

曲面含窒素 π 共役分子の合成とフラレン包摂挙動

Synthesis of Nitrogen-Embedded Curved- π Molecule and Its Association with C_{60}

○廣戸 聡¹、横井 寛生¹、酒巻 大輔²、関 修平²、忍久保 洋¹ (1. 名大院工、2. 京大院工)

○Satoru Hiroto¹, Hiroki Yokoi¹, Daisuke Sakamaki², Shu Seki², Hiroshi Shinokubo¹

(1.Nagoya Univ., 2.Kyoto Univ.)

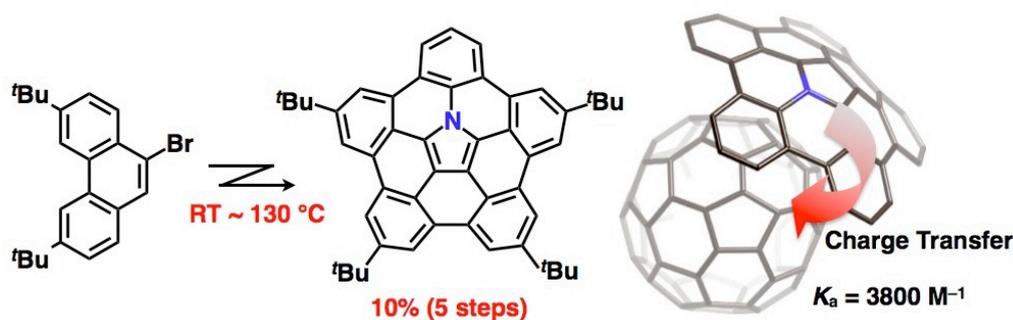
E-mail: hiroto@apchem.nagoya-u.ac.jp

hshino@apchem.nagoya-u.ac.jp

コラヌレンに代表される曲面構造をもつ π 共役分子は、フラレンやカーボンナノチューブのボトムアップ合成の鍵化合物としてその合成法が研究されてきた。しかしながら、合成が多段階であり、光および電子物性に乏しいため、分子材料への応用研究はあまり展開されていない。特に、窒素原子を含む曲面 π 共役分子は、窒素ドーパナノチューブやフラレンの物性解明に繋がる重要な化合物であるにも関わらず、曲面構造と反応性の高い窒素元素を含むため、合成は極めて難しくこれまで全く合成報告がなかった。

最近、我々は窒素を含む歪曲 π 平面を簡便に合成できる手法を開発した^[1]。今回、この手法を駆使することにより、窒素を骨格内部に含む曲面 π 共役分子「アザバッキーボール」を総収率 10% かつ溶液プロセスで効率的に合成することに成功した (Scheme 1)^[2]。この分子は曲面 π 共役分子の中でも高い発光能と、低い酸化電位を示すことを明らかにした。さらに、溶液中で C_{60} と強い会合を示し、会合により分子内電荷移動相互作用を示すことや、酸性条件下で安定なカチオンラジカルを発生するという、曲面構造に由来する特異な物性を明らかにした。特に、 C_{60} との会合では固体中で電荷移動度が劇的に増大することを見いだした。

Scheme 1.



References

[1] a) S. Ito, S. Hiroto, D. Kim, N. Kobayashi, H. Shinokubo, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 142. b) K. Goto, R. Yamaguchi, S. Hiroto, H. Ueno, T. Kawai, H. Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10333.

[2] a) H. Yokoi, Y. Hiraoka, S. Hiroto, D. Sakamaki, S. Seki, H. Shinokubo, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8215. b) S. Ito, Y. Tokimaru, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 7256.