

博士論文要約

# Construction of Multiple Helicene Based Three-Dimensional Architectures

分子科学部門（指導教員：渡邊総一郎）

松島智也

## 【研究の背景：非平面縮合多環芳香族炭化水素】

縮合多環芳香族炭化水素（Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs）に代表される $\pi$ 共役分子は分子全体に $\pi$ 電子が広がった構造を持ち、その電気的特性、安定性、化学反応性は有機化学だけに留まらず材料科学の領域でも大きな関心を集めてきた。中でもフラーレンやカーボンナノチューブに代表される**歪んだ三次元構造を持つ非平面 PAHs**は、その湾曲した構造と共役系に由来する電子特性、光学特性等の平面構造とは異なる特徴的な物性を持つことから、有機機能性材料としての応用が期待され研究が展開されてきた。

## 【問題点と解決策：非平面構造の構築と歪み】

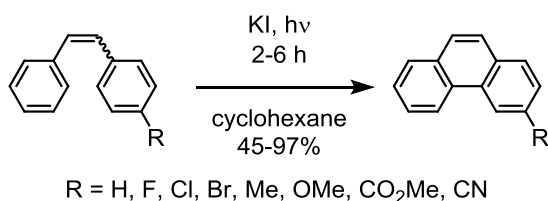
本質的に平面構造を好む PAHs において、自在に非平面性を与えることは合成上困難である。これまでに報告されている非平面 PAHs は、歪みが生じないように中間体の合成を進め、最終段階で歪んだ芳香環を形成することにより構築されてきた。しかし、**歪みを避けるように合成を進めるこの手法では分子設計と使用できる反応に制限があった**。本研究では逆に合成中間体に歪みを持たせ、その**歪みを利用して高度に縮環湾曲した構造を構築**することにより、既知の手法では達成されていなかった非平面 PAHs を合成する。歪んだ合成中間体にはヘリセン骨格を用い、その歪みを集積することにより三次元構造の構築を目指した。

## 【研究目的】

ヘリセンの歪みを利用した新規な発想の非平面 PAHs を設計・構築し、構造と性質の相関を明らかにすると共に合成のための反応開発を行う。

## 【研究成果】

### （1）ヨウ化カリウムを媒介とした酸化的光環化反応の開発



Conventional : I<sub>2</sub> 1 eq, excess propylene oxide  
method degassed solvent

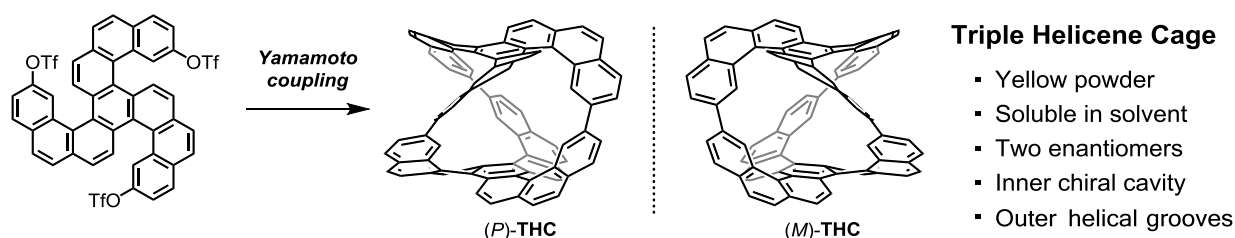
This work : KI 0.01-10 eq, no additive  
no degassed solvent  
short reaction time, high yield

ヘリセンを含む PAHs の合成において広く用いられる酸化的光環化反応において、ヨウ化カリウムを媒介に使用することにより空気中の酸素を酸化剤とした**シンプルかつ効率的な反応を開発**した。基質によっては既存手法で**反応時間 74 h, 収率 61%**でしか進行しなかったものが**反応時間 5 h, 収率 88%**にまで改善した。電子材料によく用いられるチオフェンを含んだ基質においても既存手法と比べ反応時間の短縮と高収率化に成功した。また、ヨウ化カリウム以外の試薬についても検討した結果、安定フリーラジカルである 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO) を酸化剤に用いることで高収率に反応が進行することを発見した。これは**実用的な有機酸化剤として初の報告**になる。

## (2) Sextuple Helicene の合成

市販品試薬から3工程で、分子内に6つの[5]helicene 部位を持つ16個のベンゼン環から構成される sextuple helicene の合成に成功した。歪んだ 7,8-dibromo [5]helicene を前駆体として、Ni 触媒 Yamamoto coupling を用いてヘリセン単位を直接環化三量化するという新しいアプローチにより合成を達成している。aryl *ortho*-dihalide の環化三量化による芳香環構築はこれまで平面構造の PAHs 合成に留まっており、湾曲した構造である multiple helicene の構築に応用した初の報告となる。NMR、単結晶 X 線構造解析、量子化学計算により準安定な  $C_2$  対称構造から最安定な  $D_3$  対称構造に熱異性化すること、分子内の6つの[5]helicene の立体反発が集積されることで大きく湾曲した構造を取ることを明らかにした。また湾曲した構造に由来する性質として、分子間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用の抑制により NMR 測定が可能なほどの溶解性を示した。

## (3) Triple Helicene Cage の合成



分子内に6つの[5]helicene 部位を持つ20個のベンゼン環から構成される Triple Helicene Cage の合成に成功した。三次元状に  $\pi$  共役系が広がったキラルなケージ状分子として初の報告になる。Triple Helicene Cage は歪んだ triple [5]helicene 誘導体を前駆体とし、Ni 触媒 Yamamoto coupling により二量化するという多重ヘリセンの歪みを利用した新規なアプローチの構築手法により合成を達成している。単結晶 X 線構造解析により縮合多環芳香族の硬い構造と分子内部にキラリティーのある空孔および外部に螺旋状の3つの溝を持つユニークな構造を持つことを明らかにした。Triple Helicene Cage の外部の螺旋状の溝が、その鏡像分子の溝と  $\pi$ - $\pi$  相互作用することで二次元平面状に繋がったユニークな結晶パッキング構造を取る。P 体、M 体の各エナンチオマーの光学分割にも成功しており、circular dichroism (CD) の測定から、[5]helicene 単位で構成される化合物としては大きな異方性を示すことが分かった。

歪みを利用したこれらの構築戦略は新しいキラル三次元  $\pi$  共役分子創出への知見を与えるものである。

