R,S) の1対のエナンチオマーの一通りのみとなり、これは[5]シクロ-1,3-ピレニレンや2章で扱った[5]シクロ-1,8-ピレニレン (**CP5**) が実例となり、シクロアリーレンの環状5量体の本質的にキラリティを示すことを表している (Figure 3-15)。

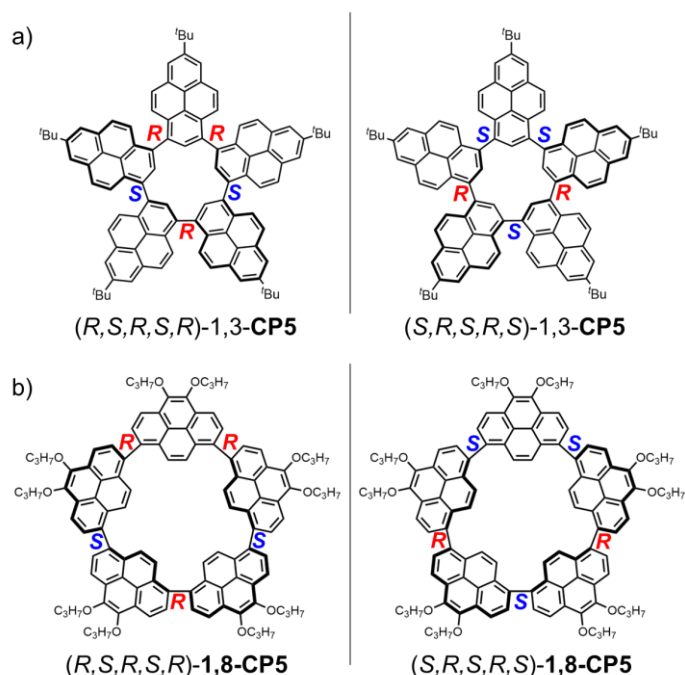


Figure 3-15. Conformations of 1) 1,3-CP5, and 2) 1,8-CP5.

今回得られた環状 7 量体 **vCP7** に、先ほど述べた 2 つの仮説を適用してみる。**vCP7** について無数に考えられる配座のうち、仮説 (2) に従えば、とり得る配座は、 (R,S,R,S,R,S,R) および (R,S,S,R,S,S,R) 配座と、それぞれのエナンチオマーの 4 種類のみである (**Figure 3-16**)。また、仮説 (1) より、交互配座である (R,S,S,R,S,S,R) 配座がより熱力学的に安定であることが示唆される。これらの 2 種類の構造は、その対称性が同じであることから $^1\text{H NMR}$ のパターンは完全に同じになることが予想される。

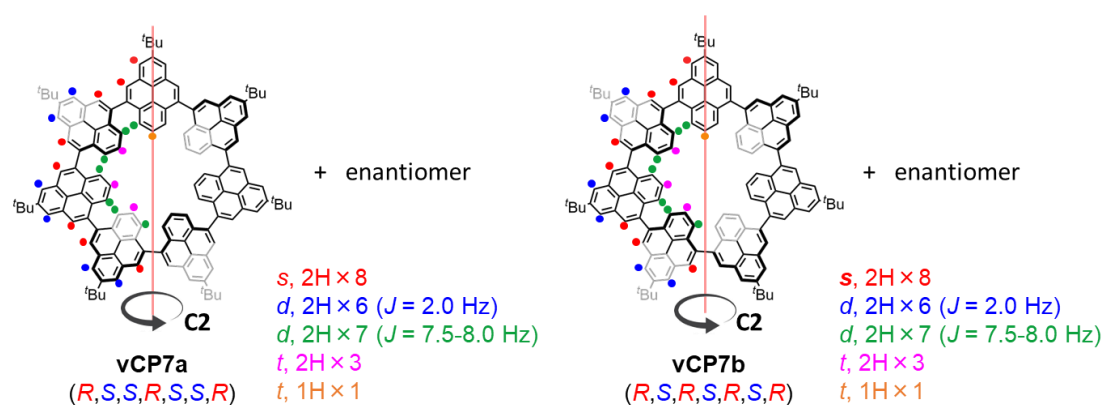


Figure 3-16. Two molecular structures of **vCP7**.

vCP7 は GPC によって 2 種類のアトロプ異性体 (**vCP7a** : **vCP7b** = 0.58 : 0.42) に分離

され、重塩化メチレン中の ^1H NMR スペクトルは、予想通りの同数のピークパターンで異なったケミカルシフトを示した (Figure 3-17)。GPC で先に流出した環状 7 量体を **vCP7a**、後に流出した環状 7 量体を **vCP7b** とした。

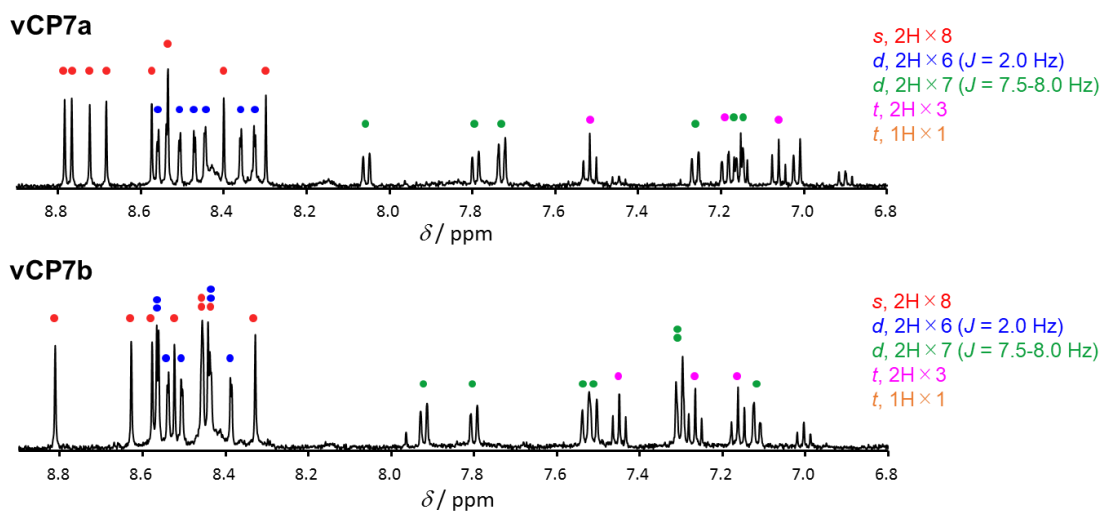
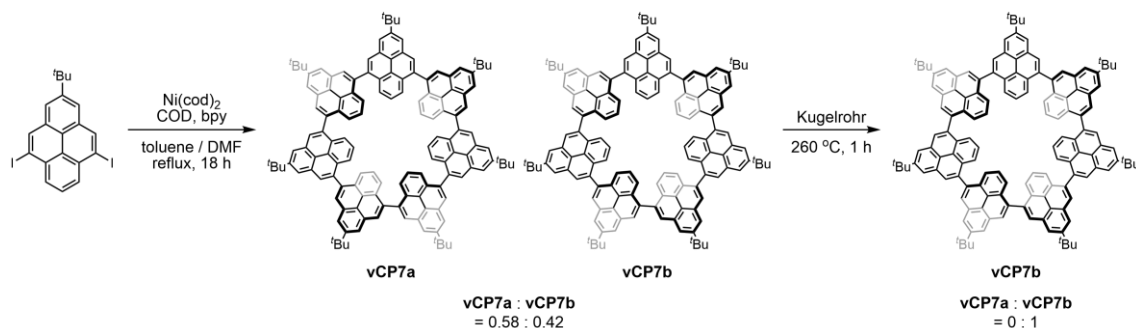


Figure 3-17. Aromatic region of ^1H NMR (500 MHz) spectra of **vCP7a** and **vCP7b** taken in CD_2Cl_2 at 293 K.

vCP7a は固体状態で 260°C 、1 時間加熱すると完全に **vCP7b** に変換した (Scheme 3-6)。一方で、**vCP7b** は加熱しても変化しなかった。これらの結果より、**vCP7b** は熱力学的に安定なアトロプ異性体であることが示唆された。仮説 (1) に則って、**vCP7a** と **vCP7b** の構造をそれぞれ (*R,S,S,R,S,S,R*) 配座および (*R,S,R,S,R,S,R*) 配座と確定できた。



Scheme 3-6. Structural conversion of **vCP7** upon heating.

重オルトジクロロベンゼン中で、175、160、145、130、115 $^\circ\text{C}$ の各温度での **vCP7a** の

変換過程をそれぞれ ^1H NMR により観測し、反応速度の温度依存性から Eyring plot によって活性化障壁 (ΔG^\ddagger) を実験的に $23.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ と算出した。また、 (R,S,S,R,S,S,R) から (R,S,R,S,R,S,R) への変換プロセスのエンタルピー ($\Delta H^\ddagger = 38.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) とエントロピー ($\Delta S^\ddagger = 0.051 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) が得られた (Figure 3-18)。vCP7a から vCP7b に変換 (Conversion) するためには、1つのピレンユニット (2つの連続する結合) を反転させる (Flipping) 必要がある。片方の配置だけが逆転 (Inversion) すると、 (R,S,S,R,S,S,R) は (S,R,R,S,R,R,S) になる (Figure 3-19)。これは vCP7a のラセミ化 (Recemization) であり、DFT 計算から推定された vCP6 の $C_s \rightarrow D_{3d}$ の変換よりもさらに低障壁のプロセスであると考えられる。また、vCP7a と vCP7b の相対的エネルギーを計算した結果、vCP7b が $7.20 \text{ kcal mol}^{-1}$ 安定であることが明らかになった (Figure 3-20)。これは R と S が交互に並んだ立体配座が最も安定であることを示しており、仮説 (1) が計算によっても支持された。

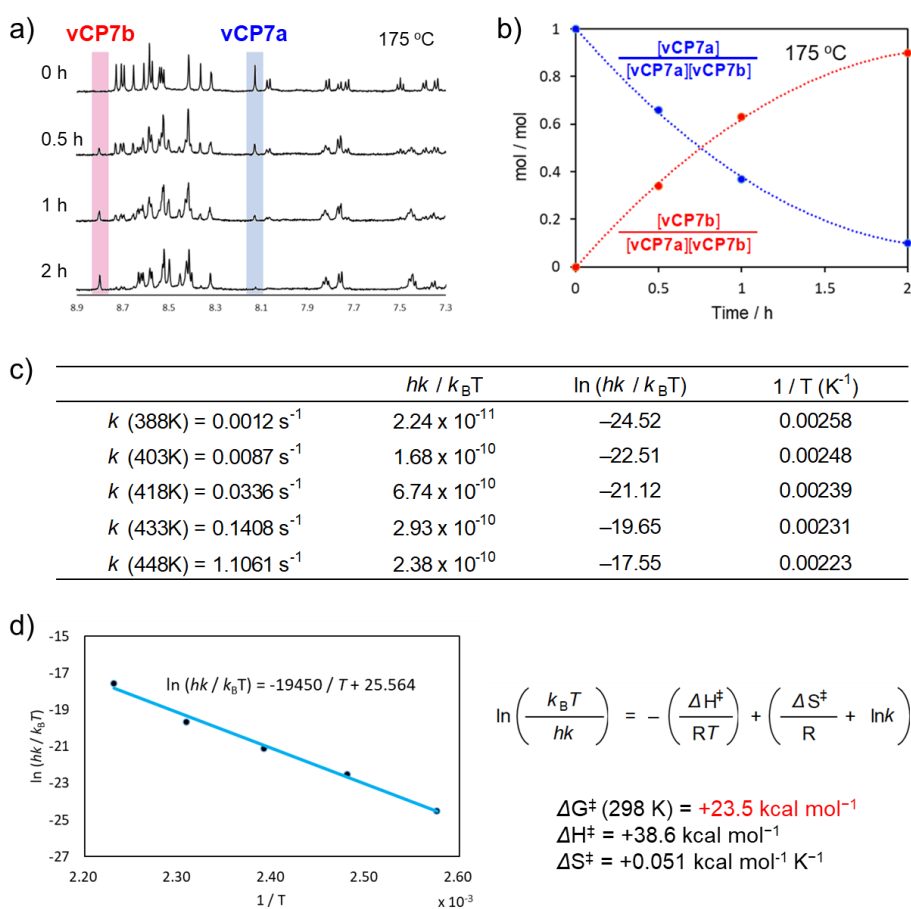


Figure 3-18. Eyring plot from rate constant k and temperature of conversion process of vCP7.

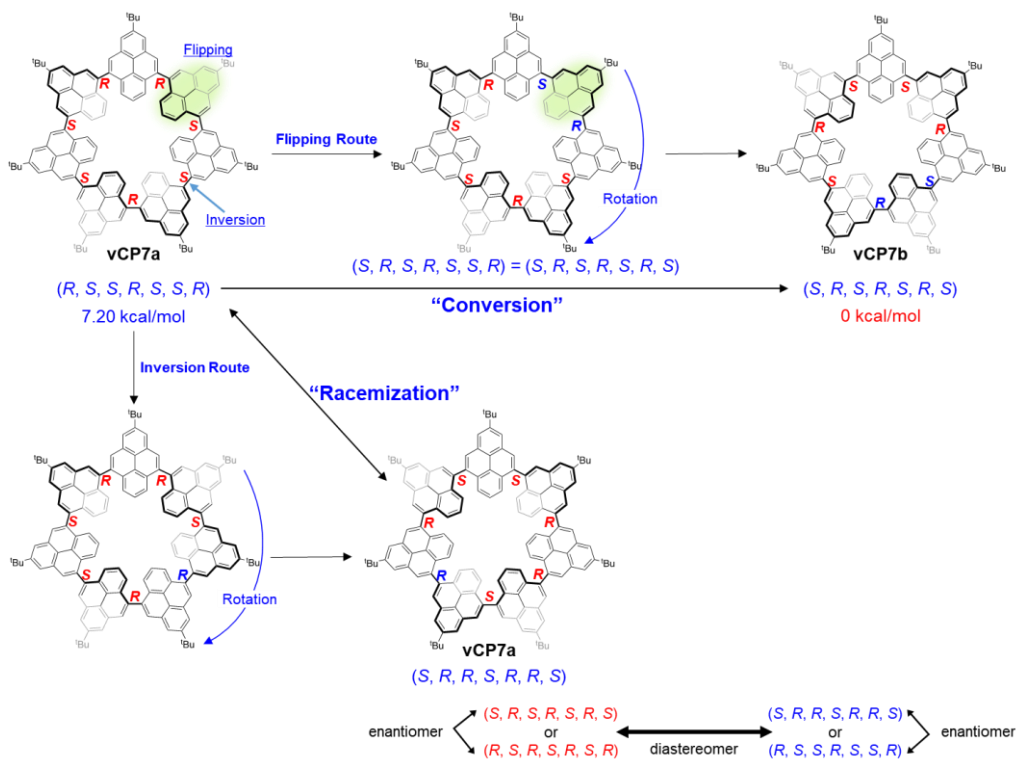


Figure 3-19. Conversion and racemization routes of vCP7a. To make it easier to identify that conversion or racemization was occurring, the entire molecule was rotated.

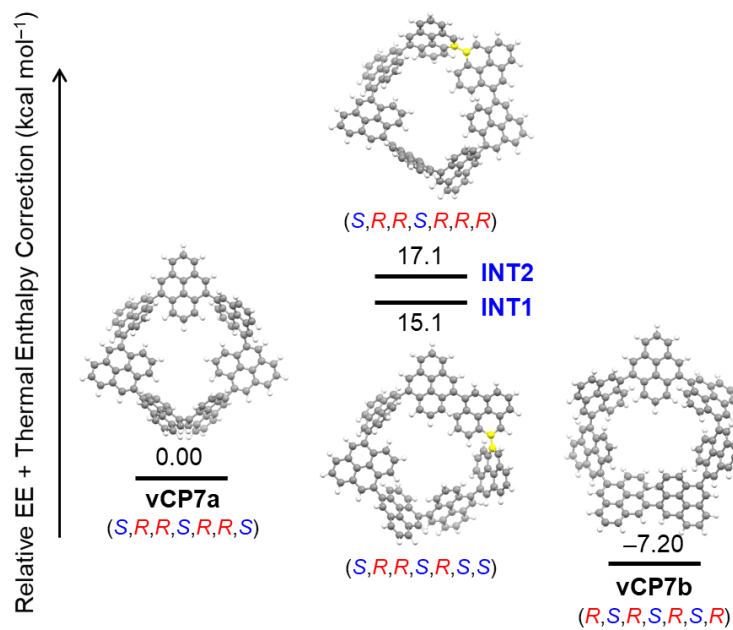


Figure 3-20. Conversion of vCP7a to vCP7b.

最後に、環状 8 量体 **vCP8** に 2 つの仮説を適用して考える。仮説 (2) より、エナンチオマーを除くと 5 つのアトロプ異性体、 (R,S,R,S,R,S,R,S) 、 (R,R,S,S,R,R,S,S) 、 (R,R,S,S,R,S,R,S) 、 (R,R,S,R,S,S,R,S) および (R,R,S,R,R,S,R,S) 配座が候補となる (**Figure 3-21**)。また、仮説 (1) より、 R と S の交互配座である D_{4d} -**vCP8** が熱力学的に最も安定な構造であることが示唆される。**Figure 3-21** に併記したとおり、それぞれのアトロプ異性体に固有の ^1H NMR シグナルパターンが予想されるため、実験値と比較することでいずれのアトロプ異性体か判別できると考えられる。

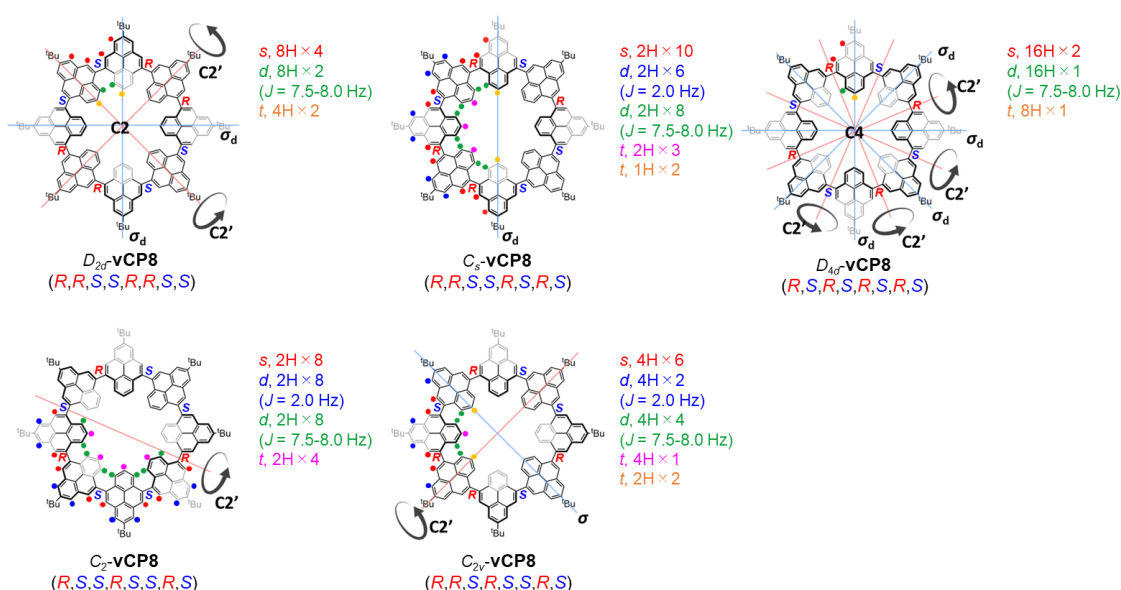


Figure 3-21. Five possible configurations of **vCP8** excluding enantiomers and their predicted ^1H NMR signal patterns.

vCP8 異性体は、GPC によって完全には分離することができなかった。大まかに分離した生成物の ^1H NMR のパターンを詳細に解析した結果、3 つの **vCP8** 異性体は **Figure 3-21** との比較によりそれぞれ D_{2d} 、 C_s 、 D_{4d} の対称性を持ち、その比率は $0.19 : 0.75 : 0.06$ であった (**Figure 3-22**)。固体状態で 260°C に加熱することで、すべての **vCP8** のアトロプ異性体は D_{4d} 対称性を持つ熱力学的に安定な (R,S,R,S,R,S,R,S) 配座へと変換された (**Scheme 3-7**, **Figure 3-23**)。DFT 計算の結果、 C_s と D_{2d} 対称性の **vCP8** の相対的エネルギーは同程度であることがわかった (**Figure 3-24**)。 **vCP8** が **vCP6** よりも容易に変換されることは、環のサイズが大きいためにマクロ環の内側の混雑具合が緩和されることと矛盾しない。

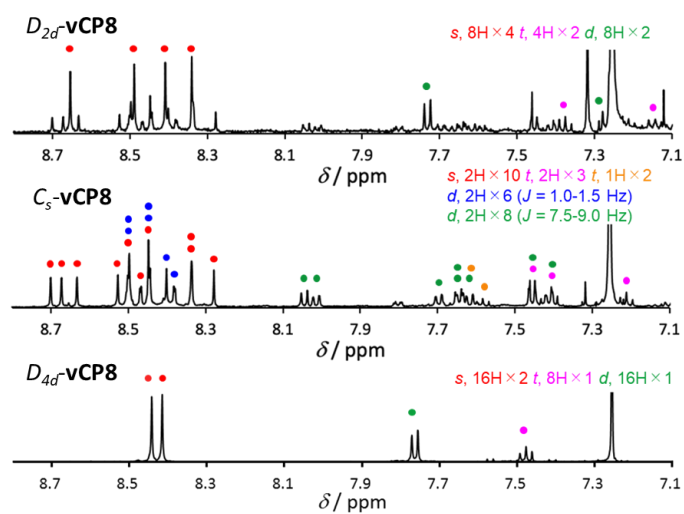
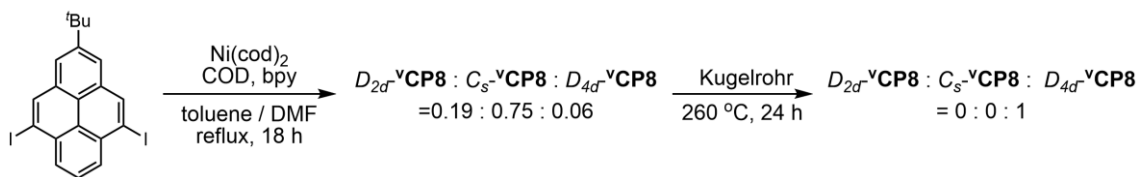


Figure 3-22. Aromatic region of ^1H NMR (500 MHz) spectra of a) D_{2d} -**vCP8**, b) C_s -**vCP8**, and c) D_{4d} -**vCP8** taken in CDCl_3 at 293 K.



Scheme 3-7. Structural conversion of **vCP8** upon heating.

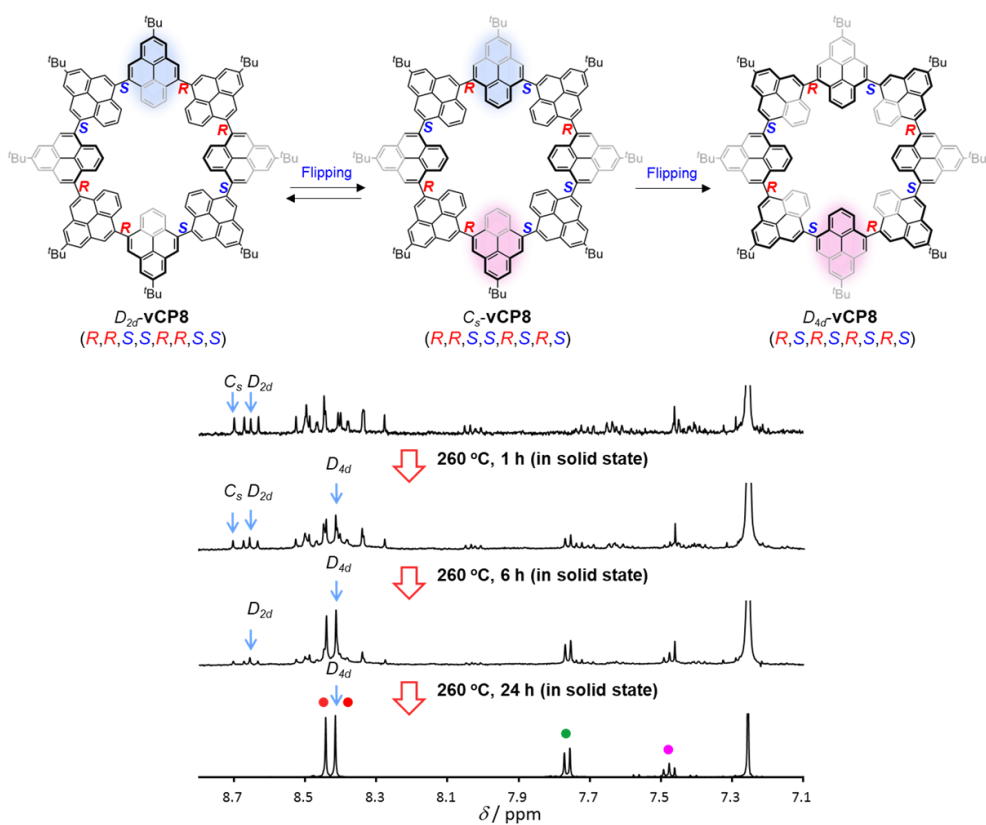


Figure 3-23. Thermal conversion of D_{2d} -vCP8 and C_s -vCP8 into D_{4d} -vCP8 at 260°C in the solid state confirmed by ^1H NMR (500 MHz) spectra in CDCl_3 at 293 K.

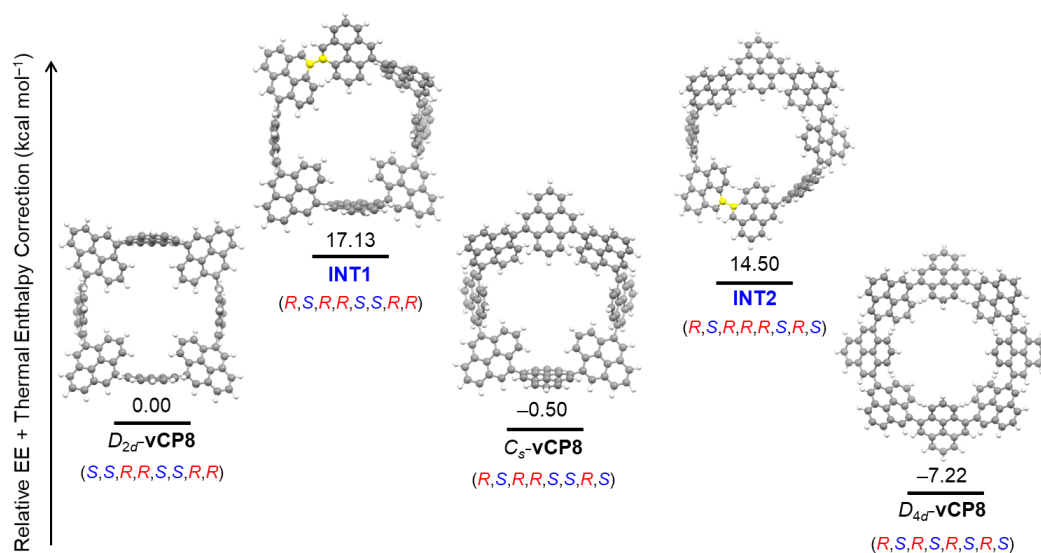


Figure 3-24. The optimized geometries and relative-energy profiles for the D_{2d} -to- C_s -to- D_{4d} conformation changes of vCP8.

ひずみエネルギーの変化を可視化するために、Figure 3-25 に示すようなひずみ可視化プログラム StrainViz を実行した²⁵。同じ環サイズのアトロブ異性体間では、対称性の高いものほどひずみエネルギーが低く、 C_s -vCP6 (24.5 kcal mol⁻¹) > D_{3d} -vCP6 (10.6 kcal mol⁻¹)、vCP7a (16.7 kcal mol⁻¹) > vCP7b (9.9 kcal mol⁻¹)、および D_{2d} -vCP8 (7.8 kcal mol⁻¹) > D_{4d} -vCP8 (0.8 kcal mol⁻¹) である。特に、 D_{4d} -vCP8 はほとんど歪みがないことがわかった。リングサイズ依存性については、予想通り環サイズが大きくなるにつれて歪みエネルギーは小さくなった。

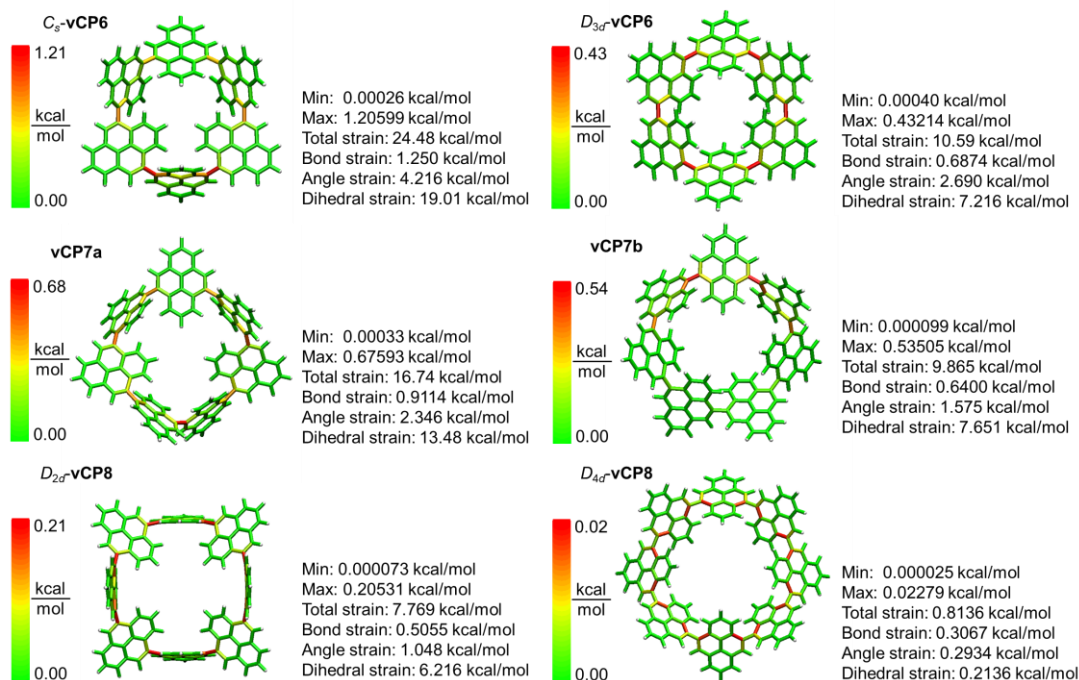


Figure 3-25. Strain energy in vCPn estimated using StrainViz program.

3-4. vCPn の光学特性

vCPn の各異性体のうち熱力学的に一番安定な vCPn の CH₂Cl₂ 中での紫外可視吸収スペクトルを測定した (Figure 3-26)。vCPn の吸収スペクトルは、単量体である 2-*t*-ブチルピレンと比較して長波長シフトした。また、環状多量体だけで比較すると、環サイズが大きくなるに従って若干短波長シフトした。このことは、環が小さいほどピレン間の角度が小さくなり、 π 共役の程度が増すことを示している。また同様に、CH₂Cl₂ 中の熱力学的に安定な vCPn の蛍光スペクトルを示す (Figure 3-27)。蛍光量子収率 (Φ) と寿命 (τ) から輻射失活過程の速度定数 k_r と非輻射失活過程の速度定数 k_{nr} を算出したと

ころ、 k_{nr} は環サイズに関係なく一定であり、 k_r は環サイズの増加とともに小さくなるこ
とが確認された (Figure 3-28, Table 3-1)。

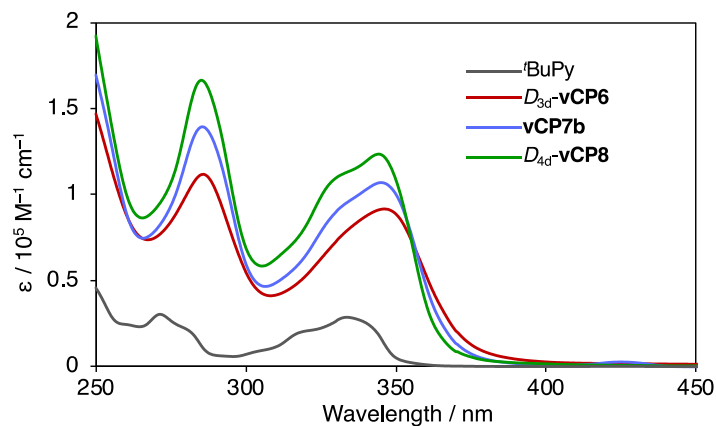


Figure 3-26. UV-vis absorption of D_{3d} -vCP6, vCP7b, and D_{4d} -vCP8 along with 2-tert-butylpyrene (t BuPy) in CH_2Cl_2 .

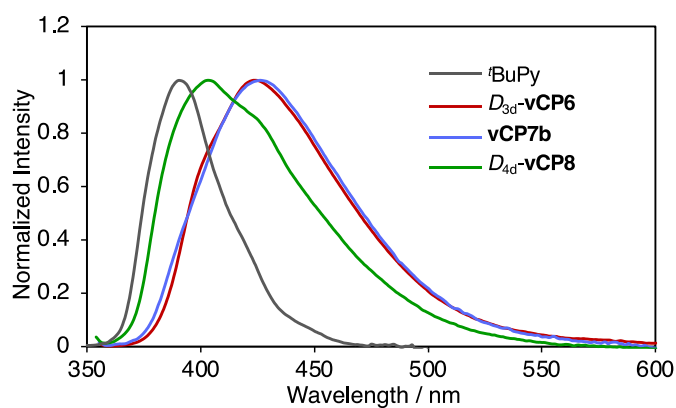


Figure 3-27. Fluorescence absorption of D_{3d} -vCP6, vCP7b, and D_{4d} -vCP8 along with 2-tert-butylpyrene (t BuPy) in CH_2Cl_2 . $\lambda_{\text{ex}} = 346$ nm for D_{3d} -vCP6, 345 nm for vCP7b, and 344 nm for D_{4d} -vCP8.

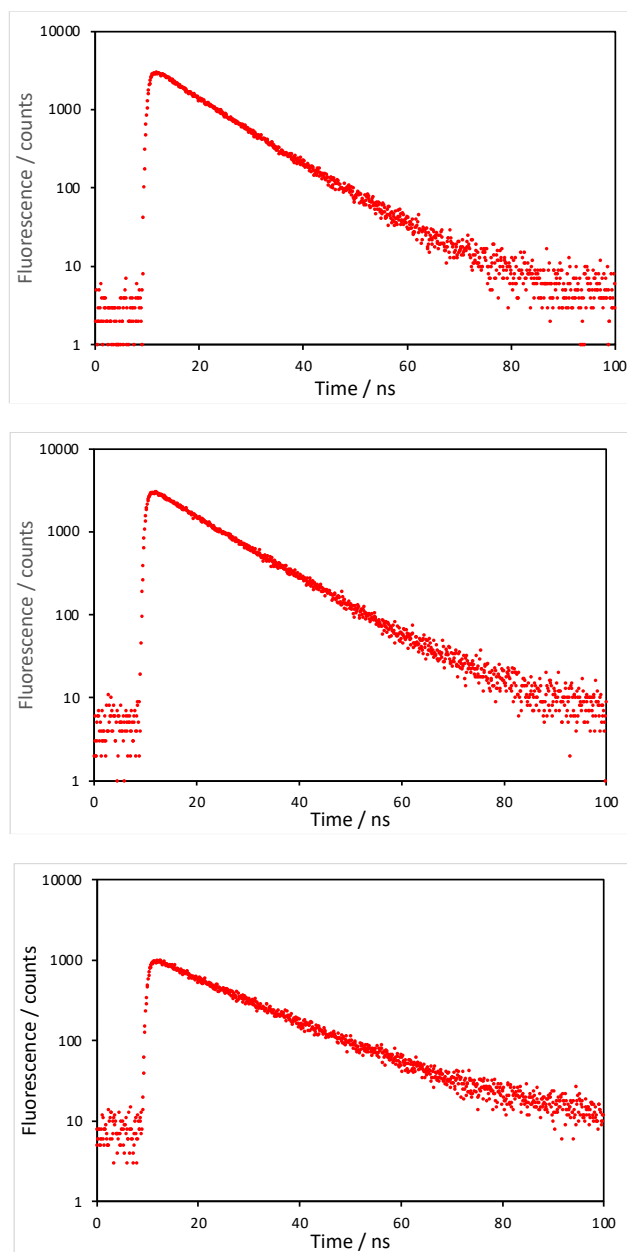


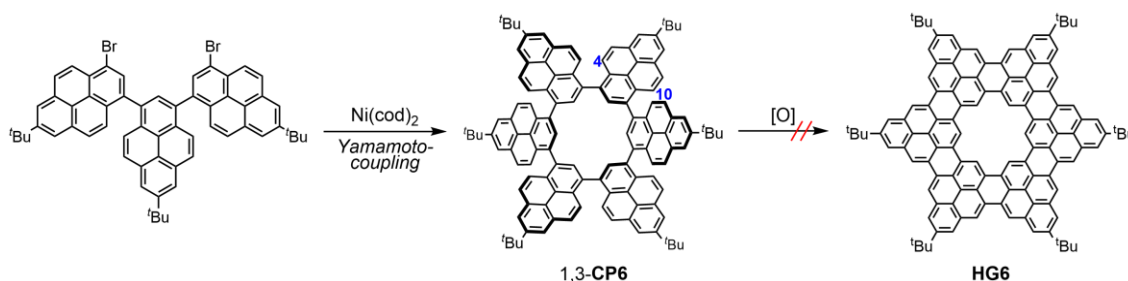
Figure 3-28. Transient fluorescence decay of D_{3d} -vCP6 (top, $\lambda_{\text{ex}} = 346$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 424$ nm), vCP7b (middle, $\lambda_{\text{ex}} = 345$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 426$ nm), and D_{4d} -vCP8 (bottom, $\lambda_{\text{ex}} = 344$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 403$ nm) in CH_2Cl_2 .

Table 3-1. Photophysical data of D_{3d} -**vCP6**, **vCP7b**, and D_{4d} -**vCP8** along with 2-*t*-butylpyrene in CH_2Cl_2 .

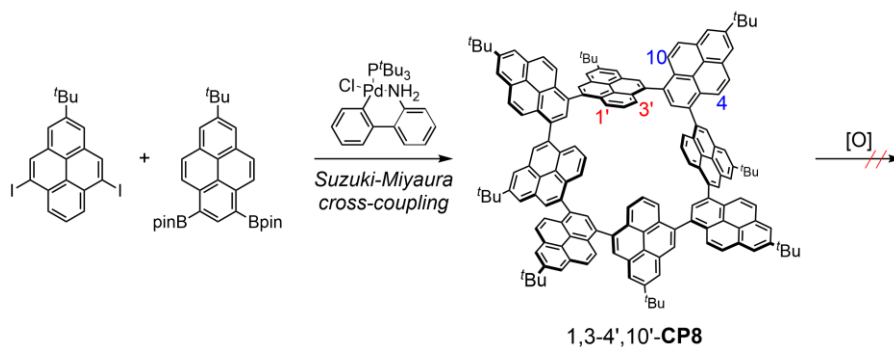
compound	λ_{abs} [nm]	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	F_f [%]	t [ns]	k_r [s^{-1}]	k_{nr} [s^{-1}]
<i>t</i>BuPy	272, 334	334	390	4	30.0	1.3×10^6	3.2×10^7
D_{3d} - vCP6	286, 346	346	424	21	10.0	2.1×10^7	7.9×10^7
vCP7b	286, 345	345	426	20	11.5	1.7×10^7	6.9×10^7
D_{4d} - vCP8	285, 344	344	403	10	15.3	6.5×10^6	5.9×10^7

3-5. 中心に空孔を有する分子性グラフェンの合成

グラフェンは軽量で極めて高い電子移動度を有し、導電性や熱伝導性、力学特性などに優れたナノカーボン材料であるが、製造過程により多くの欠陥を生じる²⁶。この欠陥はグラフェンの電子的、光学的、熱的、力学特性に大きく影響を与える。分子の形や欠陥の大きさを制御したホーリーナノグラフェンを合成できれば、構造の違いによる性質の変化を明らかにすることが可能である。このようなホーリーナノグラフェンはカラム状に積み重ねることにより中心にチャンネルを形成するため、負電極材料などへの応用が期待できる²⁷。以前、Müllenらによって1,3-環状ピレン6量体が合成され4,10位の酸化的縮環が試されたが、その反応性の低さより反応は進行せず、ホーリーナノグラフェンは合成されなかった (**Scheme 3-8**)。また、以前我々が5,9-ジヨードピレンと6,8-ジボリルピレンの鈴木-宮浦クロスカップリング反応により合成した**1,3-4',10'-CP8**は、縮環する部位を反応性の高い1,3位へ一部変換したが、この反応も進行しなかった (**Scheme 3-9**)。そこで、今回合成した4,10-シクロピレニレン多量体の反応性の高い1,3位を縮環することにより、様々なサイズの平面および湾曲ホーリーナノグラフェンを合成することに挑戦した。



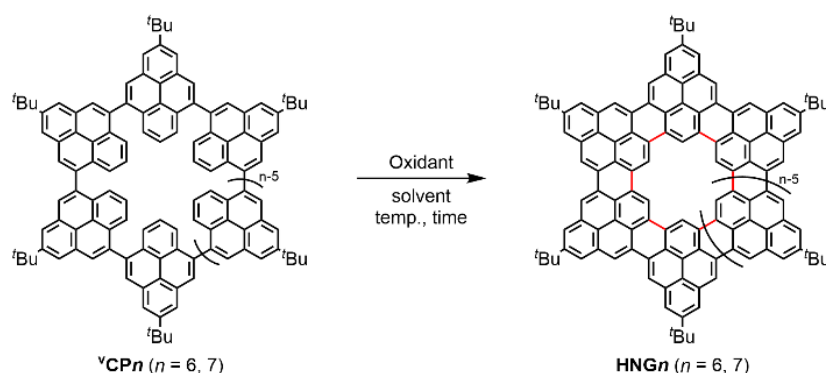
Scheme 3-8. Cyclodehydrogenation of **1,3-CP6**.



Scheme 3-9. Examination of cyclodehydrogenation of 1,3-4',10'-CP8.

合成した **vCP n** ($n = 6, 7$) の酸化的縮環反応を様々な条件で検討した (**Table 3-2**)。酸化剤として塩化鉄または2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-*p*-ベンゾキノン (DDQ) を用いた反応では、2 から 4 箇所の縮環反応が進行したが、同時に酸素化された。6 および 7 箇所の反応点を一気に縮環することが困難であったため、今後は段階的な反応によりホーリーナノグラフェンの合成を目指す。

Table 3-2. Examination of cyclodehydrogenation of **vCP6**.



Entry	n	Oxidant	solvent	temp.	time	result (MALDI-TOF-MS)
1	6	FeCl ₃ in CH ₃ NO ₂	CH ₂ Cl ₂	r. t. to 50 °C	3 h (r. t.) 3 h (50 °C)	r. t. : -4 50 °C : -8, inserted O-atom
2	6	DDQ/TfOH	toluene	80 °C	10 h	-138
3	6	PIFA/BF ₃ ·Et ₂ O	CH ₂ Cl ₂	-78 °C	6 h	not detected
4	6	Cu(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O	toluene/CH ₃ CN	100 °C	3 h	-6 and +34 species
5	7	DDQ/TfOH	CH ₂ Cl ₂	-30 °C	3 h	vCP7, -8 or -6 and inserted O-atom
6	7	DDQ/TfOH	CH ₂ Cl ₂	r. t.	10 min	vCP7, +33

3-6. 結論

5,9-ジヨードピレンの $\text{Ni}(\text{cod})_2$ を用いたカップリング反応により、一連の 4,10 位直接結合型環状ピレン多量体 vCP_n の生成を 21 量体まで確認し、6 量体から 9 量体までを単離することに成功した。いずれも合成直後の環状多量体を固体あるいは溶液中で加熱することで、構造が変換することを ^1H NMR の詳細な解析によって確認した。これらの構造変化の機構を理解するために、1) (R,S,R,S,\dots) が最も熱力学的に安定であり、2) 3 つの連続する配座は避けられる、というシンプルな 2 つの仮説を提案し、実際に適用することで構造変換の仕組みを簡便に説明することができた。これらの考え方は、今後分子性ナノカーボンの構造解析における新たな指針となることが期待できる。

3-7. Supporting Information

3-7-1. Instrumentation and Materials

^1H NMR (500 MHz) and ^{13}C NMR (126 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 diffraction data were collected on a Rigaku VariMax RAPID X-ray diffractometer using Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71075 \text{ \AA}$) equipped with a large-area IP detector at 103 K. The structure was solved by a direct method (SHELXT-2018) and refined by full-matrix least square method on F^2 for all reflections using SHELXL-2018 program. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were placed using AFIX instructions. The crystallographic data have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication materials. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

UV/vis absorption spectra were measured with a JASCO UV/Vis/NIR spectrophotometer V-670, and fluorescence spectra were measured with a JASCO PL spectrofluorometer FP-6600. The absolute PL quantum yields were determined using a Hamamatsu Photonics C9920-02 system equipped with a xenon lamp, A10024 calibrated integrating sphere, and PMA-12 C10027-02 photonic multichannel analyzer. The transient fluorescence decay measurements were performed using a Hamamatsu Photonics Quantaaurus-Tau C11367-22 under air atmosphere.

TLC and gravity column chromatography were performed on Art. 105554 (Merck KGaA) silica gel plates and silica gel 60N (Kanto Chemical), respectively. Recycling preparative GPC-HPLC was performed on a Japan Analytical Industry LC-9204 equipped with a series of JAIGEL-1H and 2H ($\Phi 20 \text{ mm}$, CHCl_3 eluent, flow rate; 3.5 mL/min). 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.

3-7-2. Experimental Sections

vCPn: A mixture of 2,2'-bipyridine (150 mg, 0.96 mmol), 1,5-cyclooctadiene (0.12 mL, 0.96 mmol), Ni(cod) $_2$ (264 mg, 0.96 mmol) in toluene (0.88 mL) and DMF (0.88 mL) was heated at 80°C for 30 min under Ar. A solution of 2-(*tert*-butyl)-5,9-diiodopyrene (204 mg, 0.40 mmol) in toluene (3.52 mL) was added to the solution, and the whole was refluxed for 18 h under Ar. After cooling to room temperature, the reaction mixture was quenched with 10% HCl for 1 h. The solid was collected by filtration and rinsed with toluene. The filtrated was treated with water, and the

organic materials were extracted with toluene. The combined organic solution was washed with brine, dried over Na₂SO₄, and evaporated to give crude products. The crude products were separated by silica gel column chromatography (hexane/CH₂Cl₂=5/1) and gel permeation chromatography with CHCl₃ eluent to give **C_s-vCP6** (1.2 mg, 1.2%), **vCP7a** (1.5 mg, 1.5%), **vCP7b** (1.1 mg, 1.1%), **vCP8** (conformational mixture, 2.7 mg, 2.7%), and **vCP9** (conformational mixture, 1.2 mg, 1.2%). **C_s-vCP6**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.91 (s, 2H), 8.85 (s, 2H), 8.65 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H), 8.57 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 8.56 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 8.52 (s, 2H), 8.44 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 8.32 (s, 2H), 8.31 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 8.28 (s, 2H), 8.22 (s, 2H), 8.11 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.77 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.63 (t, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.32 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.23 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.80 (d, *J* = 1.0 Hz, 2H), 6.74-6.68 (m, 5H), 6.44 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.76 (s, 18H), 1.74 (s, 9H), and 1.62 (s, 18H) ppm; HR-MS (Spiral MALDI): *m/z*: calcd for C₁₂₀H₉₀, 1536.7507 [*M*]⁺; found: 1536.7505. **vCP7a**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.78 (s, 2H), 8.77 (s, 2H), 8.72 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.57 (s, 2H), 8.56 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.54 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.53 (s, 2H), 8.51 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.47 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.45 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.40 (s, 2H), 8.36 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.33 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.30 (s, 2H), 8.06 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.79 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.73 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.52 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.26 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.19 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.16 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.15 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.06 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.02 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.90 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 1.73 (s, 9H), 1.72 (s, 18H), 1.65 (s, 18H), and 1.56 (s, 18H) ppm; HR-MS (Spiral MALDI): *m/z*: calcd for C₁₄₀H₁₁₂, 1792.8759 [*M*]⁺; found: 1792.8766. **vCP7b**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.81 (s, 2H), 8.63 (s, 2H), 8.58 (s, 2H), 8.56 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.56 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.54 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.52 (s, 2H), 8.51 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.46 (s, 2H), 8.46 (s, 2H), 8.44 (s, 2H), 8.44 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.39 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.33 (s, 2H), 7.92 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.80 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.53 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.53 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.51 (d, *J* = 9.5 Hz, 2H), 7.45 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.30 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.30 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.27 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.16 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.12 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.00 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 1.73 (s, 9H), 1.69 (s, 18H), and 1.64 (s, 36H) ppm; HR-MS (Spiral MALDI): *m/z*: calcd for C₁₄₀H₁₁₂, 1792.8759 [*M*]⁺; found: 1792.8762; UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε [10⁴ M⁻¹ cm⁻¹]) = 286 (13.9) and 345 (10.7) nm; FI (CH₂Cl₂, λ_{ex} = 345 nm): λ_{max} = 426 nm, Φ_F = 0.20.

C_s-vCP6 (1.2 mg, 0.78 μmol) was heated in a Kugelrohr to 260°C under argon for 48 h. The reaction mixture was cooled to room temperature, and the obtained residue was recrystallized from CH₂Cl₂/methanol to obtain pure **D_{3d}-vCP6**, as a white solid in quantitative yield. **D_{3d}-vCP6**:

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.53 (s, 12H), 8.46 (s, 12H), 7.08 (d, J = 6.5 Hz, 12H), 7.02 (t, J = 6.5 Hz, 6H), and 1.69 (s, 54H) ppm; HR-MS (Spiral MALDI): m/z : calcd for $\text{C}_{120}\text{H}_{90}$, 1536.7507 [M] $^+$; found: 1536.7498; UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]) = 286 (11.2) and 346 (9.14) nm; FI (CH_2Cl_2 , λ_{ex} = 346 nm): λ_{max} = 424 nm, Φ_{F} = 0.21.

A mixture of D_{2d} - and C_s -**vCP8** (1.0 mg, 0.49 μmol) in 1,2,4-trichlorobenzene was heated at 200°C under argon for 24 h. The reaction mixture was cooled to room temperature, and the obtained residue was recrystallized from CH_2Cl_2 /methanol to obtain pure D_{4d} -**vCP8**, as a white solid in quantitative yield. D_{4d} -**vCP8**: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.45 (s, 16H), 8.42 (s, 16H), 7.77 (d, J = 6.0 Hz, 16H), 7.48 (t, J = 6.5 Hz, 18H), and 1.67 (s, 72H) ppm; HR-MS (Spiral MALDI): m/z : calcd for $\text{C}_{140}\text{H}_{112}$, 1792.8759 [M] $^+$; found: 1792.8762; UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ [$10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]) = 285 (16.6) and 344 (12.3) nm; FI (CH_2Cl_2 , λ_{ex} = 344 nm): λ_{max} = 403 nm, Φ_{F} = 0.10.

3-7-3. NMR

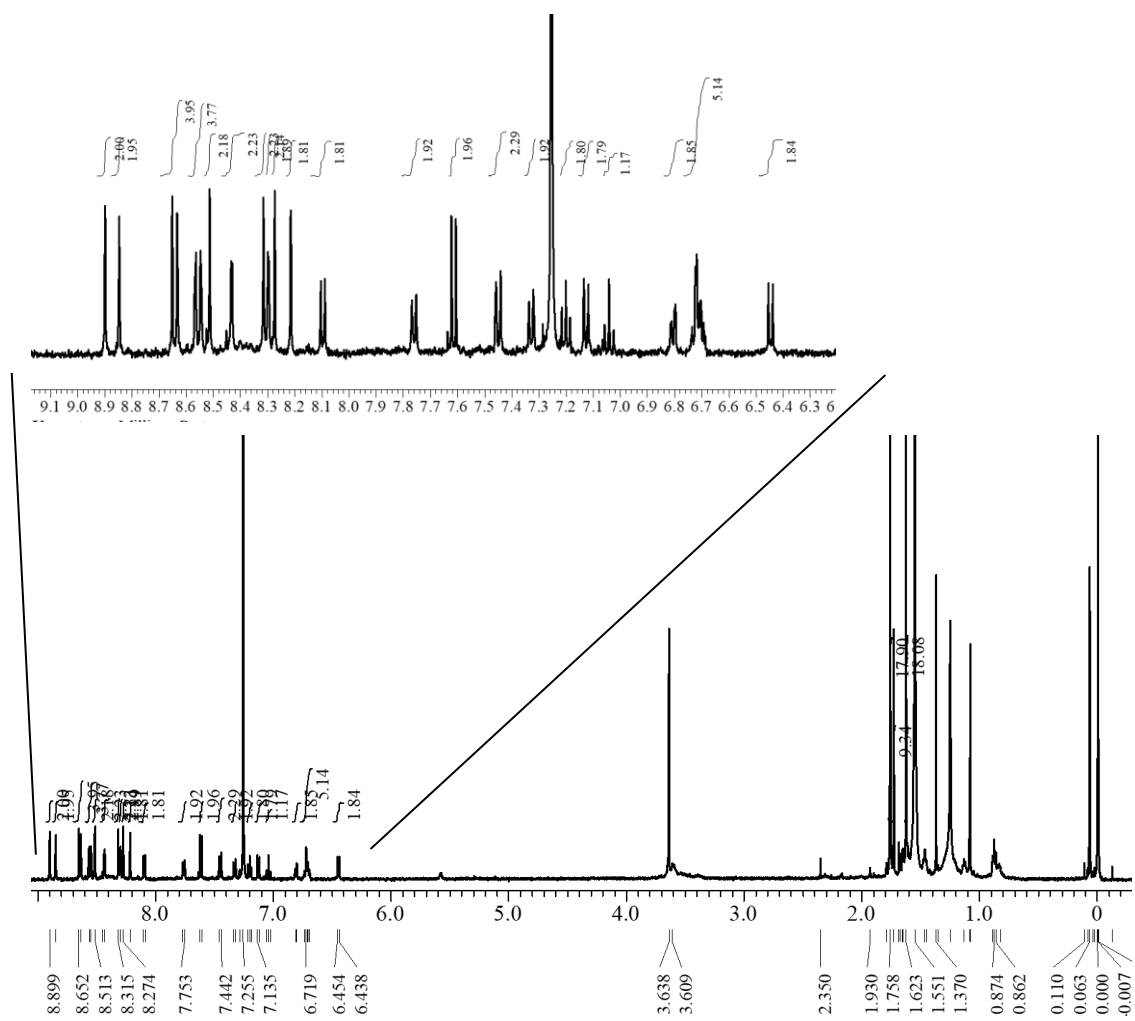


Figure S3-1. ^1H NMR spectrum of $\text{C}_5\text{-vCP6}$ in CDCl_3 at room temperature.

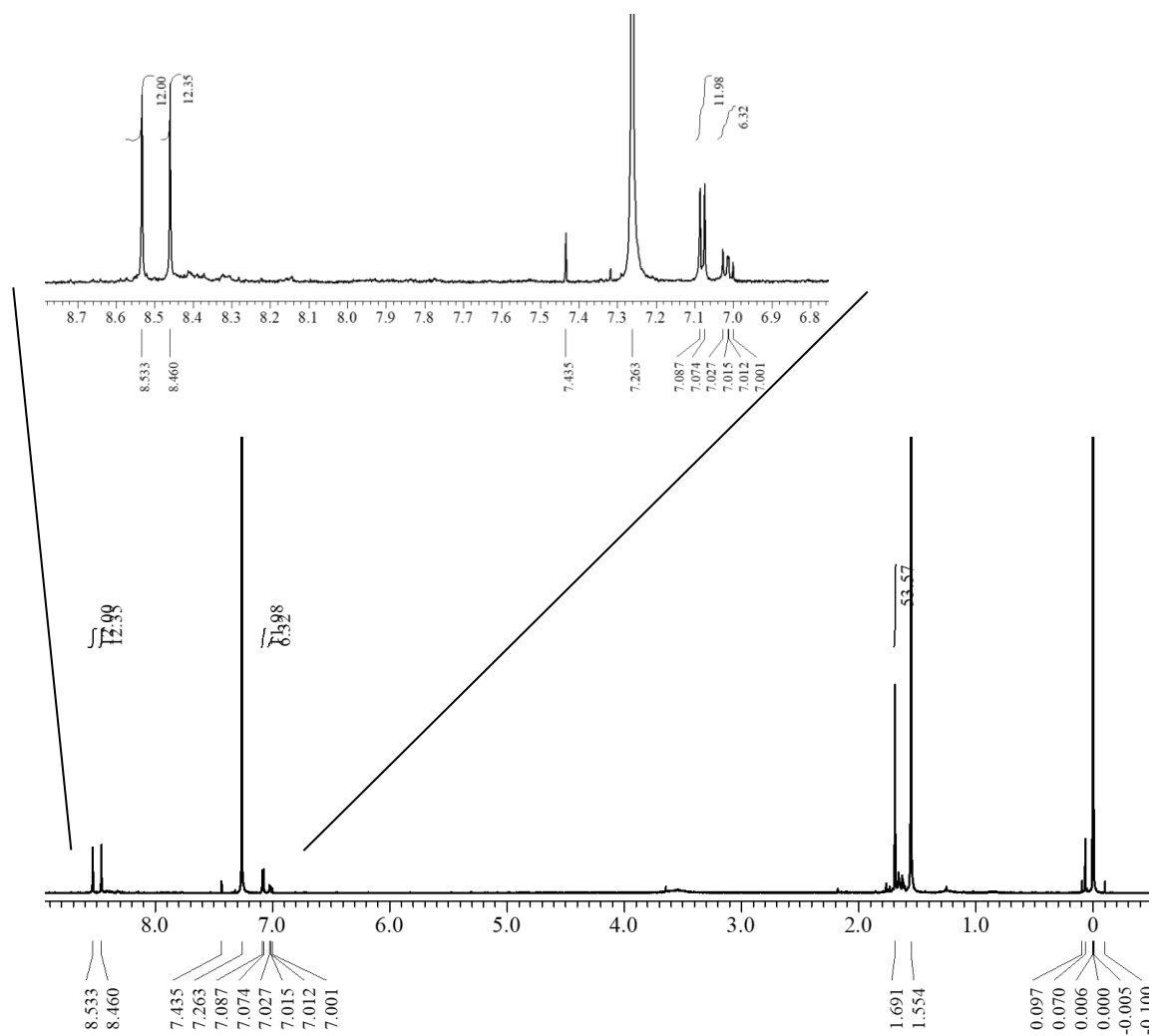


Figure S3-2. ^1H NMR spectrum of D_{3d} -vCP6 in CDCl_3 at room temperature.

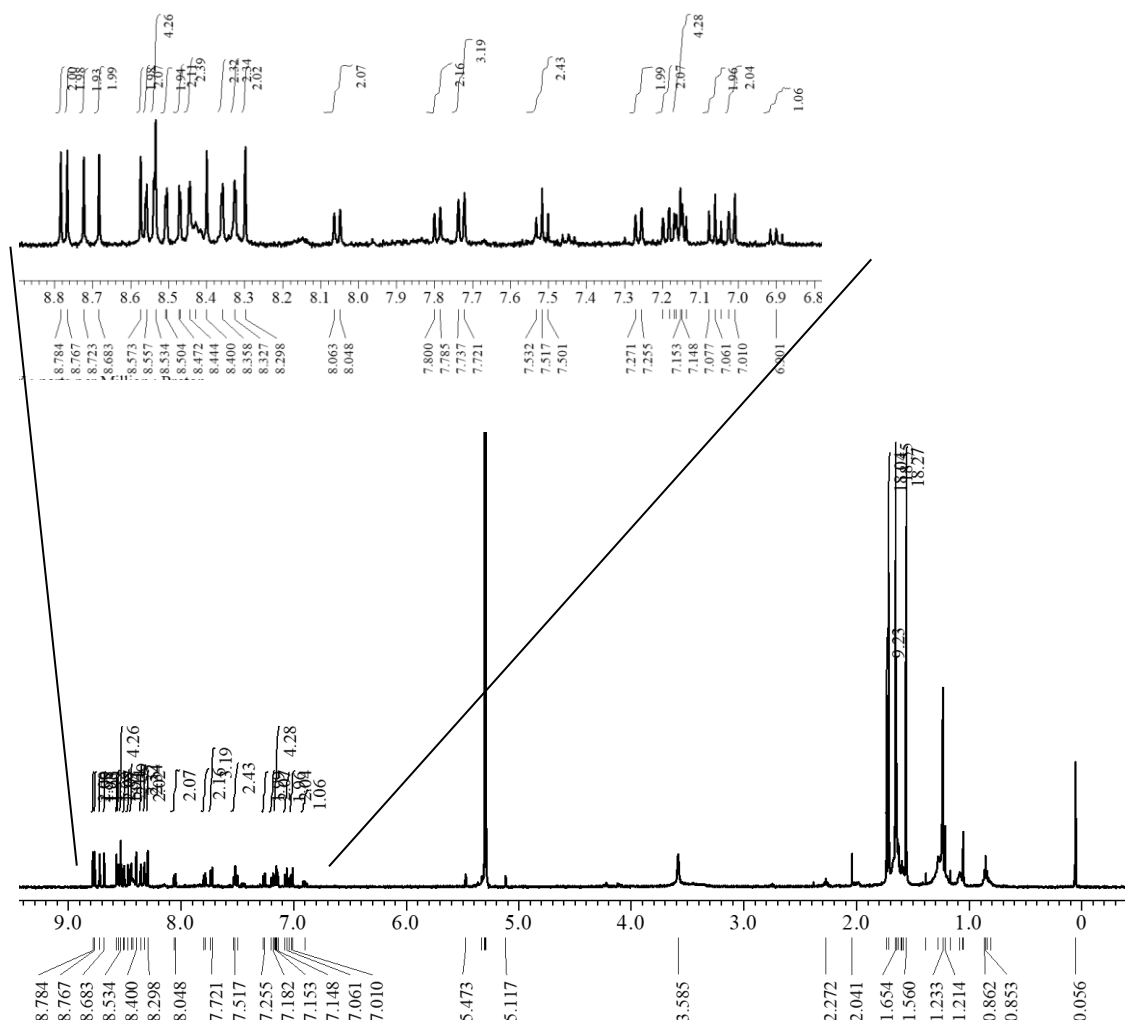


Figure S3-3. ^1H NMR spectrum of **vCP7a** in CD_2Cl_2 at room temperature.

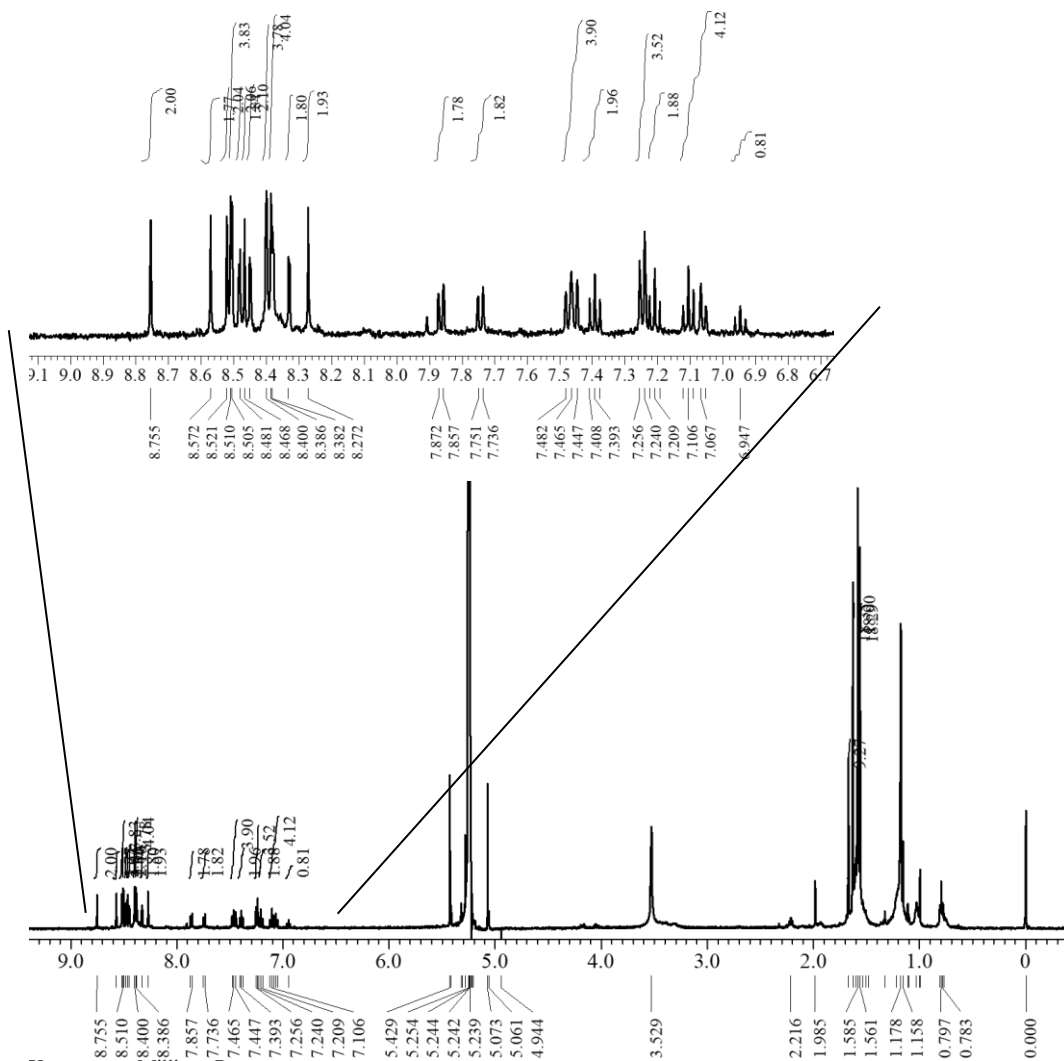


Figure S3-4. ^1H NMR spectrum of **vCP7b** in CD_2Cl_2 at room temperature.

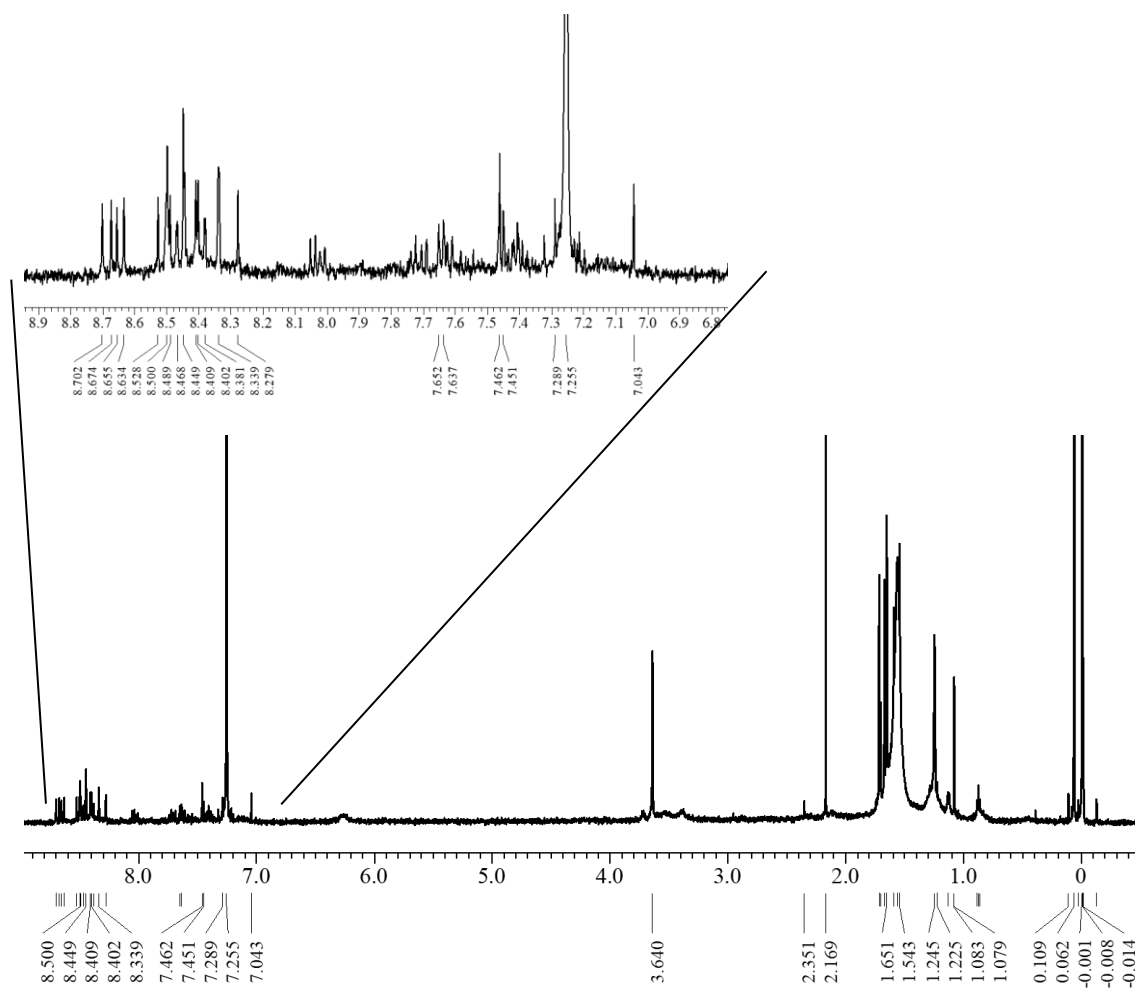


Figure S3-5. ^1H NMR spectrum of *mix-vCP8* in CDCl_3 at room temperature.

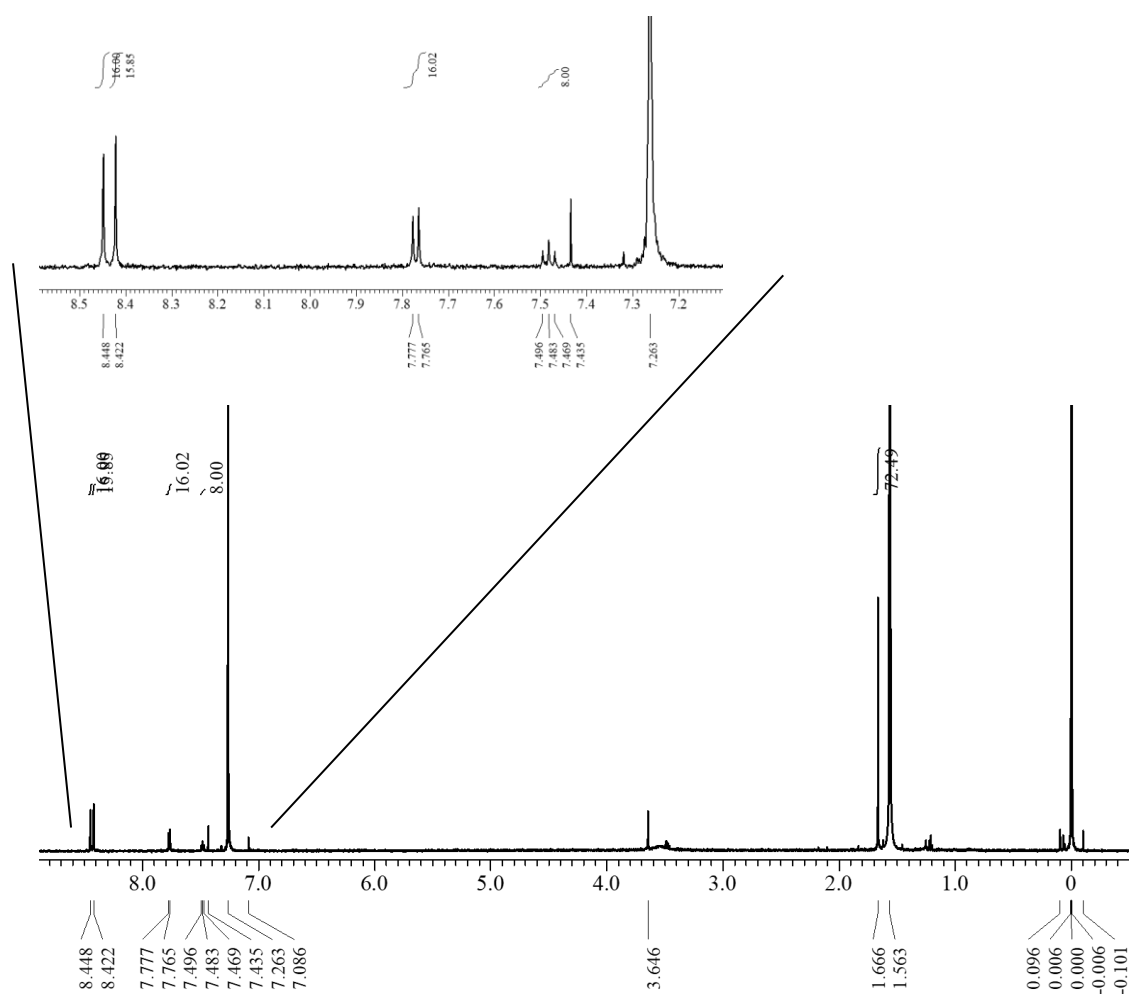
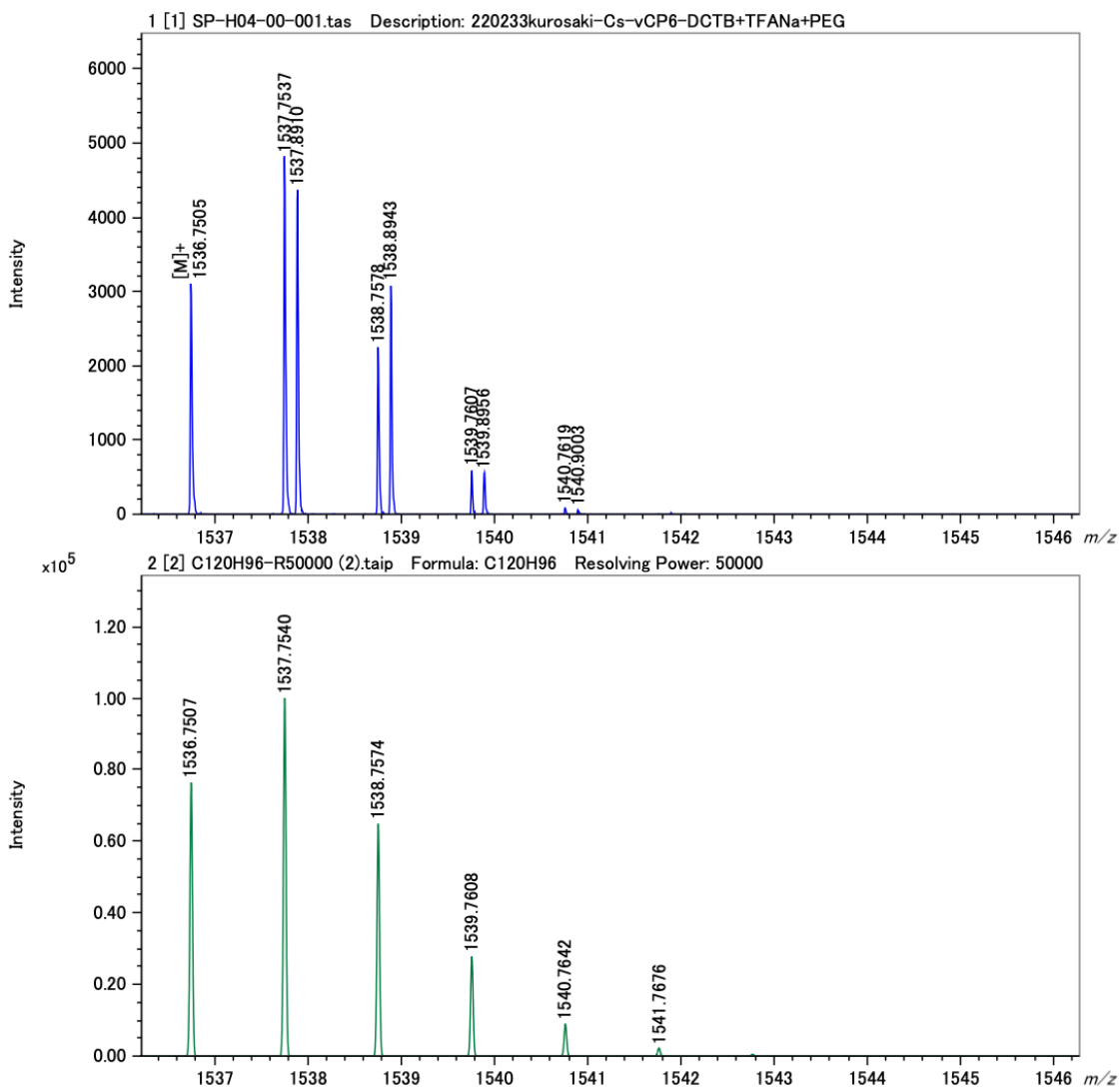


Figure S3-6. ^1H NMR spectrum of D_{4d} -vCP8 in CDCl_3 at room temperature.

3-7-4 HR-MS



Elemental Composition Estimation

Parameters:

Mass 1536.75046 ± 0.00768 Tolerance 5.0 ppm Electron Mode Odd/Even Charge +1 DBE Range -0.5 - 200.0 Max Results 100

Elements

C 0 - 150 H 0 - 200 N 0 - 10 O 0 - 10 Na 0 - 0

Results:

#	Formula	Mass	DBE	Abs. Error (u)	Error (u)	Error (ppm)
1	C120 H96	1536.75065	73.0	0.00020	-0.00020	-0.13
2	C105 H102 N O10	1536.74982	55.5	0.00063	0.00063	0.41
3	C104 H96 N8 O5	1536.74982	61.0	0.00064	0.00064	0.42
4	C106 H98 N5 O6	1536.75116	60.5	0.00070	-0.00070	-0.46
5	C103 H100 N4 O9	1536.74848	56.0	0.00198	0.00198	1.29
6	C107 H94 N9 O2	1536.75250	65.5	0.00204	-0.00204	-1.33
7	C108 H100 N2 O7	1536.75250	60.0	0.00205	-0.00205	-1.33
8	C101 H98 N7 O8	1536.74714	56.5	0.00332	0.00332	2.16
9	C109 H96 N6 O3	1536.75384	65.0	0.00338	-0.00338	-2.20
10	C115 H96 N2 O2	1536.74663	69.0	0.00383	0.00383	2.49
11	C99 H96 N10 O7	1536.74580	57.0	0.00466	0.00466	3.03
12	C111 H98 N3 O4	1536.75519	64.5	0.00473	-0.00473	-3.08
13	C113 H94 N5 O	1536.74529	69.5	0.00517	0.00517	3.36

Figure S3-7. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of C₃-vCP6.

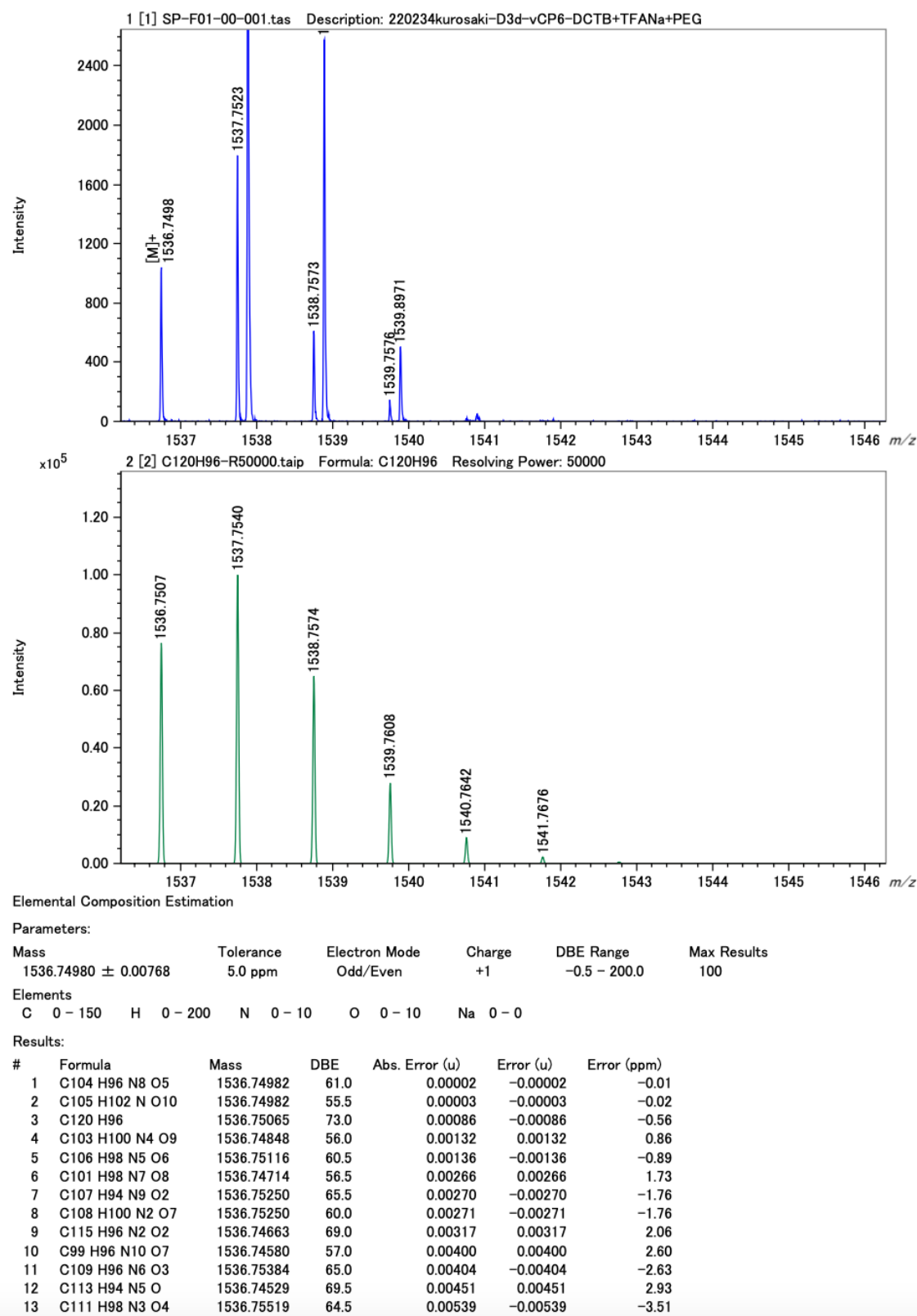
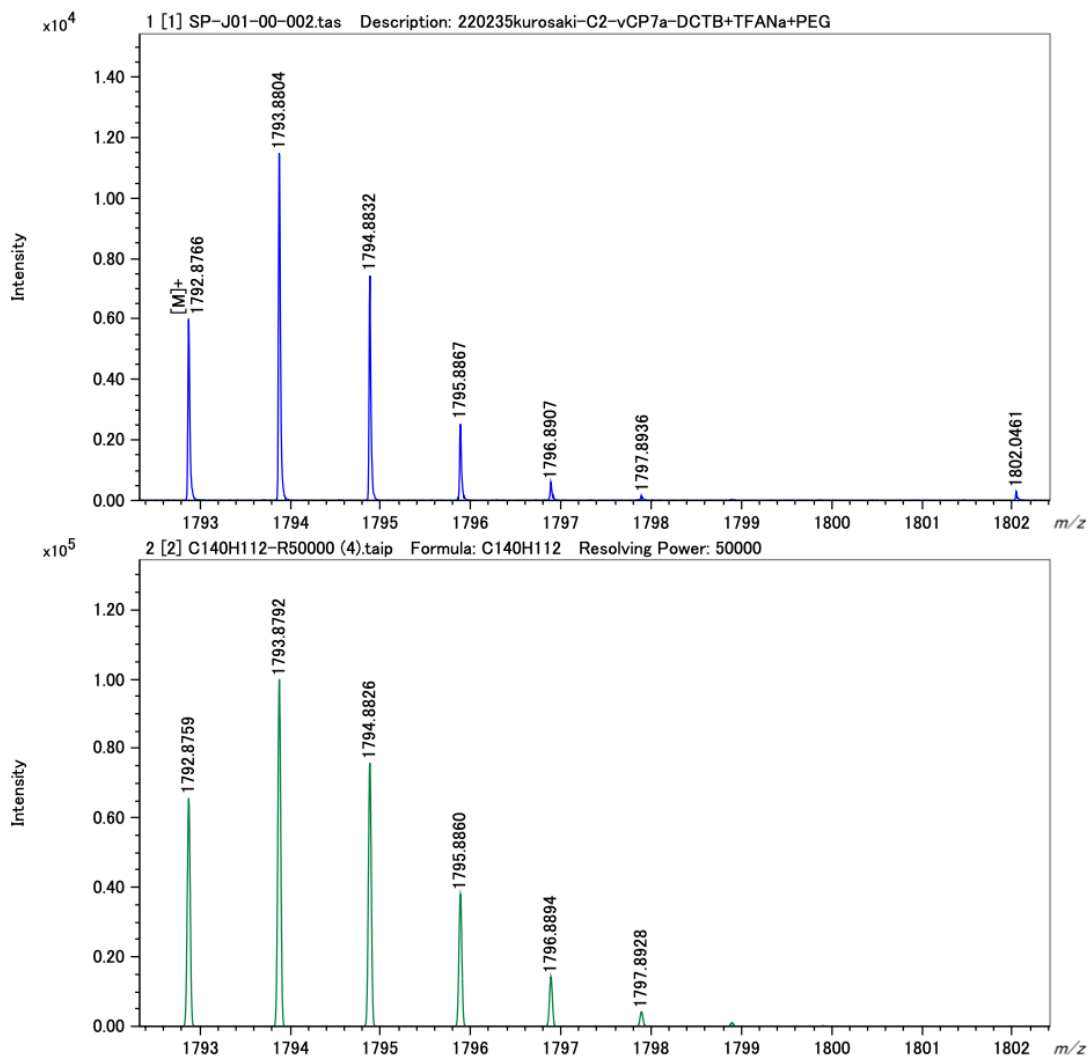


Figure S3-8. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of D_{3d} -vCP6.



Elemental Composition Estimation

Parameters:

Mass 1792.87656 ± 0.00896 Tolerance 5.0 ppm Electron Mode Odd/Even Charge +1 DBE Range -0.5 - 200.0 Max Results 100

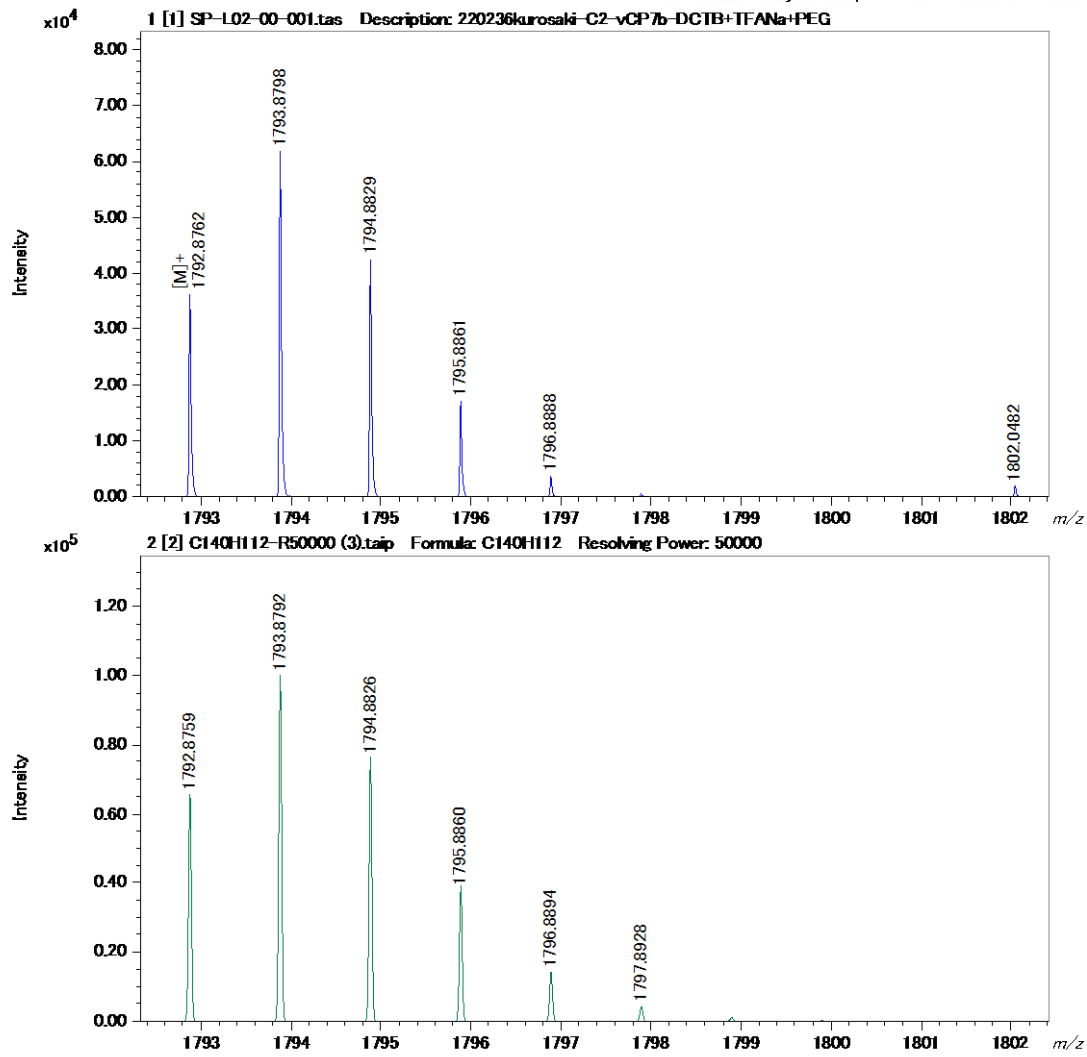
Elements

C 0 - 200 H 0 - 200 N 0 - 10 O 0 - 10 Na 0 - 0

Results:

#	Formula	Mass	DBE	Abs. Error (u)	Error (u)	Error (ppm)
1	C126 H114 N5 O6	1792.87636	72.5	0.00020	0.00020	0.11
2	C140 H112	1792.87586	85.0	0.00070	0.00070	0.39
3	C127 H110 N9 O2	1792.87770	77.5	0.00114	-0.00114	-0.64
4	C128 H116 N2 O7	1792.87771	72.0	0.00115	-0.00115	-0.64
5	C125 H118 N O10	1792.87503	67.5	0.00153	0.00153	0.86
6	C124 H112 N8 O5	1792.87502	73.0	0.00154	0.00154	0.86
7	C129 H112 N6 O3	1792.87904	77.0	0.00248	-0.00248	-1.39
8	C123 H116 N4 O9	1792.87368	68.0	0.00288	0.00288	1.60
9	C131 H114 N3 O4	1792.88039	76.5	0.00383	-0.00383	-2.13
10	C121 H114 N7 O8	1792.87234	68.5	0.00422	0.00422	2.35
11	C117 H116 N8 O10	1792.88089	64.0	0.00433	-0.00433	-2.42
12	C135 H112 N2 O2	1792.87183	81.0	0.00473	0.00473	2.64
13	C132 H110 N7	1792.88172	81.5	0.00516	-0.00516	-2.88

Figure S3-9. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of vCP7a.



Elemental Composition Estimation

Parameters:

Mass	Tolerance	Electron Mode	Charge	DBE Range	Max Results
1792.87620 ± 0.00896	5.0 ppm	Odd/Even	+1	-0.5 - 200.0	100

Elements

C	H	N	O	Na
0 - 200	0 - 200	0 - 10	0 - 10	0 - 0

Results:

#	Formula	Mass	DBE	Abs. Error (u)	Error (u)	Error (ppm)
1	C126 H114 N5 O6	1792.87636	72.5	0.00017	-0.00017	-0.09
2	C140 H112	1792.87586	85.0	0.00034	0.00034	0.19
3	C125 H118 N O10	1792.87503	67.5	0.00117	0.00117	0.65
4	C124 H112 N8 O5	1792.87502	73.0	0.00118	0.00118	0.66
5	C127 H110 N9 O2	1792.87770	77.5	0.00150	-0.00150	-0.84
6	C128 H116 N2 O7	1792.87771	72.0	0.00151	-0.00151	-0.84
7	C123 H116 N4 O9	1792.87368	68.0	0.00251	0.00251	1.40
8	C129 H112 N6 O3	1792.87904	77.0	0.00285	-0.00285	-1.59
9	C121 H114 N7 O8	1792.87234	68.5	0.00386	0.00386	2.15
10	C131 H114 N3 O4	1792.88039	76.5	0.00419	-0.00419	-2.34
11	C135 H112 N2 O2	1792.87183	81.0	0.00437	0.00437	2.43
12	C117 H116 N8 O10	1792.88089	64.0	0.00470	-0.00470	-2.62
13	C119 H112 N10 O7	1792.87100	69.0	0.00520	0.00520	2.90

Figure S3-10. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of vCP7b.

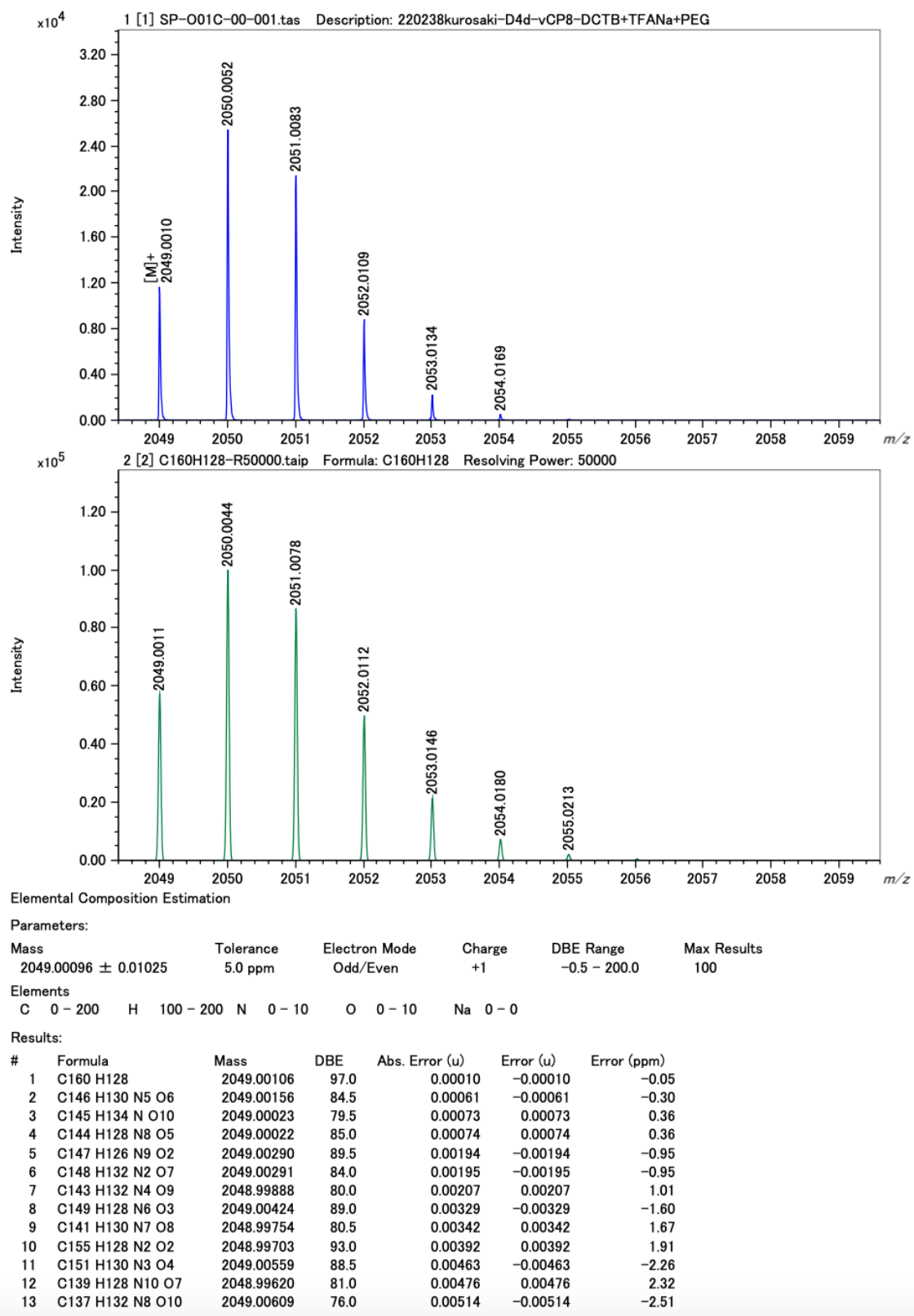


Figure S3-11. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of D_{4d} -vCP8.

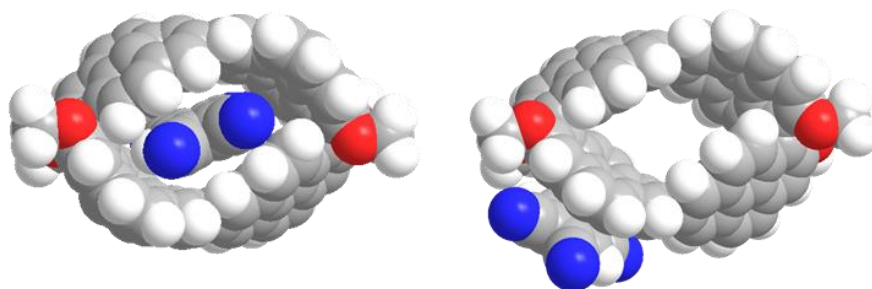
3-8. References

1. G. Bringmann, A. J. P. Mortimer, P. A. Keller, M. J. Gresser, J. Garner and M. Breuning, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5384–5427.
2. D. Parmar, E. Sugiono, S. Raja and M. Rueping, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9047–9153.
3. S. E. Allen, R. R. Walvoord, R. Padilla-Salinas and C. Kozlowski, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6234–6458.
4. J. M. Brunel, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 857–898.
5. Pu, L. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2405–2494.
6. T. Hayashi, T. Asai, H. Hokazono and H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12210–12211.
7. T. Hayashi, T. Miyahara, N. Hashizume and H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2049–2051.
8. J. Clayden, W. J. Moran, P. J. Edwards and S. R. LaPlante, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6398–6401.
9. S. R. LaPlante, L. D. Fader, K. R. Fandrick, D. R. Fandrick, O. Hucke, R. Kemper, S. P. F. Miller and P. J. Edwards, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 7005–7022.
10. M. Navakouski, H. Zhylitskaya, P. J. Chmielewski, T. Lis, J. Cybińska and M. Stępień, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4929–4933.
11. T. Fujikawa, Y. Segawa and K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3587–3595.
12. T. Hosokawa, Y. Takahashi, T. Matsushima, S. Watanabe, S. Kikkawa, I. Azumaya, A. Tsurusaki and K. Kamikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18512–18521.
13. M. Navakouski, H. Zhylitskaya, P. J. Chmielewski, T. Lis, J. Cybińska and M. Stępień, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4929–4933.
14. K. Kise, S. Ooi, H. Saito, H. Yorimitsu, A. Osuka and T. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202112589.
15. V. Berezhnaia, M. Roy, N. Vanthuyne, M. Villa, J.-V. Naubron, J. Rodriguez, Y. Coquerel and M. Gingras, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18508–18511.
16. S. A. Balahoju, Y. K. Maurya, P. J. Chmielewski, T. Lis, M. Kondratowicz, J. Cybińska and M. Stępień, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202200781.
17. T. Hayashi and H. Ogoshi, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 355–364.
18. Y.-D. Yang and H.-Y. Gong, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 3701–3704.
19. S. Hitosugi, W. Nakanishi, T. Yamasaki and H. Isobe, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 492.
20. T. Matsuno, Y. Yang, Y. Nanjo, H. Isobe and S. Sato, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 110–112.

21. D. Lorbach, A. Keerthi, T. M. Figueira-Duarte, M. Baumgarten, M. Wagner and K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 418–421.
22. K. Ikemoto, S. Sato and H. Isobe, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 217–219.
23. D. Lorbach, M. Wagner, M. Baumgarten and K. Müllen, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10578–10580.
24. W. Nakanishi, T. Matsuno, J. Ichikawa and H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6048–6051.
25. C. E. Colwell, T. W. Price, T. Stauch and R. Jasti, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 3923–3930.
26. C. Yang, X. Zhang, J. Li, J. Ma, L. Xu, J. Yang, S. Liu, S. Fang, Y. Li, X. Sun, X. Yang, F. Pan, J. Lu and D. Yu, *Electrochim. Acta* **2020**, *346*, 136244.
27. S. Sato, A. Unemoto, T. Ikeda, S. Orimo and H. Isobe, *Small* **2016**, *12*, 3381–3387.

第4章

1,7-7',1'-位直接結合型環状ピレン多量体



2章および3章で得た知見を基に、光学分割後にラセミ化が起こらないキラルな1,7-7',1'-位直接結合型環状ピレン4量体を設計した。環状ピレンに基づくキラル構造パートと、高発光量子収率や近赤外発光するアキラルな蛍光性ゲスト分子による発光パートを別々に設計し、電荷移動や励起エネルギー移動によって結びつけることで、高機能キロプティカル特性の発現を目指した。ホストとゲストで役割を分けることにより、柔軟に分子設計できることで、従前の化合物では達成困難な高効率の長波長円偏光発光特性と強い異方性因子をもった純粋な有機化合物の創成を目指した。

4-1. 序論

ベンゼン環が縮合した多環芳香族炭化水素 PAH は、広い π 共役平面と小さな HOMO-LUMO ギャップを有し、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、様々な機能性を生み出すことができる。新しい有機色素化合物の創製によりその特異な物性が明らかになれば、その高次化 (集積化) によって化合物の持つ個々の能力を最大限に発揮できるのみならず、複合化による電子状態の変化や新たな機能の創出も期待できる。代表的な例の一つとして、ペンタセンは有機 EL¹や有機電界効果トランジスタ (FET)²⁻³などに利用されることが注目され、その研究が進められている。将来的な発展として、ディスプレイなどへの応用面でも非常に重要である。

ピレンに基づく光学材料は、**CP3** のような特殊な構造を除くと基本的には紫外域にのみ吸収をもつため、その発光は青色に限られる (第2章)。可視光領域に調整可能な発光をもたせるための工夫のひとつとして、錯体化が挙げられる。2011年に Bardeen らは、電子供与体 (ドナー) である芳香族分子と電子受容体 (アクセプター) である 1,2,4,5-テトラシアノベンゼン (TCNB) を 1:1 で混合した錯体の蛍光スペクトルと蛍光寿命の変化を報告した⁴。検討されたドナー分子の中でも、ピレンや 9-メチルアントラセンはより長波長かつ長寿命化する電荷移動 (CT) 錯体の特性を示した。しかし、これらの挙動はドナーとアクセプターの相互作用が強い粉末や結晶などの固体状態に限られ、ドナーとアクセプターが解離平衡になる溶液中では観測されない。

蛍光標識は、一光子過程では励起波長よりも長波長側で発光するため、バイオテクノロジーの分野で多く応用されている。単一色素系では吸収波長 λ_{abs} と発光波長 λ_{em} の差をストークスシフトと呼ぶ。より吸収波長 λ_{abs} と発光波長 λ_{em} の差を大きくするためには2種類の色素間のエネルギー移動を利用する方法がよく用いられる。吸収体と発光体を近くに配置することにより、吸収体はその吸収波長で励起し、発光体の蛍光を観測する。4,4-ジフルオロ-1,3,5,7-テトラメチル-4-ボラ-3a,4a-ジアザインダセン (BODIPY) は蛍光色素の一種であり、周辺環境に依存しない高い蛍光量子収率を特徴とする分子である。BODIPY に対して比較的短波長に吸収帯をもつ置換基を結合させると、BODIPY へのエネルギー移動を起こし、発光することが可能である。2003年には Burgess らによって、BODIPY とアントラセンをリンカーによって結合した分子が開発され、効率的なエネルギー移動を示した (Figure 4-1)⁵。

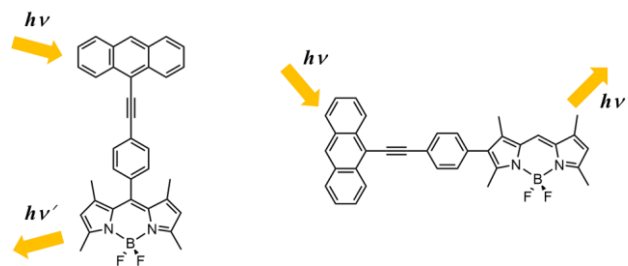


Figure 4-1. Excitation energy transfer in anthracene-BODIPY cassettes.

ドナーとアクセプター間の相互作用は、結晶性物質の特異な光学的、電氣的、磁氣的性質の発現において重要である。これらの中に部分的に電荷が移動すると、安定化したCT 錯体が生じ、通常メディア依存的に可視光領域から近赤外領域にかけてブロードな吸収と発光を示す。CT 状態の分子結晶の電子移動ダイナミクスは高速時間分解分光法を用いて調べることができ、これまで数多くの研究が行われてきた⁶。

最近 George らによって、アクセプターであるピロメリット酸ジイミドと電子豊富な芳香族ドナー分子の共結晶化により蛍光波長を制御することに成功し、初めての室温 CT 燐光を観測した (Figure 4-1)⁷。三重項状態の振動緩和が小さく、ドナー分子とアクセプター分子の様々な分子間相互作用により項間交差速度が上昇することによって、量子収率と寿命が向上した CT 状態となり、黄緑色の室温燐光発光を効率よく放出した。また、2019年に Duan らによって、軸性キラリティーを示すビフェニル基を有するピレンのキラル発光ドナー分子が開発され、アキラルなゲスト分子との組み合わせにより電荷移動錯体の円偏光発光 (CT-CPL) が観測された (Figure 4-2)⁸。興味深いことに、これらの例はいずれも単体では紫外域にしか吸収をもたない化合物の組み合わせで達成されている。

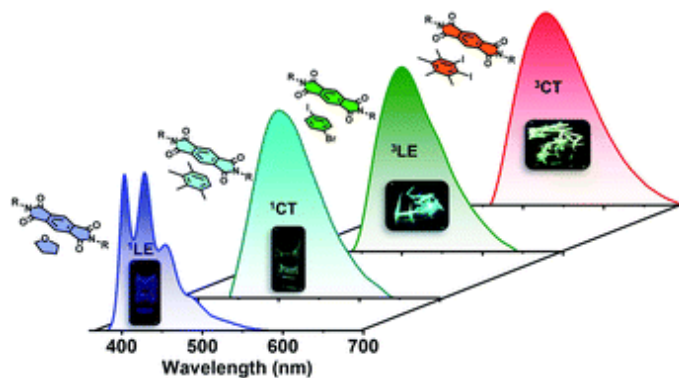


Figure 4-2. Molecular structure of PmDI (acceptor) and its tunable emission with different aromatic donors.

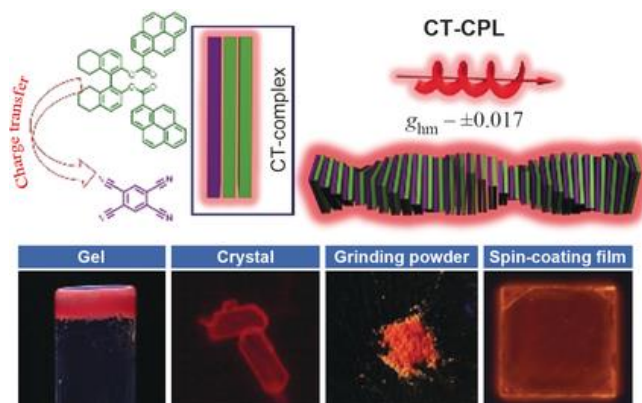


Figure 4-3. Chiral CT complex, which exhibits intense CPL, can be obtained by blending chiral *R/S*-Py with achiral acceptor TCNB, through various approaches.

これらは通常ドナーとアクセプターの直接コンタクトを伴う各最高被占軌道 (HOMO) および最低空軌道 (LUMO) の相互作用であり、分子間力としては比較的弱い。そのため、溶液中では解離平衡があり、安定的に分子間 CT 錯体を形成することは難しい。また、このような錯体にキラリティーをもたせることを考慮して蛍光分子骨格そのものに歪みを加えると、蛍光量子収率が低下することが予想される。これを回避するために蛍光体としての機能を最適化したのちに、後から加えるホスト分子によってキラリティーを付与することが望ましい。

シクロアリーレンはゲスト分子の添加などの外部刺激によってその物性を大きく変化させることができ、センシング材料としても魅力的な光電子材料である。環状共役系に片方巻きの「ひねり」を加えることができれば分子全体でキラリティーを発現するが、通常、環状一次元鎖分子の「ひねられた」状態を保存することは難しい。2章では、1,8-ジブromoピレンの山本反応によって、一連の環状ピレンオリゴマーの合成に成功し、そのうち **CP5** はピレンの数が奇数であることに起因した環全体でのキラリティーを達成した。しかし、**CP5** はラセミ化が非常に早く、キラリティーを保持することは困難であった。また、先述のように、ピレンに基づく発光では構造が大きく歪まない限り長波長発光は期待できない。

本章では、キラル環状ピレン多量体をホスト分子として用い、電子受容体ゲストあるいはエネルギー移動するアクセプター分子を環の中に取り込むことができれば、通常はゲルや液晶、結晶など固体中でしか起こらない CT 錯体化や励起エネルギー移動が、溶液を含むあらゆるメディアで達成できると考えた。これまでの成果から、光学分割後にキラル環状ピレンのラセミ化の起こらない 1,7-7',1'-位直接結合型環状ピレン 4 量体を

設計した (Figure 4-4)。環状ピレンに基づくキラル構造パートと、高発光量子収率や近赤外発光するアキラルな蛍光性ゲスト分子による発光パートを別々に設計し、電荷移動や励起エネルギー移動によって2つのパートを結びつけることで、高機能キロプティカル特性の発現を目指した。ホストとゲストで役割を分けることで柔軟に分子設計でき、従前の化合物では達成困難な高効率の長波長 (深赤色～近赤外) 円偏光発光特性と強い異方性因子をもった純粋な有機化合物の創成を目指した。

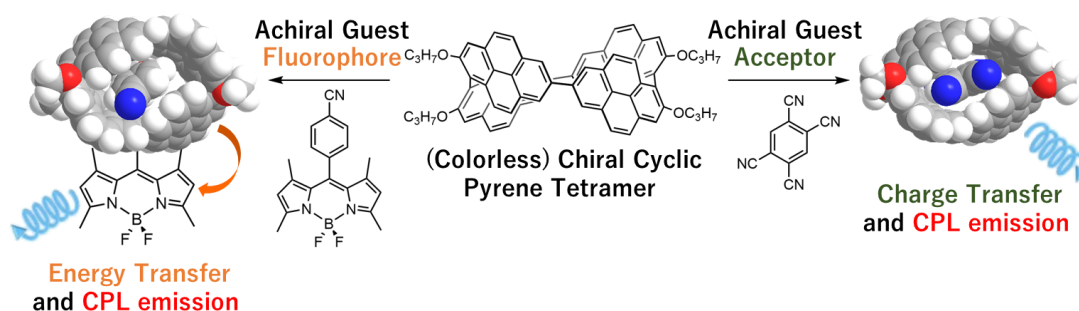
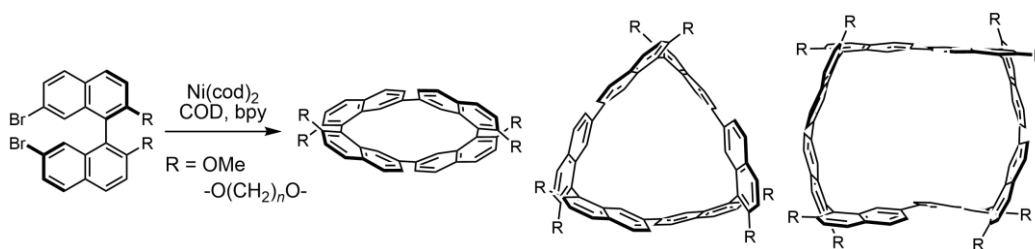


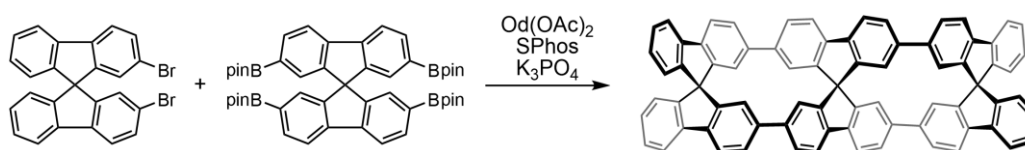
Figure 4-4. Energy or charge transfer in complexes of a chiral cyclic pyrene tetramer and achiral guests

4-2. 1,7-7',1'位直接結合型環状ピレン多量体 (cCP n) の合成

長谷川らは、ジブロモビナフチルのホモカップリング反応によって一連の環状ビナフチル多量体を合成している (Figure 4-1)⁹⁻¹⁰。これらは軸キラリティーを持つ1,1'-ビナフチルを原料とすることで、キラルな環状多量体の合成に成功し、それぞれ CPL 発光を示した。また、雨夜らは、同様のホモカップリング反応によりキラル環状 n スピロビフルオレニレンを合成した (Figure 4-2)¹¹。これらの分子設計を参考に、1,1'-ビピレニル (1,1'-直接結合ピレン2量体) を出発物質とし、ホモカップリングによる環状多量体の合成に挑戦した。

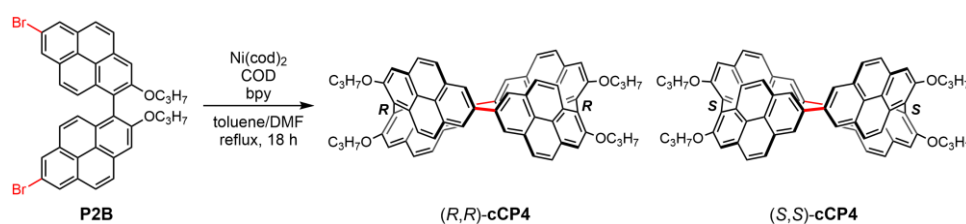


Scheme 4-1. Synthesis of chiral cyclic n binaphthylenes.

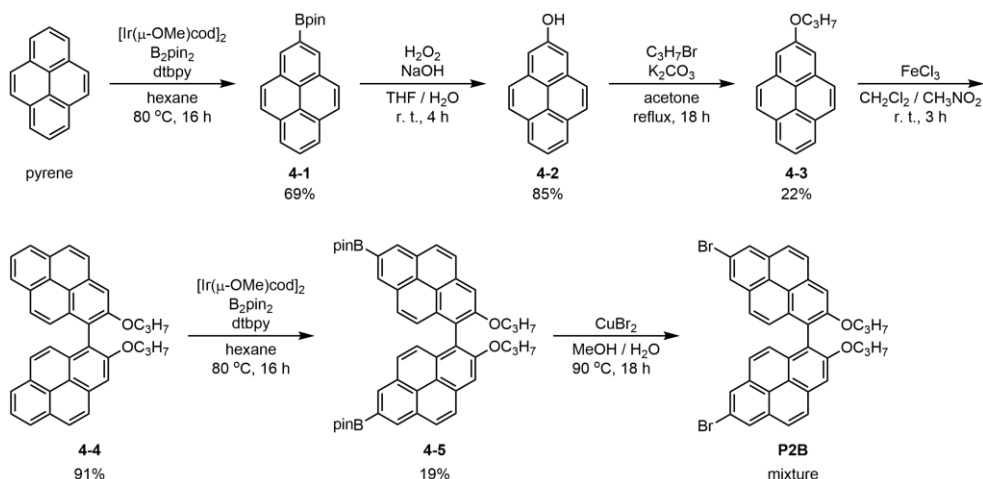


Scheme 4-2. Synthesis of chiral cyclic[*n*]spirobifluorenylenes.

これまでの研究に基づき、ニッケルを用いた山本カップリング反応を用いて 1,7-7',1' 位直接結合型環状ピレン 4 量体 (**cCP4**) の合成を目指した (**Scheme 4-3**)。その原料となる 7-ブロモピレン 2 量体 (**P2B**) の合成を以下のスキームに従って試みた (**Scheme 4-4**)¹²⁻¹³。ピレンからイリジウム触媒を用いた C-H ボリル化および加水分解により、既知の 2-ヒドロキシピレン (化合物 **4-2**) を合成した。その後のアルコキシ化、塩化鉄を用いた二量化および 7,7' 位の C-H ボリル化はそれぞれの文献を参考にして、化合物 **4-5** の合成に成功した。しかし、化合物 **4-5** の臭化銅(II)を用いたボリル基のプロモ化は質量分析にて目的生成物 **P2B** の存在は確認できたが、単離には至らなかった。



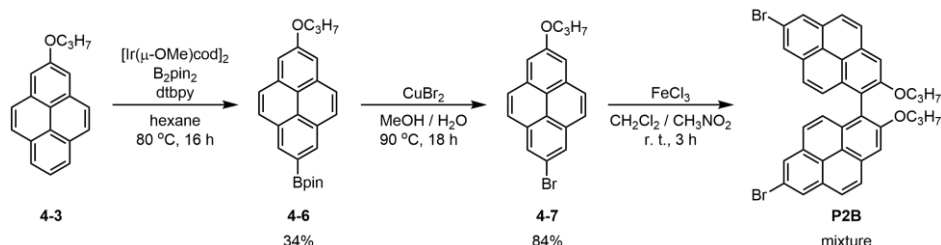
Scheme 4-3. Ni-mediated coupling reaction of **P2B**.



Scheme 4-4. Synthesis of **P2B** (route 1).

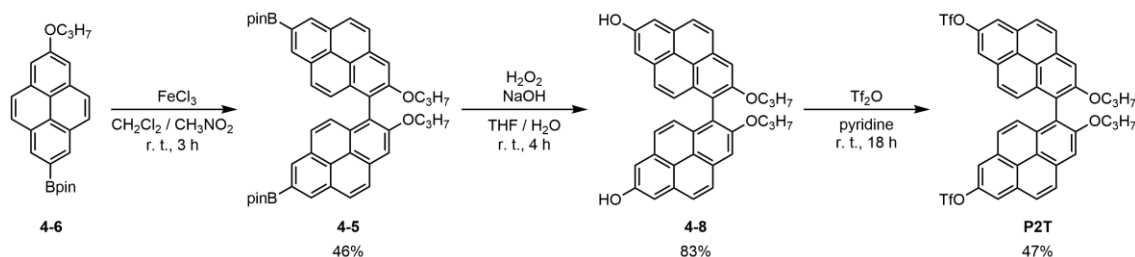
そこで、合成スキームを以下の **Scheme 4-5** へと変更した。二量化する前に 7 位を臭素化することで、臭素化反応の副生成物を抑えることができると考えた。化合物 **4-3** の

C-H ボリル化は収率 34%で、化合物 **4-6** の臭素化は収率 84%でそれぞれ目的生成物を得た。その後、塩化鉄を用いた化合物 **4-7** の二量化反応を試みたが、目的生成物は質量分析でもほとんど観測されず、合成できなかった。



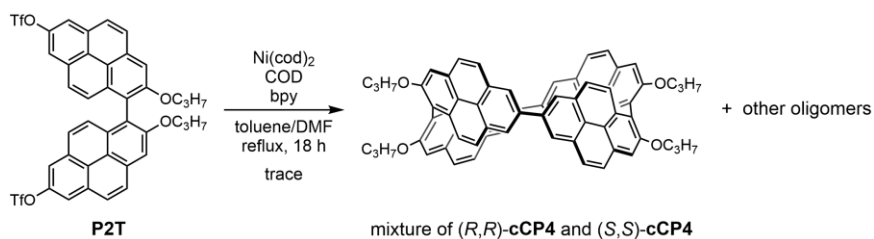
Scheme 4-5. Synthesis of **P2B** (route 2).

ブロモ基を有する **P2B** は合成困難であったため、同様にカップリング反応で反応点となる擬ハロゲンのトリフルオロメタンスルホニルオキシ基を導入した **P2T** を原料に変更した (**Scheme 4-6**)。 **P2T** は化合物 **4-5** の酸化および得られたヒドロキシ体のスルホニル保護の 2 ステップで容易に合成が可能である。7,7'位のボリル基の過酸化水素による酸化は収率 83%で、無水トリフルオロメタン酸によるスルホニル化は収率 47%で進行し、カップリング反応の原料である **P2T** を合成することに成功した。



Scheme 4-6. Synthesis of **P2T**.

P2T の二量化 (4 量体の形成) はこれまでの合成法に準じて行った。ラセミ体の **P2T** を原料として、0 価ニッケルを用いた山本カップリング反応により、複数のアトロプ異性体を有する一連の 1,7-7',1'-環状ピレン多量体 (**cCP n**) の合成に成功した (**Scheme 4-7**)。また、質量分析によって 4 量体から 18 量体までの環状多量体を確認した (**Figure 4-5**)。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーおよび GPC により精製し、ラセミ体の **cCP4** を痕跡量得ることができた。



Scheme 4-7. Synthesis of cyclic pyrene oligomers cCP n .

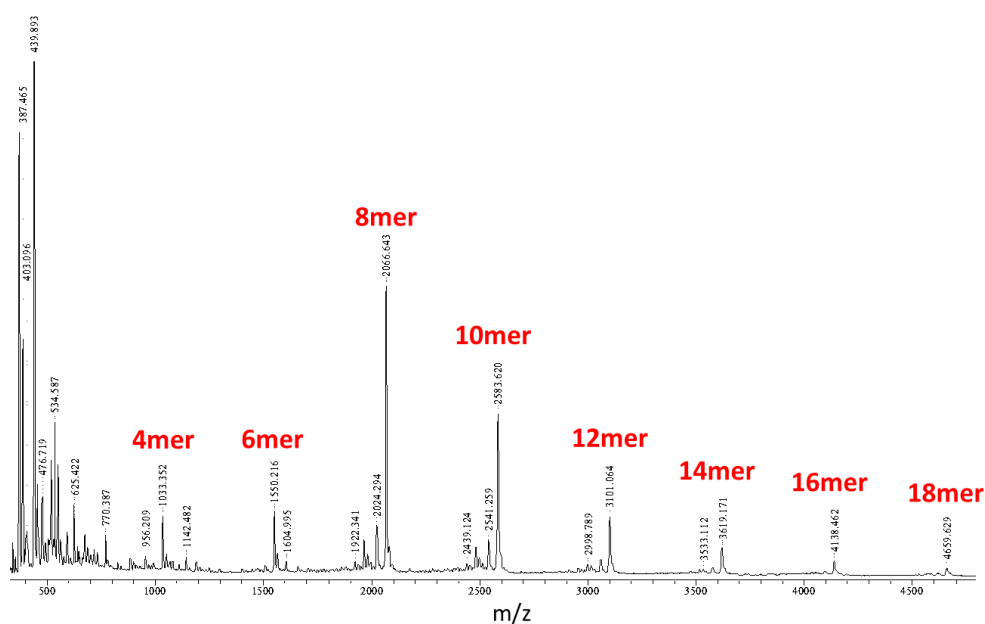


Figure 4-5. MALDI-TOF-MS of a reaction mixture.

4-3. cCP4 と TCNB の電荷移動錯体

cCP4 と TCNB との相互作用の可能性について簡便に検討するために、Chem 3D の MM2 計算を行ったところ、Figure 4-6 に示すような錯体が形成され得ることがわかった。Host-Guest 相互作用が適切で電荷移動相互作用起り、CT 吸収が現れれば、より長波長に CT 発光が現れる可能性がある。また、TCNB をアンカーパートとして蛍光性ゲスト分子を連結すれば、光誘起励起エネルギー移動によって発光することも可能である。

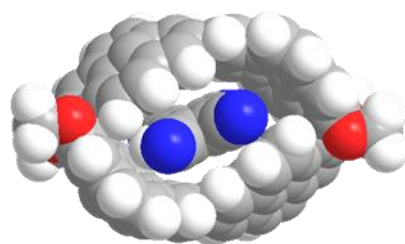


Figure 4-6. The complex of **cCP4** and TCNB obtained by MM2 calculations (Chem 3D).

THF 中での **cCP4** および、**cCP4** と TCNB の 1:1 混合溶液の吸収および蛍光スペクトルを測定した (**Figure 4-7**)。吸収および蛍光の両方において、TCNB を作用することでわずかにスペクトルに変化が生じた。このことは、溶液中で **cCP4** と TCNB が相互作用していることが示唆される。

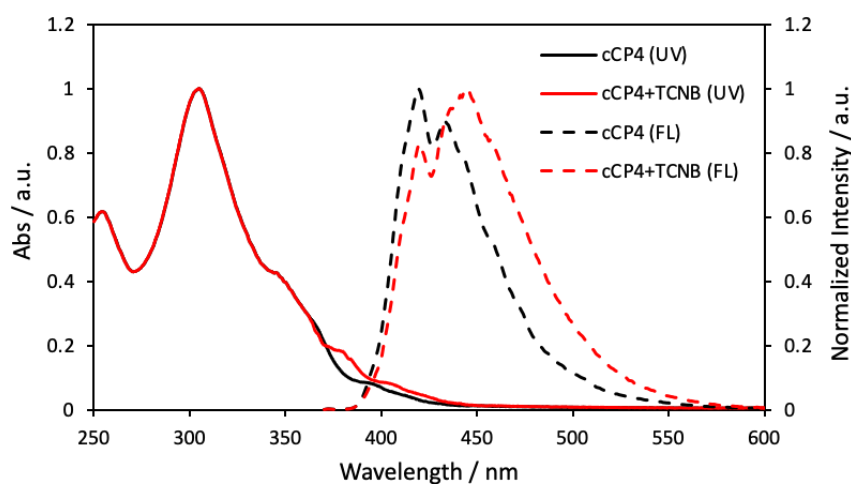


Figure 4-7. UV-vis absorption and fluorescence spectra of **cCP4** with and without TCNB in THF.

また、固体状態での **cCP4** および、**cCP4** と TCNB の 1:1 混合溶液から作成した固体の蛍光スペクトルを以下に示す (**Figure 4-8**)。その発光波長は約 440 nm から 610 nm へのより顕著な長波長シフトを示した。また、無色であった固体のオレンジ色への変化も目視により確認できた。これらの結果より、TCNB は **cCP4** の環の中には取り込まれず、固体状態でのみ環の外で相互作用し、CT 錯体を形成していると考えられる (**Figure 4-9**)。

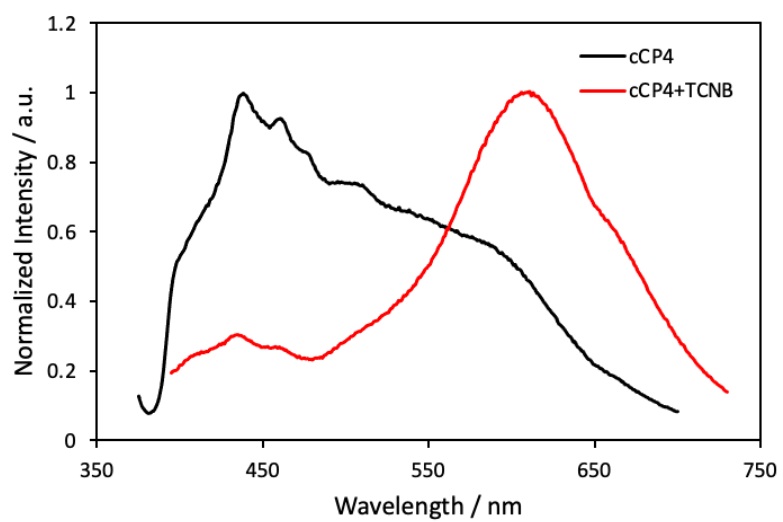


Figure 4-8. Fluorescence spectra of **cCP4** with and without TCNB in the solid state.

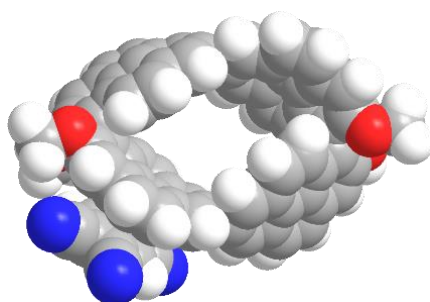


Figure 4-9. Outside complex of **cCP4** with TCNB.

4-4. 結論

7,7'位にトリフルオロメタンスルホニルオキシ基をもつ1,1'-ビピレニルのNi(cod)₂を用いたカップリング反応により、エネルギードナーかつキラリティー導入部位としての環状ピレン4量体 **cCP4** の合成に成功した。また、**cCP4** と TCNB を 1:1 で混合したところ、固体状態において蛍光波長が長波長化した CT 錯体化を確認した。

今後は、4章で述べた溶液中での CT 錯体化および、エネルギー移動による長波長化について検討する。**cCP4** と TCNB の混合物は溶液中で CT 錯体にならなかったことから、**cCP4** の内部空間に TCNB が入らず、溶液中においてはホスト-ゲスト相互作用しないことが示唆される。そのため、ホスト分子である **cCP4** の内部空間を大きくするか、ゲスト分子を小さくする必要がある。Ni(cod)₂を用いたカップリング反応では、4量体だけでなく、6量体や8量体、それ以上の環状多量体も得られているため、光学異性体を分離または熱による異性化を行い、TCNBなどのアクセプター分子と溶液中での相互作用を確認する。また、発光体をもつゲスト分子を用いることで、**cCP4**からのエネルギー移動による長波長化を検討する。これらは **cCP n** がもつキラリティーによる円偏光発光が期待されるため、達成できればこれまでのシクロアリーレンよりも応用例が大ききく広がる。

また、アキラルな発光体からの発光を、外部から導入するキラルホストによって制御することで、キラル発光体の分子設計の幅は劇的に広がり、ほとんど制約無く行うことができる。例えば、ホスト分子はキラリティーの付与だけでなく、水溶性にすることで蛍光プローブを生体利用に向けて錯体の水溶性を確保できる。従来の近赤外発光体は主に無機系の微粒子であるが、分子のデザインの自由度がはるかに高い有機分子で高効率の(近赤外)キラル発光を達成できれば、波長や蛍光寿命など目的に応じた発光特性を自在にコントロールでき、その波及効果は計り知れない。

4-5. Supporting Information

4-5-1. Instrument and Materials

¹H NMR (500 MHz) and ¹³C NMR (126 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 BRUKER Autoflex II (MALDI-spiral TOF MS).

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.

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 CH₂Cl₂ was purchased from Nacalai Tesque.

4-5-2. Experimental Sections

2-Propoxyppyrene (4-3)¹⁴: A mixture of compound **4-2** (21.8 mg, 0.10 mmol), 1-bromopropane (45.2 μ L, 0.50 mmol), K₂CO₃ (138 mg, 1.0 mmol), and dry acetone (5 mL) was heated to reflux under N₂ and refluxed at 50 °C with stirring. After 18 h, the solution was cooled to room temperature and concentrated. The crude mixture was dissolved in CH₂Cl₂, was H₂O added to the solution, and the organic layer was washed with H₂O twice, collected, dried over anhydrous Na₂SO₄, filtered, and concentrated. Purification of the crude product by column chromatography (hexane/CH₂Cl₂= 5:1 as eluent) afforded compound **4-3** (25.6 mg, 98%) as a white solid. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.15 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 8.05 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.98 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.93 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.72 (s, 2H), 4.23 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.97 (m, 2H), and 1.15 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 157.29, 132.52, 130.06, 127.94, 126.81, 125.15, 124.82, 124.56, 119.88, 110.87, 69.92, 22.74 and 10.68 ppm; HR-MS (Spiral MALDI): *m/z*: calcd for C₁₉H₁₆O, 260.1196 [*M*]⁺; found: 260.1196.

2,2'-Dipropoxy-1,1'-bipyrenyl (4-4)¹⁵: Compound **4-3** (25.0 mg, 0.096 mmol) in CH₂Cl₂ (0.5 mL) was added to a solution of FeCl₃ (47.0 mg, 0.29 mmol) in CH₃NO₂ (0.5 mL) at room temperature, and the reaction mixture was stirred for 3 h. The solvent of the reaction mixture was removed under reduced pressure. This solution was poured into a flush column chromatography (gradient by hexane/CH₂Cl₂) to give compound **4-4** (22.7 mg, 0.044 mmol) in 91% yield as a white solid. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.20 (dd, *J* = 7.7, 1.0 Hz, 2H), 8.15 (s, 4H), 8.07 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.92 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.91 (s, 2H), 7.76 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H), 7.35 (d, *J* = 9.3

Hz, 2H), 4.15-4.08 (m, 4H), 1.54-1.47 (m, 4H) and 0.62 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.74, 132.13, 131.76, 130.26, 130.07, 127.71, 127.57, 127.03, 125.54, 125.14, 125.00, 124.80, 124.75, 121.81, 120.04, 108.61, 70.35, 22.44$ and 10.35 ppm; HR-MS (Spiral MALDI): m/z : calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_2$, 518.2240 $[M]^+$; found: 518.2240.

2,2'-Dipropoxy-7,7'-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,1'-bipyrenyl (4-5)¹²: [method 1] To a hexane (0.5 mL) solution of $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})\text{cod}]_2$ (1.0 mg, 1.44 μmol), dtbpy (0.70 mg, 2.60 μmol), and B_2pin_2 (0.73 mg, 2.88 μmol) were added compound **4-4** (37.4 mg, 72.0 μmol), B_2pin_2 (20.1 mg, 79 μmol) and hexane (1 mL) in a sealed tube under an Ar atmosphere. The reaction mixture was stirred at 80 °C for 16 h. The reaction mixture was passed through celite, and the solvent was removed under reduced pressure. Purification of the residue by GPC (CHCl_3) afforded compound **4-5** (4.8 mg, 0.019 mmol) in 19% yield as a white solid. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.65$ (s, 2H), 8.52 (s, 2H), 8.17 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 8.12 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.81 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H), 4.13-4.11 (m, 4H), 1.53-1.46 (m, 4H), 1.45 (s, 24H) and 0.60 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H) ppm; ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.11, 132.72, 132.29, 131.56, 131.36, 129.56, 129.37, 128.08, 127.96, 126.89, 126.50, 125.44, 121.59, 119.95, 108.44, 84.02, 70.34, 24.97, 22.40$ and 10.33 ppm; HR-MS (Spiral MALDI): m/z : calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{O}_6$, 770.3961 $[M]^+$; found: 770.3959; UV-vis (DMSO): λ_{max} (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 259 (341323), 286 (152389), 332 (20658) and 346 (25308) nm; FI (DMSO, $\lambda_{\text{ex}} = 346$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 381$ and 401 nm; FI (solid, $\lambda_{\text{ex}} = 346$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 420$ nm.

2-Propoxy-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyrene (4-6)¹²: To a hexane (1 mL) solution of $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})\text{cod}]_2$ (8.5 mg, 0.013 mmol), dtbpy (3.5 mg, 0.013 mmol), and B_2pin_2 (6.4 mg, 0.025 mmol) were added compound **4-3** (130 mg, 0.50 mmol), B_2pin_2 (127 mg, 0.50 mmol) and hexane (2 mL) in a sealed tube under an Ar atmosphere. The reaction mixture was stirred at 80 °C for 16 h. The reaction mixture was passed through silica-gel column chromatography (CH_2Cl_2), and the solvent was removed under reduced pressure. Purification of the residue by flash column chromatography (gradient by hexane/ CH_2Cl_2) afforded compound **4-6** (66.7 mg, 0.17 mmol) in 34% yield as a white solid. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.59$ (s, 2H), 8.06 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.95 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.70 (s, 2H), 4.23 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.98-1.94 (m, 2H), 1.46 (s, 12H), and 1.14 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H) ppm; ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.73, 133.08, 131.55, 129.36, 128.32, 126.69, 126.30, 119.80, 110.77, 84.07, 69.93, 24.97, 22.72$ and 10.66 ppm; HR-MS (Spiral MALDI): m/z : calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{BO}_3$, 386.2052 $[M]^+$; found: 386.2052.

2-Propoxy-7-bromopyrene (4-7)¹⁶: To a round-bottomed flask fitted with a condenser, compound **4-6** (51.2 mg, 0.13 mmol) and CuBr₂ (88.9 mg, 0.40 mmol), dissolved in MeOH/H₂O (2.6 mL, 1:1), were added. The mixture was heated at 90 °C for 2 days. After 2 days, cooled to room temperature. H₂O was added, and a white precipitate was collected by filtration and washed with H₂O. Recrystallization from CH₂Cl₂ and MeOH gave compound **4-7** (36.7 mg, 0.11 mmol) in 84% yield as a white solid. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.24 (s, 2H), 8.00 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.95 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.73 (s, 2H), 4.23 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.00-1.93 (m, 2H) and 1.14 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H) ppm; HR-MS (Spiral MALDI): *m/z*: calcd for C₁₉H₁₅OBr, 338.0301 [*M*]⁺; found: 338.0301.

2,2'-Dipropoxy-7,7'-dihydroxy-1,1'-bipyrenyl (4-8)¹³: A mixture of compound **4-7** (114 mg, 0.15 mmol), NaOH (35.5 mg, 0.89 mmol), H₂O₂ aq. (30%, 104 mg, 0.92 mmol), THF (33 mL), and H₂O (3.3 mL) was stirred at room temperature for 2 h. The mixture was diluted with CHCl₃ and washed with water. The organic layer was dried over Na₂SO₄. The solvent of the filtrate was removed under reduced pressure to give compound **4-8** (68.1 mg, 0.124 mmol) in 83% yield. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.12 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.02 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.66-7.63 (m, 4H), 7.53 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 7.33 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H), 5.12 (s, 2H), 4.13-4.06 (m, 4H), 1.53-1.46 (m, 4H) and 0.61 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H) ppm; HR-MS (Spiral MALDI): *m/z*: calcd for C₃₈H₃₀O₄, 550.2139 [*M*]⁺; found: 550.2138.

2,2'-Dipropoxy-7,7'-bis(trifluoromethanesulfonyloxy)-1,1'-bipyrenyl (4-9)¹⁷: Under a nitrogen atmosphere, compound **4-8** (20.7 mg, 0.038 mmol) was dissolved in dry pyridine (1 mL). After cooling to 0 °C, triflic anhydride (38.0 μL, 0.23 mmol) was added. The mixture was stirred at 0 °C for 1 h and allowed to warm to room temperature overnight. The solvent was removed in vacuo and H₂O was added to the residue. The reaction mixture was extracted with CH₂Cl₂ and the organic fractions were dried over Na₂SO₄. After removal of the volatiles under reduced pressure, the residue was purified by column chromatography to give compound **4-9** (14.5 mg, 0.018 mmol) in 47% yield. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.27 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.16 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.08 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 7.98 (s, 2H), 7.95 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 7.77 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H), 7.42 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H), 4.17-4.11 (m, 4H), 1.54-1.49 (m, 4H) and 0.63 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 156.16, 146.35, 132.18, 131.69, 131.56, 131.53, 129.03, 127.29, 127.15, 127.01, 123.84, 122.48, 119.29, 116.76, 116.57, 109.39, 70.29, 22.35 and 10.34

ppm; HR-MS (Spiral MALDI): m/z : calcd for $C_{40}H_{28}O_8F_6S_2$, 814.1124 [M]⁺; found: 814.1125.

4,10-Linked cyclic pyrene tetramer (cCP4)¹⁸: A mixture of 2,2'-bipyridine (73.1 mg, 0.47 mmol), 1,5-cyclooctadiene (57 μ L, 0.47 mmol), Ni(cod)₂ (129 mg, 0.039 mmol) in toluene (0.7 mL) and DMF (0.7 mL) was heated at 80 °C for 30 min under Ar. A solution of starting material (31.9 mg, 0.039 mmol) in toluene (2.9 mL) was added to the solution, and the whole was refluxed for 18 h under Ar. After cooling to room temperature, the reaction mixture was quenched with 10% HCl for 1 h. The solid was collected by filtration and rinsed with toluene. The filtrate was treated with water, and the organic materials were extracted with toluene. The combined organic solution was washed with aq. NaCl, dried over Na₂SO₄, and evaporated to give crude products. The crude products were separated by silica gel column chromatography (CHCl₃) and gel permeation chromatography (CHCl₃ eluent) to give **cCP4** (trace) as white solids. **cCP4**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.46 (d, J = 1.7 Hz, 4H), 8.22 (d, J = 1.6 Hz, 4H), 8.05 (s, 8H), 7.85 (s, 4H), 6.92 (d, J = 9.5 Hz, 4H), 5.44 (d, J = 9.3 Hz, 4H), 4.54-4.50 (m, 4H), 4.44-4.39 (m, 4H), 1.97-1.89 (m, 8H) and 1.05 (t, J = 7.5 Hz, 12H) ppm; HR-MS (Spiral MALDI): m/z : calcd for $C_{76}H_{56}O_4$, 1032.4173 [M]⁺; found: 1032.4169.

4-5-3. NMR

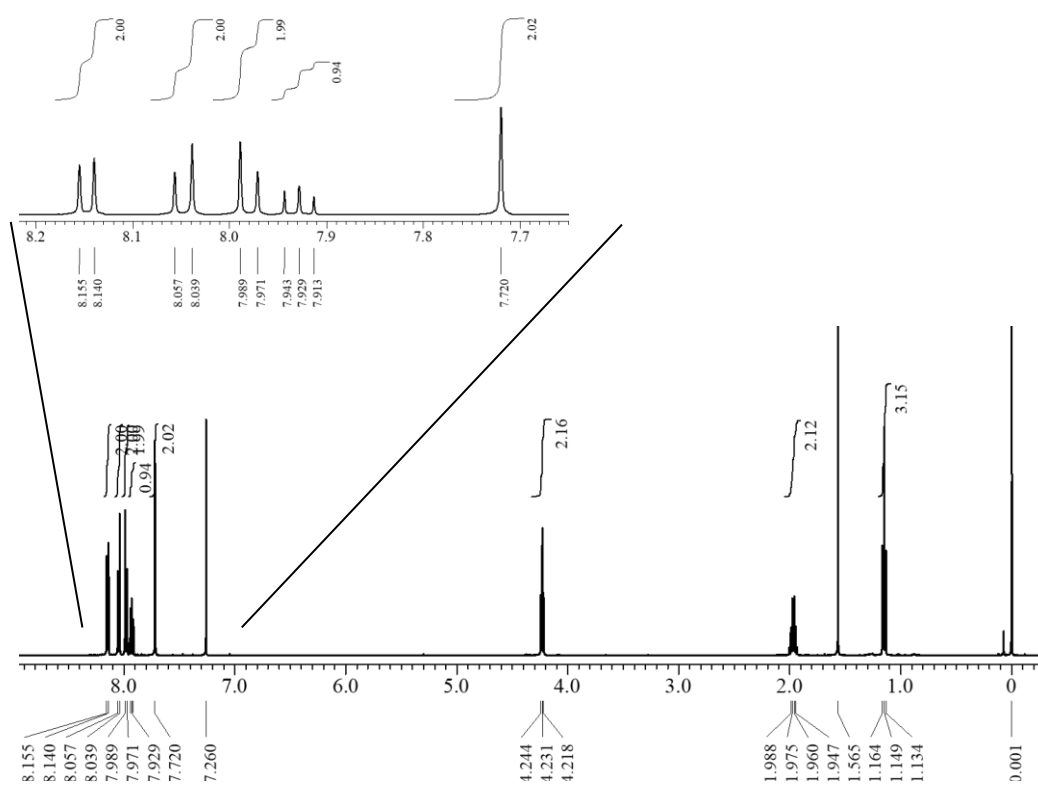


Figure S4-1. ¹H NMR spectrum of 2-propoxyppyrene (4-3) in CDCl₃ at room temperature.

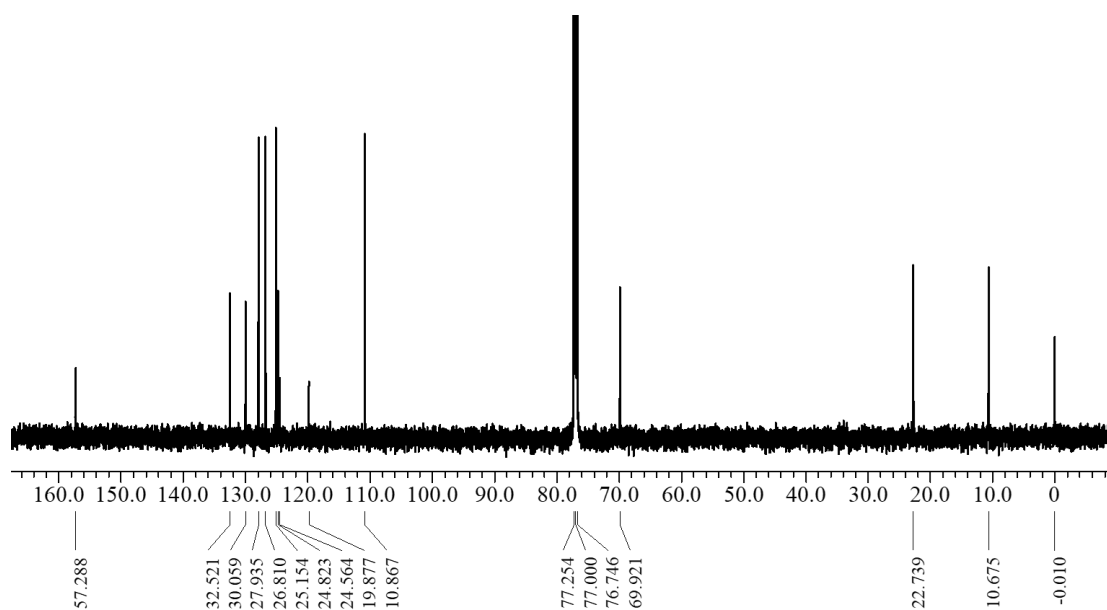


Figure S4-2. ¹³C NMR spectrum of 2-propoxyppyrene (4-3) in CDCl₃ at room temperature.

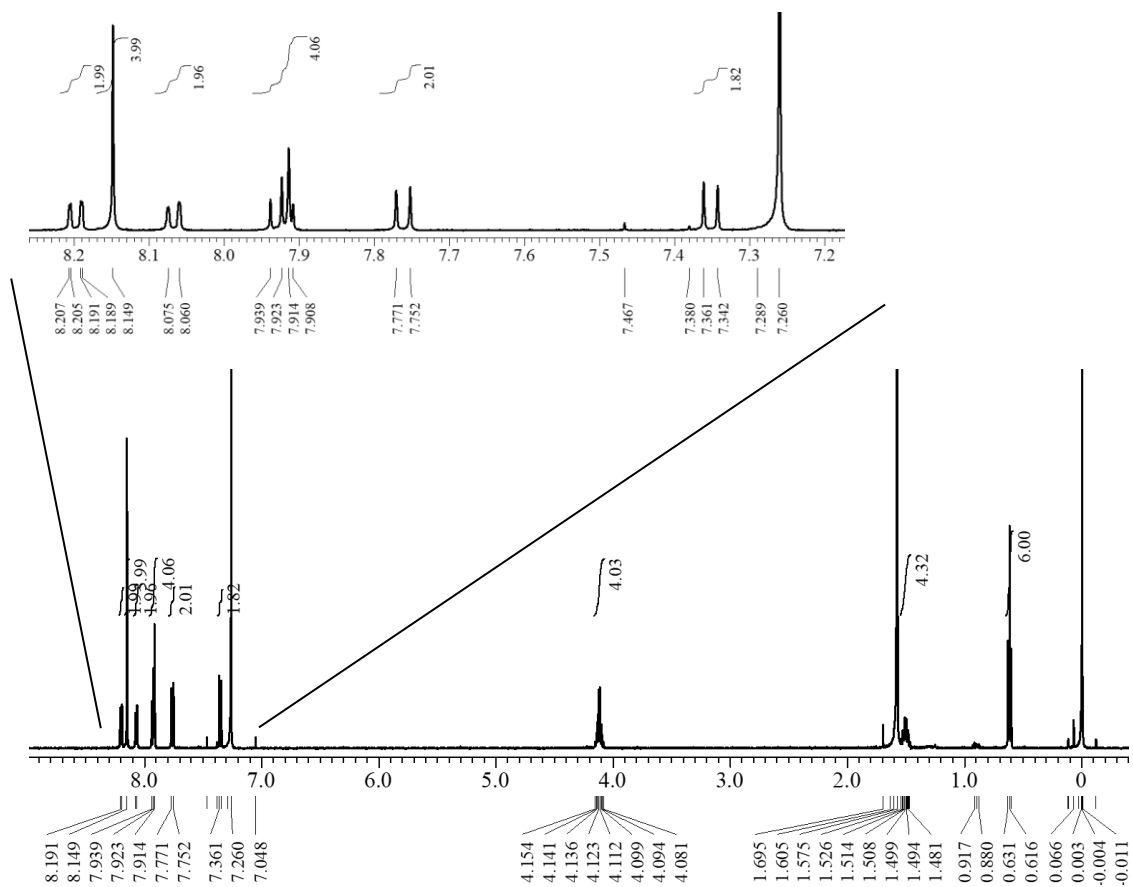


Figure S4-3. ^1H NMR spectrum of 2,2'-dipropoxy-1,1'-bipyrenyl (**4-4**) in CDCl_3 at room temperature.

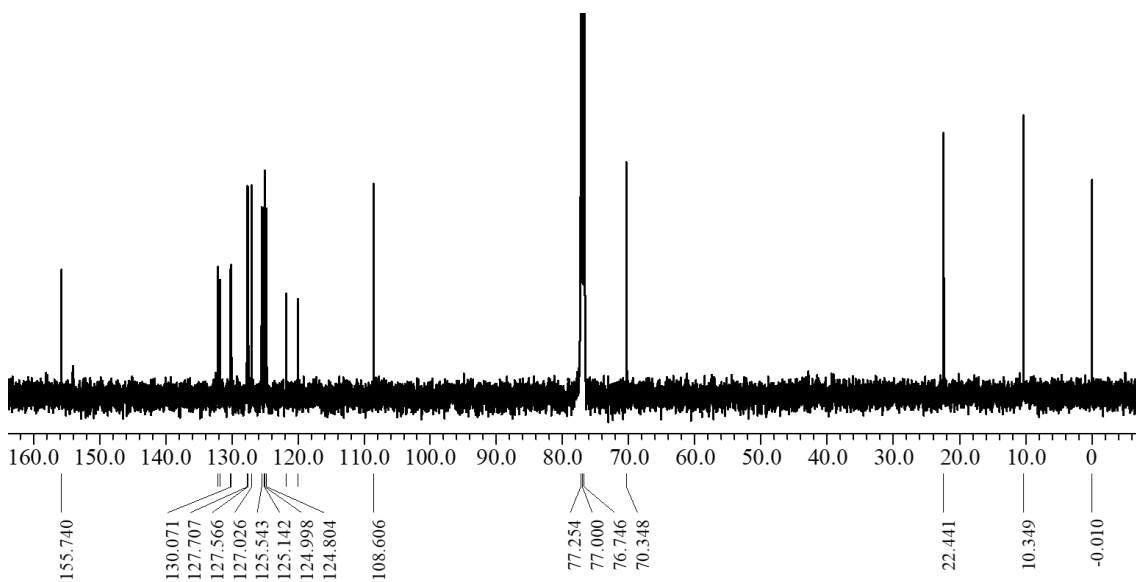


Figure S4-4. ^{13}C NMR spectrum of 2,2'-dipropoxy-1,1'-bipyrenyl (**4-4**) in CDCl_3 at room temperature.

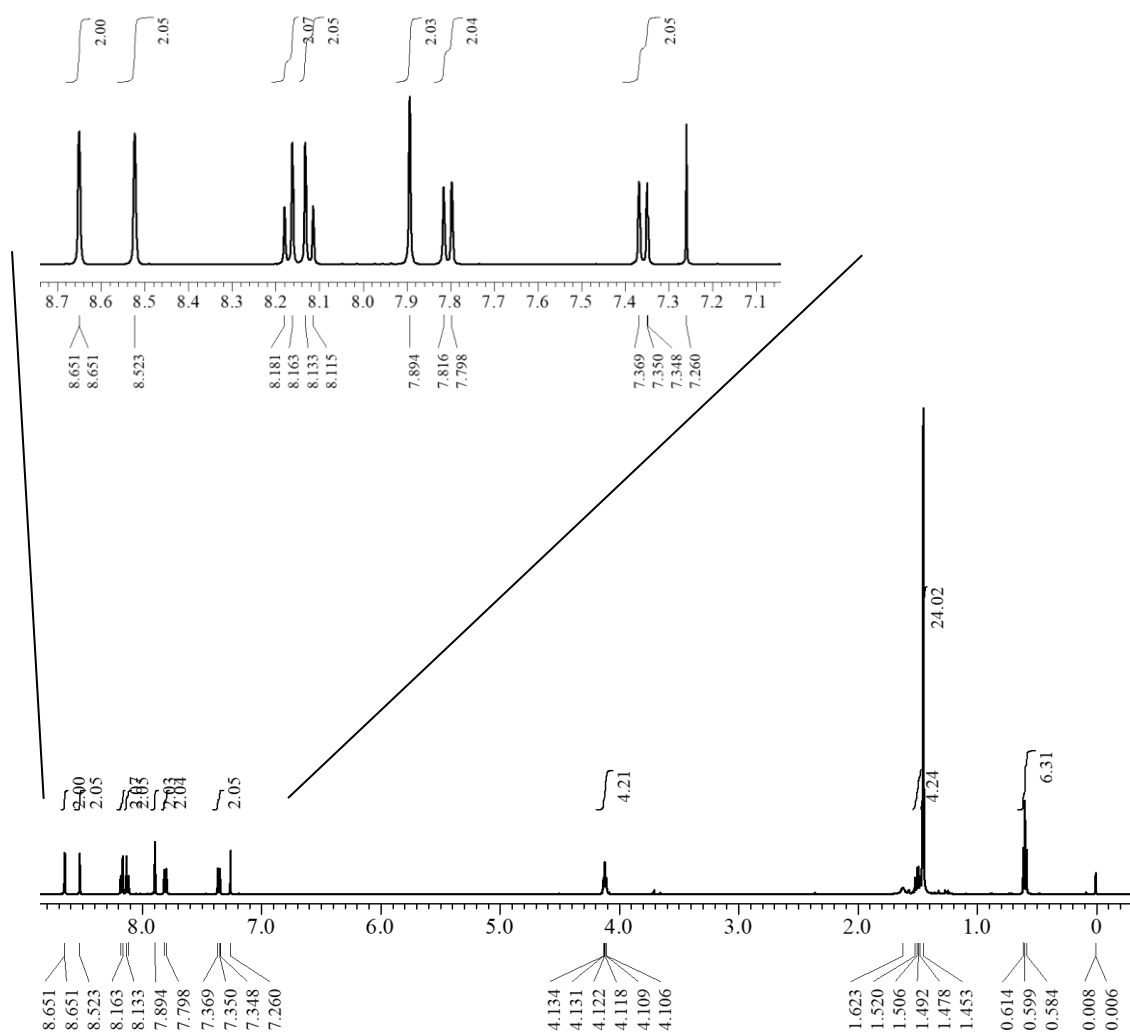


Figure S4-5. ^1H NMR spectrum of 2,2'-dipropoxy-7,7'-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,1'-bipyrenyl (**4-5**) in CDCl_3 at room temperature.

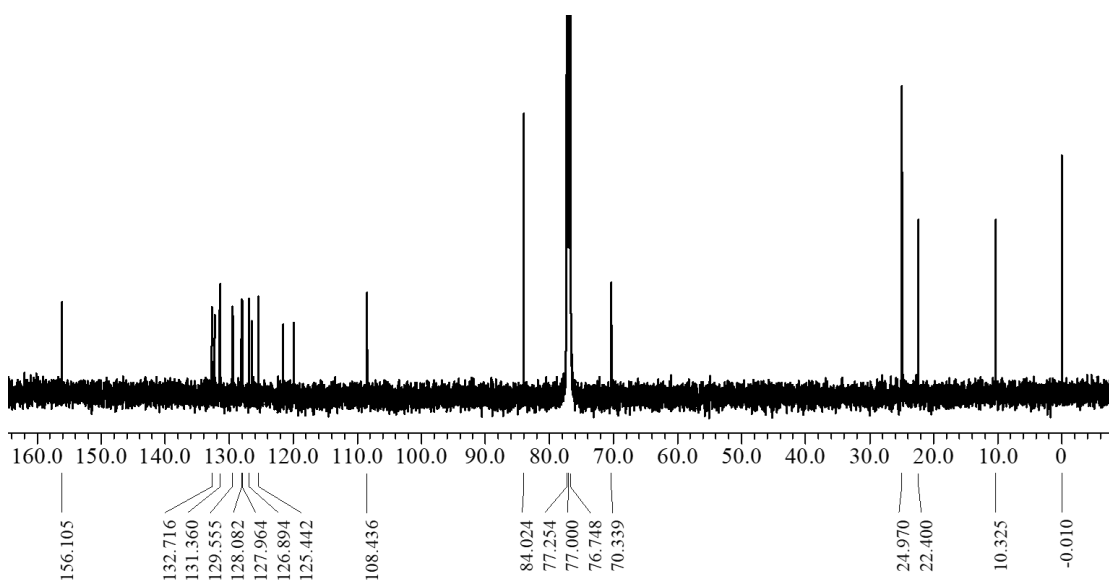


Figure S4-6. ^{13}C NMR spectrum of 2,2'-dipropoxy-7,7'-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,1'-bipyrenyl (**4-5**) in CDCl_3 at room temperature.

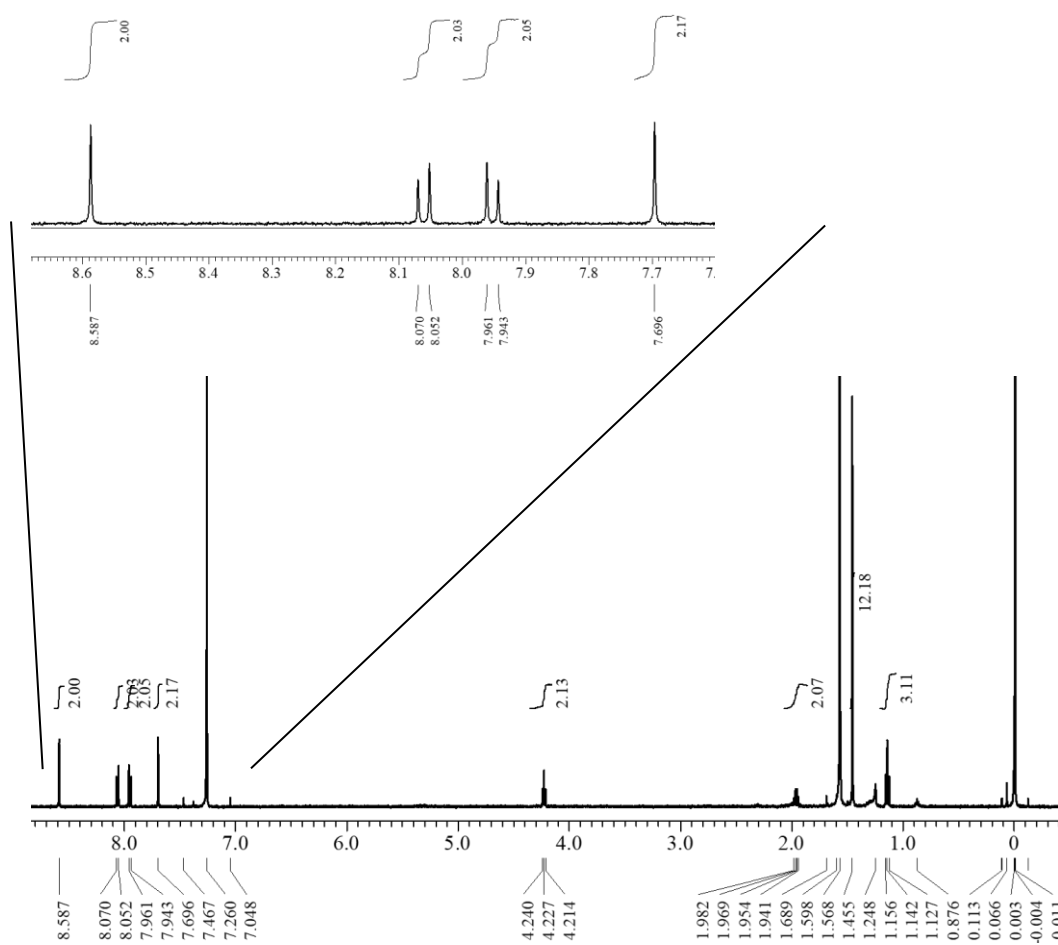


Figure S4-7. ^1H NMR spectrum of 2-propoxy-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyrene (**4-6**) in CDCl_3 at room temperature.

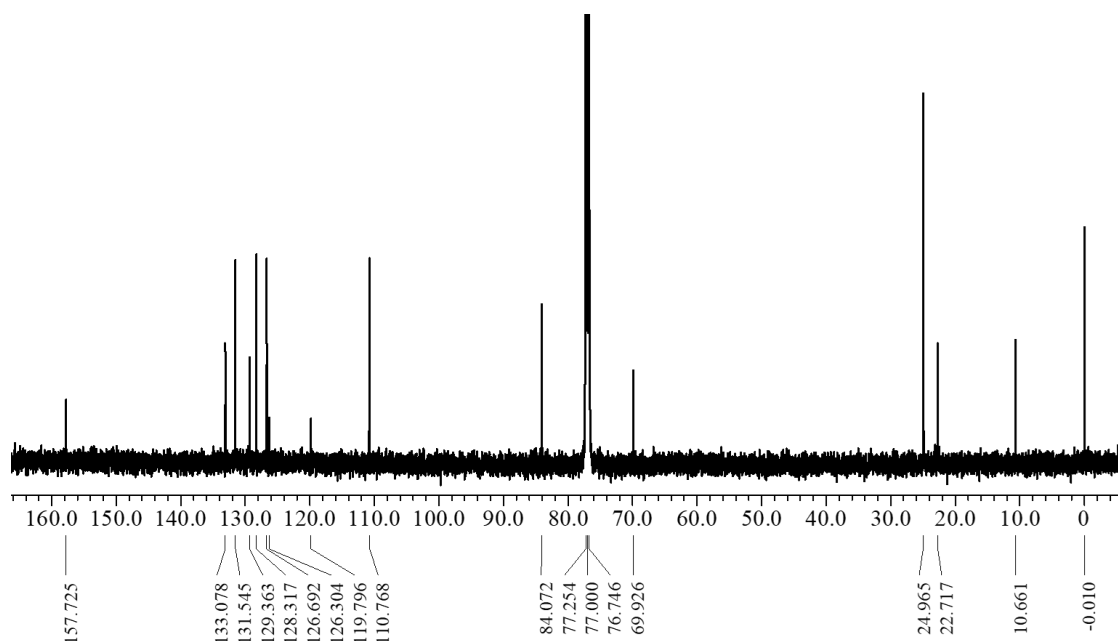


Figure S4-8. ^{13}C NMR spectrum of 2-propoxy-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyrene (**4-6**) in CDCl_3 at room temperature.

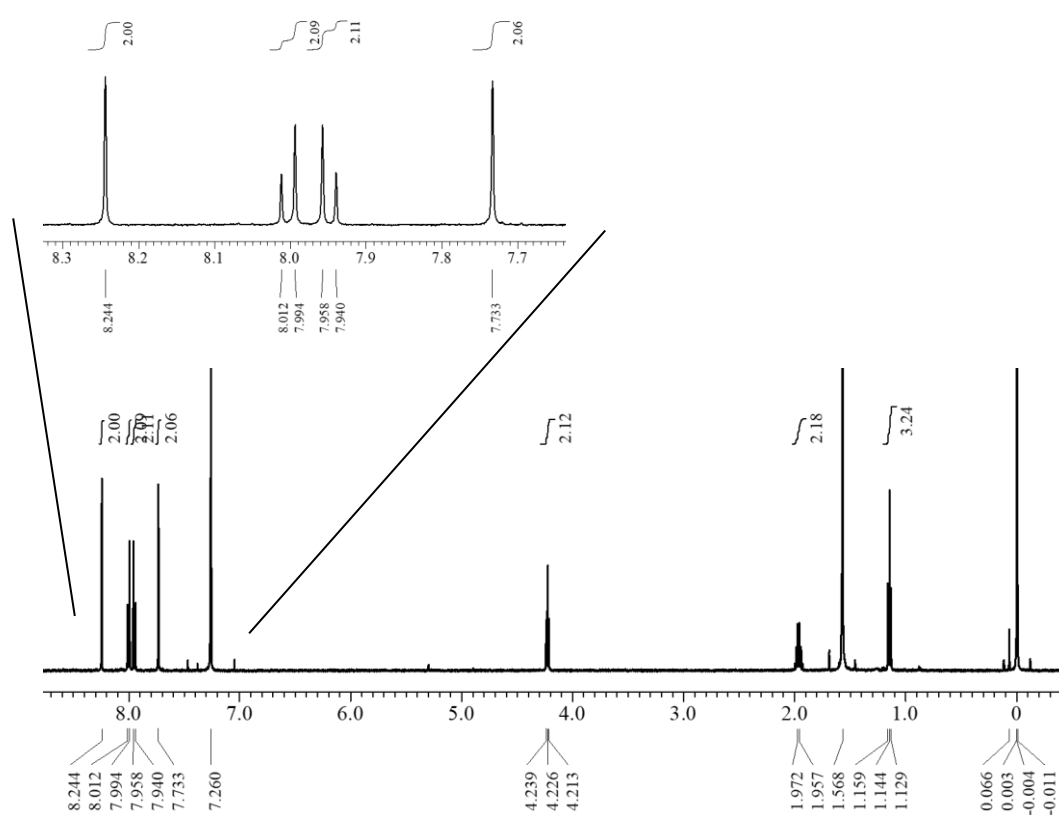


Figure S4-9. ^1H NMR spectrum of 2-propoxy-7-bromopyrene (**4-7**) in CDCl_3 at room temperature.

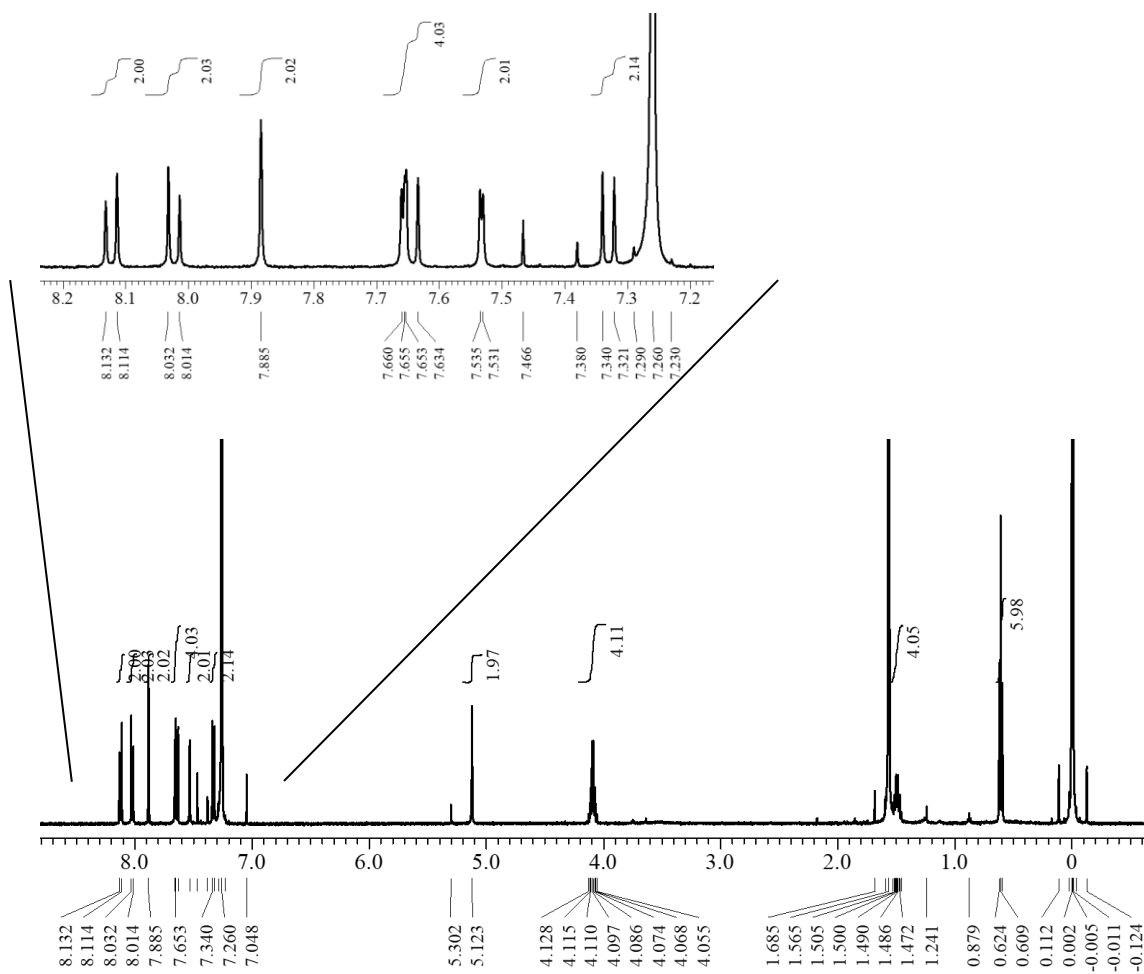


Figure S4-10. ¹H NMR spectrum of 2,2'-dipropoxy-7,7'-dihydroxy-1,1'-bipyrenyl (**4-8**) in CDCl₃ at room temperature.

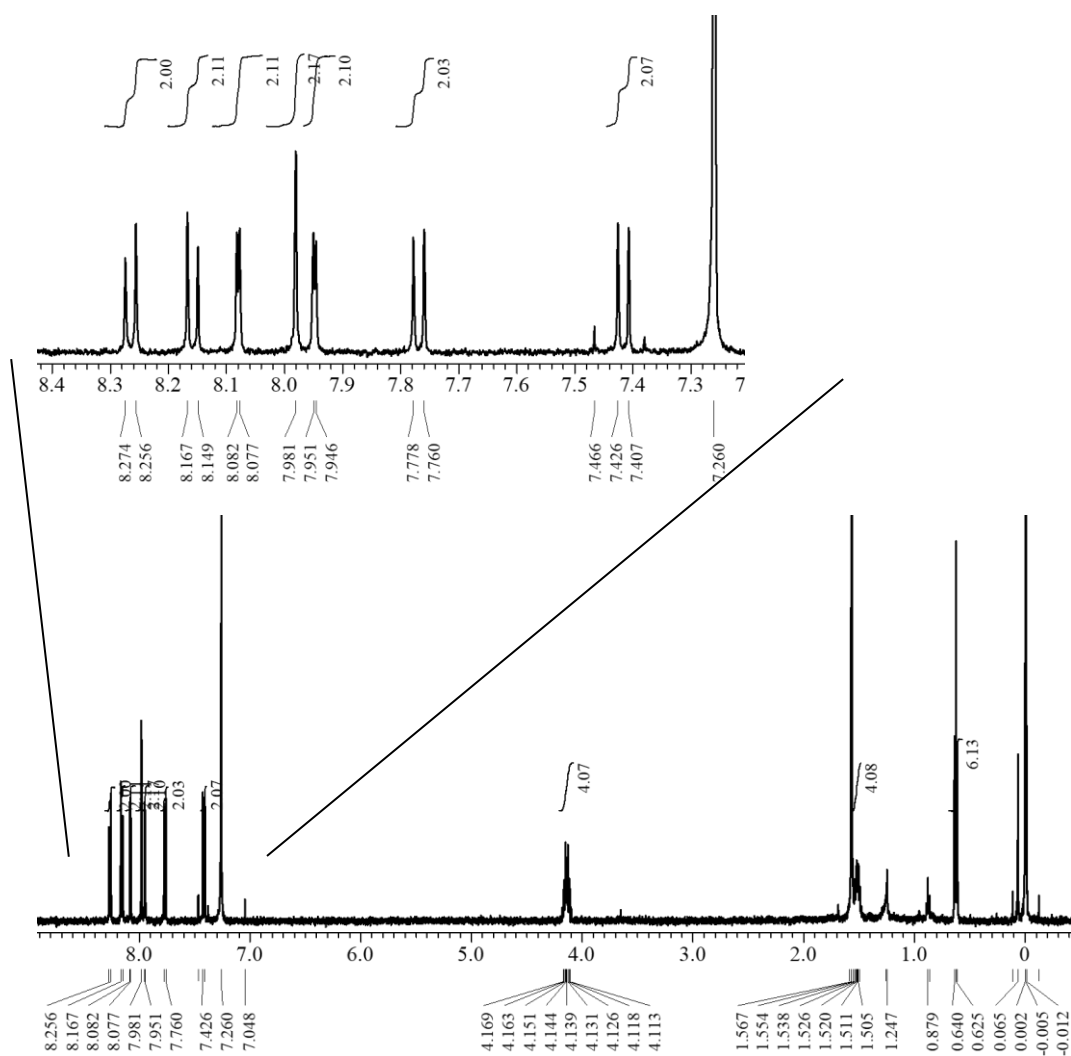


Figure S4-11. ¹H NMR spectrum of 2,2'-dipropoxy-7,7'-bis(trifluoromethanesulfonyloxy)-1,1'-bipyrenyl (**4-9**) in CDCl₃ at room temperature.

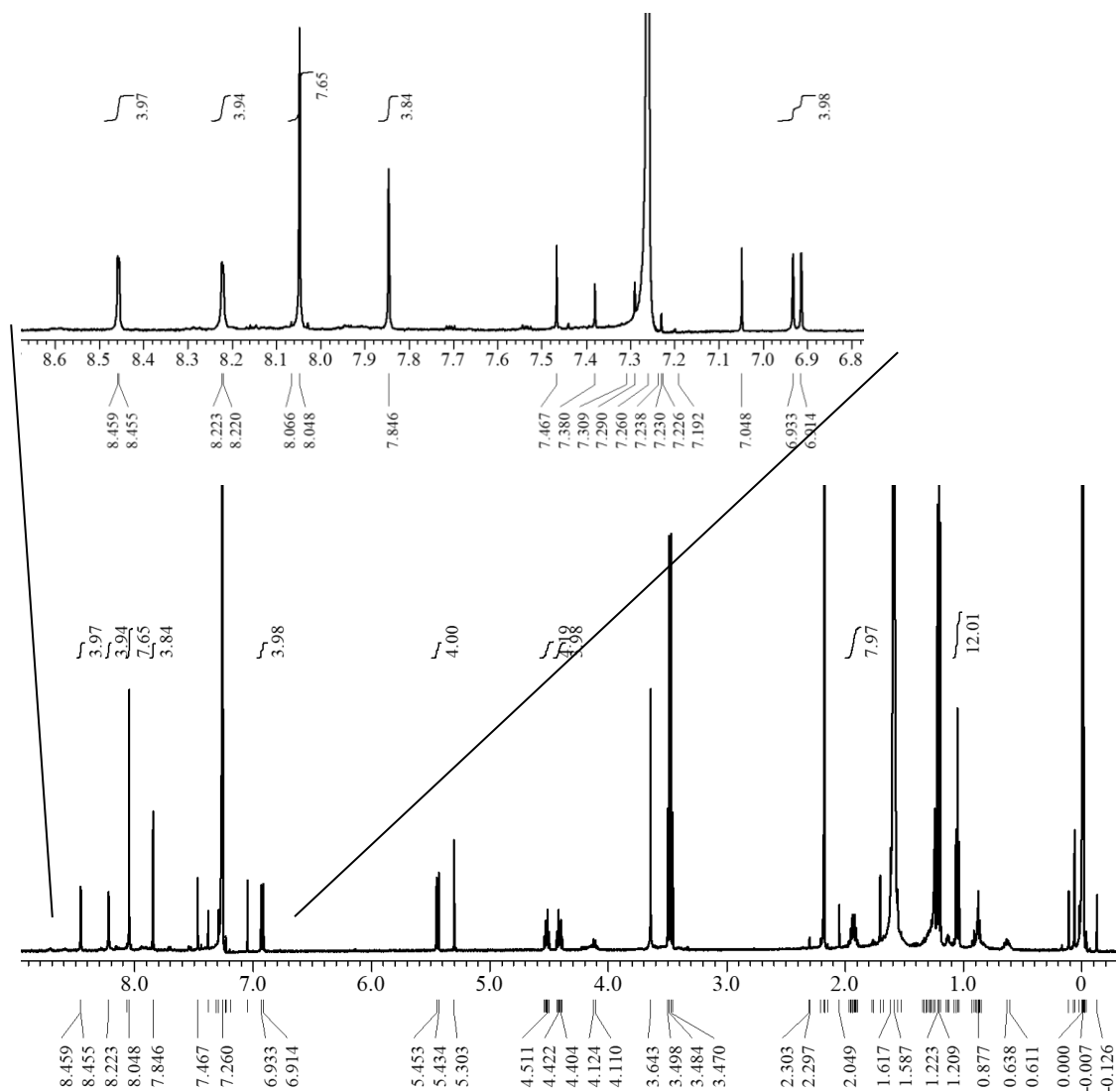


Figure S4-12. ^1H NMR spectrum of cCP4 in CDCl_3 at room temperature.

4-5-4. HR-MS

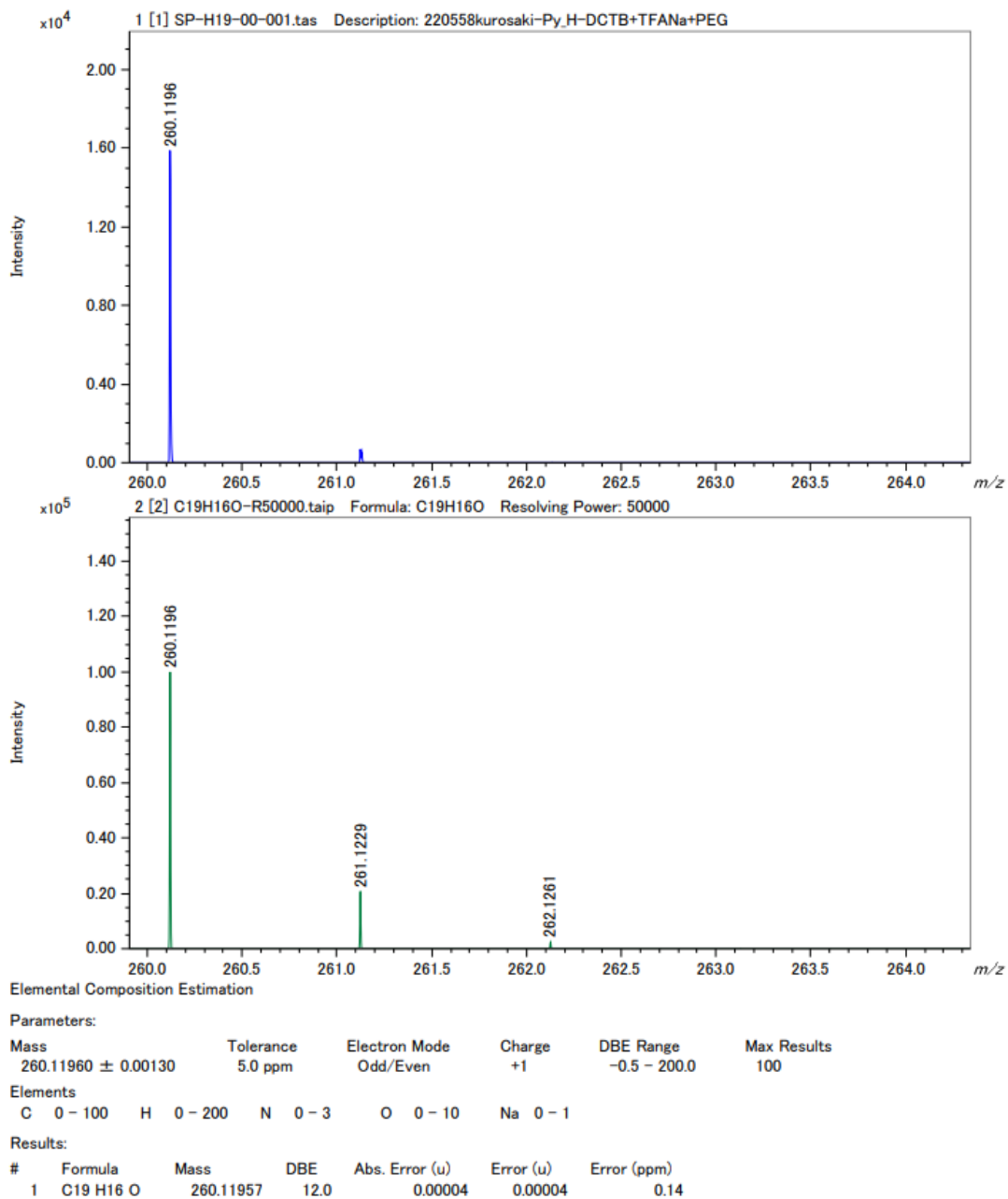


Figure S4-13. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of 2-propoxy pyrene (4-3).

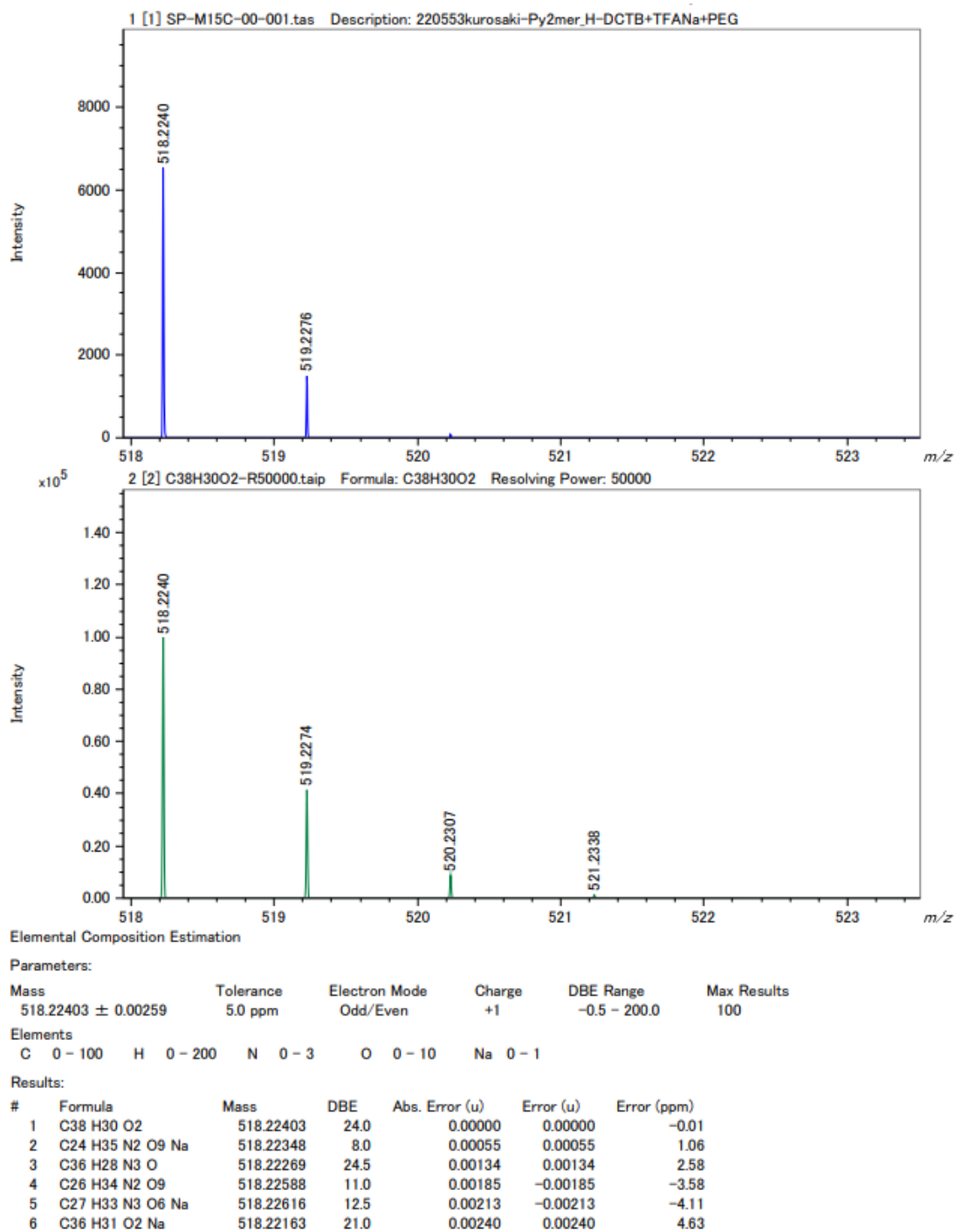


Figure S4-14. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of 2,2'-dipropoxy-1,1'-bipyrenyl (4-4).

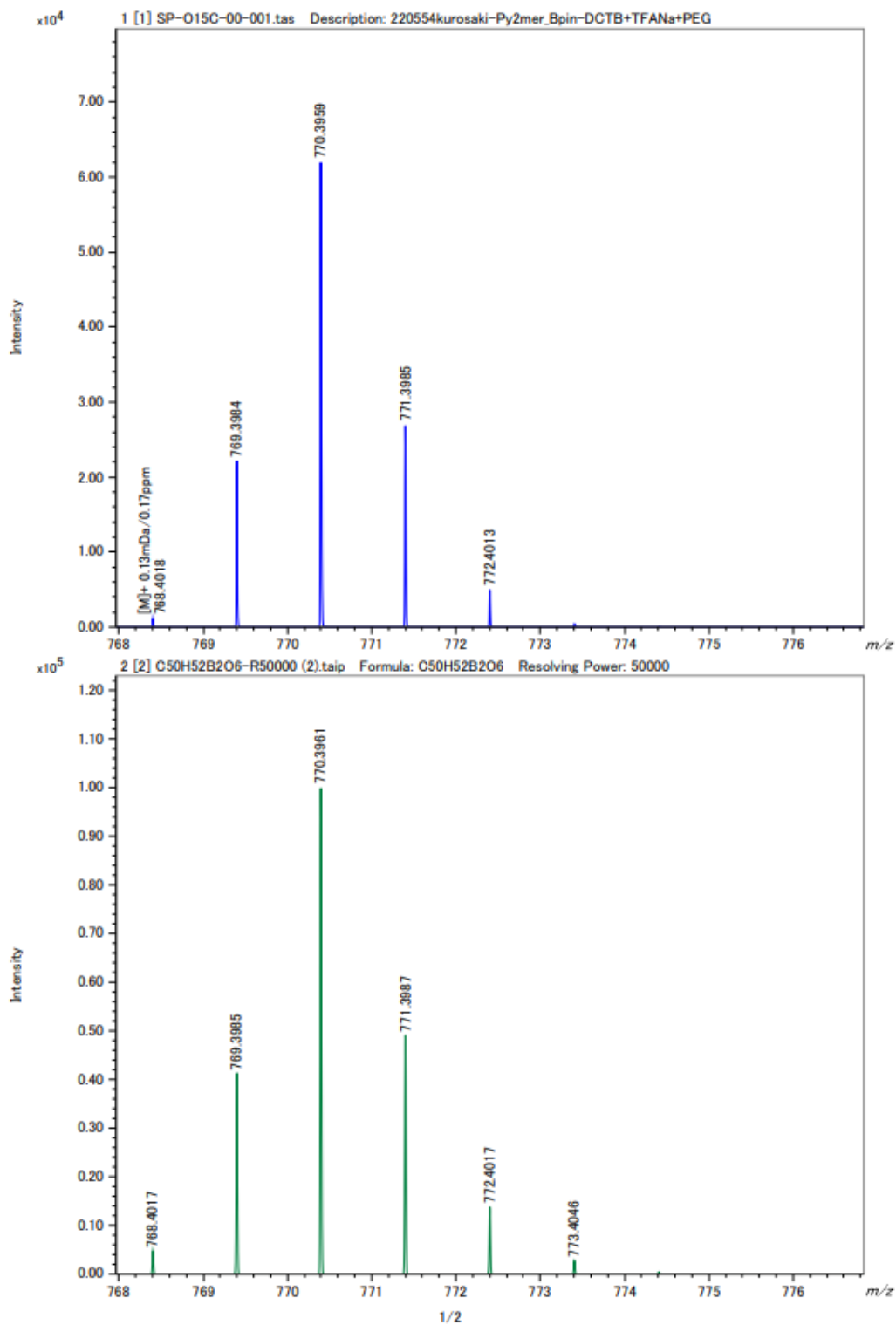


Figure S4-15. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of 2,2'-dipropoxy-7,7'-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,1'-bipyrenyl (**4-5**).

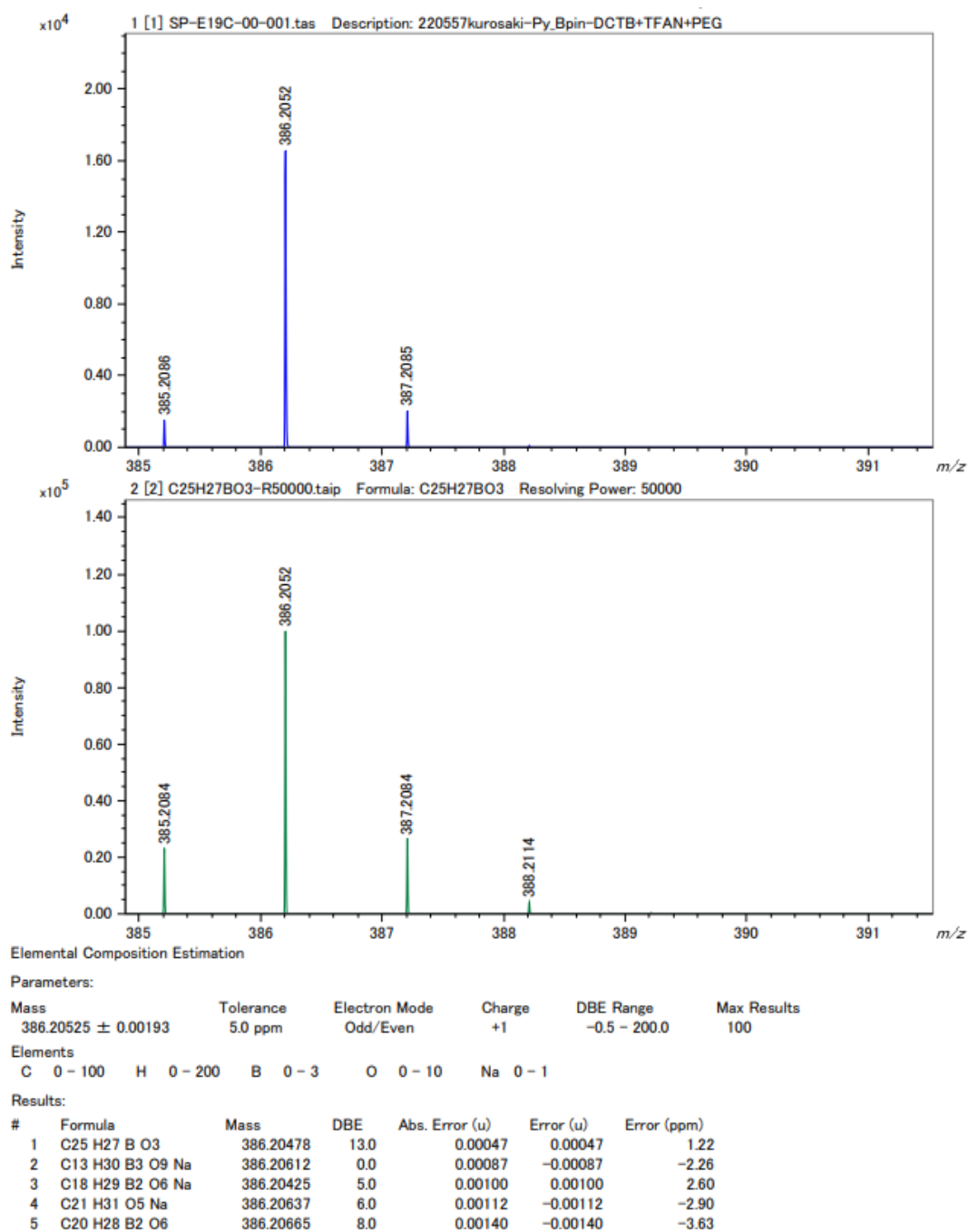


Figure S4-16. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of 2-propoxy-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyrene (**4-6**).

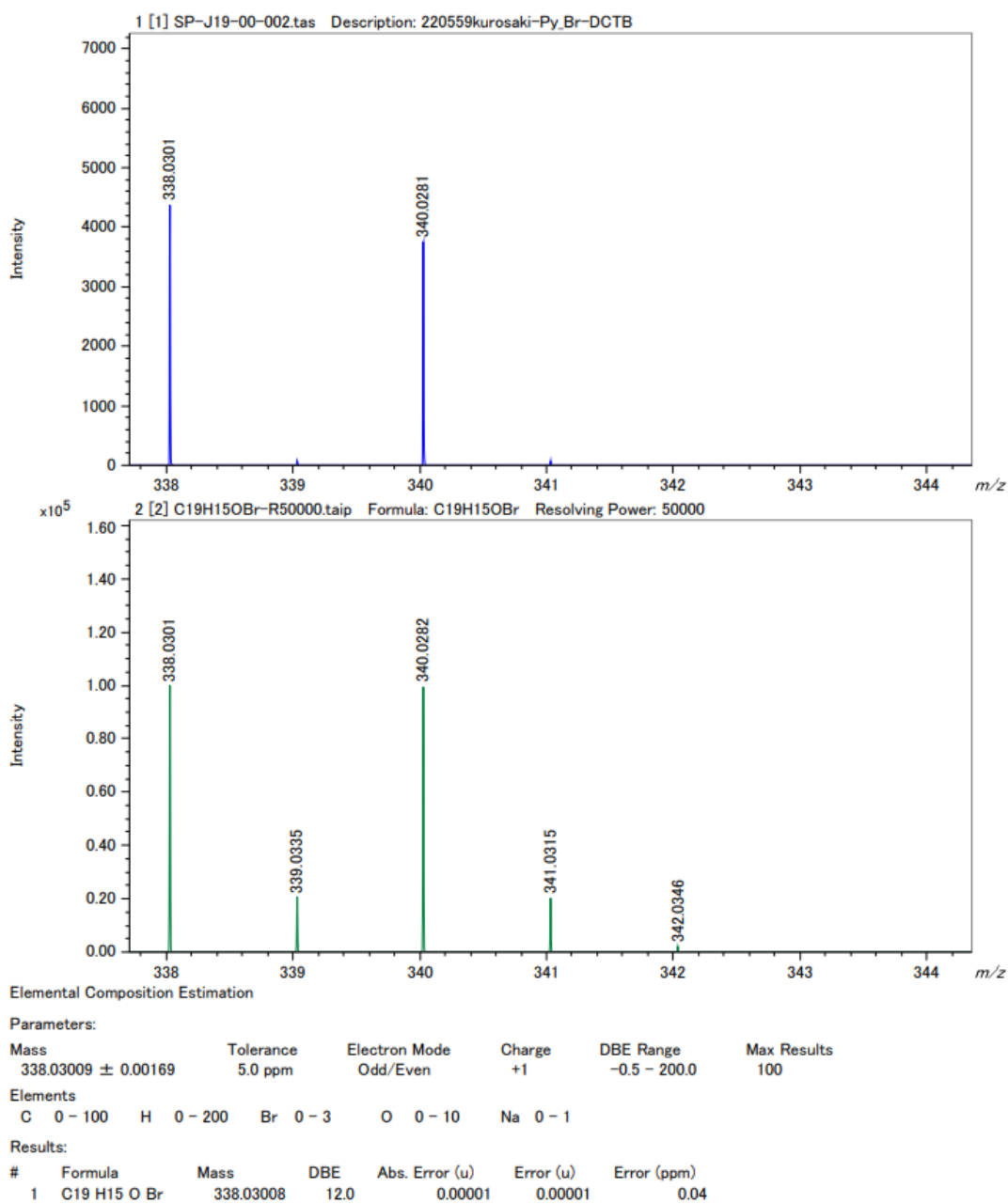


Figure S4-17. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of 2-propoxy-7-bromopyrene (4-7).

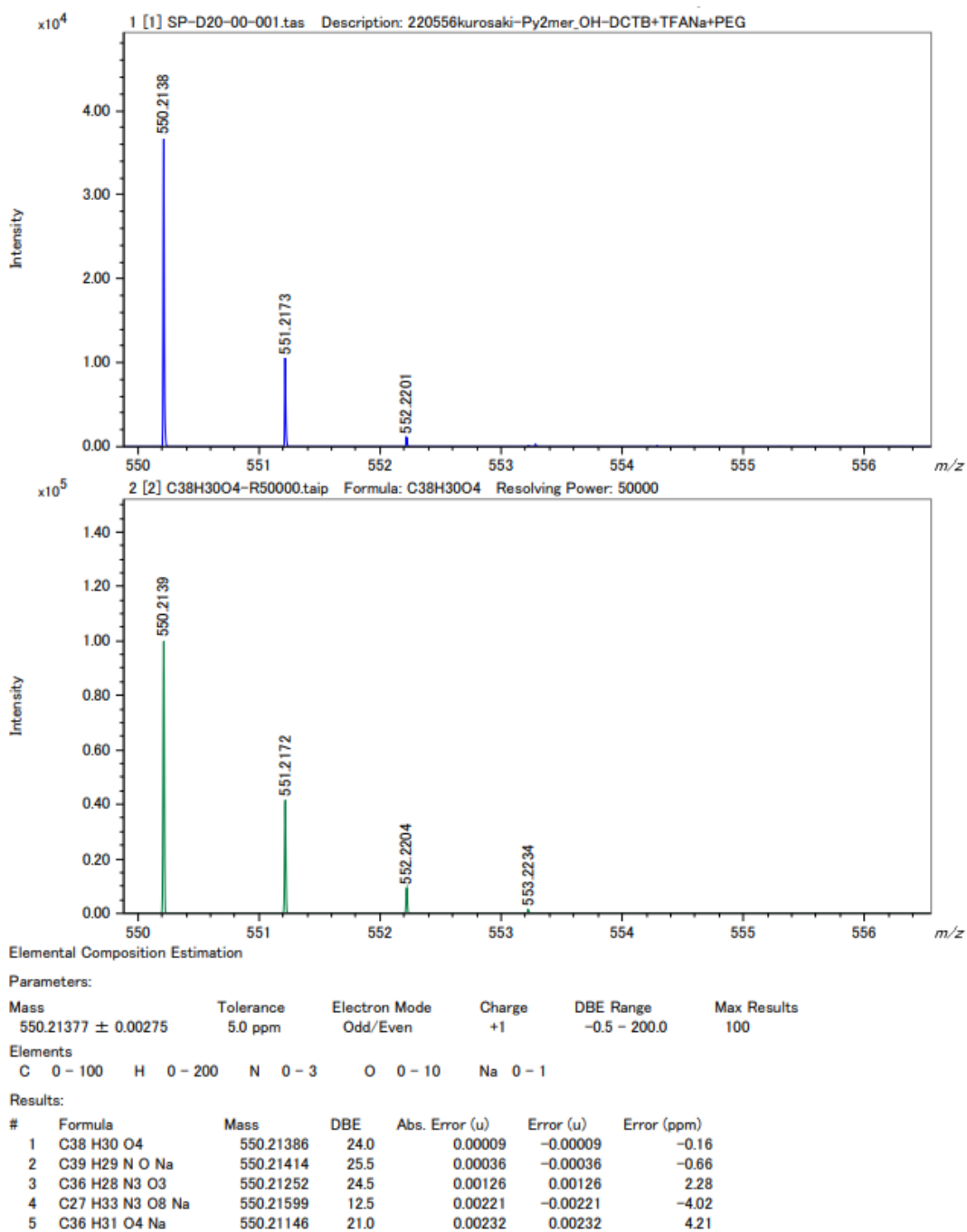


Figure S4-18. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of 2,2'-dipropoxy-7,7'-dihydroxy-1,1'-bipyrenyl (**4-8**).

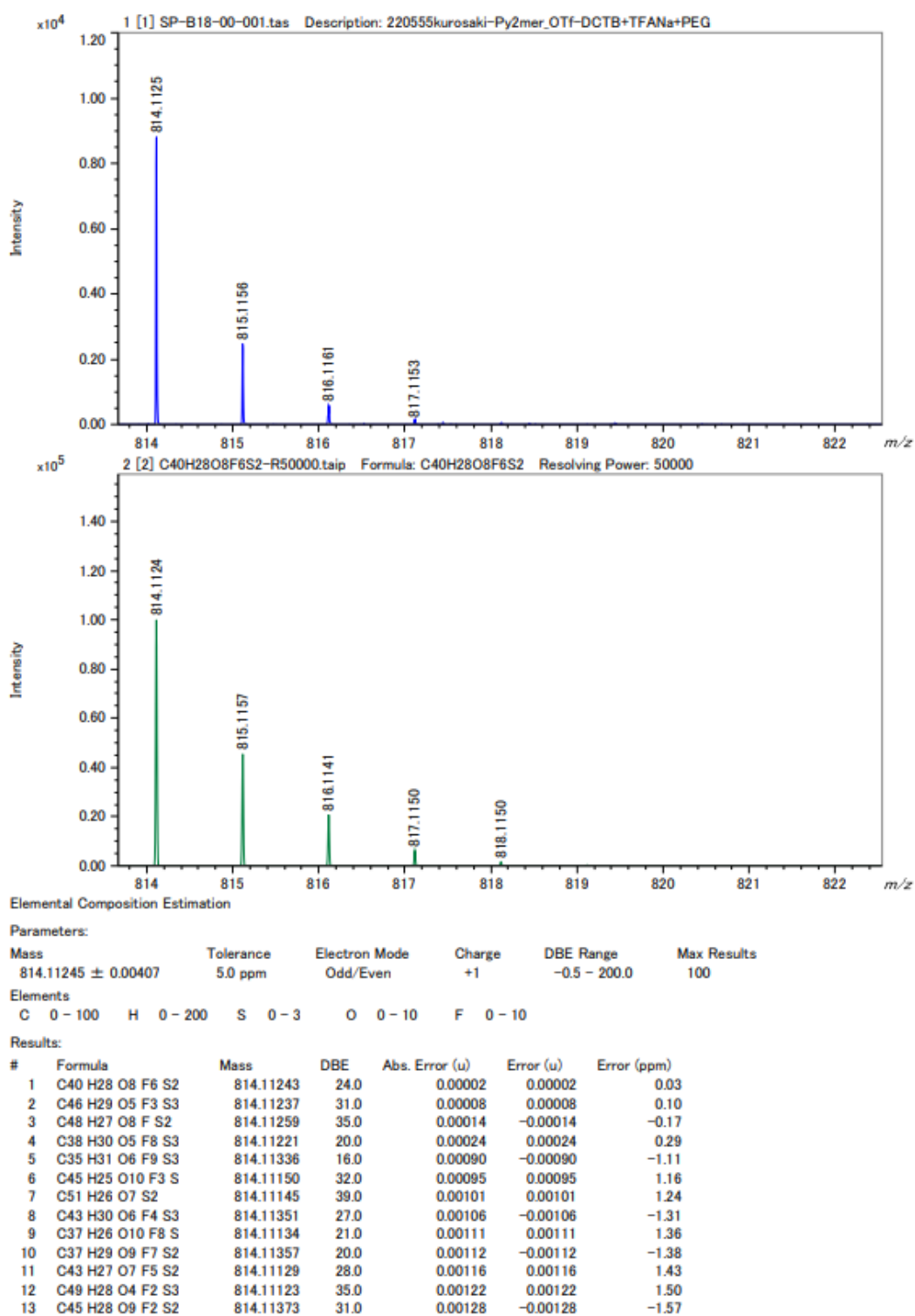


Figure S4-19. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of 2,2'-Dipropoxy-7,7'-bis(trifluoromethanesulfonyloxy)-1,1'-bipyrenyl (**4-9**).

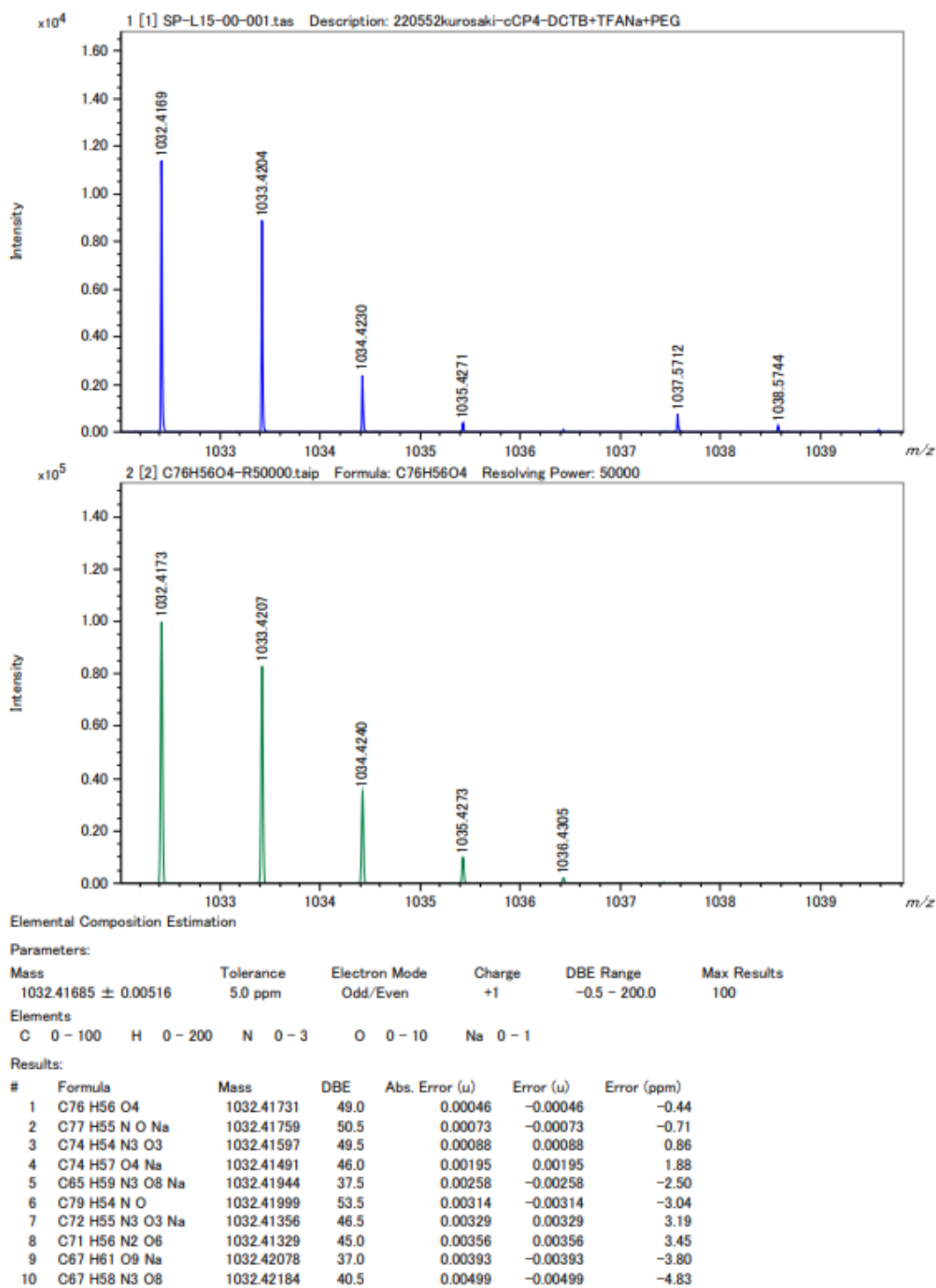


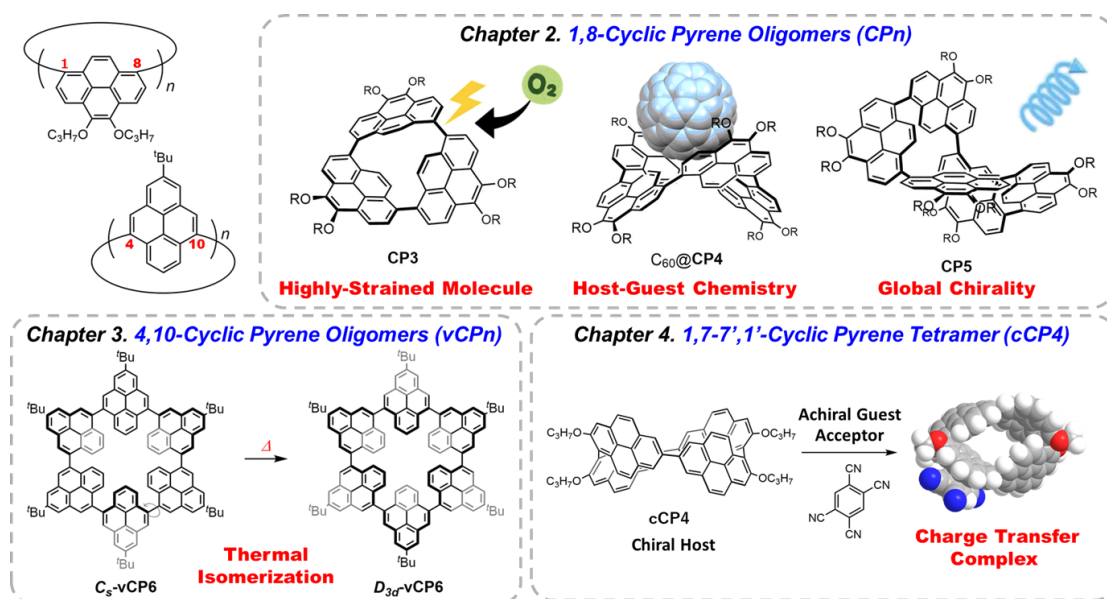
Figure S4-20. HR-Spiral-MALDI-TOF mass spectrum of cCP4.

4-6. References

1. K. Nakayama, C. Ohashi, Y. Oikawa, T. Motoyama and H. Yamada, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 6244–6251.
2. J. E. Anthony, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 452–483.
3. J. A. Lim, H. S. Lee, W. H. Lee and K. Cho, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *19*, 1515–1525.
4. R. J. Dillon and C. J. Bardeen, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 1627–1633.
5. C. W. Wan, A. Burghart, J. Chen, F. Bergström, L. B.-Å. Johansson, M. F. Wolford, T. G. Kim, M. R. Topp, R. M. Hochstrasser and Kevin Burgess, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4430–4441.
6. R. J. Dillon and C. J. Bardeen, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 5145–5150.
7. S. Garain, S. N. Ansari, A. A. Kongasseri, B. C. Garain, S. K. Patib and S. J. George, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 10011–10019.
8. J. Han, D. Yang, X. Jin, Y. Jiang, M. Liu and P. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7013–7019.
9. Y. Nojima, M. Hasegawa, N. Hara, Y. Imai and Y. Mazaki, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 2749–2752.
10. Y. Nojima, M. Hasegawa, N. Hara, Y. Imai and Y. Mazaki, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 5923–5929.
11. J. Oniki, T. Moriuchi, K. Kamochi, M. Tobisu and T. Amaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18238–18245.
12. K. Oniwa, H. Kikuchi, H. Shimotani, S. Ikeda, N. Asao, Y. Yamamoto, K. Tanigakia and T. Jin, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 4800–4803.
13. X.-D. Luong and X.-T. Nguyen, *Crystals* **2020**, *10*, 476.
14. K. Imato, R. Yamanaka, H. Nakajimaa and N. Takeda, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 7937–7940.
15. K. Hassan, K. Yamashita, K. Hirabayashi, T. Shimizu, K. Nakabayashi, Y. Imai, T. Matsumoto, A. Yamano and K. Sugiura, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1607–1609.
16. N. Auerhammer, A. Schulz, A. Schmiedel, M. Holzapfel, J. Hoche, M. I. S. Röhr, R. Mitric and C. Lambert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 9013–9025.
17. A. G. Crawford, Z. Liu, I. A. I. Mkhaliid, M.-H. Thibault, N. Schwarz, G. Alcaraz, A. Steffen, J. C. Collings, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard and T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5022–5035.
18. Y. Yamamoto, E. Tsurumaki, K. Wakamatsu and S. Toyota, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8199–8202.

第5章

総括



この章では、本論文の総括と今後の展望について述べる。

5-1. 総括と今後の展望

芳香族炭化水素を直接環状に結合したシクロアリーレンは、構成ユニット間の相互作用がその物性に大きく反映されるため、興味深い標的化合物群である。本論文では、16個の sp^2 炭素からなる蛍光分子であるピレンを構成ユニットとして、0 価ニッケルを用いたジハロピレンの山本カップリング反応によって、様々な結合位置をもつ一連の直接結合型環状ピレン多量体の合成に成功し、ユニークな構造に由来する特異な機能の発現を明らかにした。

第1章では、分子ナノカーボンやシクロアリーレンの最近の研究について概観し、本博士論文の概要について述べた。

第2章では、ニッケルを用いた 1,8-ジブロモピレンの山本カップリング反応によって、1,8 位直接結合型環状ピレン多量体 (**CP n**) を合成した。**CP3** は高度に歪んだ構造であることを単結晶 X 線構造解析により確認した。近接化によるピレン間の強力な電子的相互作用のため、全ピレン系発光団の中で最も長波長である 599 nm のオレンジ色発光を示した。また、室内光下で酸素挿入反応が進行することを見出し、その反応機構を推定した。**CP4** は溶液中でその対面する 2 つのピレンに挟まれた空間に C_{60} および C_{70} フラーレンをゲスト分子として取り込み、結晶中ではそれぞれ一次元の超分子ポリマーや C_{70} が直線状に並んだ C_{70} アレイなど、会合定数の違いを反映したパッキング構造を示した。**CP5** は環全体で不斉ねじれの立体配座をとり、光学分割に成功した異性体の CD および CPL のシグナルを観測した。

このように、一連の環状多量体を系統的に準備することで、環サイズが異なることによる分子構造の違いが、それぞれの光物性や構造的特性に変化をもたらすことを明らかにした。さらに **CP3** の反応機構解析の結果は既に波及効果が見られ、今後も酸化による酸素挿入反応の標準的な考え方になると期待される。

第3章では 5,9-ジヨードピレンの山本カップリング反応によって、4,10 位直接結合型環状ピレン多量体 (**vCP n**) を 6 量体から 8 量体まで単離することに成功した。いずれも合成直後の環状多量体を固体あるいは溶液中で加熱することで、構造が変換することを $^1\text{H NMR}$ の詳細な解析によって確認した。これらの構造変化の機構を理解するために、1) 軸不斉が交互になる (R,S,R,S,\dots) が最も熱力学的に安定であり、2) 3 つの連続する配座は避けられる、というシンプルな 2 つのルールを提案し、実際に適用することで構造変換の仕組みを簡便に説明することができた。さらに今回、環サイズの異なる一連の環状多量体を得ることにより、系統的な活性化障壁の変化やアトロプ異性体の増加を解析できた。これらの考え方は、今後分子性ナノカーボンの構造解析における新たな指針となることが期待できる。

第 4 章では安定でキラルな空間を構築する目的で 7,7'-ビス (トリフルオロメタンシルホニルオキシ) -1,1'-ビピレニルを原料として、1,7-7',1'位直接結合型環状ピレン 4 量体 (**cCP4**) の合成を行った。**cCP4** は 2 ヶ所の軸不斉を有し、光学分割後にラセミ化しないため、中心の空孔にアキラルなゲスト分子を取り込むことでエネルギー移動または電荷移動による可視光領域の CPL 発光が期待できる。また、**cCP4** とアクセプター分子である TCNB を 1:1 で混合したところ、固体状態において蛍光波長が長波長化した CT 錯体化を確認した。

様々な結合位置や環サイズをもつ系統的な環状ピレン多量体を合成し、電子的、光学的及び構造的な特性を明確にした。平面的な化学構造として考えると、環サイズに依存した単調な物性変化が予測されるが、実際に三次元的な立体構造を含め考察、検証することで歪みや空間、柔軟性などユニークな特性を観測し、一見複雑な構造異性体をスムーズに帰属する方策を導くなど、系統的に研究したからこそその知見が得られた。本博士論文で得られた知見は、目的に応じて構造を制御する必要があるシクロアリーレンの結合位置と環サイズを検討する際の分子設計に応用でき、今後のカーボンナノリングの発展に貢献できる。

本博士論文を通じて得た知見と合成したシクロアリーレンを用いることで、様々な機能を有するナノカーボン材料の選択的な合成に繋がることを期待される (**Figure 5-1**)。デザイン性の高いナノカーボン材料を選択的に合成することは、高い蛍光量子収率や強い円偏光発光をもつ有機分子の創成に繋がるなど、将来的な光学材料の開拓に寄与することができる。

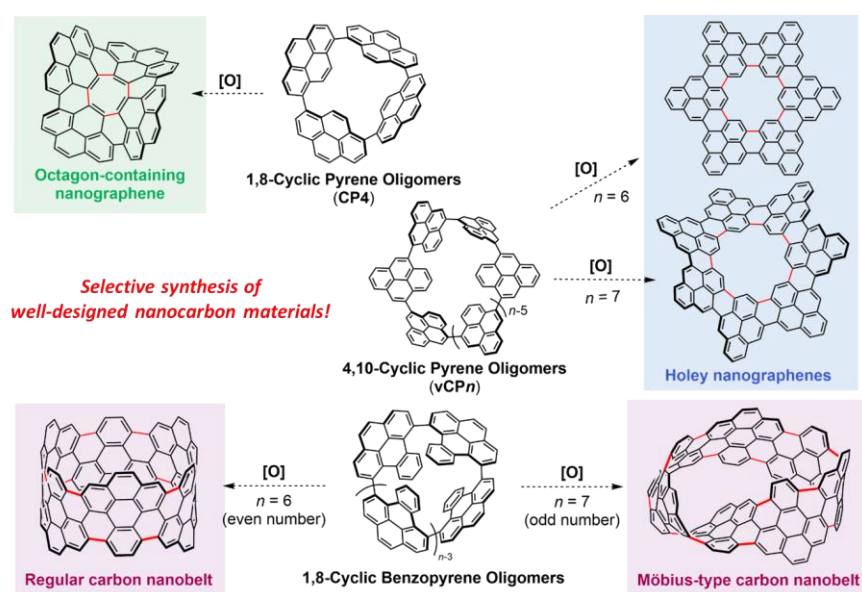
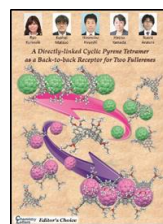
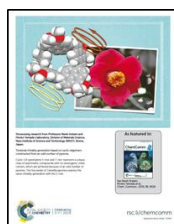
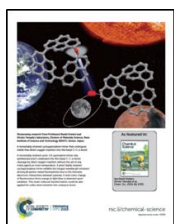


Figure 5-1. Outlook of various cyclic pyrene oligomers.

研究業績

・主論文の基礎となる原著論文

1. "A remarkably strained cyclopyrenylene trimer that undergoes metal-free direct oxygen insertion into the biaryl C–C σ -bond", **R. Kurosaki**, H. Hayashi, M. Suzuki, J. Jiang, M. Hatanaka, N. Aratani and H. Yamada, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6785–6790.
2. "Torsional chirality generation based on cyclic oligomers constructed from an odd number of pyrenes", **R. Kurosaki**, M. Suzuki, H. Hayashi, M. Fujiki, N. Aratani and H. Yamada, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 9618–9621.
3. "A Directly-linked Cyclic Pyrene Tetramer as a Back-to-back Receptor for Two Fullerenes", **R. Kurosaki**, K. Matsuo, H. Hayashi, H. Yamada and N. Aratani, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 892–895.
4. "An Atropisomerism Study of Large Cycloarylenes: [*n*]Cyclo-4,10-Pyrenylenes' Case", **R. Kurosaki**, H. Morimoto, K. Matsuo, H. Hayashi, H. Yamada and N. Aratani, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202203848.



・参考論文

5. "C–H Triflation of BINOL Derivatives Using DIH and TfOH", H. Nakazawa, M. Sako, Y. Masui, **R. Kurosaki**, S. Yamamoto, T. Kamei and T. Shimada, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 6466–6470.
6. "One-Pot Synthesis of a Cyclic Pyrene Octamer from Two Bifunctionalized Pyrene Monomers", P. Mei, **R. Kurosaki**, A. Matsumoto, H. Yamada and N. Aratani, *Synthesis*. **2021**, *53*, 344–347.
7. "Bottom-Up Synthesis of Multiply Fused Pd^{II} Anthriporphyrinoids", X. Ge, Y. Rao, L. Xu, M. Zhou, **R. Kurosaki**, N. Aratani, A. Osuka and J. Song, *ACS Cent. Sci.* **2022**, *8*, 1627–1632.
8. "A Quadruply Bridged Non-Offset Face-to-Face Porphyrin Dimer and Cross-Shaped Pentameric Porphyrin Tapes Based on 2,7,12,17-Tetrakis(pinacolatoboryl) Ni^{II} Porphyrin", M. Ye, F. Deng, L. Xu, Y. Rao, B. Yin, M. Zhou, **R. Kurosaki**, N. Aratani, A. Osuka and J. Song, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202300260.

・ 寄稿

9. "湾曲ナノカーボンの精密有機合成", **黒崎 澤**, (公財) 奈良先端科学技術大学院大学 支援財団 「シーエンス Vol. 20」, **2021**, 8-9.

・ 学会発表

国際会議

1. **Ryo Kurosaki**, Naoki Aratani, Hiroko Yamada "A Möbius-shaped Cyclic Penta-pyrene with Circularly Polarized Luminescence", 8th Spanish-Portuguese-Japanese Organic Chemistry Symposium (8th-SPJ-OCS), Kyoto Univ. (Kyoto), November, 2018 (ポスター発表)
2. **Ryo Kurosaki**, Naoki Aratani, Hiroko Yamada "Structure-based Unique Properties of Cyclo-1,8-pyrenylenes", 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18), Sapporo Convention Center (Hokkaido), July, 2019. (ポスター発表)
3. **Ryo Kurosaki**, Hiroko Yamada, Naoki Aratani "Synthesis of a series of large 4,10-cyclopyrenylene oligomers", The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021), web, December, 2021. (ポスター発表)
4. **Ryo Kurosaki**, Hiroko Yamada, Naoki Aratani "A Directly-linked Cyclic Pyrene Tetramer as a Back-to-back Receptor for Two Fullerenes", 19th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-19), Warsaw (Poland, Online), July, 2022. (ポスター発表)
5. **Ryo Kurosaki**, Hiroko Yamada, Naoki Aratani "Chiroptical properties of a twisted cyclopentapyrenylene", 28th IUPAC Symposium on Photochemistry (PhotoIUPAC 2022), University of Amsterdam (Amsterdam, Netherlands), July, 2022. (ポスター発表)
6. **Ryo Kurosaki**, Hiroko Yamada, Naoki Aratani "Unique Properties of 1,8-Cyclic Pyrene Oligomers", 7th IRP NanoSynergetics2 Workshop, FIPA Paris (Paris, France), November, 2022. (口頭発表)

国内学会

1. **黒崎 澤**・荒谷直樹・山田容子 「キラル環状ピレン 5 量体の合成および光学特性」 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 (口頭発表)
2. **黒崎 澤**・荒谷直樹・山田容子 「ユニークな構造的特性をもつ環状ピレンオリゴマーの合成と物性」 第 51 回構造有機化学若手の会, ホテル京都エミナース (京都), 2019 年 8 月 (ポスター発表)

3. **黒崎滯**・畑中美穂・荒谷直樹・山田容子 「高歪み[3]シクロ-1,8-ピレニレンの合成と炭素-炭素結合開裂反応」 基礎有機化学会第 30 回基礎有機化学討論会, 大阪国際交流センター (大阪), 2019 年 9 月 (ポスター発表)
4. **黒崎滯**・山田容子・荒谷直樹 「2 つのナノ空間をもつ環状ピレン多量体による分子認識」 日本化学会第 100 春季年会, 東京理科大学 野田キャンパス (千葉), 2020 年 3 月 (口頭発表)
5. **黒崎滯**・畑中美穂・山田容子・荒谷直樹 「高歪み環状ピレン 3 量体の特異な光物性」 2020 年 web 光化学討論会, web 開催, 2020 年 9 月 (ポスター発表)
6. **黒崎滯**・山田容子・荒谷直樹 「5,9-直接結合型環状ピレン多量体の合成」 日本化学会第 101 春季年会, 日本化学会第 101 春季年会, web 開催, 2021 年 3 月 (口頭発表)
7. **黒崎滯**・山田容子・荒谷直樹 「一連の 5,9-直接結合型環状ピレン多量体の合成と構造変換」 基礎有機化学会第 31 回基礎有機化学討論会, web 開催, 2021 年 9 月 (ポスター発表)
8. **黒崎滯**・山田容子・荒谷直樹 「一連の 4,10-直接結合型環状ピレン多量体の合成と構造変換」 第 53 回構造有機化学若手の会, 東京大学本郷キャンパス (東京), 2022 年 8 月 (ポスター発表)
9. **Ryo Kurosaki**, Hiroko Yamada, Naoki Aratani "Synthesis and photophysical properties of chiral 1,7-7',1'-cyclopyrenylene oligomers", The 103rd CSJ Annual Meeting, Tokyo University of Science (Chiba, Japan), March, 2023. (発表受理済・口頭発表)

・受賞歴

1. "第 51 回構造有機化学若手の会, ポスター賞", 2019 年 8 月
2. "第 30 回基礎有機化学討論会, ポスター賞", 2019 年 9 月
3. NAIST 最優秀学生賞および最優秀学生賞受賞 (令和元年度 奈良先端科学技術大学院大学)
4. 令和 2 年度 奈良先端科学技術大学院大学支援財団支援事業 研究テーマ助成に採択 (100 万円)
5. "A Directly-linked Cyclic Pyrene Tetramer as a Back-to-back Receptor for Two Fullerenes", *Chem. Lett.* 誌 Editor's Choice に採択
6. "2020 年 web 光化学討論会, ポスター賞", 2020 年 9 月
7. 令和 3 年度 日本学術振興会特別研究員 DC2 に採択
8. "第 53 回構造有機化学若手の会, ポスター賞", 2022 年 8 月

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研究室の山田 容子教授ならびに荒谷 直樹准教授に謹んで感謝の意を表します。また学位審査を担当してくださり研究に関する助言をくださいました、分子複合系科学研究室 上久保 裕生教授、並びに超分子集合体科学研究室 松尾 貴史准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 大阪大学大学院工学研究科 准教授)、林 宏暢助教 (現 物質・材料研究機構 (NIMS) 准教授)、松尾 恭平助教、山内 光陽特任助教をはじめ奈良先端科学技術大学院大学職員の皆様に厚く御礼申し上げます。

CP3 の計算を行っていただいた奈良先端科学技術大学院大学マテリアルズインフォマティクス研究室の畑中 美穂特任准教授 (現 慶応大学 准教授)、Julong Jiang 博士、**CP5** の CPL 測定を行っていただいた同大学高分子創成科学研究室の藤木 道也名誉教授、絶対蛍光量子収率測定にご協力いただいた同大学光反応分子科学研究室の河合 壯教授、中嶋 琢也准教授 (現 大阪公立大学院工学研究科 教授) に深く感謝申し上げます。

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。

ラボステイ先であるフランスの École normale supérieure (ENS) Paris-Saclay 大学の中谷 圭太郎教授、Rémi Métivier 博士、Clémence Allain 博士、Gilles Clavier 博士と Supramolecular and Macromolecular Photophysics and Photochemistrylaboratory (PPSM) の皆様に改めて感謝いたします。

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・同期・後輩の皆様に心より感謝いたします。

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

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