

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	今川 大樹
学位授与の要件	学位規則第 4 条第①・2 項該当		
論 文 題 目			
Molecular Design to Escape Antiaromaticity: Changes in Structure and Reactivity (反芳香族性を解消する分子設計により誘起される構造と反応性の変化)			
論文審査担当者			
主 査	准教授	中本	真晃
審査委員	教 授	吉田	拡人
審査委員	教 授	安倍	学
審査委員	教 授	大山	陽介
審査委員	名誉教授	山本	陽介
〔論文審査の要旨〕			
<p>本論文は、単離可能な反芳香族分子を主題とし、その不安定性の解消を駆動力とする分子変換と、それに伴って誘起される分子構造の多様性および特異な電子状態の解明を目指した研究である。</p> <p><math>\pi</math> 共役とは、分子の構造や性質を理解するために欠かせない要素の一つである。特に閉じた環状 <math>\pi</math> 共役系においてはその電子数に応じて特徴的な性質を示すことは「芳香族性」としてよく知られており、環状 <math>4n\pi</math> 共役系に生じる不安定化のことを特に「反芳香族性」という。理論的にはこの不安定性の起源は、縮退した SOMO の存在と説明されるが、実際には Jahn-Teller 効果により分子構造が変化し、結果として生じる小さな HOMO-LUMO ギャップを特徴とする。この小さな HOMO-LUMO ギャップは、機能性有機分子開発において有望視され、応用を指向した安定な反芳香族性分子の開発が活発に進められている。そこで反芳香族分子の構造多様性の実現とその特異な電子状態の理解を深めるために研究に取り組んできた。</p> <p>我々はこれまでに、単離可能なテトラシリル置換シクロブタジエン上の置換基変換法を開発し、置換基の影響によってシクロブタジエン骨格が電子的な摂動を受けることを明らかとしてきた。LUMO の低下は Diels-Alder 反応活性を高め、形式的にベンゼンとの付加環化に続く、ベンゼンの解裂反応を見出している。また、2 つのシクロブタジエンを連結した分子では、ジラジカル性を強く発現することが分かっている。これらの結果は、シクロブタジエンにおける反芳香族不安定化を駆動力とした特異な分子構造あるいは反応性の発現と解釈できる。この背景のもと本研究では、反芳香族性の解消を分子設計の指針とし、反芳香族不安定化により誘起される構造と反応性の変化を明らかにすべく以下の研究を行った。</p> <p>第 1 章では、反芳香族分子の歴史的背景や理論解釈、国内外の研究状況、特にシクロブタジエンの研究動向に焦点を当てた調査結果をまとめてある。</p>			

第2章では、ホウ素やリンを含むシクロブタジエンの合成を試みた。目標化合物は得られなかったものの、光異性化の促進を目的として用いた光増感剤、9,10-ジシアノアントラセン（以下 DCA）と Lewis 酸、トリスペンタフルオロフェニルボラン ( $B(C_6F_5)_3$ , 以下 BCF) が錯形成し、Lewis 付加体を形成することを見出した。

第3章では、合成したジシアノアントラセン Lewis 付加体の分子構造と光物性を詳細に調査し、スタッキング構造を抑制・エキシマー発光を阻害し、固体蛍光量子収率の増加を明らかにした。

第4章では、反芳香族ジシアノアントラセンジアニオンにおける Lewis 酸の影響を調査し、実験的に検証した。DCA ジアニオンの量子化学計算から反芳香族性の起源を明らかとするとともに、アニオン性反芳香族分子における Lewis 酸の効果を明らかにした。

第5章では、シクロブタジエンを起点としたシラピラミダンの世界初の合成に成功した。これまでに高周期類縁体は合成されているものの、シラピラミダンにおいては対応する安定な原料が存在しないためその合成は未達成であったが、シクロブタジエンの高反応性を活かしその合成に初めて成功した。

第6章では、従来法では困難であった反芳香族分子の自在合成に向け、シクロブタジエンコバルト錯体の置換基変換法を開発し、多様な分子群の構築に取り組んだ。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。

備考：審査の要旨は、1,500 字以内とする。