

別紙 1-1

## 論文審査の結果の要旨および担当者

|      |   |   |   |   |
|------|---|---|---|---|
| 報告番号 | ※ | 甲 | 第 | 号 |
|------|---|---|---|---|

氏 名 櫛田 知克

論文題目 Chemistry of Planarized Triphenylboranes:  
Effects of Structural Constraint and Derivatization  
(平面固定トリフェニルボランにおける構造固定の効果  
および誘導体合成に関する研究)

### 論文審査担当者

|    |                         |        |
|----|-------------------------|--------|
| 主査 | 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所 | 教授     |
|    | 博士(工学)                  | 山口 茂弘  |
| 委員 | 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所 | 教授     |
|    | 博士(工学)                  | 伊丹 健一郎 |
| 委員 | 名古屋大学大学院理学研究科           | 准教授    |
|    | 博士(工学)                  | 斎藤 進   |

## 論文審査の結果の要旨

## 別紙 1-2

新奇な  $\pi$  電子系の創出は、基礎化学的興味だけでなく、有機エレクトロニクス材料の開発という観点からも重要な課題である。特異な電子構造・物性をもつ  $\pi$  共役化合物の分子設計の考え方の一つとして、分子構造を特定の配座へ固定することが挙げられる。申請者は、この手法をホウ素化学へ展開した化合物である平面固定トリフェニルボランについて、その構造固定が及ぼす効果の解明や、誘導体合成に関する研究に取り組んだ。

まず、平面固定トリフェニルボランにおける構造固定がその物性や構造に及ぼす効果の解明に取り組んだ。この分子骨格では、三つのメチレン架橋が分子構造を平面化するだけでなく、ホウ素-炭素結合を著しく短縮しホウ素まわりの構造に制約を加えていることが特徴である。申請者は、このことに着目し、光吸収による電子励起や化学還元によりその電子状態を変化させることで、この分子骨格が平面構造からボウル構造へと大きく構造変化することを実験・理論の両面から明らかにした。そして、この構造変化が二重蛍光特性などの興味深い物性の発現につながることを示した。これは、分子を平面に固定することが、構造を剛直にするという従来の考え方とは逆に、構造変化を誘起する仕組みにもなり得るという新たな分子設計指針を示す結果である。

次に、平面固定トリフェニルボランの反応性の開拓とその制御に取り組んだ。 $\text{CH}_2$  基で架橋した誘導体を基質として用い、反応試剤を適切に選択することで、ボラタアントラセンおよびボラシクロファンという異なる生成物を与えることを見出した。

すなわち、水素化カリウムなどの反応剤を塩基として用い、 $\text{CH}_2$  基の脱プロトン化をおこなうことにより、分子全体が平面に固定された *B*-フェニルボラタアントラセンアニオンの合成に成功した。ホウ素上のフェニル基をボラタアントラセン骨格と平面に固定することで、効果的な  $\pi$  共役の拡張や負電荷の非局在化が実現できることを示した。さらに、このアニオンは、溶液中、結晶中ともに、対カチオンとの相互作用を示さないことや、長波長領域での吸収・蛍光などの魅力的な物性をもつことを実験的に示した。

一方、強い求核剤を用いた場合には、四配位ボラートの形成を経て、ボラシクロファンが得られることを見出した。この化合物は、ホウ素原子とベンゼン環が空間的に近接した位置に固定された構造をもち、ホウ素-ベンゼン相互作用をもつモデル化合物と見なせる。これは、Friedel-Crafts 反応の中間体であるカルボカチオン-アレーン錯体と等電子構造であり、三配位ホウ素によるベンゼン誘導体の活性化の途中段階の直接観測とも言える。このボラシクロファンにおける相互作用の本質を解明するとともに、この相互作用をさらに強め、その性質を  $\pi$  錯体から  $\sigma$  錯体性の高い構造へと変化させることにも成功した。

以上のように、申請者はホウ素化学に構造固定という手法を取り入れた新奇な  $\pi$  電子系である平面固定トリフェニルボランの特異な性質の解明や、そこから誘導される興味深いホウ素化合物の合成に成功した。これらの成果は、機能性材料の分子設計における重要な指針を与え、今後の機能分子化学の発展に大いに寄与するものと評価できる。よって、申請者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。