

京都大学	博士（工学）	氏名	中莖 祐介
論文題目	Studies on π -extended helicenes (π 拡張ヘリセンに関する諸研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、らせん状ナノグラフェン分子の精密合成法の開拓および、分子機能の解明を目的として (1) 独自の合成戦略に基づく π 拡張らせん分子の合成、(2) 軌道相互作用の設計に基づく、低 HOMO-LUMO ギャップ分子の創出、(3) 実測と量子化学計算に基づく分子機能の調査という 3 点について研究を行った結果を論じたものである。論文の本体は、π 拡張ヘリセンの合成法について論じた序論と、以下に示す 7 章で構成されている。</p> <p>第 1 章では、光反応と引き続き芳香族化反応を組み合わせた、均一な π 拡張らせん骨格を構築する新しい合成戦略の構築を行った。歪みを持たない前駆体に対して、一挙に歪みを導入する Scholl 反応とは異なり、2 段階の反応による段階的な歪みの導入を行ったことが本合成戦略の鍵であった。合成した π 拡張[7]ヘリセンは、800 nm に現れる吸収端から考えて、小さな HOMO-LUMO ギャップを持ち、円二色性の非対称因子が 1.6% におよぶ優れたキラル光学特性を示すことが明らかになった。量子化学計算によって計算されたラセミ化の活性化障壁は 187 kJ/mol であり、無置換の[7]ヘリセンと同様に安定ならせんキラリティーを有することが示唆された。また、過渡吸収測定の結果に基づき、最低励起状態において時定数が 1 ピコ秒程度の超高速の無輻射失活過程が存在することを明らかにした。</p> <p>第 2 章では、<i>m</i>-フェニレン構造を持つ前駆体に対する分子内閉環メタセシス反応を鍵工程として、一挙に 6 つの芳香環を構築することで、大きならせん径を有する π 伸長[7]ヘリセン誘導体の高効率合成を行った。合成したらせん分子の吸収末端が 400 nm 程度に現れたことから、π 伸長ヘリセン骨格の小さな有効共役長が示唆された。大きならせん径に由来して、合成した拡張ヘリセンは非常に小さなラセミ化の活性化障壁を持ち、25 °C でのエナンチオマーの半減期が 0.4 ミリ秒程度であると計算された。また量子化学計算に基づいて、π 伸長ヘリセンが元の[7]ヘリセンと比べて、1/10 程度の小さな分子バネ定数を有することを明らかにした。</p> <p>第 3 章では、第 1 章で報告した π 拡張[7]ヘリセンに加えて、π 拡張[5]および[9]ヘリセンの合成を行った。定常状態吸収スペクトルの測定により、らせんの伸長に伴い、π 拡張ヘリセンの励起エネルギーは大きく減少することが明らかになった。無置換のヘリセンと比較して小さな励起エネルギーを有することから、π 拡張らせん骨格は大きな有効共役長を有することが示唆された。合成したらせん分子はいずれも、長波長域の特徴的な吸収帯において優れた円二色性特性を示し、その非対称因子はらせんの巻き数の増加に伴って 15 倍もの向上を見せた。π 拡張[7]ヘリセンが高速な無輻射失活過程を有することは、第 1 章において明らかにされている。本章では過渡吸収測定によって、π 拡張[5]および[9]ヘリセンにおいても、高速な無輻射失活過程が存在することを明らかにした。また、π 拡張[2<i>n</i> + 1]ヘリセンの高速な励起ダイナミクスが、低エネルギーの円錐交差に起因することをスピン反転 DFT 計算によって見出した。加えて、π 拡張ヘリセンの円錐交差点における分子構造は、シクロヘキサトリエンの光閉環反応における円錐交差点の構造と類似していた。このことから、らせん内周部におけるポリエンの部分構造が、超高速の無輻射失活に寄与していることを見出した。</p> <p>第 4 章では、非制限密度汎関数法を用いて、交換相互作用の減衰定数に基づくらせん状分子ワイヤの電子輸送特性について理論的検討を行った。計算の結果 π 拡張ヘリセンは、無置換のヘリセンと比較して半分以下の減衰定数を示すことが明らかになった。同時に π 拡張ヘリセン骨格は、優れた分子ワイヤとして知られるリレンに匹敵する電子輸送特性を持つことが示唆された。π 拡張らせん状ワ</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	中莖 祐介
<p>イヤにおけるスピ密度分布に基づき、π拡張らせん骨格の優れた電子輸送特性が、らせん内周部に沿ったポリエーレン様の電子構造に起因することを見出した。</p> <p>第5章では、熱的に安定ならせんキラリティーを有する近赤外発光色素として拡張[7]ヘリセンの設計・合成を行った。目的とするらせん分子は、第1章で確立した、光反応と酸化的芳香族化反応を組み合わせた戦略に従って合成された。本研究では、分子を構成する構成ユニットであるジベンゾ[a,c]アントラセンについて、軌道係数が大きな炭素原子間を結合させることで、ユニット間の軌道相互作用を大きくしたことが、低HOMO-LUMOギャップ分子創出の鍵となった。また、らせん内周部のポリエーレン性を低減させたことが、円錐交差領域をエネルギー的に不安定化することで、分子の発光機能の発現につながった。結果として合成されたテトラベンゾ[7]ヘリセン(C₄₄H₂₄)は、850 nmに及ぶ近赤外領域で幅広い蛍光を示す、キラル発光材料として働くことを見出された。</p> <p>第6章では、偶数個の芳香環からなるヘリセンのペリ位を均一に拡張することで、π拡張[4]および[6]ヘリセン骨格を有する中性ラジカルの合成を行った。合成したラジカル分子は、大気下室温状態においても高い安定性を示し、スピントラップ剤であるTEMPOを過剰量共存させた場合においても、吸収スペクトルにおいて明確な変化が認められなかった。EPR測定および量子化学計算により、π拡張ヘリセニルラジカルの安定性の鍵は、(1)大きなスピ密度を有するらせん内部の活性な炭素原子が、周囲の芳香環による効率的に保護されていること、および、(2)らせんの巻き数の増加に伴ってスピ密度が有効に非局在化することの2つに起因することを見出した。合成したπ拡張[6]ヘリセニルラジカルは安定ならせんキラリティーを有しており、その円二色性の非対称因子は1100 nmという近赤外域において0.6%であった。有機ラジカル分子が一般に長波長領域に吸収帯を持つことを考慮すると、安定ならせんラジカルの設計・合成は、近赤外域で動作するキラル光学素子の創出につながるものと考えられる。</p> <p>第7章では、均一に共役が拡張されたπ拡張[5]ヘリセンと、更なる共役の拡張を行った誘導体に対する高効率な合成法を開発した。第3章において、6π電子系の両末端の炭素原子が近接した構造を有する円錐交差が、励起状態における高速な失活過程に大きく寄与することを見出されている。本研究では、らせん内部にtブチル基のような嵩高い置換基を導入することにより、円錐交差領域のエネルギーを不安定化することで、らせん分子の発光機能を発現させることに成功している。また吸収・発光スペクトルの測定に基づき、らせん外周部の共役を拡張することで、HOMO-LUMOギャップが増大するという興味深い現象を見出した。加えて、外周部の拡張に伴って、らせん分子の蛍光量子収率は1.3%から78%へと大幅な向上を見せることが明らかになった。円二色性シグナルの減衰挙動について、温度依存性を調査することで、外周部の拡張に伴ってラセミ化の活性化障壁が大幅に向上することを見出した。</p>			

氏名	中 莖 祐 介
----	---------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、らせん状ナノグラフェン分子の精密合成法および、分子機能の解明を目的として研究を行った結果を論じたものであり、7章から構成されている。

第1章では、光反応と引き続き芳香族化反応を組み合わせた、均一な π 拡張らせん骨格を構築する新しい合成戦略の構築を行った。合成した π 拡張ヘリセンは、800 nm に現れる吸収端から考えて、小さなHOMO-LUMOギャップを持ち、優れたキラル光学特性を示した。

第2章では、閉環メタセシス反応を鍵工程として、大きならせん径を有する拡張 [7]ヘリセン誘導体の精密合成を行った。DFT 計算により、拡張ヘリセンは元の[7]ヘリセンと比べて柔らかい分子バネとして機能することが示唆された。

第3章では、第1章で報告した π 拡張[7]ヘリセンに加えて、 π 拡張[5]および[9]ヘリセンの合成を行った。らせんの伸長に伴い、分子の励起エネルギーは大きく減少し、 π 拡張らせん骨格の大きな有効共役長が示唆された。また、 π 拡張 $[2n+1]$ ヘリセンの高速な励起ダイナミクスが、低エネルギーの円錐交差に起因することを見出した。

第4章では、UDFT 計算を用いて、交換相互作用の減衰定数に基づくらせん状分子ワイヤの電子輸送特性について理論的検討を行った。その結果 π 拡張ヘリセンは、優れた分子ワイヤとして知られるリレンに匹敵する電子輸送特性を持つことが示唆された。また、 π 拡張らせん骨格の優れた電子輸送能力がらせん骨格のポリエーレン様の電子構造に起因することを見出した。

第5章では、熱的に安定ならせんキラリティーを有する近赤外発光色素として拡張[7]ヘリセンの合成を行った。合成したテトラベンゾ[7]ヘリセン ($C_{44}H_{24}$) は、850 nm に及ぶ近赤外領域で幅広い蛍光を示す、キラル発光材料として働くことが示唆された。

第6章では、 π 拡張[4]および[6]ヘリセニルラジカルを合成した。合成したラジカル分子は、大気下室温状態においても高い安定性を示し、スピントラップ剤である TEMPO を過剰量共存させた場合においても、吸収スペクトルにおいて明確な変化が認められなかった。EPR 測定および量子化学計算により、 π 拡張ヘリセニルラジカルの安定性の鍵は、(1) 大きなスピン密度を有するらせん内部の活性な炭素原子が、周囲の芳香環による効率的に保護されていること、および、(2) らせんの巻き数の増加に伴ってスピンの有効に非局在化することの2つに起因することを見出した。

第7章では、均一に共役が拡張された π 拡張[5]ヘリセンと、更なる共役の拡張を行った誘導体に対する高効率な合成法を開発した。本章では、らせん内部に t ブチル基のような嵩高い置換基を導入することにより、円錐交差領域のエネルギーを不安定化することで、らせん分子の発光機能を発現させることに成功している。分光測定により、らせん分子の蛍光量子収率が π 拡張に伴って大きく向上することを見出した。また、 π 拡張がラセミ化の障壁を向上させる有力な手法であることを見出した。

以上、本論文は π 拡張らせん分子に対する独自の合成戦略の確立と、実測および量子化学計算に基づく分子機能の解明を行った研究であり、学術上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年2月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。