

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 1275 号
------	--------------

氏名 野澤 遼

論文題目

The Chemistry of Stacked Norcorrole Dimers
(積層ノルコロール二量体の化学)

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	京都大学	教授	大須賀 篤弘
委員	名古屋大学	准教授	三宅 由寛

論文審査の結果の要旨

野澤遼君提出の論文「The Chemistry of Stacked Norcorrole Dimers（積層ノルコロール二量体の化学）」は、反芳香族ポルフィリン類縁体であるノルコロールの新規周辺官能基化反応の開発と積層したノルコロール二量体の合成と物性について述べたものである。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、ヒュッケル芳香族化合物とヒュッケル反芳香族化合物の基礎的性質について述べるとともに、非古典的な芳香族化合物の代表的な研究例を紹介している。さらに、積層反芳香族化合物が三次元芳香族性を示すという理論的研究について説明している。また、 16π 共役系を有するソルコロールNi錯体が安定で簡便に合成可能な反芳香族ポルフィリンであることを紹介し、ノルコロールに関するこれまでの研究について説明している。

第2章では、ノルコロールの低いLUMOに注目した反応探索を行った結果について記述している。ノルコロールと様々な求核剤との反応を検討することで、ノルコロールの β 位と呼ばれる位置に様々な置換基を導入する手法を開発することに成功した。すなわち、ノルコロールにシアノ化物イオンまたはチオラートを反応させることで、ノルコロールの β 位を位置選択的に官能基化できる手法を見いだした。また、電気化学測定の結果、 β 位の置換基によってノルコロールの電気的性質を制御できることを明らかにした。

第3章では、積層ノルコロール二量体の合成および三次元芳香族性を実証した結果について述べている。第2章で開発したノルコロールの周辺官能基化反応と遷移金属触媒反応を組み合わせて、ノルコロール二量体を合成した。X線結晶構造解析により、この分子が芳香族化合物とは異なり、非常に近接した積層構造を形成していることを明らかにした。また、積層ノルコロール二量体では積層していないノルコロールと比較して、その結合交替が小さくなっていることを明らかにした。さらに、プロトンNMR測定より、積層したノルコロール二量体では非積層の单量体と比較して、環外周部の水素が大幅に低磁場シフトすることを見いだし、溶液中でもノルコロール二量体が積層し、その反芳香族性が低下していることを明らかにした。また、紫外可視近赤外吸収スペクトル測定より、積層ノルコロールが通常の反芳香族化合物とは異なり、近赤外領域に特異的な吸収を持つことを見いだした。分子軌道計算の結果、この吸収はHOMO-LUMOおよびHOMO-1-LUMO+1遷移に帰属できる吸収であることを明らかにした。通常の反芳香族化合物では、HOMO-LUMO遷移は禁制遷移である。そのため、この性質は、反芳香族ノルコロールを積層したことによって、その電子構造が大きく変化した結果であると考察している。

第4章では、ノルコロールシクロファンの積層構造と三次元芳香族性の関係について調べている。ノルコロールシクロファンはmeso位に3-ブロモチエニル基を持つジブロモジピリニッケル錯体の分子内-分子間二重カップリング反応によって合成した。この構造はX線結晶構造解析により明らかにした。また、プロトンNMR測定より、ノルコロールシクロファンにおいて環外部の β 位の水素が低磁場シフトしていることを明らかにした。さらに、NICS法という計算手法によって、このノルコロールシクロファンが芳香族性を有することを明らかにした。さらにGIMIC法という環電流の可視化法を用いることにより、このノルコロールシクロファンが芳香族化合物に特徴的な反磁性環電流を有することを見いだした。この結果は、積層反芳香族化合物が理論的に予言されていた三次元芳香族性を示すことを実証する実験結果であり、当該分野における重要な知見である。

第5章では、mesoアリールコルフィセンの合成について述べられている。ポルフィリンの構造異性体であるコルフィセンはポルフィリンとは異なる物性を有するが、その低い対称性のためこれまでその合成法は限られていた。そこで、エチニレン架橋ジブロモジピリニン二量体に対しパラジウム塩を反応させることで、従来の方法では合成することができないmesoアリールコルフィセンの合成に成功した。また、エチニレン基上の置換基によってコルフィセンの芳香族性や吸収スペクトルが大きく変化することを見いだした。

第6章では、本研究をまとめ、全体にわたる結論を与えていた。

以上のように本論文では、ノルコロールを土台として積層した反芳香族化合物の合成に成功し、理論的に予言されていた三次元芳香族性を初めて実験的に明らかにした。これらの結果は、古くから研究されているヒュッケル芳香族化合物とは異なる新しい芳香族性の可能性を示している。そのため、反芳香族化合物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野澤遼君は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格があると判断した。