

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 13583 号
------	---------------

氏 名 仲里 巧

論 文 題 目

Studies on Peripherally Functionalized 2,7-Diazapyrenes
(周辺修飾された2,7-ジアザピレンに関する研究)

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	山下 誠
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

仲里巧君提出の論文「Studies on Peripherally Functionalized 2,7-Diazapyrenes (周辺修飾された2,7-ジアザピレンに関する研究)」は、ナフタレンジイミドの還元的芳香族化を鍵とする周辺官能基化された2,7-ジアザピレンの合成とそれらの物性について述べたものである。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) の外周部への置換基導入や、骨格へヘテロ原子を組み込む効果について説明している。続いて、窒素を導入したPAHの代表的な合成法を紹介し、窒素上の修飾がその物性を变化させる上で有効な手段であることを説明している。さらに、代表的なPAHであるピレンの性質について述べ、最後にピレンの窒素類縁体である2,7-ジアザピレンの合成法について記述している。

第2章では外周部にアリール基を有する2,7-ジアザピレンの合成と物性について述べている。ナフタレンジイミドの還元的芳香族化により1,3,6,8位にピバロキシ基をもつ2,7-ジアザピレンを合成し、アリールボロン酸とのクロスカップリング反応により、ピバロキシ基を種々のアリール基へと変換することに成功した。さらに、メチルチエニル基を有する2,7-ジアザピレンの脱硫反応により、ペンチル基をもつ2,7-ジアザピレンを合成した。各種スペクトル測定の結果、2,7-ジアザピレンは外周部置換基によって光学的性質を制御できることを明らかにした。また、2,7-ジアザピレンの窒素上をプロトン化することで、光学的性質が大きく変化することを見いだした。

第3章ではアルキル基をもつジアザピレンの合成と物性について述べている。ナフタレンジイミドの還元的芳香族化により、メトキシ基を有するジアザピレンを合成し、アルキルGrignard試薬との反応によってメトキシ基を直接アルキル基へ変換することに成功した。X線結晶構造解析の結果、メチル基をもつ2,7-ジアザピレンはface-to-face型、エチル基をもつものはslipped-stack型で一次元カラム構造を形成することを明らかにした。さらに時間分解マイクロ波分光法を用いてアルキル基を有する2,7-ジアザピレンがn型半導体としての性質を示すことを明らかにした。

第4章ではジアザピレンホウ素錯体を合成と物性について記述している。ortho-ヒドロキシフェニル基を有する2,7-ジアザピレンに対し、フェニルボロン酸または三臭化ホウ素とフェニルGrignard試薬を反応させ、ジアザピレンホウ素錯体をsyn体とanti体の2種類の異性体として合成した。この際、合成条件により異性体の生成比が変わることを見いだした。さらにanti体は加熱条件下でsyn体へと異性化することも明らかにした。X線結晶構造解析の結果、syn体は2分子が直交して重なった二量体を形成することを明らかにした。また、syn体は溶液中においても二量体を形成することを明らかにした。

第5章では2,7-ジアザピレンの窒素上のメチル化と、メチル化体の二電子還元体について調査している。2,7-ジアザピレンとメチルトリフラートを反応させて、*N,N'*-ジメチル-2,7-ジアザピレニウムジカチオンを合成し、その高い電子受容性を明らかにした。さらに、*N,N'*-ジメチル-2,7-ジアザピレニウムジカチオンの二電子還元体を合成した。X線結晶構造解析の結果、還元体はわずかに歪んだ構造をとっており、また明確な結合交代を示すことを明らかにした。吸収スペクトル測定の結果、還元体は近赤外領域にHOMOからLUMOへの禁制遷移に由来する弱い吸収を示すことを明らかにした。プロトンNMRを2,7-ジアザピレンのものと比較し、還元体のK領域の水素のピークが大きく高磁場シフトすることを見いだした。理論計算により、還元体において反芳香族化合物に特徴的な常磁性環電流の影響があることを明らかにし、 16π 反芳香族性を示すことを明らかにした。

第6章では、本研究をまとめ、全体にわたる結論を与えている。

以上のように本論文では、ナフタレンジイミドの還元的芳香族化を鍵とする周辺修飾可能な2,7-ジアザピレンの合成法の確立に成功した。また、外周部の修飾により2,7-ジアザピレン誘導体の光および電子物性を系統的に明らかにした。また、ホウ素錯体やジメチル化体およびその二電子還元体を合成し、それらの物性を解明した。鍵反応である還元的芳香族化はナフタレンジイミド以外のイミド化合物にも適用可能であり、対応する含窒素PAHの合成が期待できる。そのため、本研究の結果は、有機デバイスへの応用が期待される含窒素PAHの新たな合成指針となり得る重要な結果であり、工学の発展に起用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仲里巧君は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格があると判断した。