

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 1144 / 号
------	----------------

氏 名 伊藤 覚

### 論 文 題 目

Creation of functional molecules based on  $\pi$ -extended perylenes and porphyrins  
( $\pi$ 拡張ペリレンおよびポルフィリンを基盤とした機能性分子の創出)

### 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

伊藤覚君提出の論文「Creation of functional molecules based on  $\pi$ -extended perylenes and porphyrins ( $\pi$  拡張ペリレンおよびポルフィリンを基盤とした機能性分子の創出)」では、機能性  $\pi$  共役分子であるペリレンビスイミドとポルフィリンの  $\pi$  共役を拡張する新たな手法の開発を行い、 $\pi$  拡張された機能性  $\pi$  共役分子の構造と物性・機能の解明を検討している。各章の概要は以下の通りである。

第一章では、ペリレンビスイミドおよびポルフィリンの縮環による  $\pi$  共役の拡張に関するこれまでの研究背景を要約している。ペリレンビスイミドおよびポルフィリンの位置選択的修飾法からそれに基づく縮環による  $\pi$  共役の拡張の方法を概観し、新たな縮環様式を構築する方法論を提案している。また、ねじれた  $\pi$  共役分子の合成に関するこれまでの研究背景を要約しており、酸化的縮環での  $\pi$  拡張によって  $\pi$  共役分子をねじる方法の有用性について述べている。

第二章では、ペリレンビスイミドに対する位置選択的なボリル化を足がかりとしたオルト位 1 縮環体の合成について述べている。さらに、合成した 1 縮環体を三臭化ホウ素と反応させることにより、縮環側のイミド上の選択的脱アルキル化が可能であることを明らかにしている。これにより、水素結合部位の創出が可能となりセンシングという新たな機能の発現へと繋げている。

第三章では、第二章で確立した合成法を拡張し、ペリレンビスイミド 4 縮環体の合成について述べている。4 縮環体が分子内電荷移動相互作用を示すことを理論的および実験的に明らかにしている。本章で確立した手法は、広い  $\pi$  共役平面を持つ含窒素多環芳香族炭化水素の簡便な合成法となるため有用である。

第四章では、 $\beta$ -アミノポルフィリンの酸化的縮環反応を用いてねじれを付与したピラジン縮環型ポルフィリン多量体の合成について述べている。強力な酸化反応により縮環することで置換基同士が立体反発し、ポルフィリン平面がねじれることを X 線結晶構造解析から明らかにしている。さらに、置換基の種類によりねじれ角を制御し、光物性測定および電気化学特性によりポルフィリン環のねじれが物性へ与える影響を明らかにしている。第五章では、第四章で合成したねじれたポルフィリン二量体のキラリ誘起について述べている。ポルフィリンの中心金属へキラリアミンを配位させることにより、ねじれ方向の制御に成功している。また、ねじれ反転の活性化エネルギーを明らかにし、X 線結晶構造解析や量子化学計算からキラリ誘起の機構を解明した。

以上のように本論文では、ペリレンビスイミドおよびポルフィリンの  $\pi$  共役を拡張する新たな手法を開発することに成功し、新規機能性分子の創出に成功している。さらに合成された機能性  $\pi$  共役分子の構造と物性・機能に関する研究を行うことにより、水素結合能やねじれによる物性変調といった特性を明らかにしている。得られた結果は、センシングや超分子材料、分子ワイヤーへの応用展開を期待させるものであり、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伊藤覚君は、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。