

Title	Synthesis and Properties of π -Extended Derivatives of Sumanene
Author(s)	Shrestha, Binod Babu
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/53984
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

Abstract of Thesis

Name (Binod Babu Shrestha)

Title

Synthesis and Properties of π -Extended Derivatives of Sumanene
(π -拡張スマネン誘導体の合成と性質)

Curved π -conjugated molecules, geodesic polyarenes such as buckybowls, fullerene and carbon nanotubes (CNTs) have been attracting interests of scientific communities because of their unique properties associated with their strained structure. Among them, sumanene, the smallest C_{3v} buckybowl is one of the interesting molecules, which is considered as a partial structure of fullerenes and cap of carbon nanotubes. In addition, it is also well known that it has own unique properties such as bowl inversion behavior, bowl chirality, specific alignment tendencies in their crystal packing which enables high electron mobility and so on. In order to tune up these properties, various substituents have been introduced at the rim surface (at benzylic or aromatic position). It is noteworthy that even the same functional group cause different effects depending on the substitution site, benzyl or aromatic position because of the structural and electronic differences based on sp^3 (exo and endo) and sp^2 carbons. However, the difficulty is that the direct functionalization at six aromatic positions results in the formation of a number of regioisomers while substitution at three benzylic sites can be performed easily through generation of anions. In terms of achieving the effective π -conjugation and affording flexibility of the substituents, which are crucial for emergence of unique physical properties, establishment of the effective functionalization method at aromatic position is urgently required.

On the basis of these backgrounds, this thesis mainly aims the following issues; chapter II includes establishment of preparation methods of functionalized sumanenes at aromatic position and study the physical properties of sumanene derivatives with various substituents. Selective synthesis of mono, di and tri-substituted sumanene at aromatic position was performed by $SEAr$ reactions such as iodination, nitration, formylation, acetylation and benzylation and each regioisomer was successfully separated. The observed regioselectivities for di- and tri-substituted sumanenes were explained well by the HOMO densities calculated by DFT method. These substituted sumanenes were used for studying crystal packing and bowl inversion. These prepared compounds could be useful precursors for further transformation.

In chapter III, comprehensive study of dynamic behavior of sumanene dimer, bisumanenyl was performed based on experimental data and DFT calculation. This investigation of dynamic behaviors of bisumanenyl can provide good modeling data in order to understand complicated system such as sumanene based macrocycles, since bisumanenyl is a partial structure of it. Such a macrocycles could be the novel materials in future, which can show switchable adsorption property depending on temperature.

In chapter IV, pyrenylsumanene was synthesized and its crystal packing and photophysical properties were studied. A single crystal X-ray analysis revealed that it gave nicely segregated structure in which sumanene moiety adopts unidirectional columnar packing while pyrene moiety adopts herringbone crystal packing. In addition, Such a combination between sumanene and pyrene molecules also affect on photophysical properties. As a result, it showed the better quantum efficiency (0.82) than parent pyrene in the solution phase. This enhancement of quantum efficiency is assumed to be an effect of prevention of excimer formation by sumanene moiety.

Finally in chapter V, crystal structure and electrochemical behavior of sumanenetrione were investigated. It is found that sumanenetrione and its iodo-substituted derivatives revealed the interesting columnar packing structure with characteristic eclipsed π - π -stacking. Such perfectly stacked packing without twisting and slipping was first observed in sumanene derivatives. In addition, The cyclic voltammogram of sumanenetrione showed multiple redox waves. The first and second one-electron reduction exhibited reversible waves with associated reduction potentials that are almost equivalent to those of C_{60} . Furthermore, its radical monoanion species exhibited C_{3v} symmetric spin-delocalization over the entire bowl structure, and its dianion showed a C_{3v} symmetric structure with delocalization over the entire bowl with the closed-shell configuration.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Binod Babu Shrestha)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	櫻井 英博
	副 査	教授	桑畑 進
	副 査	教授	井上 豪
	副 査	教授	林 高史
	副 査	教授	南方 聖司
	副 査	教授	今中 信人
	副 査	教授	宇山 浩
	副 査	教授	町田 憲一
	副 査	教授	古澤 孝弘

論文審査の結果の要旨

お椀状共役有機化合物「バッキーボウル」は、カーボンナノチューブのキャップ構造、あるいはフラレン類の部分構造に相当し、その歪んだ π 電子系やお椀構造に由来する様々な特性を有する。例えば、バッキーボウルは溶液状態ではそのお椀構造の上下が反転する「ボウル反転」挙動を示し、曲がったパイ面が相互変換することが知られており、曲がった π 電子の基本的性質を理解するための基礎研究材料として用いられているほか、スイッチング分子や分子機械への応用も期待されている。また固体状態においては、一部のバッキーボウル誘導体で、お椀が垂直方向に積層したユニークな構造を形成し、電子輸送能などの性質が発現することも知られている。

このようなバッキーボウルの持つユニークな性質を活用するためには、分子の適切なデザインに基づく合目的合成手法の開発が必須である。三回対称性を有するバッキーボウルの基本骨格の一つである「スマネン」は、その周縁部に芳香環部位とベンジル部位を有する。反応活性なベンジル位における官能基変換反応については比較的研究例があるものの、芳香環部位での官能基導入についてはほとんど研究が進められていない。そこで、本研究では、スマネンへの置換基、特に π 共役系の伸長を目的とした置換基の導入法の開発に着目している。本論文は、概論について述べた第一章に続き、求電子置換反応の位置選択性について述べた第二章、スマネン二量体の動的挙動に関する研究を述べた第三章、ピレンを導入したスマネンの光化学および結晶構造解析について述べた第四章、スマネントリオンの結晶構造並びに還元挙動について述べた第五章、および結語から構成されている。

第二章では、芳香環上への置換基導入で最も汎用的な手法である求電子置換反応を取り上げ、スマネンへの置換反応における位置選択性についての実験および理論的考察を行っている。求電子置換反応は様々な種類の官能基を直接芳香環上に導入できることから、極めて簡便かつ有用な反応であるが、一般に反応の選択性、特に位置選択性に乏しく、その制御は困難であり、またしばしば位置異性体の混合物の分離精製に困難が生じることが問題とされていた。今回、反応条件を精査することにより、多くの反応において、1置換から3置換生成物までの選択的な合成法を確立し、またそれぞれの位置異性体の簡便な単離にも成功している。また理論計算により、各出発物質のHOMOの係数を用いれば、位置異性体の生成比をほぼ正確に予測できることを見出している。このことにより、必要とされる官能基を狙った位置に導入する合理的なルートを事前に予測することを可能としている。

第三章では、第二章で得られた化合物を出発として、スマネン二量体（ビススマネニル）の合成およびその動的挙動についての解析を行っている。ビススマネニルはお椀状パイ系が連結された構造であり、それぞれのお椀が独立にボウル反転挙動を示すのと同時に、連結部位の軸方向での回転挙動も示すため、分子全体で非常に複雑な動的挙動を示す。実際過去にビススマネニルは別法で合成されているが、その動的挙動については正確な解析がされていなかった。このようなお椀分子が連結した分子は超分子化学への応用において極めて重要なモチーフであるため、その動的挙動の解析も必須である。そこで今回簡便な手法でビススマネニルを合成し、温度可変NMR測定、EXSY-NMR測定などの実験手法とともに理論計算を組み合わせることによって、ボウル反転および軸回転のすべての動的挙動の解析に成功している。

第四章では、お椀状分子と平面状 π 系分子を直接連結した際の結晶構造制御を目的として、スマネンにピレン

部位を導入した分子の合成とその解析を行っている。多くの平面 π 系分子はその結晶構造ではヘリングボーン型積層構造を形成することが多いのに対し、スマネン誘導体は特異的にお椀垂直積層構造を形成する。スマネン部位を導入することにより独特な結晶構造を構築できる可能性を検討するため、典型的な平面 π 分子であるピレン部位を置換した化合物の合成を行っている。得られた化合物の結晶構造は、スマネン部位による積層構造とピレン部位によるやや距離の離れたヘリングボーン構造の両方の部分構造を有していることを見出している。これによりスマネン部位が結晶構造の決定因子として重要な役割を果たしていることを明らかにしている。さらに溶液、固体状態における光化学測定を行い、固体状態においてスマネンのカラム状積層構造が支配的に働いていることも見出している。

第五章では、スマネンのベンジル位をすべてオキシ化したスマネントリオン^sの合成、結晶構造解析、および^sの還元挙動について検討を行っている。スマネントリオンはベンジル位も含めてすべて芳香環化されている化合物で、その結晶構造、および3ヶ所のカルボニル基由来の電子受容能に興味もたれる。本研究で結晶構造が初めて得られ、スマネンとは異なり完全なエク립スド構造でスタッキングしていることを明らかにしている。また電気化学測定により、スマネントリオンは2電子までは可逆の還元挙動を示し、その電位はほぼ、電子受容体として用いられるフレランと遜色ないものであることを明らかにしている。

結言では、第五章までの内容を総括するとともに、本論文の成果をふまえ、機能発現を目指した合目的置換体合成のための指針について記述している。

以上のように、本論文は、スマネンへの置換基導入法、特に π 伸長へ向けた合目的置換体合成法の確立に関する基礎的な知見を見出しており、また実験研究と理論研究を組み合わせることで、従来困難であった様々な構造解析、動的挙動解析に成功している。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。