

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 薄葉 純一

論 文 題 目 Studies on the Antiaromatic Compounds Stabilized by
the Annulation of Thiophene Rings
(チオフェンの縮環により安定化された反芳香族化合物に関する研究)

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 名古屋大学物質科学国際研究センター 教授
博士(工学) 斎藤 進
- 委 員 京都大学高等研究院物質-細胞統合システム拠点 教授
博士(理学) 深澤 愛子

論文審査の結果の要旨

既存の物質では達成困難な光・電子機能性を実現するための分子設計の提案は、基礎科学の深化と次世代材料の創出の両面から重要である。この観点で魅力的な物質群の一つが反芳香族化合物である。反芳香族化合物は、同程度の分子サイズの芳香族化合物では達成困難な狭い HOMO-LUMO ギャップや低い三重項エネルギーを有する一方、極めて反応性に富むため、機能性材料への応用に向けては安定性の克服が必要である。特に、固体状態での機能発現にとって分子間の強い π - π 相互作用が必須であるものの、反芳香族化合物の従来の安定化法では反芳香族性の担保と効果的な分子間相互作用が両立できず、反芳香族化合物の機能開拓におけるボトルネックとなっていた。申請者はこの問題を解決するために、ヒュッケル反芳香族性を示す $4n\pi$ 電子系にチオフェンを縮環する戦略に基づき、反芳香族性と安定性をあわせもつ反芳香族化合物の創製と機能開拓に取り組んだ。

第一に、チオフェンの縮環が $4n\pi$ 電子系の反芳香族性と安定性に与える影響の解明に取り組んだ。代表的な反芳香族化合物であるペンタレンに 2 つのチオフェンを縮環したジチエノ[*a,e*]ペンタレンを合成し、実験と理論の両面から構造や物性を検証した。その結果、この化合物が強力な反芳香族性を有している一方で、かさ高い置換基をもたない誘導体でも高い熱安定性をもつことを実証した。また、種々の置換基をもつ誘導体の結晶構造解析を通して、反芳香族化合物の分子間相互作用に対する重要な知見を得た。さらに、親水性側鎖を導入した誘導体が会合に起因したサーモクロミズムを示すことを見出した。これらの知見は、反芳香族化合物の分子間相互作用に基づく光機能の開拓の指針となるものである。

次に、より高密度な積層構造の形成を目的に、窒素を含む反芳香族化合物であるチオフェン縮環 1,4-ジアザペンタレン (TAP) の創製に取り組んだ。理論計算により、ペンタレンの C=C 結合の一部を C=N 結合に置換することで反芳香族性が低下する原因を明らかにし、ここへチオフェンを縮環することで反芳香族性を回復できることを見出した。また、実際に TAP の合成を達成し、この化合物がフラレンに匹敵する高い電子受容性をもつだけでなく、結晶中で高密度な積層構造を形成することを実証した。

さらに、反芳香族化合物の特徴の一つである長波長域での光吸収に着目し、近赤外光を効率よく吸収する反芳香族化合物の創製へと発展させた。反芳香族化合物の長波長域での吸収は一般に対称禁制遷移に対応するためモル吸光係数が小さく、この吸収効率をいかに高められるかが光吸収材料への応用への鍵を握る。申請者は、前述の TAP を基本骨格とする拡張 π 共役系の設計によりこの問題の解決に取り組んだ。実際に合成された化合物の中でも、特に TAP を直接連結した二量体が、軌道対称性の変調に起因して近赤外領域に強い吸収をもつことを明らかにした。

以上のように申請者は、反芳香族化合物を基盤とする機能性材料の化学において、ボトルネックを打破する分子設計指針を確立した。これらの知見は、反芳香族化合物を機能性材料へと応用するための基盤となる成果といえる。よって申請者は、博士(理学)の学位を授与される資格があるものと認められる。