

# 学 位 論 文 の 要 旨

Syntheses, Properties, and Self-assembling Behavior of Dehydroannulenes Fused with Phenanthrene or Benzene Moieties

(フェナントレンまたはベンゼンが縮環したデヒドロアヌレン類の合成, 物性および自己集合挙動)

氏 名 高橋 伸尚 印

Dehydro[ $n$ ]annulenes ([ $n$ ]DAs) and dehydrobenzo[ $n$ ]annulenes ([ $n$ ]DBAs), in which  $n$  denotes the number of  $\pi$  electrons in the cyclic  $\pi$ -conjugation system, have received long-lasting attention in not only the basic aspect of aromaticity/antiaromaticity, namely, the tropicity of cyclic  $\pi$ -conjugation, but also the application to materials science. In this thesis, DAs fused with phenanthrene or benzene moieties and possessing diyne or tetrayne linkages were synthesized, and their tropicity, properties, and self-assembling behavior were systematically investigated.

In Chapter 1, the previous studies of [ $n$ ]DA and [ $n$ ]DBA were summarized and the backgrounds and purposes of this study were described.

In Chapter 2, phenanthrene-fused [12]- and [18]DAs possessing butoxy or decyloxy groups were synthesized, and their tropicity, electronic properties, and self-assembling behavior were clarified. The X-ray crystallographic analysis of phenanthrene-fused [12]DA demonstrated that the molecules were arranged longitudinally in a slipped  $\pi$ -stacked fashion to form a 1D column. Phenanthrene-fused [12]- and [18]DAs have stronger tropicity and smaller HOMO–LUMO gaps than the corresponding [12]- and [18]DBAs. The results indicate that the annulation at the 9,10-positions of phenanthrene to the DA ring enhances the cyclic  $\pi$ -conjugation of a DA moiety, owing to the higher bond order of the C9–C10 bond in phenanthrene than that of the C–C bond in benzene. Self-association behavior due to the  $\pi$ – $\pi$  stacking interactions in  $\text{CDCl}_3$  was observed for phenanthrene-fused [12]- and [18]DAs in contrast with the [12]- and [18]DBAs. The self-assembly of phenanthrene-fused [12]- and [18]DAs into well-defined 1D superstructures with high aspect ratios was obtained, indicating the annulation at the 9,10-positions of phenanthrene increases the self-assembling ability. Furthermore, it was shown that phenanthrene-fused [12]- and [18]DAs possessing decyloxy

groups display liquid-crystalline phases.

In Chapter 3, [20]-, [30]-, and [40]DBAs possessing tetrayne linkages were synthesized, and their tropicity, electronic properties, and self-association behavior were clarified. The X-ray diffraction analysis demonstrated that the molecules of [30]DBA and *p*-xylene formed 2D sheetlike structure. The extension of the acetylenic linkages from a diyne to a tetrayne unit decreases the tropicity. The tetrayne linkages are responsible for the lowering of HOMO and LUMO levels compared to the diyne linkages. Unlike [18]DBA possessing diyne linkages, the self-association behavior of [30]DBA resulting from effective  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions was observed in solution.

In Chapter 4, phenanthrene-fused [20]- and [30]DAs possessing tetrayne linkages were designed and synthesized, and their tropicity, electronic, and self-assembling properties together with those of phenanthrene-fused [12]- and [18]DAs possessing diyne linkages were investigated. Phenanthrene-fused [20]- and [30]DAs are weakly antiaromatic and nonaromatic, respectively. The extension of the acetylenic linkages from a diyne to a tetrayne unit lowers both HOMO and LUMO levels. The association constants of phenanthrene-fused [20]- and [30]DAs were larger than those of [12]- and [18]DAs possessing diyne linkages. The enthalpic terms of phenanthrene-fused [20]- and [30]DAs were found to be more negative than those of [12]- and [18]DAs, and thereby it is reasonably concluded that the extension of the acetylenic linkages withdraws the electron density from the phenanthrene moieties and thus promotes  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions, which is in line with the polar/ $\pi$  model. The entropic cost increases with increase in the enthalpic contribution, and thus enthalpic-entropic compensation applies. The phenanthrene-fused DAs formed 1D self-assembled clusters and their morphology and crystallinity proved to depend on the length of acetylenic linkages, the topology of DA core, and the bulkiness of alkoxy groups appended to the phenanthrene moieties. The intriguing supramolecular polymorphism of phenanthrene-fused [30]DA depending on solvents was observed.

This thesis clarified that the tropicity and electronic properties of DAs fused with aromatic hydrocarbons depend on the bond order of the C-C bond shared by the DA ring and the aromatic nuclei and the length of the acetylenic linkages, and their self-assembling abilities depend on the size of the aromatic nuclei and the length of the acetylenic linkages.

(和文)

三重結合を含む単環性共役電子系の炭化水素であるデヒドロ[ $n$ ]アヌレン ([ $n$ ]DA) およびベンゼンが縮環したデヒドロベンゾ[ $n$ ]アヌレン ([ $n$ ]DBA) は ( $n$  は環状共役系の  $\pi$  電子数を表す), 芳香族性・反芳香族性すなわちトロピシティーに関する基礎科学的観点および電子材料を指向した応用科学的観点から関心を持たれている。本論文では, 二つの三重結合が連結したジイン架橋部位を有する DBA のベンゼン環をフェナントレン環に変換, およびジイン架橋部位をテトライン架橋部位に伸長した種々の高次類縁体を設計・合成し, それらのトロピシティー, 電子状態および自己集合挙動を明らかにした。

第 1 章では, これまでの DA および DBA の研究を整理し, 本研究の背景と目的を述べた。

第 2 章では, ブトキシ基またはデシルオキシ基を有するフェナントレンが 9,10 位間で縮環した[12]および[18]DA を設計・合成し, [12]および[18]DBA との比較により, フェナントレンの縮環がトロピシティー, 電子状態および自己集合挙動に与える効果を明らかにした。フェナントレンが縮環した[12]DA は, 結晶中でフェナントレン環同士が部分的に重なった一次元カラム構造を形成することが示された。縮環した芳香環をベンゼン環からフェナントレン環へと変換することにより, トロピシティーが増加し, HOMO-LUMO ギャップが減少した。これは, フェナントレン 9,10 位間の結合の結合次数がベンゼンの結合次数より大きく, DA 部位の共役がより有効になったためと考えられる。CDCl<sub>3</sub> 中, [12]および[18]DBA が自己会合しないのに対して, フェナントレンが縮環した[12]および[18]DA は  $\pi$ - $\pi$  相互作用により自己会合した。フェナントレンが縮環した[12]および[18]DA は, 一次元の超構造体を形成した。これらの結果から, フェナントレンの縮環により自己集合能が向上することが示された。デシルオキシ基を有するフェナントレンが縮環した[12]および[18]DA は液晶相を発現した。

第 3 章では, テトライン架橋部位を有する[20]および[30]DBA を合成し, ジイン架橋部位を有する[12]および[18]DBA との比較により, アセチレン架橋部位の伸長がトロピシティー, 電子状態および自己会合能に与える効果を明らかにした。[30]DBA の  $p$ -キシレン包接結晶の X 線構造解析の結果, [30]DBA と  $p$ -キシレンによる二次元シート構造の形成が示された。アセチレン架橋部位をジインからテトラインへ伸長することに伴う環拡大により, トロピシティーが減少した。また, HOMO と LUMO のレベ

ルはいずれも低下した。これはテトラインの電子求引性がジインよりも高いためと考えられる。 $\text{CDCl}_3$  中で、ジイン架橋部位を有する[18]DBA は自己会合しないのに対して、テトライン架橋部位を有する[30]DBA は自己会合し、アセチレン架橋部位の伸長による自己会合能の向上が示された。

第 4 章では、フェナントレンが縮環し、テトライン架橋部位を有する[20]および[30]DA を合成し、ジイン架橋部位を有する[12]および[18]DA との比較により、アセチレン架橋部位の伸長がトロピシティー、電子状態および自己集合挙動に与える効果を明らかにした。さらに、フェナントレン上に直鎖状のデシルオキシ基または分岐状の2-エチルヘキシルオキシ基を導入し、アルコキシ基の嵩高さが自己集合挙動に与える効果を明らかにした。フェナントレンが縮環した[20]および[30]DA はそれぞれ弱い反芳香族性および非芳香族性であることが示された。フェナントレンが縮環した DA においても、DBA と同様に、アセチレン架橋部位をジインからテトラインに伸長することで HOMO と LUMO のレベルはいずれも低下した。フェナントレンが縮環し、テトライン架橋部位を有する DA の自己会合定数は、ジイン架橋部位を有する DA と比較して増大した。フェナントレンが縮環し、テトライン架橋部位を有する DA の自己会合におけるエンタルピー項は、ジイン架橋部位を有する DA と比較して負に大きな値となった。これは、テトラインの電子求引性がジインよりも高いことを反映し、フェナントレン部位の電子密度の低下により  $\pi$ - $\pi$  相互作用がより有効になることを示している。エンタルピー項が負に大きくなるとともに、エントロピー項も負に大きくなり、DA の自己会合において、エンタルピー-エントロピー補償則が成立することが示された。フェナントレンが縮環した DA はいずれも一次元の超構造体を形成した。それらのモルフォロジーと結晶性は、アセチレン架橋部位の長さ、DA 環のトポロジーおよびアルコキシ基の嵩高さに依存した。さらに、フェナントレンが縮環した[30]DA において、超構造体のモルフォロジーは自己集合に用いる溶媒に依存した。

本論文により、DBA および縮合多環芳香環が縮環した DA において、トロピシティーと電子状態は、縮環した芳香環と DA 環が共有する結合の結合次数およびアセチレン架橋部位の長さを反映すること、自己集合能は縮環した芳香環の広さとアセチレン架橋部位の長さを反映することを明らかにした。これらの知見は新規  $\pi$  共役系化合物を設計する上で重要であり、構造有機化学および超分子化学の発展に貢献するものである。