



Title	Synthesis and Properties of Triazasumanene and its Derivatives
Author(s)	Kaewmati, Patcharin
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/70652
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (KAEWMATI PATCHARIN)

Title

Synthesis and Properties of Triazasumanene and its Derivatives
(トリアザスマネンおよびその誘導体の合成と性質)

Bowl-shaped polycyclic aromatic compounds, so called buckybowls, are important not only as precursors for bottom-up synthesis of fullerene but also as their own unique functions such as dynamic motion, charge mobility, photophysical property and chemical reactivity. Introduction of heteroatoms to buckybowls is one of an effective way to tune the properties of bowl-shaped molecules. However, there are only few examples of heteroatom-doped buckybowls due to the difficulty in preparation especially by doping nitrogen atoms. Our group has been succeeded in enantioselective synthesis of the first nitrogen-doped buckybowls, named "triazasumanene", with three MeS or MeSO₂ substituents. In order to understand the effect of nitrogen dopant to bowl shape and other properties of buckybowls, study of non-substituent triazasumanene is necessary. Furthermore, tuning the properties of triazasumanene by functionalization would give potential applications of the triazasumanenes in material science. Therefore, this doctoral dissertation is focus on the synthesis and properties of pristine triazasumanene and its derivatives.

The synthesis of pristine triazasumanene and fundamental study of its properties in comparison with sumanene have been explained in Chapter 1. The pristine triazasumanene has been synthesized by desulfurization of tris(methansulfanyl)triazasumanene using palladium as a catalyst. The study revealed that replacement of nitrogen atoms onto peripheral aromatic carbons of sumanene changes the molecular structure, presenting in deeper bowl (1.29 Å) than parent sumanene (1.11 Å). The deep bowl structure inhibits bowl inversion of triazasumanene at room temperature, while sumanene presented fast bowl inversion at 20 °C. The nitrogen dopants also affect on crystal packing structure and showed different packing pattern in comparison with sumanene. In addition, the electron donating ability of nitrogen significantly reduced HOMO-LUMO gap of sumanene molecule. However, the pristine triazasumanene has higher reactivity towards hydrolysis even under weak acidic conditions. This gives a ring-opened product due to its high strain in molecule.

Further study of triazasumanene derivatives, has been described in Chapter 2. The chiral triaryltriazasumanenes could be synthesized by Pd-catalyzed cross-coupling reactions of chiral tris(methanesulfanyl)triazasumanene with various arylboronic acids. This functionalization is an efficient method to acquire triazasumanene derivatives in good yield without electronic effect of arylboronic acids. The study indicated that molecular structure, packing pattern in the solid state, and photophysical properties of triazasumanene are strongly affected by aryl substituents. The selection of appropriate functional group could give good properties of triazasumanene for further applications.

In Chapter 3, functionalization of 2-hydroxyphenyl moieties onto pyridine ring of triazasumanene to achieve tris(2-hydroxyphenyl)triazasumanene as a new model of a curved-π molecule-based Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) system had been focused. The tris(2-hydroxyphenyl)triazasumanene could be prepared by following the method in Chapter 2. The fluorescence study of this compound showed solid-state dual emission by the effect of ESIPT process. The target compound also showed Aggregation-Induced Enhanced Emission (AIEE) property, boron coordinating ability, and proton reversibility under acidic and basic condition, which are potential applications in fluorescence devices, metal complexes, and pH sensor respectively.

This doctoral thesis gives deep understanding in the effect of nitrogen dopant on buckybowl especially on sumanene, and introduces the extension of triazasumanenes for further applications.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 (KAEWMATI PATCHARIN)		
	(職) 氏名	
論文審査担当者	主査 教授	櫻井 英博
	副査 教授	井上 豪
	副査 教授	今中 信人
	副査 教授	南方 聖司
	副査 教授	宇山 浩
	副査 教授	町田 憲一
	副査 教授	桑畑 進
	副査 教授	林 高史
	副査 教授	古澤 孝弘
	副査 教授	能木 雅也

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、あるいはフラー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。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、電子輸送能や熱電材料としての応用も期待されている。炭素材料の物性を大きく変調させる手法の一つに、他元素ドープがあり、特に炭素の隣接元素であるホウ素、窒素がよく用いられる。有機化学においても、ベンゼンに代表される芳香族化合物の炭素原子の一部を他元素に置換した複素環化合物は、その物性、生理活性が大きく異なるため、極めて重要な研究分野となっている。申請者の研究室では、すでにバッキーボウルの基本構造の一つであるスマネンの合成、およびその炭素の一部を窒素原子に置換した「トリアザスマネン」の合成を世界に先駆けて成功している。ただし、後者に関しては、その合成の困難さから、これまで、メチルチオ基、メチルスルホニル基といった置換基が導入された誘導体しか合成が達成されておらず、トリアザスマネンそのものの基本的な性質はまだ未解明のままであった。

そこで、本博士論文は、スマネンの3つの炭素を窒素で置換した「トリアザスマネン」の基本的な性質を明らかにするとともに、さらなる化学修飾によって導入可能な特異な性質を解明することを通じて、湾曲共役系に対する窒素ドープ効果に関する基礎的な知見を得ることを目的としている。本論文は、序論と結語の他、本論として3章構成で執筆されている。

第1章では、無置換トリアザスマネンの合成ならびに、その物性評価について述べている。先述したように置換基を含まない基本骨格分子の性質を調べることが、その分子骨格そのものの性質を知るために最も重要である。申請者は、今回新たな反応条件を考案し、すでに合成を達成していたメチルチオ置換体から無置換体へ誘導することに成功した。合成した無置換体は、窒素ドープによりお椀の深さが増大し、室温付近ではお椀の凹凸が反転しラセミ化する「お椀反転」を引き起こさず、安定なエナンチオマーとして存在することを実験的に明らかにした。また窒素ドープにより LUMO 準位が減少することも明らかにした。さらに無置換体はその歪みゆえに、酸に対して高い反応性を示し、通常の複素環では進行しない酸による加水分解を伴う環開裂反応を引き起こすことも明らかにした。中でも最も重要な知見として、単結晶構造が挙げられる。トリアザスマネンは窒素の導入位置とお椀構造に由来するキラリティを有しているが、同一エナンチオマーだけで構成された単結晶では、そのキラリティに基づく螺旋構造を形成するのに対し、ラセミ体で構成した場合、アキラル分子であるスマネンと同じ、同一方向への垂直積層構造というユニークな構造となることを明らかにした。これらの挙動は、それぞれ固体物性が大きく異なることが予想されるため、今後の有機材料開発において、極めて重要な知見を与えた。

第2章では、アリール置換トリアザスマネンの合成について述べている。第1章の無置換トリアザスマネンの合成のさいに開発した合成手法を参考にして、アリール基を導入する手法を開発し、一連の誘導体を得ることに成功している。これらの幾つかの単結晶 X 線結晶構造解析に成功し、置換基に応じた積層構造を形成していることを明らかにしている。

第3章では、第2章で開発した手法を応用して、オルトヒドロキシフェニル基を導入したトリアザスマネン誘導体を合成し、その光学特性について評価した内容について述べている。励起状態分子内水素移動 (ESIPT) は、非常に大きなストークスシフトを伴う発光挙動を誘起するため、有機光学材料開発の上で重要であるが、多くの有機化合物では、ESIPT は溶液中でのみ観測され、固体材料では、発光の自己消光を生じるために、その特性を活かすことが困難である。一方で、固体凝集状態で発光が増幅される現象 (AIEE) は、固体発光材料の開発で重要であり、すなわち ESIPT と AIEE のどちらも示す材料の開発が求められている。その設計指針の一つとして、パイ共役分子に3次元性をもたせて凝集消光を抑制するという考え方があり、今回のお椀分子がこの設計指針に合致すると考え、その開発を行った。その結果、期待通りにこの化合物は ESIPT と AIEE の両方の性質を示す化合物であることを明らかにした。このようにお椀型共役分子は、その構造の特徴を生かした材料設計が可能であることを示す研究結果であると言える。

以上のように、本論文で得られた知見は、トリアザスマネンという、世界的にも注目を集めるユニークな分子の合成に成功したという学術的な達成にとどまらず、その構造の特徴を活かした材料設計の可能性も示すことに成功するなど、基礎、応用の両面から、今後の当該分野の研究の発展に大いに寄与することが期待される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。