

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	直接アリア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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	応用化学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	植田恭弘		指導教員 (主)： Academic Advisor(main)	伊藤繁和
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub)	三上幸一

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「直接アリア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」と題し、全 7 章より構成されている。

第 1 章「序論」では、ピラジカルの化学の中でも特に本研究対象となるリン複素環一重項ピラジカルの化学について概説している。当研究室のピ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を指摘し、この合成法に基づいた芳香族置換基の導入法の重要性を述べている。また、併せて、シクロペンタン-1,3-ジイルを基本とした、安定なピラジカルの創製に向けた設計指針を述べている。

第 2 章「芳香族求核置換反応を利用したピラジカルの合成と構造物性」では、4 員環アニオン(CBA)に対する芳香族求核置換反応により 4 員環ピ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ている。*tert*-ブチルリチウムとホスファルキンから誘導した CBA に、求電子剤として電子不足芳香族化合物を反応させることで、4 員環ピ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できることを見出している。さらに、導入したヘテロ環上のハロゲンの変換を検討し、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ている。また、ヘテロ環上に導入した官能基によりピ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を明らかにしている。

第 3 章「アラインを利用したピラジカルの合成と構造物性」では、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べく、アラインに対する付加反応に着目し、4 員環ピラジカルに芳香環を導入する新たな反応の開発と、得られた誘導体の物性について述べている。アラインの発生法を検討した結果、前駆体として σ -シリルアリアルトリフラートを用い、適切な温度で反応を行うことで、ピラジカル骨格に対する電子豊富な芳香環の導入を実現している。また、このように合成したピラジカルは、いずれも高い電子供与性を示すことも明らかにしている。

第 4 章「アリアルリチウムを利用する直接共役を介したピ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、様々なアリアルリチウムを用いた 4 員環ピラジカルの合成および、直接共役でつながったピラジカルダイマーの合成について述べている。アリアルリチウムを用いる CBA の調製法を検討した結果、求核性の高いアリアルリチウムを用いることで効率よく CBA が調製できることを明らかとし、アリアル基を有するピラジカル合成に利用できることを見出している。さらに、この手法を用い、チオフェンをリンカーとしたピラジカルダイマーの合成を達成し、これが対応するピラジカルモノマーよりも可視部の光吸収帯が長波長シフトするなどの、共役を介してピ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ている。

第 5 章「リン複素環ピラジカルの反応性—フッ化水素の付加反応—」では、フッ化水素と 4 員環ピラジカルの反応、および、得られるフッ化水素付加体の物性について述べている。*tert*-ブチル基と芳香族置換基をリン上に有するピラジカルに対し、基質に適したフッ化水素酸塩を作用させることにより、ピラジカルの共鳴構造の寄与を反映した位置選択性に従ってフッ化水素が付加した化合物が得られることを見出している。ここで得られたフッ化水素付加体は、リン上の芳香環に LUMO が局在化していることに由来する光吸収を示し、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可視部の光吸収帯が現れることも明らかにしている。

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ピ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ピラジカルの合成研究について述べている。ビスプロパルギルチオエーテル誘導体からチオフェンが縮環したジヒドロホスホールオキシド骨格を構築し、続いてチオフェン上の変換と還元によりピラジカル前駆体となるジヒドロホスホールの合成を達成している。さらに、このジヒドロホスホールをプ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 員環ピラジカルから異性化したと思われるホスファルケン生成を観測することに成功している。

第 7 章「結論と展望」では、本研究の結果を総括している。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	応用化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名 : Student's Name	植田恭弘		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	伊藤繁和	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	三上幸一	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis is composed of seven chapters.

In chapter 1, the purpose of this thesis is described.

In chapter 2, arylation of 4-membered biradical by using nucleophilic aromatic substitution (S_NAr) reaction for electron-deficient aromatic ring is developed, and the physical properties of the synthesized biradicals are reported. Use of electron-deficient N-heteroaromatic rings as electrophile for cyclic anion enabled the desirable S_NAr reactions.

In chapter 3, arylation of 4-membered biradical by using nucleophilic addition reaction for aryne is developed, and the physical properties of the synthesized biradicals are reported. In the case of the using *ortho*-silylaryl triflate as aryne precursor, aryl groups were successfully introduced to biradical skeleton directly.

In chapter 4, the synthesis of arylated biradicals by using of appropriate aryl lithiums and the biradical dimer containing the direct connection with a conjugated linker are reported. Various aryl lithiums except for low nucleophilic aryl lithiums were available for the biradical synthesis. Furthermore, synthesis of biradical dimer connected by thiophene linker was achieved, and the novel physical properties were characterized.

In chapter 5, the reaction of hydrogen fluoride and 4-membered biradicals and the physical properties of obtained hydrogen fluoride adducts are reported. Biradicals bearing the *tert*-butyl and aryl groups on the skeletal P-atoms reacted with hydrofluoric acid salt regioselectively, and the HF adducts were obtained. The absorption band assigned as HOMO-LUMO transition of this adducts depended on the aryl substituent. The electron-withdrawing group induced the red-shift, and in contrast the electron-donating group induced increase of HOMO-LUMO gap.

In chapter 6, the synthetic study of new P-heterocyclic biradicals composed of 1-phosphapentane-2,5-diyl skeleton is reported. Thiophene-annulated dihydrophosphole was prepared as 1-phosphapentane-2,5-diyl precursor from bispropargyl sulfide derivatives. Isomerization from the desired 1-phosphapentane-2,5-diyl to the phosphalkene was proceeded in the course of dehydrobromination of bromophosphonium salt prepared from the dihydrophosphole.

In chapter 7, conclusion of this research is described.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).