

論文の内容の要旨

論文題目 Synthesis of Nitrogen-Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using 1,3-Dipolar Cycloaddition of Azomethine Ylides

(アゾメチンイリドの 1,3-双極子付加環化反応を用いた含窒素多環芳香族炭化水素の合成)

氏名 時丸 祐輝

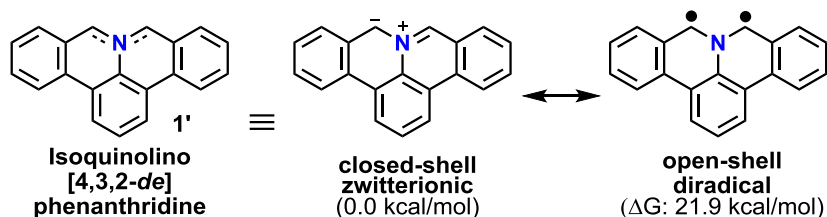
本博士論文では、迅速かつ効率的に含窒素 PAH の合成を可能にする新たなビルディングブロックとして、多環芳香族アゾメチンイリドの開発および、それを用いたさらなる環拡張手法の開発を行った。また、本手法を用いて、内部に窒素を有する湾曲した PAH の合成法を開発した。以下に詳細を述べる。

1. 多環芳香族アゾメチンイリドの開発 (*Chem. Commun.* 2015, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017)^[1,2]

アゾメチンイリドは、 $C=N^+-C^-$ から構成される 1,3-双極子の総称であり、種々のアルキン・アルケンとの 1,3-双極子付加環化反応により対応するジヒドロピロール・ピロリジンを高収率で与える。この反応性の高い部位を、それぞれのもが多環芳香族炭化水素の一部となるような構造に導入できれば、引き続き酸化的脱水素化とあわせて、様々な含窒素 PAH の前駆体になり得ると着想した。

本研究では、多環芳香族アゾメチンイリド、イソキノリノ[4,3,2-*de*]フェナンスリジン(1')の合成と反応性の探索を行った。1' は共鳴構造式として、閉殻一重項(Zwitterionic)と閉殻三重項(Diradical)の 2 通りの寄与が書けるが、DFT 計算によると閉殻一重項のほうが 21.9 kcal/mol 安定であった (Scheme 1)。

Scheme 1. Resonance Structures of Isoquinolino[4,3,2-*de*]phenanthridine (1) (B3LYP/6-31G(d,p))

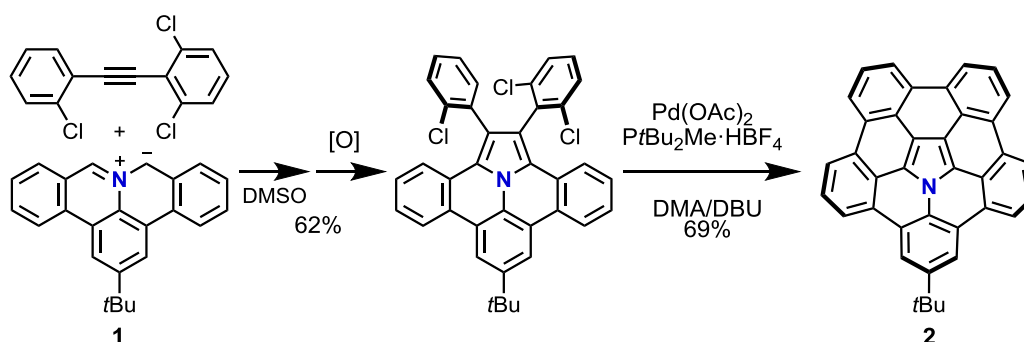


多環イミニウム塩(2)に対して塩基を作用させることで、目的の化学種 1 を系中で生成することに成功した。その不安定性により単離には至らなかったが、*N*-フェニルマレイミド、ジフェニルアセチレン、コラニユレンなどの種々のアルケン・アルキンと 1,3-双極子付加環化反応を起こすことがわかった。得られた付加環化体は引き続き酸化的脱水素化によって、対応する縮環ピロール、すなわち含窒素 PAH に変換できた (Scheme 3)。なお、同時期に Müllen らも同様の化学種の開発とそれを用いた 1,3-双極子付加環化反応を報告している^{1,2}。

2. 中心に窒素を有するバッキーボウルの合成 (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018)^[3,4]

1966 年にコラニユレン 3 が合成されて以降³、 π 曲面を拡張した分子を含む数多くのコラニユレンの類縁体が合成されてきた。しかしながら本研究を開始した当初、ヘテロ原子を含むコラニユレンは、理論計算や合成検討は報告されていたものの、合成の成功例は存在しなかった。本研究では、内部に窒素原子を有するベンゼン縮環コラニユレン(2)の合成を行った。先述の多環芳香族アゾメチンイリド 1 とジアリールアセチレンと引き続き酸化的脱水素反応により、分子内にクロロ基を 3 つ有する縮環ピロールを 62%で得た後、パラジウム触媒による分子内環化反応により目的の中心に窒素を有するベンゼン縮環コラニユレン (8)を収率 69%で得た(Scheme 2)。1 からわずか 2 段階での迅速合成に成功した。

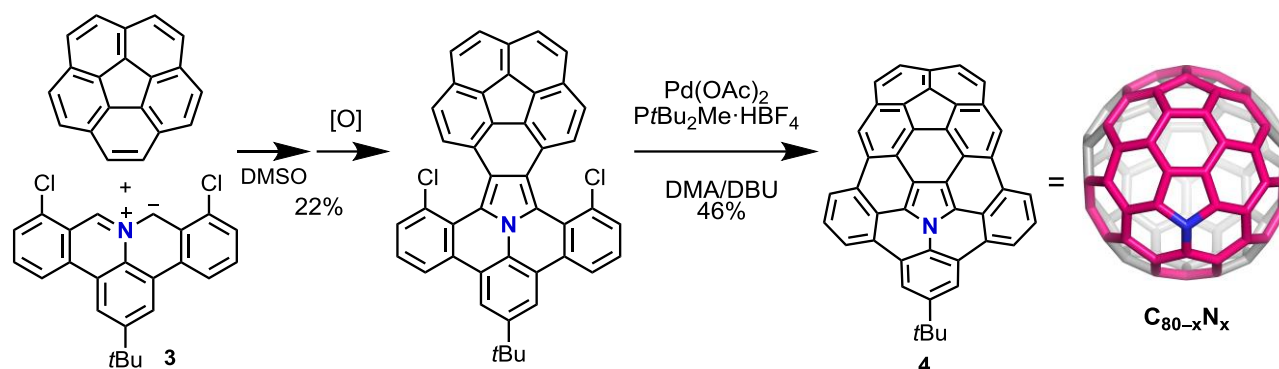
Scheme 2. Synthesis of Azapentabenzocorannulene (2)



X 線結晶構造解析の結果、2 はコラニユレン骨格に由来するおわん型をしており、bowl-in-bowl 型の会合により形成される一次元カラムが互い違いに集積した結晶構造を有していることが明らかとなった (Scheme 7)。この集積構造はコラニユレンでは見られなかったもので、 π 曲面の拡張による曲面 π - π 相互作用の更なる安定化が原因であると推察される。また、¹H NMR 測定により溶液中でも会合体を形成していることがわかった。なお、ほぼ同時期に忍久保らも異なる合成スキームによる中心に窒素を有するベンゼン縮環コラニユレンの合成に成功している。⁴

高度に湾曲した $C_{80-x}N_x$ の半分以上の部分骨格からなる高度に湾曲したアザバッキーボウル $C_{39}H_{15}N$ (4)を、著者が先行研究で見出したコラニユレンに対する 1,3-双極子分子付加環化反応を鍵反応とし合成を行った。クロロ基を二つ導入したアゾメチンイリド(3)とコラニユレンとの 1,3-双極子付加環化反応と酸化的脱水素化により高度に縮環したピロールを得た。引き続きパラジウム触媒による分子内環化反応により目的の 4 の合成に成功した (Scheme 3)。

Scheme 3. Synthetic Scheme of A Highly Curved Nitrogen-Containing Buckybowl (4)



コラニユレン骨格とアザコラニユレン骨格が一つのベンゼン環を共有したような構造を有する 4 は、X 線結晶構造解析により非常に深いおわん型の構造をしていることがわかった。その曲率も高く、C2 および C3 の点の Haddon's π -orbital axis vector (POAV angle)の平均は 11.3° であった。この値はコラニユレン (8.4°) や、2 (9.0°) の値よりも大きく、 C_{60} (11.6°) の値に近い。結晶中で 2 が bowl-in-bowl 型の結晶構造をとっていたのとは対比的に、4 は結晶中で互いの *tert*-ブチル基を内包するような二量体で存在していた。これはおわんが深くなったために分子間同士の曲面 π - π 相互作用がとりづらくなったためであると考えられる。フラーレン C_{60} との会合挙動を NMR により解析した結果、4 は C_6D_6 中室温において会合定数 910 M^{-1} 程度で C_{60} と相互作用していることがわかった。この結果は、忍久保らが報告した中心に窒素を有するベンゼン縮環コラニユレンの値 (3800 M^{-1} in *o*-dichlorobenzene)¹¹ よりも小さい。4 は 3 よりも深いおわんを有しているため、 C_{60} とうまく相互作用できなかつたと考えられる。また、2 と同様に 4 においても 1 電子酸化剤および酸によって対応するラジカルカチオンが得られることがわかった。この事実は、 π 共役系の長さおよび曲率に関わらず 2 のような窒素原子の導入形式では同様の現象が観測されうることを示唆している。すなわち、対応する $C_{80-x}N_x$ に関しても、同様の現象が観測される可能性があることが示せた。

3. 結言

本研究では、多環芳香族アゾメチンイリド 1 および 3 を設計・合成し、その反応性の探索を行った。その不安定性により単離には至らなかったが、これらの化学種が、これまで 1,3-双極子付加環化反応の報告例がなかったコラニユレンを含む種々の dipolarophile に対して、高い反応性を有することを示した。また、開発した 1 および 3 を用いて、ヘテロ元素を有するコラニユレン誘導体として初の例である中心に窒素を有するベンゼン縮環コラニユレン(2)と、 $C_{80-x}N_x$ の部分骨格から構成されるヘミアザフラーレン 4 をいずれも 1 および 3 から始めて 2 段階で簡便かつ迅速に合成する手法を開発した。2 は広い π 曲面に由来し、結晶状態で bowl-in-bowl 型の集合構造を有し、溶液中で会合挙動を示すといったコラニユレンには見られない性質を有することが明らかとなった。また、4 はフラーレン C_{60} に匹敵する曲率を有することがわかった。本研究で示したボトムアップ的な含窒素 PAH の迅速合成法は、ヘテロ原子を含むおわん型 PAH の新しい基盤となり、これを機軸として更にこれらの特異的な骨格を利用した応用へと展開可能であると期待される。

4. 参考文献

- (1) Berger, R.; Giannakopoulos, A.; Ravat, P.; Wagner, M.; Beljonne, D.; Feng, X.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10520–10524.
- (2) Berger, R.; Wagner, M.; Feng, X.; Müllen, K. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 436–441.
- (3) Barth, W. E.; Lawton, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 380–381.
- (4) Yokoi, H.; Hiraoka, Y.; Hiroto, S.; Sakamaki, D.; Seki, S.; Shinokubo, H. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1–9.

5. 発表論文

Publication Related to This Thesis

- [1] Ito, S.; Tokimaru, Y.; Nozaki, K. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 221–224.
- [2] Tokimaru, Y.; Ito, S.; Nozaki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15560–15564.
- [3] Ito, S.; Tokimaru, Y.; Nozaki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7256–7260.
- [4] Tokimaru, Y.; Ito, S.; Nozaki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9818–9822.

Publication Not Related to This Thesis

- [5] Nagano, T.; Nakamura, K.; Tokimaru, Y.; Ito, S.; Miyajima, D.; Aida, T.; Nozaki, K. *Chem. Eur. J.* **2018**, *53*, 14075–14078.