



|              |                                                                                                                                                 |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | Synthesis of Extended Pi-Conjugated Systems Consisting of Multiply Fused Dehydrobenzo[12]annulenes                                              |
| Author(s)    | 吉村, 崇                                                                                                                                           |
| Citation     | 大阪大学, 2007, 博士論文                                                                                                                                |
| Version Type |                                                                                                                                                 |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/47295">https://hdl.handle.net/11094/47295</a>                                                             |
| rights       |                                                                                                                                                 |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

|               |                                                                                                                                           |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名           | 吉 村 崇                                                                                                                                     |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (工 学)                                                                                                                                 |
| 学 位 記 番 号     | 第 2 1 2 5 5 号                                                                                                                             |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成 19 年 3 月 23 日                                                                                                                          |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当<br>基礎工学研究科物質創成専攻                                                                                                         |
| 学 位 論 文 名     | Synthesis of Extended Pi-Conjugated Systems Consisting of Multiply Fused Dehydrobenzo[12]annulenes<br>(複数のデヒドロベンゾ[12]アヌレンが縮合した拡張パイ共役系の合成) |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 戸 部 義 人<br>(副査)<br>教 授 宮 坂 博 教 授 伊 藤 正 教 授 直 田 健<br>助教授 草 部 浩 一                                                               |

### 論 文 内 容 の 要 旨

炭化水素の中でも水素/炭素比の小さな化合物はカーボンリッチ化合物とよばれ、機能性材料への応用の観点から精力的に研究されている。カーボンリッチ化合物の多くは  $sp^2$  混成炭素によって構築されたパイ共役系であり、 $sp$  混成炭素で構成されるアセチレンユニットを含むものはあまり知られていない。アセチレンは直線的な構造を持ち、 $sp^2$  混成系とは異なる電子状態を有することから、 $sp$  混成炭素を含むカーボンリッチ化合物は電子的、光学的に新奇な物性を示すと期待される。以上の観点から、申請者は、ベンゼン環をアセチレンで架橋した構造を有するトリベンゾヘキサデヒドロ[12]アヌレン ([12]HDBA) を構造単位とし、これが複数縮合した構造を有する新しい拡張パイ共役系化合物を設計し、これらの合成と物性の調査を目的として研究を行った。

合成に先立ち、各化合物の母核となる構造に対して B3LYP/6-31G\* 基底関数を用いた DFT 法による理論計算を行い、縮環様式の違いによる構造と物性への影響について予測を行った。まずこれらの中央のベンゼン環の芳香族性と [12]アヌレン骨格部の反芳香族性に関して、構造的な指標および磁気的な指標を用いた評価を行った。次に、有効共役鎖長の異なる化合物を設計し、HOMO-LUMO ギャップを見積もることにより、結合様式とパイ電子の非局在化との関係について調べた。

[12]HDBA が縮合した平面性の高い構造を合成するにあたり、従来類似骨格の合成に用いられているものと同様のクロスカップリング反応を用いることは困難と予想される。そのため、柔軟な単結合によって環を形成した後に二重の脱離反応によって三重結合を形成させる方法を用いることにし、モデル系についてその最適化を行った。最適化した条件を適用することにより、縮合の様式が異なる複数の二環状の [12]HDBA や、三環状の [12]HDBA の合成に成功した。得られた化合物の  $^1\text{H}$  NMR 化学シフトに基づき、上述の理論的計算の結果とあわせて、これらの化合物における芳香族性に関して検証した。また、紫外可視吸収および蛍光スペクトルに基づき、構造と電子状態に関する関係について調査した。

## 論文審査の結果の要旨

炭化水素の中でも水素/炭素比の小さな化合物はカーボンリッチ化合物とよばれ、機能性材料への応用の観点から精力的に研究されている。カーボンリッチ化合物の多くは  $sp^2$  混成炭素によって構成されたパイ共役系であり、 $sp$  混成炭素で構成されるアセチレンユニットを含むものはあまり知られていない。アセチレンは直線的な構造を持ち、 $sp^2$  混成系とは異なる電子状態を有することから、 $sp$  混成炭素を含むカーボンリッチ化合物は電子的、光学的に新奇な物性を示すと期待される。本論文は、 $sp$ - $sp^2$  混合混成系を有する新奇な共役パイ電子系化合物として、複数のヘキサデヒドロトリベンゾ[12]アヌレン ([12]HDBA) が縮合した化合物に着目し、それらの合成と性質の調査について記述したものである。

第1章では、カーボンリッチ化合物に関する研究ならびにアヌレン化学の背景や、近年、機能性材料の観点から関心がもたれているデヒドロベンゾアヌレン類の研究例について述べている。

第2章では、理論的な研究に基づき複数の [12]HDBA が縮合した化合物の芳香族性や電子的な性質を予測した結果について述べている。すなわち、複数の [12]HDBA が縮合した化合物の構造に対し、密度汎関数法を用いた構造の最適化を行った。得られた構造を基にして構造的指標ならびに磁氣的指標を用いた芳香族性、反芳香族性の評価を行い、環縮合の様式がそれらに与える影響について議論している。さらに、各化合物の HOMO-LUMO ギャップを算出し、共役の経路と電子的な性質の関係についても議論している。

第3章では、複数の [12]HDBA が縮合した化合物の合成と性質の調査について述べている。すなわち、系中で脱保護を行いながら同時に収束的なカップリング反応を行う方法や、柔軟な単結合形成を経て二重の脱離反応を行い三重結合へと導く方法を用いることによって、菱形、プーメラン型、台形、三つ葉型を有する、複数の [12]HDBA が縮合した化合物の合成に成功している。さらに得られた化合物に対して、 $^1H$  NMR を用いた実験的な芳香族性の調査や、電子スペクトル、蛍光スペクトルを用いた電子的性質の調査を行い、環縮合の様式と芳香族性の関係、ならびに共役の経路と電子的性質の関係を実験的に明らかにし、第2章で行った理論的予測と比較検討している。

以上のように本論文は、理論的、実験的両面から、複数の [12]HDBA が縮合した化合物の性質を明らかにしたものである。これらの結果は、機能性共役パイ電子系化合物の化学の発展に貢献するものであり、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。