T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	直接アリール化と縮環化を利用した開殻一重項リン複素環分子の創製
Title(English)	
著者(和文)	植田恭弘
Author(English)	Yasuhiro Ueta
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10453号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:伊藤 繁和,三上 幸一,田中 健,田中 浩士,桑田 繁樹,後藤 敬
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10453号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

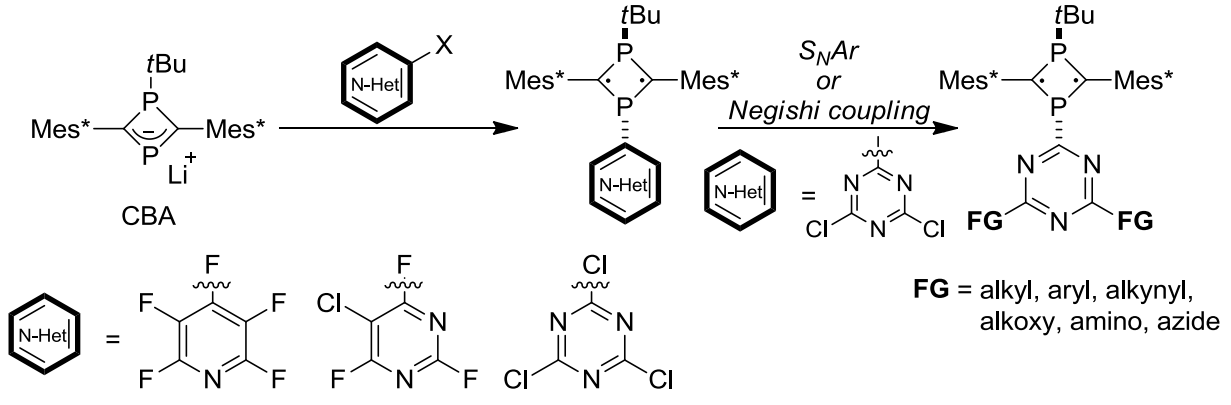
研究論文の要約

論文題目「直接アリール化と縮環化を利用した開殻一重項リン複素環分子の創製」

本論文は、リン複素環ビラジカルに着目し、4 員環ビラジカルの官能基化法が限られていたために、その物性制御が困難であったという課題を克服すべく、4 員環ビラジカルへの芳香環の直接的導入法の開発と得られた誘導体の物性に関して行った研究、および、縮環構造を利用した新規 5 員環ビラジカルの合成法の開拓を目指して行った研究について述べたものである。

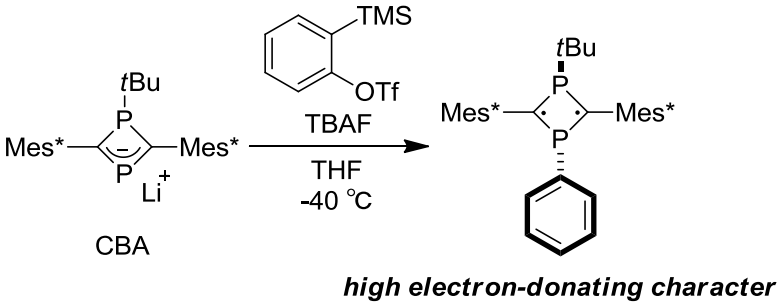
第 1 章「序論」では、ビラジカルの化学を概観し、特に本研究対象となるリン複素環一重項ビラジカルの化学に関して、Niecke らのビラジカルと当研究室のビラジカルについて詳細に説明した。その中で、当研究室のビラジカルの合成法を用いると原理上様々な置換基をリン上に導入できることに触れ、この合成法に基づいた芳香族置換基の導入法の必要性について述べた。また、シクロペンタン-1,3-ジイルを基本とした、安定なビラジカルの創製に向けた設計指針を述べた。

第 2 章「芳香族求核置換反応を利用したビラジカルの合成と構造物性」では、4 員環アニオン(CBA)に対する求電子剤として電子不足芳香環を用い、芳香族求核置換反応により 4 員環ビラジカルに芳香環を導入する反応と、得られた誘導体の物性について述べた。*tert*-ブチルリチウムとホスファアルキンから誘導した CBA に対し、求電子剤として電子不足芳香環を用いて検討を行ったところ、ポリハロゲン化された含窒素複素環が CBA に対するよい求電子剤としてはたらき、4 員環ビラジカル骨格にピリジン環、ピリミジン環、トリアジン環を導入することができることを見出した。さらに、導入したヘテロ環置換基上のハロゲンは変換することが可能であり、特に、トリアジン環を導入した誘導体に関しては、芳香族求核置換反応や根岸カップリング反応により様々な官能基が導入可能であることを見出した。また、ヘテロ環上に導入した官能基によりビラジカルの物性が変化し、特に LUMO の準位に大きく影響を与えることも明らかにした。

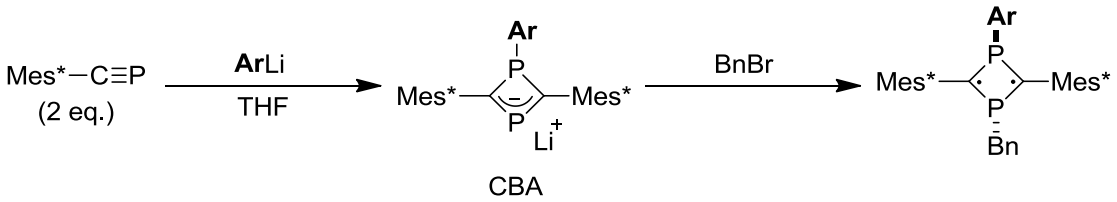


第 3 章「アラインを利用したビラジカルの合成と構造物性」では、第 2 章で述べた芳香族求核置換反応を利用する手法では、電子豊富な芳香環を導入できないという問題点を解決するため、新たな芳香環を導入する手法を見出すべく、非常に求電子性の高い反応中間体であるアラインに着目し、アラインに対する付加反応により 4 員環ビラジカルに芳香環を導入する反応、および、得られた誘導体の物性について述べた。ビラジカルの合成に適したアラインの発生法について検討を行ったところ、アラインの前駆体として *o*-シリルアリールトリフラートを用い、適切な温度

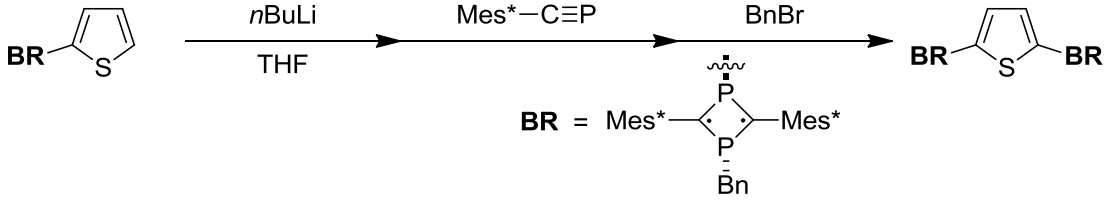
で反応を行うことによりビラジカル骨格にアリール基が導入可能であることがわかった。合成したアリール基が導入されたビラジカルはいずれも高い電子供与性を示すことも確認できた。



第 4 章「アリールリチウムを利用する直接共役を介したビラジカルダイマーの合成と物性」では、CBA を調製するリチウム試薬に着目し、様々なアリールリチウムを用いた 4 員環ビラジカルの合成、および、直接共役でつながったビラジカルダイマーの合成について述べた。脱プロトン化やハロゲンリチウム交換により調製したアリールリチウムを用いる CBA の調製を検討したところ、アニオンが安定化されて求核性が低下しているアリールリチウムでは反応が進行しなかったものの、様々なアリールリチウムにより CBA の調製が可能であり、臭化ベンジルで捕捉することにより、アリール基を有するビラジカルを合成することが可能であった。また、アリール基の *p* 位の置換基の異なるビラジカルの物性を比較することで、酸化還元電位や HOMO-LUMO 遷移に相当する吸収がハメット定数と線形の相関関係にあることも明らかにした。

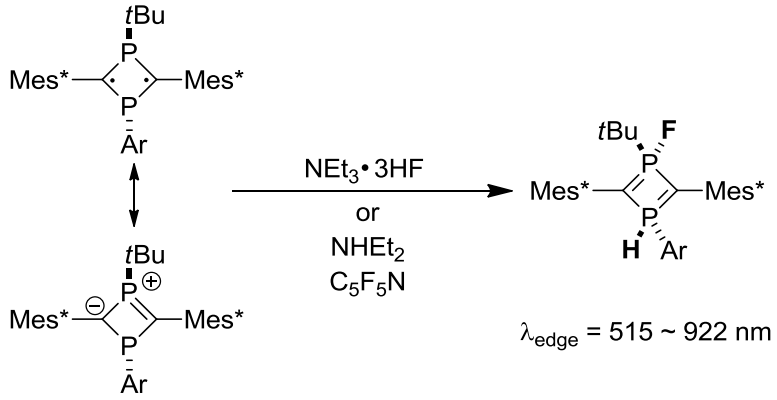


アリールリチウムを用いて合成したビラジカルのうち、チオフェンを導入したビラジカルに関しては、更なるチオフェン上のリチオ化が可能であることを見出したことから、ビラジカルダイマーの合成を試みた。その結果、狙い通りチオフェンをリンカーとしたビラジカルダイマーを合成することができた。このチオフェンをリンカーとしたビラジカルダイマーは、可視部の吸収が長波長シフトするなどの、共役を介してビラジカルが連結されていることに由来した物性の変化が生じることを明らかにした。

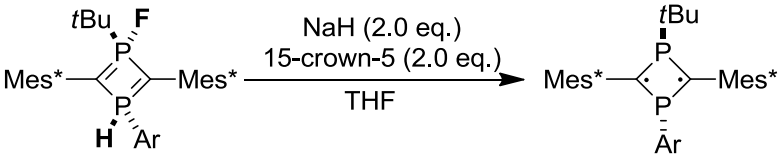


第 5 章「リン複素環ビラジカルの反応性―フッ化水素の付加反応―」では、フッ化水素と 4 員環ビラジカルの反応、および、得られるフッ化水素付加体の物性について述べた。*tert*-ブチル基と芳香族置換基をリン上に有するビラジカルに対し、電子不足芳香環が導入されているビラジカルに対してはトリエチルアミン三フッ化水素酸塩を、電子豊富芳香環が導入されているビラジカ

ルに対してはジエチルアミンとペンタフルオロピリジンから発生させたジエチルアミンのフッ化水素酸塩を作用させることにより、ビラジカルのリン上にフッ化水素が付加した付加体が得られることを見出した。この付加反応は、ビラジカルの共鳴構造の寄与を反映することにより位置選択的に反応し、*tert*-ブチル基を有するリン上にフッ素が、芳香環を有するリン上に水素が付加することがわかった。また、得られたフッ化水素付加体は、導入されている芳香環に LUMO が局在化していることに由来し、可視部の吸収が、電子不足芳香環が導入されている場合には長波長側に、電子豊富芳香環が導入されている場合には短波長側に現れることも明らかにした。

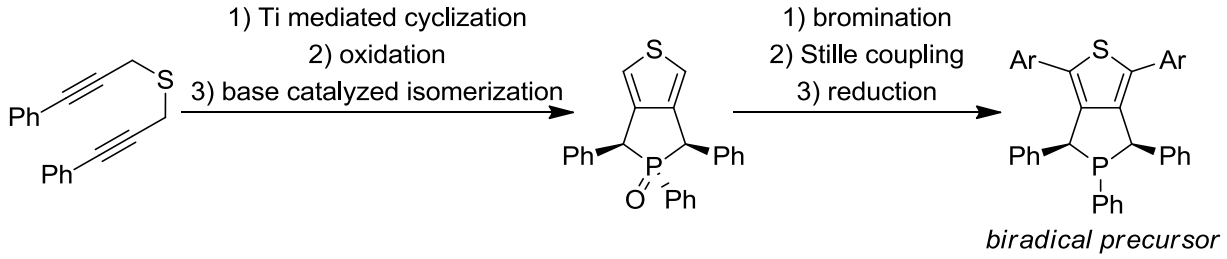


また、電子供与性の芳香環が導入されているフッ化水素付加体に関しては、水素化ナトリウムとクラウンエーテルによりフッ化水素の脱離が進行し、元のビラジカルが再生することも見出した。



Ar = electron rich aromatic ring

第 6 章「ホスホールとチオフェンの縮環構造を基盤とする新規一重項ビラジカルの合成研究」では、新たに設計した 1-ホスファシクロペンタン-2,5-ジイル骨格を有するリン複素環ビラジカルの合成研究について述べた。チタナサイクルを経由した環化反応、続く酸化反応、および、ホスホールからチオフェンへの異性化反応により合成したチオフェンが縮環したジヒドロホスホール骨格から、ビラジカルの発生を検討した。その結果、チオフェン上の臭素化、Stille カップリング、還元により合成したホスホールから、ブロモホスホニウム塩へと誘導し、さらに塩基で処理することにより、目的とする 5 員環ビラジカルから異性化したと思われるホスファアルケンの生成を観測することができた。



第 7 章「結論と展望」では、本研究の結果を総括した。