

# 学位論文の要約

題目 Studies on novel nitrogen-incorporated bowl-shaped molecules  
(新規含窒素ボウル状分子に関する研究)

氏名 黄瀬 光稀

## 1. 序論

ボウル状分子は動的ボウル反転挙動、面外異方性、曲面分子との強い相互作用など、平面分子では見られない興味深い性質を持つことが知られている。近年では、ボウル状 $\pi$ 共役化合物に窒素やホウ素、リンといったヘテロ原子を組込むことで、元来の分子には無かったヘテロ原子特有の新たな電子的・構造的性質を付与する研究が精力的に展開されている。しかしながら、ボウル状分子の歪みに起因する副反応や複素芳香環の過度な反応性、有用な前駆体不足等が原因となり、平面分子の場合と比べてヘテロ原子含有ボウル状分子は報告例が限られているのが現状である。本論文において申請者は、ボウル状分子であるサブポルフィリンおよびコラニレン骨格に窒素原子を導入した新規化合物を合成し、酸化還元、蛍光・燐光特性といった電子物性の制御や、構造的非対称性に基づく異性体間での動的挙動の解析に関する研究を行った。

## 2. ベータ位に窒素を導入した縮環サブポルフィリンとメゾ位の置換基効果による電子的摂動

サブポルフィリンは、三つのピロール環から構成される環縮小ポルフィリン類縁体であり、中心の四配位ホウ素に由来するボウル型に曲がった共役系や大きなメゾ位置換基効果などの独自の魅力的な特徴から注目を集めてきた。このサブポルフィリンの共役系に対してヘテロ原子を組込んだ分子もこれまでに報告されており、それらはメゾ位型およびピロール環改変型の二種類に大別できる。申請者は、新規なベータ位型の分子として、ベータ位に含窒素芳香環が縮環したサブポルフィリンを合成し、その特異な全可視領域吸収や近赤外発光、酸化還元特性を解明した。また、サブポルフィリン特有の大きなメゾ位置換基効果が、このベータ位型でも有効であることを示した。

## 3. メゾ位およびアキシアル位にアザクラウンエーテル骨格を有するサブポルフィリンとその金属イオン応答型の蛍光挙動

最近、同一の置換基であってもサブポルフィリン上の置換位置を変更すると、異なる光学物性が発現することが報告された。この研究に着想を得て、申請者はサブポルフィリン

上のメゾ位またはアキシアル位を、アザクラウンエーテルで置換した分子を複数合成し、メゾ位置換型は金属イオン添加に応答して蛍光減少、アキシアル位置換型は蛍光増大する現象を明らかにした。

#### **4. 五回対称性を有する五重臭素化およびヨウ素化コラニュレンの合成とそのヘテロ原子導入前駆体としての有用性の実証**

コラニュレンは中心の五員環の周囲に五つのベンゼン環が縮環した五回対称性ボウル型多環芳香族炭化水素で、有機分子には稀有な五回対称性を保持した周辺修飾コラニュレン誘導体も多数報告されてきた。従来、その合成の起点に用いられるのは五重ホウ素化または五重塩素化コラニュレンのいずれかであった。しかしながら、これらは特定のクロスカップリング反応には不向きであり、その欠点を補完する高汎用性の合成前駆体が望まれていた。このような状況の下、申請者は高収率かつ簡便に五重臭素化およびヨウ素化コラニュレンを合成する手法を確立した。また得られたハロゲン化体にカップリング反応を施して新規五重ホスフィニル化コラニュレンを合成することにより、そのヘテロ原子導入コラニュレン前駆体としての有用性を実証した。

#### **5. 五回対称性のコラニュレン-アザヘリセン複合体とそれらのヘリセン反転とボウル反転の組合せによる特異な構造的ダイナミクス**

第四章で述べた五重臭素化コラニュレンを出発原料として、五重アザヘリセン-コラニュレン複合体を合成した。複合体内に組込まれた窒素原子に起因して、1) 固体および溶液状態での高い発光特性や長寿命低温燐光、多段階酸化挙動といった大幅に摂動を受けた電子物性と、2) 非対称構造によるボウルキラリティの発現が確認された。特に後者は、アザヘリセン部位の五つのヘリセンキラリティとの組合せにより、極めて複雑で解析困難な構造的ダイナミクスが想定されたが、近年開発された反応経路自動探索プログラムを活用することでその各異性体間の変換経路網の全貌を網羅的に解明した。その結果、複合体のボウルおよびヘリセン反転の活性化障壁は、無置換コラニュレンや対応する一重アザヘリセンの活性化障壁と比べて著しく低下することが明らかとなり、実際に温度可変 NMR 測定の結果とも整合することを示した。

#### **6. コラニュレン二重縮環ピロールとその高い発光特性の解明**

第五章で述べた複合体の合成の反応条件を応用することで、申請者はピロールが縮環したコラニュレン二量体を合成し、一連の含窒素縮環コラニュレン群の中で最大の蛍光量子収率と最長の低温燐光寿命を持つことを明らかにし、理論計算と併せてその由来についての考察を深めた。