

## 論文内容の要旨

博士論文題目

ナノカーボン分子の低対称化による機能発現に関する研究

(Studies on functionalization of nanocarbon molecules by desymmetrization)

氏名 上原 慧士

(論文内容の要旨)

本研究では、ナノカーボン分子の低対称化による新たな機能発現を目指した。化学的に安定でシンプルな低分子有機化合物を共有結合でつなぎ、強力な空間的相互作用や $\pi$ 共役を異方化することで、円偏光発光(CPL)や光近赤外吸収などの光物性発現を達成した。

第1章では、多環芳香族炭化水素およびナノカーボン材料の構造や特性について、分子の対称性に着目して概観し、博士論文の概要について述べた。

第2章では、1,8-ナフタレン架橋コロネン2量体とそのキラルなツイスト型二層ナノグラフェンの光物性を報告した。コロネンを1,8-ナフタレン架橋することによって生成する回転異性体を分離し、さらに anti 体を光学分割し、キロプティカル特性を明らかにした。その結果、円二色性(CD)スペクトルの Cotton 効果に対応する bisignate な CPL を観測し、その理由について考察した。

第3章ではナフタレンの構造異性体で非交互非ベンゼノイド芳香族化合物であるアズレンと1,8-ジブromonaフタレンのクロスカップリング反応を行い、アズレン縮環二量体を得た。縮環によって900 nm まで吸収スペクトルが長波長シフトした。さらに新たにできる7員環の反芳香族性を、シクロヘプタトリエニルアニオンの $8\pi$ 電子系の挙動と考察した。

第4章では1-ホウ素化アズレンと1,8-ジブromonaフタレンとのクロスカップリング反応で、ナフタレンの1,8位とアズレンの1,8位が縮環した、ペリレンの構造異性体ベルデンを単離することに成功した。さらにオリゴリレンの一部のナフタレンをアズレンで置換した、置換オリゴリレンの合成、構造、物性について述べた。従来のオリゴリレンと比較し炭素原子一つの位置の違いにより引き起こされる物性変化が大きく、特に吸収スペクトルで顕著であった。対称性を

下げることで起きる異方性化から、 $sp^2$  炭素数 30 という低分子で近赤外領域 (0.75–1.4  $\mu\text{m}$ ) を吸収する化合物の合成を達成した。

次に二次元方向への拡張が物性におよぼす影響に興味をもち、第 5 章では、アズレンの 2 位でベンゼン環に置換し、隣接するフェニル基と縮環し得られる二次元拡張アズレン置換ヘキサベンゾコロネン (HBC) の合成と物性について述べた。1,4-アズレン二置換ベンゼンおよび 1,2,4,5-アズレン四置換ベンゼンは部分的な縮環反応しか進行しなかった一方、1,3,5-アズレン三置換ベンゼンで完全縮環体を得た。近赤外領域までの吸収を示したが、母骨格構造である HBC と比べて長波長シフトとモル吸光係数は制限されていた。一方、一次元方向に伸長する交互置換オリゴリレンとは異なり、5 つ以上の可逆な酸化波を観測できたことで、多電子供与化合物としての特長が有ることを見出した。

既知の分子の積層・縮環位置を工夫することで、シンプルな分子性ナノカーボンの低対称化から生じる光物性の変化について解明した。本博士論文で得られた知見は、目的に応じた分子ナノカーボンの設計や合成の簡便化だけでなく、新たな機能性の付与にもつながると期待できる。第 6 章では今後の展望を示し本論文の総括としている。

### (論文審査結果の要旨)

本論文では、多環芳香族炭化水素およびナノカーボン材料の構造や特性について、分子の対称性に着目して研究を行っている。高対称なナノカーボン分子を低対称化することによって発現する特異な機能の開拓を目指し、強力な空間的相互作用や $\pi$ 共役を異方化することで、高対称性化合物では発現しない円偏光発光や近赤外吸収などの光機能性を達成した。

二層ナノグラフェンとして、1,8-ナフタレン結合で架橋したコロネン二量体の合成に成功し、anti 体は、キラルにねじれた二層構造のナノグラフェンであることを明らかにした。anti 体を光学分割し、円二色性(CD)および円偏光発光(CPL)スペクトルを測定した結果、CD スペクトルでは最も長い吸収波長で Cotton 効果が観測された。この Cotton 効果に対応して CPL スペクトルも途中で符号の入れ替わる非常に珍しい bisignate CPL を観測し、この理由について考察している。また、ナフタレンの構造異性体であるアズレンを用いて分子を低対称化し、ヘリセン様アズレン二量体はその効率的な $\pi$ 共役の拡張により、近赤外領域までの吸収を示した。新たに構築された7員環は、ナフタレンと2つのアズレン5員環の1,2位から構成された環構造となり、その共役構造から反芳香族性を示すシクロヘプタトリエニルアニオンの $8\pi$ 電子系の挙動を示したと考察している。さらに、ペリレンの一つのナフタレンをアズレンに置き換えた分子が、同じ $sp^2$ 炭素20個からなる $\pi$ 共役分子であるにもかかわらず、非対称化によって分子内分極が発生し全く異なる光学特性を示すことを明らかにした。ここからアズレンとナフタレンを交互に縮環した一連のリレン構造異性体の合成法を確立し、対称性を下げることで起こる芳香族性の異方性化を利用し低分子量で近赤外領域の吸収を達成した。一方、アズレンとベンゼン環を交互に縮環した一連のヘキサベンゾコロネン(HBC)誘導体の合成法を確立し、1,3,5-アズレン三置換ベンゼンでは完全縮環体を得ることに成功した。共役系内に組み込まれたアズレンとその効率的な $\pi$ 共役の拡張により、近赤外領域までの吸収を示したが、母骨格構造である HBC と比べて長波長シフトとモル吸光係数の増大はそれほど顕著ではなかった。一方、一次元方向に伸長する交互置換オリゴリレンとは異なり、5つ以上の可逆な酸化波を観測できたことで、多電子供与化合物としての特長が有ることを見出している。長波長化をおさえ化学的安定性を確保しつつレドックス活性を向上する分子設計として利用できるかと結論した。

以上、本論文では、分子性(サブナノサイズ)ナノカーボンの合成と物性について非対称化に注目して研究し、既知の分子の積層・縮環位置を工夫することでシンプルな分子性ナノカーボンの異方性化から生じる光物性の変化について解明した。本博士論文で得られた知見は、目的に応じた分子ナノカーボンの設計や合成の簡便化だけでなく、新たな機能性の付与にもつながると期待できる。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。