

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ビアリーール架橋1,7-ジインを用いた[2+2+2]付加環化反応による多環芳香族化合物合成法の開発と光学特性
Title(English)	
著者(和文)	村山浩一
Author(English)	Koichi Murayama
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10457号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:田中 健,三上 幸一,村橋 哲郎,田中 浩士,伊藤 繁和
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10457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	（ 工学 ） Doctor of
学生氏名： Student's Name	村山 浩一		指導教員（主）： Academic Advisor(main)	田中 健
			指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「ビアリール架橋 1,7-ジインを用いた[2+2+2]付加環化反応による多環芳香族化合物合成法の開発と光学特性」と題し、トリフェニレン骨格の構築を鍵とする平面および非平面多環芳香族化合物の合成法の開発と光学特性について述べたものである。これまでに様々な多環芳香族化合物が合成されてきたが、現在でも構築不可能な骨格や大量合成が困難な化合物が存在し、これを解決することは有機合成化学が果たすべき重要な役割である。

序論では、平面構造または非平面構造を有する多環芳香族化合物であるトリフェニレン、ヘリセン、ベンゾピセン誘導体の合成法と問題点を述べた。また、カチオン性ロジウム錯体触媒が 1,7-ジインの[2+2+2]付加環化反応に高い活性を示すことを述べ、目的とする多環芳香族化合物の合成スキームを示した。

本論第一章「ビフェニル架橋 1,7-ジインとアルキンまたはニトリルとの[2+2+2]付加環化反応によるトリフェニレンおよびアザトリフェニレン誘導体の合成と応用」では、カチオン性ロジウム触媒を用いることでビフェニル架橋 1,7-ジインとアルキンまたはニトリルとの[2+2+2]付加環化反応が、温和な条件で進行し対応するトリフェニレンおよびアザトリフェニレンが良好な収率で得られることを見出した。また、本反応を応用することでトリフェニレン骨格を有するラダー化合物を合成した。さらに、合成した化合物の光学特性に関して、置換基の導入により極大吸収波長、極大蛍光波長および蛍光量子収率を自在に変化させることができた。

第二章「ビフェニル架橋テトラインとジインとの[2+2+2]付加環化反応によるトリフェニレン骨格を有するシラ[7]ヘリセンの不斉合成と円偏光発光特性」では、らせん構造の外側に張り出したベンゼン環がヘリセンの円偏光発光特性を向上させるという仮説を立て、シラ[7]ヘリセンの不斉合成を検討した。その結果、カチオン性ロジウム触媒存在下、室温にてビフェニル架橋テトラインとヒドロキシ基を有するケイ素架橋 1,4-ジインとの[2+2+2]付加環化反応が進行し、低収率ながら良好なエナンチオ選択性でシラ[7]ヘリセン誘導体が見出された。また、合成したヘリセンの単結晶 X 線構造解析を行い、シラヘリセンがカルバヘリセンよりらせん構造の末端のベンゼン環距離が短くなることが明らかになった。さらに、円偏光発光スペクトルを測定した結果、らせん構造の外側への芳香環導入がヘテロフルオレン骨格を有するヘリセンにおいても、円偏光発光特性の向上に有効であることを見出した。

第三章「ビナフチル架橋 1,7-ジインとアルキンまたはニトリルとの[2+2+2]付加環化反応によるベンゾピセンおよびアザベンゾピセン誘導体の合成と応用」では、カチオン性ロジウム触媒存在下、比較的温和な条件にてビナフチル架橋 1,7-ジインとアルキンまたはニトリルとの[2+2+2]付加環化反応が進行し、中程度から良好な収率でベンゾピセンおよびアザベンゾピセン誘導体が見出された。また、本反応を応用することでベンゾピセン骨格を有するラダー化合物を合成した。さらに、合成した化合物の光学特性に関して、置換基の導入により極大吸収波長、極大蛍光波長および蛍光量子収率を自在に変化させることができた。

第四章「ビナフチル架橋テトラインとジインとの[2+2+2]付加環化反応によるベンゾピセン骨格を有する[9]ヘリセンの不斉合成と円偏光発光特性」では、ヘリセンに含まれるトリフェニレン骨格をベンゾピセン骨格に π 拡張することでより円偏光発光特性が向上するという仮説を立て、[9]ヘリセンの不斉合成を検討した。その結果、カチオン性ロジウム触媒存在下、温和な条件にてビナフチル架橋テトラインと 1,4-ジインとの[2+2+2]付加環化反応が進行し、低収率ながら良好なエナンチオ選択性でベンゾピセン骨格を有する[9]ヘリセン誘導体が見出された。また、合成したヘリセンの単結晶 X 線構造解析を行い、[9]ヘリセンがトリフェニレン骨格を有する[7]ヘリセンよりらせん構造末端のベンゼン環距離が短くなることを明らかにした。さらに、円偏光発光スペクトルを測定した結果より、正と負の二つのピークが重なり打ち消しあっていることが示唆され、[7]ヘリセンのトリフェニレン骨格をベンゾピセン骨格に拡張すると CPL 特性が低下することを見出した。

以上のように本論文では、ビアリール架橋 1,7-ジインの[2+2+2]付加環化反応によりトリフェニレンおよびベンゾピセン骨格を有する多環芳香族化合物の合成法を開発するとともに、光学特性、特にヘリセンの構造と円偏光発光特性の相関に関する重要な知見が得られた。

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) : 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名 : Student's Name	村山 浩一		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	田中 健
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis “Development of synthetic methods and photophysical properties of polycyclic aromatic compounds by [2+2+2] cycloaddition of biaryl-linked 1,7-diyne” described the development of synthetic methods and photophysical properties of planar or non-planar polycyclic aromatic compounds by constructions of triphenylene skeletons. Although various polycyclic aromatic compounds have been synthesized, there have still been skeletons impossible to construct and compounds difficult to synthesize in large quantities. Thus, this is one of the problems to solve by synthetic organic chemistry.

In chapter 1 “Synthesis and application of triphenylenes and azatriphenylenes by [2+2+2] cycloaddition of biphenyl-linked 1,7-diyne with alkynes and nitriles”, I found that the [2+2+2] cycloaddition of biphenyl-linked 1,7-diyne with alkynes and nitriles proceeds under mild conditions by using a cationic rhodium(I) complex as a catalyst to give the corresponding triphenylenes and azatriphenylenes in high yields. Photophysical properties of representative triphenylenes and azatriphenylenes were examined, which revealed that introduction of substituents is able to control the absorption and emission maximum, and quantum yields.

In chapter 2 “Enantioselective synthesis and circularly polarized luminescence of a triphenylene-based sila[7]helicene by [2+2+2] cycloaddition of a biphenyl-linked tetrayne and a diyne”, I found that the [2+2+2] cycloaddition of a biphenyl-linked tetrayne and a silicon-linked 1,4-diyne proceeds at room temperature by using a cationic rhodium(I) complex as a catalyst to give the triphenylene-based sila[7]helicene with a high ee value, although the product yield was low. It was revealed that the activity of circularly polarized luminescence (CPL) of the sila[7]helicene is higher than that for a phenanthrene-based sila[7]helicene.

In chapter 3 “Synthesis and application of benzopicenes and azabenzopicenes by [2+2+2] cycloaddition of binaphthyl-linked 1,7-diyne with alkynes and nitriles”, I found that the [2+2+2] cycloaddition of binaphthyl-linked 1,7-diyne with alkynes and nitriles proceeds under mild conditions by using a cationic rhodium(I) complex as a catalyst to give the corresponding benzopicenes and azabenzopicenes. Photophysical properties of representative benzopicenes and azabenzopicenes were examined, which revealed that introduction of substituents is able to control the absorption and emission maximum, and quantum yields.

In chapter 4 “Enantioselective synthesis and circularly polarized luminescence of benzopicene-based [9]helicenes by [2+2+2] cycloaddition of a binaphthyl-linked tetrayne and diynes”, I found that the [2+2+2] cycloaddition of a binaphthyl-linked tetrayne and 1,4-diyne proceeds at room temperature by using a cationic rhodium(I) complex as a catalyst to give the benzopicene-based [9]helicenes with high or moderate ee values, although the product yields were low. It was revealed that the activity of CPL of a derivatized [9]helicene is lower than that for a triphenylene-based [7]helicene.

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 1 copy 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).