

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 大島 寛也

論 文 題 目 Polycyclic Nonbenzenoid π -Conjugated Compounds Synthesized
by Transannular Cyclizations of Dehydroannulenes

(デヒドロアヌレンの渡環環化による非ベンゼン系多環
 π 共役化合物の創製)

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 名古屋大学大学院理学研究科 教授 博士(工学) 斎 藤 進

委 員 名古屋大学大学院工学研究科 教授 博士(工学) 忍 久 保 洋

論文審査の結果の要旨

π 共役骨格は分子性光・電子機能の根源であり、秀逸な骨格の創出は、有機エレクトロニクスへの応用にもつながり重要である。この観点で、近接したアセチレン部位をもつデヒドロアヌレンは高い反応性を示し、分子内渡環環化により特徴的な縮環 π 共役骨格を構築できることから興味深い。骨格の安定化のため、ベンゼン環を縮環した誘導体について広く研究されてきた。しかし、高い芳香族性のベンゼンの電子的摂動により、デヒドロアヌレン本来の性質を引き出すことが難しいことも多い。これに対し申請者は、チオフエンの芳香族性の低さに着目し、チオフエン縮環デヒドロアヌレンを設計、合成し、反応性と得られる縮環 π 電子系の物性の解明に取り組んだ。

まず、チオフエン縮環ビスデヒドロ[12]アヌレンを設計し、ジチエニルアセチレン類の酸化的カップリングにより合成を達成した。この化合物は近接した二つのアセチレン部位をもち、空間を介した軌道相互作用が存在する。これを反映して、光照射または加熱条件下で同一の[2+2]付加環化体を与えることを見出した。機構解析の結果、光反応が協奏機構である一方、熱反応では段階的な電子環状反応により進行することを明らかにした。さらに熱反応の活性化エネルギーと縮環部位の芳香族性との相関を明らかにし、チオフエン縮環部位の酸化的な脱芳香族化により、[2+2]型環化がより低温で進行することを見出した。先の生成物であるチオフエン縮環ビフェニレンが電子供与性かつ非発光性であったのに対して、その酸化体は電子受容性で強い発光を示した。

また、チオフエン縮環デヒドロアヌレンを金属還元することにより、異なる様式の渡環環化が進行し、チオフエン縮環ヘプタレンが得られることを見いだした。さらに、ヘプタレンを二電子還元することで芳香族化できることを実験と理論の両面により示した。縮環部位の効果の理解を目的に、ベンゼン縮環ヘプタレンを同様の方法で合成し、その二電子還元体を単離した。ベンゼン縮環体は負電荷が局在化した非芳香族骨格をとり、縮環部位がヘプタレン骨格の電子構造に大きな摂動を与えることを明らかにした。

さらに、骨格を拡張したチオフエン縮環テトラキスデヒドロ[16]アヌレンを設計し、ジチエニルブタジインの酸化的カップリングを検討したところ、目的物ではなく、さらに渡環環化が進行したビスデヒドロ[8]アヌレンが得られることを見出した。これを基質に用いた分子内環化により、縮合多環ペンタレンへと誘導した。生成物は、高い反芳香族性を示し、長波長域の光吸収や酸化還元特性を示した。さらに理論計算により、縮環部位の芳香族性を高くすることで、ペンタレン骨格の反芳香族性の調整が可能なことを見出した。

以上のように申請者は、チオフエン縮環デヒドロアヌレンの反応性を基軸に数々の特異な縮環 π 電子系を合成し、物性を明らかにした。これらは、合成化学のみならず材料化学に新たな知見を与える重要な結果である。よって、申請者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。