

論文内容の要旨

博士論文題目

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
(Synthesis and properties of directly-linked cyclic pyrene oligomers with unique structures)

氏名 黒崎 澤

(論文内容の要旨)

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。

第 1 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記述した。

第 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評価した。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-ジブロモピレンの $Ni(cod)_2$ 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用い、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,,,*) の立体配置パターン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。

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、本論文をまとめた。

(論文審査結果の要旨)

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。

1,8 位直接結合型環状ピレン多量体について、環状 3 量体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 599 nm のオレンジ色発光を示し、室内光下で酸素挿入反応が進行することを見出し、それらの理由を推定した。環状 4 量体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フラレンをゲスト分子として取り込み、結晶中では会合定数の違いを反映したパッキング構造を示した。環状 5 量体は環全体で不斉ねじれの立体配座をとっており、CD および CPL のシグナルを観測した。

4,10 位直接結合型環状ピレン多量体について、6 量体から 8 量体までいずれも合成直後の環状多量体を加熱することで、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。これらを理解するためにシンプルな 2 つの仮説を提案し、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で、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。

安定でキラルな空間を構築する目的で 1,7-7',1' 位直接結合型環状ピレン 4 量体の合成を行った。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。

このように、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得ることで、電子的、光学的及び構造的特性を明確にした。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。

以上、本論文では、ピレンの合成、反応性、電子的特徴を深く理解することで、ユニークな構造と物性を有する一連の環状ピレン多量体の合成・評価に成功した。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の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。審査委員一同は、本論文が博士(理学)の学位論文として価値あるものと認めた。