

## 審査の結果の要旨

氏名 時丸 祐輝

博士課程における研究内容に関しまとめた学位請求論文「Synthesis of Nitrogen-Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using 1,3-Dipolar Cycloaddition of Azomethine Ylides (アゾメチンイリドの1,3-双極子付加環化反応を用いた含窒素多環芳香族炭化水素の合成)」について審査を実施した。

第1章では1.1.多環芳香族炭化水素、1.2. ボウル型の多環芳香族炭化水素、1.3. 窒素化学種を骨格内に有する多環芳香族炭化水素、1.4. ヘテロ原子を骨格内に有するボウル型の多環芳香族炭化水素の概略が歴史的背景や研究分野の動向といった点について具体例と共に紹介したのち、これら4つの節を踏まえて、章末では本論文における研究課題として、ヘテロ原子を望みの形式で多環芳香族炭化水素に導入する新規手法の開発と、合成法の存在しなかったヘテロ原子の導入されたボウル型の多環芳香族炭化水素の合成法が開発が記述されている。

第2章では、アゾメチンイリドを骨格内に有する多環芳香族炭化水素の開発および開発したアゾメチンイリド種の1,3-双極子付加環化反応を用いた含窒素多環芳香族炭化水素に関して述べられている。1節で1,3-双極子付加環化反応に関する背景に触れた後、それを用いた含窒素多環芳香族炭化水素合成への応用の新規性が述べられている。合成したアゾメチンイリド種は種々のアルケン・アルキンに対して1,3-双極子付加環化反応し、得られた付加体は引き続き酸化的脱水素化によって対応する含窒素多環芳香族炭化水素に変換であると示されている。この手法は、高度に縮環したピロール種を合成する手法として有用であり、拡張性の高い方法として、当該領域インパクトを与えるものである。

第3章では、2章で開発したアゾメチンイリド種の高い反応性を利用した、ボウル型多環芳香族炭化水素のひとつであるコラニュレンの修飾方法の開発に関して記述されている。1節では、既報のコラニュレンの修飾方法に関する紹介を通じて、コラニュレンに対する1,3-双極子付加環化反応の新規性とその開発の重要性が適切に記述されていた。2節以降では、反応の結果と得られた分子の性質が記述されている。2章で開発したアゾメチンイリドは、コラニュレンに対して良好な収率で1,3-双極子付加環化反応し、引き続き脱水素化によって対応す

るピロール縮環コラニュレンに変換可能であることが示されている。他のアゾメチンイリドとコラニュレンとの類似の条件下での反応結果に関しても比較・検討されており、2章で開発したアゾメチンイリド種の特異的に高い反応性を明らかにしている。また、得られた分子に関して溶媒の極性に依りて発光波長が変化するなどの興味深い特性についても記述されている。

第4章では、窒素を中心に有するコラニュレンの合成法に関する研究について述べられている。1節ではヘテロ元素を有するスマネン類に関する先行研究について触れた後、ヘテロ元素を有するコラニュレン誘導体の新規性に関して言及されており、本研究の位置づけの記述として適当であると認められる。2節以降は合成と合成した分子の性質に関して記述されている。合成は2章で開発した手法を用いて達成されており、改めてアゾメチンイリド種を用いた含窒素多環芳香族炭化水素類合成の有用性を示している。合成した分子に関する構造解析結果について、既知のボウル型多環芳香族炭化水素との比較を交えて論じられている。合成した分子は結晶中で一次的にボウルが重なるように配向していることが明らかにされており、超分子的な応用を考えると非常に興味深い。

第5章では、更に曲面の拡張した  $C_{80-x}N_x$  の部分構造からなるボウル型分子の開発に関する研究について述べられていた。1節では既報のヘテロ原子含有コラニュレン類および、窒素を有するフラーレン誘導体の紹介を通じて、未知の高次アザフラーレン類性質解明の重要性と、それを部分骨格として有する含窒素ボウル型分子の重要性に関して述べられている。2節以降では合成と合成した分子の性質に関して記述されている。3章で開発したコラニュレンに対する1,3-双極子付加環化反応を通じて4章で合成された含窒素コラニュレンと類似の手法により合成可能であることが示されている。合成された分子はX線構造解析の結果深いおわん型構造からなっていることが明らかとされている。また、フラーレンとの会合や、1電子酸化剤によるラジカルカチオンの生成など、曲面の拡張と窒素の導入とに由来する種々の性質も見出されている。

第6章では本論文に示された知見を元に本研究に関する展望が述べられており、今後の研究の発展にむけた重要な指針が示されているものと認められる。

以上を総括して、本論文に示された成果は、曲面を有する多様な含窒素多環芳香族炭化水素へアクセスする上で非常に強力な手段であり、学術的に興味深いのみならず、将来的な炭素材料の精密構築によるイノベーションへ繋がる糸口となるものである。その記述手法に関しても、適切な引用を交え位置づけとともに論理的に記されており、学位論文として不足のないものと認められる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。