

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	松尾 悠佑
論文題目	Development of Saddle- or Helical-distorted Nitrogen-doped Nanographenes via Oxidative Fusion Reactions (酸化縮環反応を用いた鞍型やらせん型構造を有する含窒素ナノグラフェンの創出)		
(論文内容の要旨)			
<p>分子内酸化的カップリングである酸化縮環反応はショール反応としても知られており、形式的にはC-H、C-Hカップリングであるため反応前駆体に特定の官能基を必要としない。そのため多環芳香族炭化水素 (PAH) を合成する上で有用な反応である。元来、平面構造のPAHを合成する上で非常に強力であったが、近年では非平面型PAHの合成にも適用されるようになってきた。しかしながら苛烈な反応条件を要するため、ひずみに起因する副反応や複素芳香環の過度な反応性の影響でヘテロ元素を有する非平面型PAHの合成に適応された例は限定的である。本論文において申請者は、構造的に柔軟なオルトフェニレン架橋された前駆体に対してショール反応を適用することでサドル型分子およびヘテロヘリセンの新規合成に取り組み、電子物性やキラル特性の制御および非平面構造に起因する動的挙動の解析に関する研究を行った。</p> <p>まず申請者はピロールとチオフェンから成る環状混成六量体に対してショール反応を適用することで部分的にC-C結合が生成したシクロファン型の[5]ヘリセンダイマーが選択的に得られることを明らかにした。また理論計算による反応順序の解析を行い、分子のひずみエネルギーが生成物に与える影響について考察した。</p> <p>続いて申請者はピロール環状五量体に対するショール反応によってπ共役したヘテロサーキュレンとして最大のペンタベンゾペンタアザ[10]サーキュレンの合成を行った。このサーキュレンは中心に十員環を有しておりX線結晶構造解析より浅いサドル型構造をとることを確認した。十員環構造の結合長や芳香族性を評価することで[10]サーキュレンにおいて放射状に二重結合が伸びるラジアレンとしての共役系の寄与が大きいことが示唆された。また、温度可変NMRや低温蛍光スペクトル測定と理論計算とを組み合わせることで[10]サーキュレンの速いサドル反転挙動を明らかにした。</p> <p>また、申請者はピロールとチオフェンから成る環状混成五量体に対して酸化縮環を施すことで、クローズド[7]ヘリセンを合成した。このヘテロヘリセンは、酸化剤として[ビス(トリフルオロアセトキシ)ヨード]ベンゼン (PIFA) を用いることでピロールのβ位における位置選択的な二量化を起こした。二量体は約1.6 Åの長いC-C結合を有しており、溶液中でUV光を照射することでC-C結合の開裂を伴って再度単量体を与え、可逆的な二量化挙動を示した。単量体のみ青色蛍光及びCPL発光を示すためturn-on型のCPLスイッチとしての働きを検討した。</p> <p>さらに申請者は、異なるらせん長を有するアザ[n]ヘリセン ($n = 9-19$) の系統的合成を行った。近年、ヘリセンの動的構造とキラル特性に注目が集まっており、キラル特性を向上させる有望な戦略としてらせん径の伸長やヘテロ元素の導入が研究されている。一方で、特に三層以上の構造を有する長尺のヘリセンは中心層に対する上下の層からのひずみや安定性の問題から合成は困難である。申請者は、本研究で合成した全てのアザヘリセンについてX線結晶構造解析を行い、特にアザ[17]ヘリセンと[19]ヘリセンは三層構造であることが判明した。いずれのアザヘリセンもピロール部位における溶媒分子との水素結合によりTHFやアセトンに対して高い溶解性を示し、吸収・蛍光スペクトルにおいてはらせん長の伸長に応じて赤色シフトが観測された。また光学分割を行い、CD・CPLスペクトルの測定も行った。アザヘリセンの系統的合成を通してヘリセン長依存の構造物性相関及びキラル光学特性に関する考察を行った。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

申請者は非平面ヘテロナノグラフェンの合成アプローチとして酸化的縮環反応を提案し、オルトフェニレン架橋を有する前駆体を用いることで種々のヘテロサーキュレン及びヘテロヘリセンの合成を達成した。ヘテロナノグラフェンの合成において酸化的縮環反応は副反応や転位反応を伴うため報告例が限定的であるため、前駆体化合物を適切な設計や反応条件の検討を踏まえて酸化的縮環反応の有用性を示したことは本論文全体を通じて特筆すべき点である。

申請者はまず環状混成六量体の酸化的縮環によって不完全に縮環が進行したヘテロヘリセンを得られることを明らかにした。理論計算によって縮環の順序に関する考察を行い、部分構造のHOMOエネルギー準位及び生成物のひずみエネルギーによって縮環の順序を説明した。ヘテロ元素を含む π 共役系化合物に対するショール反応はあまり発展していないため、理論計算による反応解析には大きな意義がある。

続いて申請者は酸化的縮環を用いて初のヘテロ[10]サーキュレンの合成を達成した。シクロデカペンタエンは非常に不安定であり、また十員環骨格を有するナノグラフェンの合成が存在しないため、十員環構造の芳香族性や動的挙動を明らかにするための基盤となる化合物である。また、 π 共役系分子の構造的ダイナミクス解析をする際にGRRMが非常に強力な手法であることを示した点でも重要性が高い。

また申請者は酸化的縮環を用いて合成したヘテロヘリセンが外部刺激によって単量体と二量体での相互変換が可能であり、**chiroptical switch**として機能することを見出した。ヘリセン骨格自体が外部刺激に応答するシンプルな系は報告が限定的であり、本研究の特筆すべき点である。また、二量体は二つのヘリセンが平行にスタックした特異な構造をとっており、NCIプロットを用いてヘリセン二量体における分子内の π - π 相互作用の解析をおこなった点も重要性が高い。

最後に申請者は長さの異なるアザヘリセンの系統的合成を達成した。長鎖ヘリセンは安定性と溶解性の問題で合成が困難であるが、申請者が設計したアザヘリセンはこれらの問題を解決しており、長いヘテロヘリセンを合成する上で優れた基盤となる可能性を秘めている。また申請者は合成した全てのアザヘリセンの結晶構造を明らかにしており、特にアザ[19]ヘリセンは現状最長のヘテロヘリセンである。六種類のアザヘリセンの構造パラメータや(キラル)光学特性、電気化学特性などを理論計算も踏まえて比較し、ヘリセン長に基づく物性の変化を明らかにした点は特筆すべきである。

以上のように申請者は、酸化的縮環反応の適応可能範囲に着目し、含窒素ヘテロサーキュレン及びヘテロヘリセンの合成に取り組んだ。また、これら含窒素ナノグラフェンの電気化学特性や光学物性を変調並びに構造的ダイナミクスやキラリティに関する研究に従事した。これらは今後の非平面ヘテロナノグラフェンの新たな合成指針としてナノグラフェン化学の発展に大きく貢献する重要な成果である。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和6年1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た結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降