別紙４

報告番号	※　　甲　　第　　号

主　論　文　の　要　旨

論文題目　Creation of Novel Helicene-Based Nonplanar Aromatics
（ヘリセン構造を基盤とした新しい非平面芳香族分子の創製）

氏　　名　　藤川　鷹王

論　文　内　容　の　要　旨

非平面芳香族分子は二次元平面から大きく逸脱したπ電子系をもつ故に、通常の芳香族分子には見られない多彩な電子的性質や動的挙動を示す。特に興味深いのはこれらの性質変化が非平面芳香族分子の形状、すなわち湾曲様式そのものに深く根ざしていることである。よって真に新奇な形状を有する非平面芳香族分子を生み出すことは構造有機化学の世界に新たな研究領域を創り上げることと等価であり、分子科学を下地とした基礎学術的な知見の集積および材料科学へ展開する上で極めて重要な取り組みである。ここで申請者は新たな非平面芳香族分子の創出を目指し、その基本骨格としてヘリセンに着目した。ヘリセンは芳香環が螺旋状に縮環した多環式芳香族分子であり、もっとも長い歴史を有する非平面芳香族分子の一種である。本研究では、ヘリセンの螺旋モチーフに他の構造モチーフを組合わせることで、多様な湾曲様式をもつ新奇非平面芳香族分子を合成し、各々の分子形状により獲得される性質の解明と利用をめざした。本論文は５章より構成されている。

第１章では、ボウル状構造をもつコラニュレンに螺旋モチーフを組込んだコラニュレン-ヘリセンの合成・構造・反応について論じている。合成したコラニュレン-ヘリセンはボウル状構造と螺旋状構造を一つずつもつ初めての分子であり、二種類の非平面構造が双方向的に織りなす構造変化・動的挙動・電子物性変化・キラル光学特性を明らかにした。また精緻に設計されたコラニュレン-ヘリセンの[6]ヘリセン部位が、酸化的条件下において鞍状７員環構造へと変換可能であることも見出しており、この知見をもとに５-６-７員環構造を有する最小の分子ナノカーボンであるサーコセスキフルバレンの合成研究を遂行した。

第２章、第３章では、二つの大きな平面モチーフを捻りながら連結させたπ拡張ダブルヘリセンの合成・構造・結晶構造について論じている。一般に平板な構造を有する芳香族分子はその固体状態において、分子間でπ面の大きな重なりを示す一次元もしくは二次元のヘリングボーン様またはラメラ様のパッキング構造を取りやすい。他方、非平面芳香族分子は分子形状に強く依存した多様なパッキング様式を与えることができる反面、その湾曲構造が分子間でのπ面の重なりを妨げてしまうことが多々有る。有機エレクトロニクスを代表とする有機材料化学において、有機分子の固体配向性と分子間でのπ電子を介したバルク電子構造が極めて重要であることを鑑みれば、新しい分子集積様式を示す芳香族分子の創出は化学者の常なる関心事と云える。π拡張ダブルヘリセンは平面芳香族分子と非平面芳香族分子の構造的特徴を併せもち、捻れラメラ様のパッキング様式を示す興味深い分子である。適切な置換基修飾および骨格修飾を施すことで多次元的なπスタッキング構造を与えることが可能であり、また有機分子の結晶構造としては極めて稀な等方性三次元バルク電子構造を与える分子も見出している。

第４章では、ヘリセン構造に鞍状７員環構造を組合わせたπ拡張ジチア[6]ヘリセンの合成・構造・性質について論じている。ヘリセン構造の螺旋軸に対して側面方向にπ共役系を展開した本分子は、今までにない螺旋状のナノグラフェン様構造体として興味深い。また７員環構造の存在は極めて高い螺旋反転障壁を与えることが量子化学計算から示唆され、その電子構造に与える影響に関しても光物性および電気化学的反応性から明らかにした。

第５章では、四つの螺旋モチーフを集積化することで得られる高度に湾曲した四重ヘリセンの合成と構造的特性について論じている。これまでの非平面芳香族分子の化学において「芳香環をどこまで捻ることが可能なのか」についてはマルチアリールアセン類中心として深く研究されており、構造有機化学の命題の一つと云える。申請者が合成した四重ヘリセンは４つの螺旋不斉の存在により、合計で５つジアステレオマーを安定構造としてもちうる。そのうちプロペラ型異性体とサドル型異性体について単離・構造決定を行い、分子構造の差異に起因した電子構造変化を明らかにした。また最安定構造であるサドル型異性体のナフタレン母骨格は類を見ない捻れ構造をもち、驚くべきことに一つのベンゼン環換算で過去最大となる 35.3 度の捻れ角を示すことがわかった。

以上、本申請者はヘリセン構造を基盤とした新しい非平面芳香族分子の創製を行い、それぞれの分子形状に由来した性質を解明した。これらの研究は湾曲分子を軸とした機能創出や超構造体の構築をめざす上で極めて重要な取り組みであるといえる。