

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

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	村山 浩一	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	田中 健	教授	田中 浩士	准教授
	審査員	三上 幸一	教授		
		村橋 哲郎	教授		
伊藤 繁和		准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「ビアリアル架橋 1,7-ジインを用いた[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と光学特性について述べられており、序論と四章構成の本論から構成されている。

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その問題点が述べられている。また、カチオン性ロジウム錯体触媒が 1,7-ジインの[2+2]付加環化反応に高い活性を示すことが述べられ、目的の多環芳香族化合物の合成スキームが示されている。

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]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]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明らかにしている。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ている。さらに、合成した化合物の光学特性を測定したところ、置換基の導入によって極大吸収波長、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ることを見出している。

第二章「ビフェニル架橋テトラインとジインとの[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が立てられ、シラ[7]ヘリセンの合成が検討されている。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]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ている。また、合成した[7]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示されている。さらに、円偏光発光スペクトルを測定した結果より、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明らかにしている。

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]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]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ている。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ている。さらに、合成した化合物の光学特性を測定したところ、置換基の導入によって極大吸収波長、極大蛍光波長および蛍光量子収率を自在に変化させられることを見出している。

第四章「ビナフチル架橋テトラインとジインとの[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、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のもとに、[9]ヘリセンの合成が検討されている。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]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ている。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が示されている。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が明らかにしている。

以上のように本論文では、ビアリアル架橋 1,7-ジインの[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ており、学術的にも工学的にも意義ある結果が述べられている。したがって、本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値が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。