

氏名	戸澤仁志
学位の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	甲理第176号(文部科学省への報告番号甲第630号)
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	2017年3月16日
学位論文題目	キノイド型 π 共役系ユニットを用いた新反応開発と機能性分子の創製
論文審査委員	(主査) 教授 羽村季之 (副査) 教授 山田英俊 准教授 畠山琢次

有機 π 電子系の化学は、独特の構造を持つ多様な分子の合成を軸に、新規物性・機能の開拓を目指して大きく進展している。中でも、複数のベンゼン環が縮環した多環式芳香族化合物は新しい機能の宝庫であり、その研究は有機半導体や有機磁性体の開発、機能性色素や光反応性分子の創製、自己組織化に基づく超分子集合体の創製、など多岐に渡る。しかしながら、芳香族分子を適切に連結して多環式芳香族骨格を精密に合成する手法は乏しく、また、機能性発現に重要な官能基を選択的に導入する方法は限定され、新物質創製への展開が阻まれている。

本研究では、多環式芳香族化合物の構成ユニットであるキノイド構造に着目し、潜在的に高い反応性を有するキノイド型 π 共役ユニットを合成素子とする反応集積化法の開発とこれを活用した高次縮環芳香族分子の合成を検討している。特に、機能の宝庫でありながら未だに有効な合成手法が確立されていない円盤状芳香族ポリケトンとして、集積化による特徴的な物性の発現が期待されるスターフェン型芳香族ポリケトンの効率的合成法の開発に取り組んでいる。また、新規に合成可能になった芳香族ポリケトンのリチウム二次電池の正極材料として利用し、その性能評価を行っている。さらに、キノイド型 π 共役ユニットを機能性発現のための鍵構造として利用し、これに多様な π 共役系ブロックを導入した機能性色素の創製と、新しい色素を用いた色素増感太陽電池への応用を図っている。

論文内容の要旨

本論文は、3章からなる。第1章では、イソベンゾフラントリマーの多重環化付加反応とスターフェン型芳香族ポリケトンの合成について述べている。10 π 共役系のイソベンゾフランは、キノイド構造に基づく高い反応性を示す。例えば、これとオレフィンとの熱的な[4+2]環化付加反応によって多環式骨格を構築できるが、キノイド構造を同一分子内に複数持つ分子を新たな π 電子系を縮環させるための合成ユニットとして利用できれば、多様な分子構造の創出が期待できる。これに対して著者は、トリスエポキシトリナフチレンがイソベンゾフラントリマーの合成等価体として利用できることを見出し、これを各種捕捉剤の共存下で加熱するとイソベンゾフラントリマーの発生とともに三重環化付加反応が連続的に起こり、三方向への反応集積化が可能であることを明らかにしている。この際、3回の環化付加反応はいずれも立体選択的に起こり、得られる三重環化付加体を酸性条件で脱水・芳香族化することによってスターフェン型芳香族ポリケトンに誘導できることを示している。この反応集積化で重要なポイントは、反応条件の適切な選択によって二重環化付加体を選択的に合成できること、さらにこれを足がかりとしてさらなる骨格の伸長が可能なことである。実際、加熱時間の短縮によって選択的に生成する二重環化付加体を新たな合成ユニットとして利用す

ることによって、ユニークな π 共役構造を有する巨大芳香族ポリケトンの合成に成功している。

第2章では、スターフェン型芳香族ポリケトンのリチウム二次電池の正極活物質への活用について述べている。第1章で合成可能になったスターフェン型芳香族ポリケトンは、サイクリックボルタンメトリー測定により、6電子移動型の可逆的な還元挙動を示すことを明らかにしている。この特徴的な多電子還元システムを二次電池の正極材料として活用するべく、これを用いて作製したペレット状電極の充放電試験を行ったところ、その放電容量はすべてのカルボニル基が還元された際の理論容量を大きく超えることを見出している。これはスターフェン型分子の集積化による還元状態の安定化の寄与が働いているものと推測されている。さらに、充放電を繰り返し行い、そのサイクル特性を調べたところ100サイクル目においても容量の低下幅は小さいことを明らかにしている。このように、スターフェン型芳香族ポリケトンは容量及びサイクル特性の面で優れ、新たな正極活物質として有望であることを示している。

第3章では、イソベンゾヘテロールの合成と機能性色素の創製について述べている。著者は、イソベンゾフランのワンポット合成法を利用して芳香環上に電子供与性置換基および電子求引性置換基を持つ多官能性イソベンゾヘテロールを効率良く合成できることを明らかにしている。また、この合成を基盤として、蛍光プローブとしての利用が期待される水溶性色素の合成に成功している。さらに、ドナー・アクセプター型のイソベンゾヘテロールを色素とする色素増感太陽電池への展開を図っている。デバイスの作成にあたり、半導体電極 (TiO_2) や酸化還元電解質 (I^-/I_3^-) からの電子移動を考慮して、あらかじめ理論計算によって候補化合物を選んだ後、デバイスの作成とその特性を評価した結果、イソベンゾチオフェンあるいはイソベンゾセレノフェンを π スペーサーとして、立体的に嵩高い置換基を導入すると優れた太陽電池特性を示すことを明らかにしている。

論文審査結果の要旨

π 共役系有機化合物は物性科学・材料科学における重要な物質群であるが、これらを構成する芳香族化合物の合成には大きな制限がある。特に、高次構造を選択的に構築するための合成手法がほとんどないため、新しい物性や機能の宝庫である π 共役系分子を自在に合成するための新しい合成方法論の開拓が望まれている。このような背景の下、本論文ではキノイド型構造を新たな π 電子系を縮環させるための合成ユニットとして利用し、これの反応集積化による高次縮環芳香族分子の合成とそれらを活用した機能性材料への応用・展開を検討している。その結果、前駆体分子の巧みな設計によりイソベンゾフラントリマーの発生が可能であることを見出し、これを合成ユニットとする三方向への反応集積化によってスターフェン型芳香族ポリケトンの合成を達成している。この合成で特筆すべき点は、反応条件の適切な選択によって骨格の伸長を自在に行えることである。これにより、ユニークな π 共役構造を有する巨大分子の合成にも成功し、本法が有効な合成手法のない円盤状型芳香族ポリケトンの合成法として優れていることを示している。また、多段階酸化還元システムの構築を可能にする芳香族ポリケトンの特徴を活かして、スターフェン型分子をリチウム二次電池の正極活物質として利用し、これが高い電子受容能力に基づいて優れた特性を示すことを明らかにしている。さらに、独自に開発したイソベンゾヘテロール合成法を基盤として、ドナー・アクセプター型の色素分子の合成にも成功し、これを用いた色素増感太陽電池に応用・展開し、高い変換効率を達成している。

以上のように、著者はスターフェン型芳香族ポリケトンをはじめとする二次元に π 共役系が拡張された多様な分子群がキノイド型 π 共役ユニットを合成素子とすることによって効率良く合成できることを明らかにしており、ユニークな物質群を合成可能な新しい合成化学を発見している。また、キノイド型 π 共役ユニットを機能性発現のために重要な母骨格として利用し、具体的な機能性材料の創製にも成功している。今後、キノイド型 π 共役ユニットを用いる反応集積化によってこれまでアプローチが困難であったナノスケールに

至る多様な π 共役系分子群の精密合成が可能になり、新たな物性や機能の発見に基づく機能性材料の創出に繋がるものと期待される。

本論文の内容は、査読付き国際誌に筆頭著者として1編の英語論文 (*Chem. Lett.*) を発表している。また、国際会議で本論文の内容をポスターで1件、国内の会議では口頭で4件、ポスターで4件、筆頭著者として発表している。審査委員は、本論文の内容を中心に面接と公開の論文発表会を行い、著者が研究内容と研究手法の十分な理解とともに関連する分野についても学識を有し、また将来の研究遂行に対しても優れた能力を持つことを確認することができた。以上のことより、審査委員会は本論文の著者が博士(理学)の学位を授与されるに足る十分な資格を有するものと判断した。