

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 12276 号
------	---------------

氏 名 横井 寛生

論 文 題 目

The Chemistry of Pentabenzozacorannulene
(ペンタベンゾアザコラニューレンの化学)

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	伊丹 健一郎
委員	名古屋大学	准教授	三宅 由寛

論文審査の結果の要旨

横井寛生君提出の論文「The Chemistry of Pentabenzozacorannulene (ペンタベンゾアザコラニユレンの化学)」では、骨格中心に窒素原子を有する新規お椀型 π 共役分子の合成法を開発し、その物性と反応性について明らかにしている。さらに、導入した窒素原子に基づく機能性についても探索している。各章の概要は以下の通りである。

第一章では、お椀型 π 共役分子(バッキーボウル)の研究背景について述べている。バッキーボウルの一般的な物性および機能性について言及し、その代表的な合成法を紹介している。また、遷移金属触媒を用いた分子内カップリング反応によるお椀型 π 共役分子の合成例についても取り上げ、その有用性を説明している。後半では、分子骨格内にヘテロ原子が組み込まれたバッキーボウル(ヘテロバッキーボウル)の研究について述べている。これまでに合成されたヘテロバッキーボウルについて紹介し、現在においてもその報告例が極めて少ないことを問題として挙げている。さらに、既存のヘテロバッキーボウルが骨格外周部にヘテロ原子をもつものに限定されることに触れ、骨格内部にヘテロ原子をもつ新しいタイプのお椀型 π 共役化合物を合成することの重要性を説明している。

第二章では、骨格中心に窒素原子をもつお椀型 π 共役分子ペンタベンゾアザコラニユレンの合成および物性について述べている。N-アリアルミノフェナントレンの酸化によりピロール縮環型二量体が高収率で得られることを発見し、この二量体をペンタベンゾアザコラニユレンの前駆体として利用している。最終的には、遷移金属触媒を用いた分子内カップリング反応と組み合わせることでペンタベンゾアザコラニユレンの合成を達成した。さらに、X線結晶構造解析により、ペンタベンゾアザコラニユレンがお椀型構造をもつことを示し、そのボウル反転挙動についても解明している。また、電気化学測定によりこの化合物が窒素原子に基づく高い電子供与性を有することを明らかにしている。この性質を生かし、電子不足な性質をもつフラレンの包接に取り組んでいる。その結果、結晶中および溶液中でペンタベンゾアザコラニユレンとフラレンが強く会合することを見いだした。その包接能は従来のお椀型 π 共役分子よりも優れており、フラレン類の分離・精製への利用が期待できる。得られた包接錯体の物性についても解明しており、結晶状態で高い電荷移動度を示すことを見いだしている。また、ペンタベンゾアザコラニユレンが強酸存在下で容易に一電子酸化されて空気中でも安定なラジカルカチオン種を生成することを発見している。これらは、炭素のみで形成される従来のお椀型 π 共役分子ではみられない挙動であり、導入した窒素原子が化合物の物性に大きな影響を及ぼすことを示している。

第三章では、ペンタベンゾアザコラニユレン二量体の合成を達成し、その物性およびフラレン包接挙動について述べている。X線結晶構造解析により、二量体とフラレンが結晶中で1:2包接錯体を形成することを明らかにしている。また、溶液中では結晶中とは異なり1:1包接錯体が生成することを解明している。さらにこの溶液を濃縮すると、二量体とフラレンからなる高次多量体得られることを見いだしている。高次多量体の構造は固体吸収スペクトル測定により明らかにしており、カプセル型構造を構築しながら多量化していることを突き止めている。本研究では、ペンタベンゾアザコラニユレンの優れたフラレン包接能をさらに発展させ、従来の炭素のみで形成されるお椀型 π 共役化合物では困難であった含フラレン高次多量体の合成に成功している。これらの結果は、お椀型 π 共役分子とフラレンを用いた新たな超分子ポリマーを設計する上で重要な知見を与える。

第四章では、お椀型構造をもつラジカルカチオンの反応性について解明している。ペンタベンゾアザコラニユレンのラジカルカチオンが結晶中において内部の炭素同士で結合を形成し、二量化することを見いだしている。また、溶液中においても低温では同様の二量化が進行することを明らかにしている。さらに、このラジカルカチオンと求核剤との反応では、内部炭素で反応が進行することを発見している。平面構造をもつラジカルカチオンでは結晶中および溶液中で内部炭素への結合形成は進行しないことを明らかにしており、お椀型化合物の内部炭素の反応性の高さを実証することに成功している。本研究では、お椀型化合物の反応性を構造の観点から考察しており、歪曲化合物の内部での反応性を理解する上で有用な知見を与える。

以上のように本論文では、これまで未知であった骨格内部に窒素原子をもつお椀型分子ペンタベンゾアザコラニユレンの合成を達成し、導入した窒素原子に基づく物性、反応性および機能性を明らかにした。本研究は、ヘテロ原子によりお椀型化合物に様々な機能性を付与できることを実証した初めての例であり、ヘテロ原子をもつ他の機能性お椀型 π 共役化合物を設計する上で重要な知見を与える。さらに、本研究はヘテロフラレンやヘテロカーボンナノチューブの物性を理解する上でも重要であり、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横井寛生君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。