

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 13576 号
------	---------------

氏 名 赤堀 周平

論文題目

Development of Fully Heterocyclic [8]Circulenes
(全てヘテロ環で縮環した[8]サーキュレンの開発)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	忍久保 洋
委員	名古屋大学	教授	大井 貴史
委員	名古屋大学	教授	山口 茂弘
委員	名古屋大学	准教授	三宅 由寛

論文審査の結果の要旨

赤堀周平君提出の論文「Development of Fully Heterocyclic [8]Circulenes (全てヘテロ環で縮環した[8]サーキュレンの開発)」は、チオフェン、シロール、ピリジン、アザボリンなどで縮環した新規ヘテロ[8]サーキュレンの合成法を開発し、それらの物性について明らかにしたものである。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、多環芳香族炭化水素 (PAH) や含ヘテロ π 共役化合物の基礎的性質や応用例を述べるとともに、サーキュレンの特徴について説明し、ヘテロ原子と八員環の性質を併せもつ機能性分子となることを述べている。また、ヘテロ[8]サーキュレンに関するこれまでの研究について説明し、全てヘテロ環で縮環した[8]サーキュレンの新規合成法の確立と物性解明を行う意義について言及している。

第2章では、テトラシラテトラチア[8]サーキュレンを合成について述べている。パラジウム触媒反応とロジウム触媒反応を活用することで、標的分子の合成に成功した。単結晶X線構造解析より、この分子が高い平面性および高い対称性をもつことを明らかにした。また、三重項励起状態への項間交差が効率的に進行し、低温ではリン光発光することを明らかにした。この結果はヘテロ[8]サーキュレンの光物性に新たな知見を与えるものである。

第3章では、テトラゲルマテトラチア[8]サーキュレンの合成と物性について調べている。第2章で得られた知見をもとに合成したテトラゲルマテトラチア[8]サーキュレンの構造解析を行い、その高い平面性を明らかにした。さらに、ゲルマニウムの重原子効果に由来して、ケイ素類縁体より高いリン光量子収率を示すことを明らかにした。

第4章では、BN縮環テトラチア[8]サーキュレンを合成し、その物性について明らかにしている。この分子は二種類の結晶多形を生成し、結晶中で平面構造とねじれ構造をとることを見いだした。構造解析および理論化学計算によって、当該分子はチオフェン環の芳香族性の寄与が支配的であることを明らかにした。このことから、この分子の柔軟性は八員環に比較的芳香族性の低いアザボリン環を縮環させたことで生じることがわかった。この結果は、アザボリンが縮環した π 電子系の新しい一面を明らかにするものである。

第5章では、テトラアザテトラチア[8]サーキュレンを合成し、分子配列および溶液中での会合挙動について調べた。単結晶X線構造解析により、この分子は外周部の双極子モーメントを分子間で打ち消し合うように配列していることがわかった。また濃度・温度依存 1H NMR スペクトルから、この分子は溶液中で会合することが見いだした。この分子は、溶媒のアクセプター数の増加に伴い、エンタルピーとエントロピーの両方で駆動する自己集合を示した。本研究は、エンタルピーとエントロピーの両方で駆動する自己集合と分子構造の相関を明らかにするものである。

第6章では、外周部に4つのアミジン部位をもつオクタアザ[8]サーキュレンの物性について調査した。標的分子を合成し、この分子がプロトン化によってその電子構造を大きく変化させることを明らかにした。単結晶X線構造解析と理論化学計算により、この分子のテトラプロトン化体は正電荷の非局在化によって、中央の八員環に由来する反芳香族性の寄与が発現することを見いだした。本成果はヘテロ[8]サーキュレンの新たな特徴を見いだすだけでなく、外部刺激によって電子構造を大きく変える分子の新たな設計指針となりうる。

第7章では、本研究の結論を与えている。

以上のように本論文では、全てヘテロ環で縮環した[8]サーキュレンを合成し、それらの物性を体系的に調べた。ヘテロ原子によって電子物性が変化するだけでなく、分子配列や会合挙動に影響を及ぼすことを明らかにした。さらに、周囲のヘテロ環の芳香族性を制御することで、八員環が本来もつ歪みのある骨格が発現することを見いだした。また、外部刺激によって反芳香族平面シクロオクタテトラエンの寄与を発現させることにも成功した。本研究はヘテロ[8]サーキュレンの新しい可能性を提示するものであり、含ヘテロPAHのみならず八員環化合物の化学の発展にも貢献するものと考えられる。以上の研究結果は π 電子系による新材料の創出に向けた新しい分子設計指針につながる重要な知見であり、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である赤堀周平君は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格があると判断した。