

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 加藤 健太

論 文 題 目 Synthesis and Properties of Corannulene-based
Nonplanar Aromatic Hydrocarbons

(コラニューレンを基盤とする非平面芳香族炭化水素の合成および性質)

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)	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	理化学研究所環境資源科学研究センター	
	チームリーダー 博士 (工学)	萩原 伸也

論文審査の結果の要旨

非平面芳香族分子は、その平面から大きく歪んだ π 共役電子系に由来する多様な動的挙動や光・電子物性を示す。これまでお椀型や鞍型およびらせん構造をもつ非平面芳香族分子が積極的に研究されており、構造に起因する魅力的な性質が明らかにされてきた。さらにこれらの湾曲構造を複合化させることで膨大な種類の非平面構造が構築できる。またそれらは同時に特異な物性が理論予測されているエキゾチックナノカーボンの部分構造である。したがって、複数の湾曲構造をもつ非平面芳香族分子の創製は、非平面 π 共役電子系の性質解明のみならずエキゾチックナノカーボン研究の基礎となる。しかし、 π 共役電子系に複数の湾曲構造を組み込むことは難しく、合成および性質解明が進んでいないのが現状である。

申請者は複数の湾曲構造をもつ非平面 π 共役系の性質解明を目指し、独特なうねり構造を有するワープドナノグラフェン (WNG: $C_{80}H_{30}$) に注目した。WNGはコラニュレンの周囲に5つの7員環をもつ巨大な非平面芳香族分子であり、高い溶解性や緑色発光など特異な性質を示す。本研究では、このWNGの反応性や湾曲構造の構築経路解析を行い、得られた知見から類縁体の設計および合成を行うことで複数の湾曲構造を含む π 共役分子の性質解明と利用を目指している。

第1章では、無置換WNGの遷移金属触媒を用いた直接官能基化反応への適用とさらなる官能基変換によるWNG骨格の物性調節について論じている。イリジウム触媒によるC-Hボリル化の反応条件を最適化することで、無置換WNGから位置選択的に10箇所がボリル化されたWNG誘導体を高収率で合成する方法を確立した。さらに本手法でWNGの電子特性の調節が可能であることを実証するために、鈴木宮浦クロスカップリング反応を用いたさらなる官能基変換が行われた。カップリング反応によってアリール基をもつWNGを合成することで、電子構造や光学特性、有機溶媒に対する溶解性はアリール基の種類により調節可能であることを明らかにした。

第2章では、WNGの合成中間体の単離と構造決定について論じている。WNGの7員環が構築されるScholl反応を、少ない当量の酸化剤で行うことで、2種類の合成中間体の単離に成功した。X線構造解析から中間体は7員環を含み負の曲率をもつ新しい非平面芳香族分子であることが明らかとなった。2種類の合成中間体の構造から7員環形成経路を考察した結果、7員環形成が進行する部分構造を明らかにした。この知見は含7員環芳香族の分子設計における有用な指針になる。

第3章では、これまでWNG合成の中間体と考えられていた5重ヘリセンの別法での合成と構造解析について論じている。5重ヘリセンはコラニュレン構造の周りに5つのヘリセン構造をもつ分子であり、高度に密集したヘリセン構造の動的挙動や光学物性に興味をもたれる。しかし、第2章での研究から5重ヘリセンはScholl反応での合成が困難であることがわかっている。そこで別法として分子内直接アリール化を用いて5重ヘリセンを合成した。X線構造解析により、5重ヘリセンはすべてのヘリセン部位が単一のヘリシティーをもつ5回回転対称プロペラ型構造であることが明らかになった。さらにDFT計算からコラニュレン構造の迅速なボウル反転挙動および5つのヘリセン構造の段階的なキラル反転経路を明らかにした。

第4章では、WNGの炭素68個からなる類縁体 (WNG- C_{68}) の合成およびその一次元自己集合について論じている。第2章での研究より、WNGの合成中間体の一つが湾曲構造をもつにもかかわらず結晶中で密に π - π 相互作用していることを明らかにしている。そこで、このWNG合成中間体の骨格であるWNG- C_{68} を設計した。WNG- C_{68} は有機溶媒に溶けやすく、有機ゲルを形成することが明らかとなった。これは低分子量ゲル化剤として機能する無置換芳香族炭化水素として初めての例である。TEMおよびAFMによる繊維状集合体の観察から、WNG- C_{68} の一次元自己集合挙動が確認された。本研究は対称性の低下と非平面化により無置換芳香族炭化水素であっても一次元自己集合化できることを実証している。

以上、本研究ではWNGの位置選択的な直接官能基化と続く官能基変換により無置換の非平面芳香族分子の簡便な物性調節方法が確立された。また、WNGの湾曲構造構築経路の解明から非平面芳香族分子の分子設計指針を提唱した。これらの知見を元にコラニュレンを基盤とした新しい非平面芳香族分子の創製を行うことで、それぞれの非平面芳香族分子の分子形状に由来する特異な分子動的挙動および前例のない自己集積挙動を解明した。本研究は非平面芳香族分子を軸とした新機能の創出だけでなくエキゾチックナノカーボンの構築をめざす上で極めて重要な取り組みである。

以上の理由により、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。