

論文内容の要旨

博士論文題目

ジベンゾジヒドロピレンの革新的合成法の開拓と光学特性の研究

(Development of novel synthetic methods of dibenzodihdropyrenes and study of their photophysical properties)

氏 名 森本 裕詞

(論文内容の要旨)

クロミック分子は、外部環境に応答するスイッチング材料として機能を発揮する。分子全体の電子構造が変化するため、色彩以外にも酸化還元電位、導電性、発光性や材料の形質など、物理的/化学的物性も大きく変化する。フォトクロミック分子を材料として利用する場合、戻り速度の調整や繰り返し耐久性などが課題となる。とくに、近赤外領域に吸収・発光をもつフォトクロミック分子はこれまでに合成例が少なく、合理的な分子設計指針も示されていない。本論文では、申請者がフォトクロミック化合物研究に至る契機となった可動性ユニットを含む色素材料の合成・解析に関する研究と、鈴木-宮浦クロスカップリング反応に基づく近赤外吸収フォトクロミック分子の革新的な改良合成法の開拓と物性評価による分子設計指針の確立について論じられている。

1章では、フォトクロミック分子やアヌレン分子などの最近の研究について触れ、本博士論文の背景と概要について述べた。

2章では、フェロセンのシクロペンタジエニル環をポスト修飾で拡張する合成法を開拓し、フェロセン縮環ペリレンイミド二量体の吸収スペクトルを解析した。H 会合体様式であるにもかかわらず吸収スペクトルが長波長シフトする理由を理解するために量子化学計算を行い、Fe(II)イオンを軸に二面角をずらすことで同位相の軌道が重なり、through-space に加えて through-bond の強い相互作用が生まれることを明らかにした。

3章では、従来、出発基質から合成ステップ数が9段階と長く、任意の置換基の導入も困難で研究が発展してこなかったジベンゾジヒドロピレンの、クロスカップリング反応に基づく簡便な新規合成法を開拓した。ジベンゾジヒドロピ

レン閉環体は最外周をサーキットとする 22π 系の環電流が流れることを、光照射下の NMR や単結晶構造解析などの実験及び理論計算から明らかにした。熱戻り反応の半減期と活性化障壁の間の相関関係を見出し、ジベンゾジヒドロピレン誘導体の半減期を合成前に設計できることになった。

4 章では、さらに拡張した 30π 系の発現を目指してジナフトジメチルジヒドロピレンの合成に挑戦した。室温下では熱戻り半減期が短いジナフトジメチルジヒドロピレンを極低温下で紫外光を照射することで、吸収スペクトル観測に成功した。吸収末端が 1500 nm まで観測され、 30π 系アヌレンを出現させることに成功した。また、立体障害としてメチル基を導入すると、開環・閉環構造に加えて新しい局所安定構造が生じ、3つの状態を可逆的に変化可能なフォトクロミック分子となることを見出した。

5 章で本論文を総括した。鍵反応として鈴木-宮浦クロスカップリングを用いることで、外部刺激によって物性を変化するフォトクロミック化合物の簡便な合成法を開拓し、構造に由来する特異な機能の発現を達成した。また、量子化学計算を積極的に取り入れることで、置換基と半減期の相関を明らかにした。本博士論文で得られた知見は、フォトクロミック分子の設計指針を示すとともに、構造を制御した分子性ナノカーボンの分子設計への応用が期待できる。

(論文審査結果の要旨)

本論文では、近赤外吸収フォトクロミック分子の新規合成戦略の開拓と、得られた化合物の物性評価に基づく分子設計指針の確立を行った。

外部刺激によって結合の組み替えが起こり、可逆的に色彩が変化するクロミック分子は、外部環境に応答するスイッチング材料として機能を発揮する。分子全体の電子構造が変化するため、材料の色彩以外にも酸化還元電位、導電性、発光性や材料の形質など、物理的/化学的物性も大きく変化する。光に応答する π 共役系有機化合物に基づくフォトクロミック分子を材料として利用する場合、戻り速度の調整や繰り返し耐久性などが課題となる。とくに、近赤外領域に吸収・発光をもつフォトクロミック分子は合成例が少なく、合理的な分子設計も示されていないことが課題となっている。

最初にフェロセンのシクロペンタジエニル環をポスト修飾で拡張する合成法を開拓し、フェロセン縮環ペリレンイミド二量体の吸収スペクトルを解析した。H 会合体様式であるにもかかわらず吸収スペクトルが長波長シフトする理由を理解するために量子化学計算を行い、Fe(II)イオンを軸に二面角をずらすことで同位相の軌道が重なり、through-spaceに加えて through-bond の強い相互作用が生まれることを明らかにした。

ジベンゾジヒドロピレンは、従来、入手可能な出発基質からの合成ステップが9段階と長く、任意の置換基の導入も困難なため、長らく研究が発展してこなかった。森本氏はジベンゾジヒドロピレンに様々な置換基の導入を可能とする、クロスカップリングに基づく簡便な新規合成法を開拓することで、その物性を詳細に解析した。ジベンゾジヒドロピレン閉環体は最外周をサーキットとする 22π 系の環電流が流れることを、光照射下の NMR や単結晶構造解析などの実験、及び理論計算から明らかにした。得られたジベンゾジヒドロピレン誘導体の熱戻り反応の半減期と活性化障壁の間の相関関係を見出し、ジベンゾジヒドロピレン誘導体の半減期が合成前に設計できることになった。

これらの知見に基づきジベンゾジヒドロピレンをさらに拡張した 30π 系のジナフトジメチルジヒドロピレンの合成に挑戦した。室温下では熱戻り半減期が

短いジナフトジメチルジヒドロピレンの閉環状態の吸収スペクトルについて極低温下で紫外光を照射することで観測に成功した。開環体と比較すると吸収末端が長波長シフトし 1500 nm まで観測され、30 π 系のアヌレンを出現させることに成功し、これまでに報告されているフォトクロミック分子の中でも特異的な性能を示すことを明らかにした。さらに、熱戻りを抑えて閉環構造を安定化するために立体障害としてメチル基を導入すると、開環・閉環構造に加えて新しい局所安定構造が生じ、3つの状態（溶液色は緑・紫・無色）を可逆的に変換可能なフォトクロミック分子となることを見出した。

以上、本論文では、ジベンゾジヒドロピレンの合成、反応性、電子的特徴を深く理解することで、ユニークな構造と物性を有する一連のフォトクロミックジベンゾジヒドロピレンの合成・評価に成功した。本博士論文で得られた知見は、目的に応じて構造を制御する必要のあるフォトクロミック化合物の分子設計に応用でき、今後のナノカーボン材料の発展に貢献できる。審査委員一同は、本論文が博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認めた。