

Title	Synthesis of Sumanene Derivatives Using Aromatic Electrophilic Substitution Reactions
Author(s)	中澤, 廣宣
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/91912
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (中 澤 廣 宣)

論文題名

Synthesis of Sumanene Derivatives Using Aromatic Electrophilic Substitution Reactions
(芳香族求電子置換反応を用いたスマネン誘導体の合成)

論文内容の要旨

本論文は、芳香族求電子置換反応を用いたスマネン誘導体の合成に関する研究成果をまとめた。以下に要約する緒言、本章三章、および総括から構成されている。

第一章の緒言では、本研究の背景と目的について述べた。すでに明らかになっているお椀型 π 共役分子スマネンの性質と、そのベンジル位および芳香族部位の化学修飾に関するこれまでの研究例を取り上げた。そして、本研究にて周縁芳香族部位オルト二置換および六置換スマネンを合成する意義について述べた。

第二章では、お椀構造を有するアセン誘導の合成と性質について述べた。スマネンと酸塩化物とのダブルアシル化反応によりスマネン縮環キノンを合成し、続く還元的芳香族化によってスマネン縮環アセンの合成を達成した。得られたスマネン縮環キノンおよびアセンはどちらも単結晶X線構造解析の結果より、スマネン誘導体特有の一次元カラムナー構造を形成することが明らかとなった。さらに分光学的測定により、スマネン骨格のアセンへの導入は電子的性質に大きな影響を与えない一方で、分子の溶解性向上に寄与することが明らかとなった。従って、スマネン骨格のアセン部位への導入は、その分子の一次元カラムナー構造の形成を促進し、アセン部位の配列させるための優れた分子設計戦略となりうる。今後はシングレットフィッションなどの分子の配列が機能の発現、高効率化の鍵を握るような現象への応用が期待できる。

第三章では、スマネンの周縁芳香族部位が全て置換されたハロメチルスマネンの合成とその求核置換反応による変換を試みた。その結果、スマネンから1ステップでブロモメチルスマネンが良好な収率で得られることを見出した。得られた分子は、酸素や水に安定であり、有機溶媒にも高い溶解性を示すことが分かった。また、その結晶構造はスマネン誘導体特有の一次元カラムナー構造ではなく、二量体構造を形成することが分かった。さらに、このブロモメチルスマネンは種々の求核剤と反応させることで多様な置換基の導入を可能とする優れた六置換スマネン前駆体であることを明らかにした。

第四章では、合成したブロモメチルスマネンを原料に用い、フラーレン類のボトムアップ合成を指向した半球分子の合成を試みた。ブロモメチルスマネンはすでに炭素27個をその骨格内に有しており、3つのC1またはN1ユニットを導入することにより、C₃₀やC₂₇N₃といった半球分子の合成を可能にすると考えた。そこでブロモメチルスマネンにN1ユニットであるアルキルアミンを作用させて反応を行ったところ、半球構造を有するC₂₇N₃を与えることを見出した。また、C1ユニットであるマロンサンジメチルを作用させた場合でもC₃₀構造を持つ分子を与えた。ここで得られた分子は、さらなる化学修飾を経て半球分子同士の二量化によるフラーレン類の合成を可能にすると考えられる。

総括では以上の研究結果をまとめた。スマネンの求電子置換反応による芳香族部位の新たな化学修飾法を確立し、多様なスマネン誘導体の合成を可能にした本研究成果は、新たな機能を持った湾曲 π 共役分子の創成につながると期待される。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (中澤 廣宣)	
	(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) 藤内 謙光
	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) 佐伯 昭紀
	副 査 (教授) 中山 健一
	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

バッキーボウルとして知られる、お椀型芳香族化合物は、その歪んだ芳香環およびお椀形状がもたらす様々な独特な性質を示すことから、多くの研究者の注目を集めている。スマネンは、最小の C_{3h} 対称を持つ基本的なバッキーボウル骨格であり、その周縁部は芳香族部位とベンジル位から成る。したがって、周縁部の化学修飾によりスマネンに新たな物理的および電子的特性を付与することが可能である。申請者である中澤廣宣氏の所属する研究室では、これまでにスマネンの芳香族部位およびベンジル位の化学修飾を数多く達成しており、そこで得られたスマネン誘導体に関する物性の調査が詳細に検討されている。申請者は、スマネンの周縁芳香族部位の化学修飾によるさらなる機能性バッキーボウルの創成に着目している。このスマネンの周縁芳香族部位の化学修飾には未だに達成困難な化学反応後多く存在しているためその誘導体の数には限りがあり、別途その特性を精査するのは極めて有意義である。中澤廣宣氏によって執筆されたこの博士論文は、緒言、結語の他、本論3章で構成されている。

第1章の緒言では、本研究の背景と目的について述べている。すでに明らかになっているお椀型 π 共役分子スマネンの性質と、そのベンジル位および芳香族部位の化学修飾に関するこれまでの研究例を取り上げた。そして、本研究にて周縁芳香族部位オルト2置換および6置換スマネンを合成する意義について述べている。

第2章は、シングレットフィッション (SF) への応用を指向した、スマネンにアセン構造が縮環したスマネン縮環アセンの合成について述べている。スマネン構造のアセン部位への導入は、分子の一次元カラムナー構造の形成を促進し、アセン部位の配列させるための優れた分子設計戦略となり、新しいSF分子デザインの可能性を秘めていることで注目を集めている分子である。スマネンからキノン中間体を経てスマネン縮環アセンの合成が示されており、この結晶状態は一次元カラムナー構造を形成することを明らかにしている。さらに分光学的測定により、スマネン骨格のアセンへの導入は電子的性質に大きな影響を与えない一方で、この分子は炭素と水素から成るシンプルな構造ながら、優れたSFを示すペンタセンと比較して、高い溶解性を有し、化学修飾可能な反応点を数多く持つことから、その有機太陽電池などへの応用への興味もたれる。

第3章は、スマネンの周縁芳香族部位を全て置換したプロモメチルスマネンの合成とその化学変換について報告している。スマネンに対してHBr/酢酸および1, 3, 5-トリオキサンを作用させることで、合成例が限られている芳香族部位6置換スマネンの簡便な合成法を明らかにしている。単結晶X線結晶解析により、プロモメチルスマネンはスマネン誘導体特有の一次元カラムナー構造ではなく、二量体構造を形成していることを明らかにしており、これは $Br \cdots \pi$ 相互作用によるものであると量子化学計算により明らかにしている。またプロモメチルスマネンのさらなる化学変換により種々の置換基へと変換できることを明らかにしている。このようにプロモメチルスマネンは、お椀型分子への様々な置換基の導入を可能にする鍵中間体となりうることを示している。

第4章では、フラーレンC60およびアザフラーレンC54N6への合成を指向した計3つの5員環がスマネン周縁部に導入された半球分子の合成について述べている。スマネンはフラーレンの部分構造を持つことから、そのボトムアップ合成に向けた前駆体として注目を集めている。前章において、スマネンから1ステップで、ほぼ定量的なブロモメチルスマネンの合成が明らかにされている。次にブロモメチルスマネンに対して、マロン酸ジメチルやアミンのような連続的な置換反応が可能な試薬を求核剤として用いることで3つの5員環形成を伴う半球分子の合成が可能であると予想し、半球分子構造を持つC27N3およびC30フラグメントの合成を示している。*p*-ブロモベンジルアミンを持つ半球分子は単結晶X線構造解析により、結晶化溶媒のクロロホルムを取り込みながらスマネン誘導体特有の一次元カラムナー構造を形成することを明らかにしている。これはCH \cdots Cl相互作用をはじめとした複数の相互作用によるものであると量子化学計算により明らかにしている。

以上のように、本論文は、新規な周縁芳香族部位を化学修飾したスマネン誘導体の合成、およびその基本的な性質の解明から、応用用途まで明らかにしており、いずれも極めて独創的で他に類例のないユニークな研究内容である。これらの内容は、査読付きの国際的な論文誌に3報発表されている。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。