

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		植田 恭弘	
論文審査 審査員		氏名		職名		氏名	職名
	主査	伊藤 繁和		准教授		桑田 繁樹	准教授
	審査員	三上 幸一		教授	審査員	後藤 敬	教授
		田中 健		教授			
田中 浩士			准教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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、ビラジカルの中でも特に本研究の対象であるリン複素環一重項ビラジカルの化学について概説している。当研究室のビラジカルの合成法を用いると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、シクロペンタン-1,3-ジイルを基本分子骨格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ている。

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ている。*tert*-ブチルリチウムとホスファールギンから誘導した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できることを見出している。さらに、導入したヘテロ環置換基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、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ビラジカルの物性が顕著に変化し、特にLUMO準位に大きく影響が現れることを明らかにしている。

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、芳香族求核置換反応を利用した手法では電子豊富な芳香環置換基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員環ビ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。アライン発生活法を詳細に検討した結果、前駆体として σ -シリルアールトリフラートをを用い、適切な温度にて反応を行うことで、ビ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。さらに、このように合成したビラジカルは、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ビラジカルダイマーの合成と物性」では、CBA調製に用い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員環ビラジカルの合成および、直接共役構造で連結したビ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を調製できることを明らかにし、アリアル基を有するビ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ビラジカルダイマーの合成を達成し、これが対応するビ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、共役構造を介してビラジカルユニットが連結されていることに由来する物性変化を明らかにしている。

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ている。*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、基質に適したフッ化水素酸塩を作用させることにより、ビ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付加体が生成す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特性を示し、電子不足な芳香環が導入されている場合には長波長側に、電子豊富な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ている。ビスプロパルギルチオエーテル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ビラジカル前駆体となるホスホールの合成を達成している。さらに、このホスホールをプロモホスホニウム塩へと誘導した後に塩基で処理することで、目的とする5員環ビラジカルの生成を経て異性化したと考えられるホスファールケン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。
以上、本論文で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を開発し、半導体創製やフッ化水素センシング等の可能性を見出している。さらに、縮環構造を利用した新規5員環ビラジカルを設計し、その合成法を開拓している。これらの成果は新たな機能性化合物の開発指針を与えるものとして、工学上および工業上重要である。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として十分価値あるものと認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」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。