

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 12277 号
------	---------------

氏 名 吉田 拓矢

論文題目

Studies on Properties of Peripherally Modified Antiaromatic
Norcorroles
(周辺修飾された反芳香族ノルコロールの物性に関する研究)

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	山下 誠
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

吉田拓矢君提出の論文「Studies on Properties of Peripherally Modified Antiaromatic Norcorroles (周辺修飾された反芳香族ノルコロールの物性に関する研究)」は、反芳香族ポルフィリン類縁体であるノルコロールに周辺修飾を施し、その物性の変化について明らかにしている。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、本研究の導入としてまず反芳香族分子の基礎的性質および代表的な応用例、反芳香族ポルフィリン類縁体の研究例を説明している。そして、 16π 共役を持つノルコロールNi錯体 (NiNc) が特に安定で簡単に合成可能な反芳香族ポルフィリンであることおよびノルコロールに関するこれまでの研究について説明し、その周辺修飾を行うことの意義を述べている。

第2章では、ノルコロールのmeso位と呼ばれる位置に様々な置換基を導入する手法を述べている。検討の結果、ノルコロールの2箇所のmeso位に非対称に置換基を導入すれば、分子の安定性を維持しつつ様々なアリアル基を導入できることを明らかにした。合成した非対称ノルコロールは、従来のNiNcとは異なり長波長領域に強い吸収帯を示した。実測および理論化学計算による検証の結果、この吸収帯は導入した電子供与基からノルコロールへ中心への電荷移動遷移 (CT) であると帰属した。さらに、非対称ノルコロールは置換基に依存して結晶構造中で異なる分子配列を示すことを発見した。そこで、TRMC法と呼ばれるマイクロ波を用いた測定法により電荷移動度を評価したところ、分子配列の違いによってノルコロールの電荷移動度に変化が現れることを明らかにした。このような物性や分子配列の変化はノルコロールに対して非対称に置換基を導入することの有効性を示している。

第3章では、ノルコロールに対する求核的アミノ化反応について述べている。NiNcをブチルアミンに溶解させるのみでアミノ化反応が進行し、1つまたは2つのアミノ基が位置選択的に導入されたアミノノルコロールが得ることを発見した。この反応は空気中の酸素共存下で効率よく進行し、空気下での条件を用いるとブチルアミン以外のアミンの導入も可能であることを明らかにした。反応の位置選択性についてはノルコロールのLUMOの係数の偏りのよって説明している。電気化学測定から、得られたアミノノルコロールは非常に電子豊富な性質を示すことを明らかにした。この性質は、反芳香族性に由来したノルコロールの低い酸化電位が強い電子供与基であるアミノ基の影響を受けさらに低くなった結果であると考察している。

第4章では、NiNcの共役をベンゼン環によって拡張したテトラベンゾノルコロールNi錯体 (NiTBNc) とジベンゾノルコロールNi錯体 (NiDBNc) を合成し、反芳香族ポルフィリンであるノルコロールに対するベンゼン縮環の効果を調べている。NiTBNcとNiDBNcはベンゾポルフィリンの合成法である逆Diels-Alder反応を利用して合成し、これらの分子の構造はX線結晶構造解析により明らかにした。 ^1H NMR測定より、NiTBNcとNiDBNcの反芳香族性は一般的な場合とは逆にベンゼン縮環により強くなっていることを明らかにした。実測および計算から、2つのベンゾノルコロールは非常に小さいHOMO-LUMOギャップを持つことがわかり、この狭いギャップが強い反芳香族性を誘起したと考察している。さらにNiTBNcとNiDBNcの物性を詳細に調べ、温度可変NMR測定および磁気物性測定からベンゾノルコロールが一重項ジラジカル性をもつことも明らかにした。強い反芳香族性およびジラジカル性の発現は環電流計算などの種々の理論的な解析からも支持された。この結果はHOMO-LUMOギャップと反芳香族性および開殻性の相関を示す当該分野における重要な知見である。

第5章では、ベンゾノルコロール無金属体 (H2TBNc) を合成することで、第4章で述べた強い反芳香族性についてさらに詳細に明らかにしている。H2TBNcの合成は、既報で開発されたノルコロール銅錯体の合成とその脱金属処理を利用して行った。これらのH2TBNcの構造はX線結晶構造解析により同定している。その ^1H NMRを測定すると、環内部の水素原子は57 ppm付近という極めて低磁場領域に現れ、強い環電流効果 (反芳香族性) によって脱遮蔽した水素原子の観測に成功した。また、H2TBNcにおいてもNiTBNcの場合と同様に非常に小さいHOMO-LUMOギャップをもつことが明らかになった。

第6章では、本研究の結論を与えている。

以上のように本論文では、ノルコロールを土台として反芳香族分子の様々な周辺修飾による物性制御について明らかにしている。これらの結果は、反芳香族分子に対する基礎学術的な理解を深めるだけでなく、その有機デバイス等への応用に向けた分子デザインの指針となりうる重要な知見であり、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吉田拓矢君は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格があると判断した。