

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)

氏名 薄葉 純一

要約

反芳香族化合物は、狭い HOMO-LUMO ギャップや多段階酸化還元特性、極めて低い三重項エネルギーなど、同程度の分子量をもつ他の有機化合物では到底達成できないような様々な特徴をもつ。かさ高い置換基の導入による立体的保護は反芳香族化合物の高反応性を制御するための一般的な手法であるが、分子間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用を阻害してしまうため機能性材料への応用の幅を狭めている。この問題は、反芳香族化合物にベンゼン環を縮環させる安定化の手法により部分的に解決可能であるが、芳香族性の高いベンゼン環が共鳴構造に大きく影響を及ぼすため、母骨格の反芳香族性が大きく損なわれてしまう。これに対し著者は、より低い芳香族性をもつチオフェンを縮環させることで、高い安定性と強力な反芳香族性が両立できると着想した。本論文は、チオフェン縮環部位をもつ反芳香族化合物の合成と、得られた化合物群の性質の解明に関する一連の成果をまとめたものであり、序論、本論三章、結言により構成されている。

序論では、反芳香族化合物の安定化に関する研究背景と、芳香環縮環部位が反芳香族化合物や関連する非ベンゼン系炭化水素の電子構造や物性に及ぼす影響について概説したのち、本研究の目的と概要を述べている。

第一章では、代表的な反芳香族化合物であるペンタレンに対してチオフェンを縮環したジチエノ[a,e]ペンタレン (DTP) を取り上げ、その合成と物性、凝集系での分子間相互作用について論じている。1,4 位に種々の置換基を有する DTP を合成し、かさ高い置換基なしでも大気中で十分に取り扱い可能な安定性を有することを実証した。一方で、DTP はベンゼン縮環部位をもつ類縁体などと比べて強力な反芳香族性をもつことを実験と理論計算の両面から明らかにした。また、種々の DTP の結晶構造を徹底的に調べたところ、2-チエニル基を導入した誘導体が最もオーバラップが大きくと面間距離が近い offset 型の積層構造をとることを見出した。さらに親水性側鎖を導入した DTP をメタノール中で可逆的に会合させ、サーモクロミズムを起こすことにも成功し、この色調変化が分子間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用に起因することを明らかにした。以上の研究を通して、DTP は反芳香族化合物の分子間相互作用を調べるための基本骨格として適していることが示された。

第二章では、チオフェン縮環 1,4-ジアザペンタレン (TAP) の合成、構造、および性質について論じている。第一に、ペンタレンに対してイミンを導入す

ると電子の非局在化が妨げられるため、反芳香族性が損なわれることを理論計算により検証した。一方で、チオフェン縮環部位を導入した TAP はイミン部位の置換度が上昇するため、ペントレンに匹敵するほどの反芳香族性をもつことを見出した。実際に合成した TAP は、強力な反芳香族性をもつにも関わらず、固体状態ならば空气中で扱えるほどの安定性をもつことを実証した。また、電気化学測定により、TAP は代表的な電子輸送材料であるフラーレンやペリレンビスイミドに匹敵する高い電子受容性をもつことを示した。加えて、交換反発力の抑制によって TAP は結晶中で密な積層構造を形成することを実証した。

第三章では TAP への構造修飾の方法の確立と、これを用いた近赤外光を効率よく吸収する反芳香族化合物の創製について論じている。TAP の軌道対称性を変調することにより HOMO-LUMO 遷移の禁制を緩和する戦略のもと、非対称的にアリール化された TAP を設計し、合成に取り組んだ。実際に得られたアリール化 TAP は可視光から近赤外領域にかけて無置換体よりも強い吸収を示した。さらに、電子供与性のアリール基を導入することで、吸光係数がより大きくなることを見出した。また、さらに長波長域で強い吸収をもつ化合物の候補として TAP 二量体を設計し、その合成研究に取り組んだ。

結言では、以上の研究成果を概観し、チオフェン縮環による反芳香族化合物

の安定化法の有効性や、これを通して得られた分子間相互作用に関する知見についてまとめている。得られた知見は、反芳香族化合物の科学における「安定性の担保」と「分子間相互作用の発現」という2つの課題に解決の緒を示すものであり、反芳香族化合物の基礎化学の発展に貢献するだけでなく、機能性材料へ発展させる上での礎となるものである。