

論文 / 著書情報
Article / Book Information

| | |
|-------------------|---|
| 題目(和文) | |
| Title(English) | Synthesis of Cycloparaphenylene-Triphenylenes by Rhodium-Catalyzed Intermolecular [2+2+2] Cycloaromatization and Their Aggregation-Induced Emission Properties |
| 著者(和文) | WANGLi-Hsiang |
| Author(English) | Li-Hsiang Wang |
| 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11802号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:田中 健,吉沢 道人,小西 玄一,田中 浩士,中園 和子 |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11802号, Conferred date:2022/3/26, 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 | Wang Li-Hsiang | | |
|-------------|-----|-------|---------|----------------|-------|-----|
| 論文審査 審査員 | | 氏名 | 職名 | | 氏名 | 職名 |
| | 主査 | 田中 健 | 教授 | 審査員 | 中菌 和子 | 准教授 |
| | 審査員 | 吉沢 道人 | 教授 | | | |
| | | 小西 玄一 | 准教授 | | | |
| 田中 浩士 | | 准教授 | | | | |

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Synthesis of Cycloparaphenylene-Triphenylenes by Rhodium-Catalyzed Intermolecular [2+2+2] Cycloaromatization and Their Aggregation-Induced Emission Properties」と題し、4章からなっている。

第1章「Introduction」では、[n]シクロパラフェニレン ([n]CPPs) の光物性および合成戦略について概説し、その誘導体であるベルト型および8の字型ナノリングの合成についても説明している。さらに、これまでの戦略でまだ解決されていない有機合成化学および構造有機化学的な課題を指摘し、その課題を解決し得る高いリング歪みをもつCPEsの合成法と、それに続く高効率なCPPTs合成法を提示している。このように、従来の研究において残された課題を指摘し本研究の位置づけを明らかとしつつ、本論文の構成を述べている。

第2章「Synthesis of Cyclophenylene-Ethynylenes (CPEs)」では、U字型の芳香環前駆体ビルディングブロックと末端ジインとのダブル菌頭カップリングに続く還元芳香族化によって、数種類の[7]シクロパラフェニレン-エチニレン([7]CPEs)を合成できることを明らかにしている。また、この手法を応用して8の字型のダブルCPEの合成にも成功している。ビフェニルスペーサーに隣接するベンゼン環をアセチレンに置き換えることで、軸および螺旋のキラリティーを安定に保ちながら立体障害を低減させることに成功している。また、捻れたビフェニルスペーサーを平面的なナフチルスペーサーに置き換えることで隠れた捻れがなくなり、Hückel型CPEがMöbius型CPEに構造変化することが確認された。このMöbius型CPEは、シリル基で保護されたU字型ビルディングブロックとナフチルジインを用いて、Hückel型CPEと同じ戦略で合成された。このMöbius型トポロジーをもつナフタレン架橋[7]CPEは、ビフェニル架橋[7]CPEと同様な極大蛍光波長を示すがより高い蛍光量子収率を示すことを明らかにしている。さらに、[7]CPEsの合成と同じ戦略でより大きなサイズの[9]CPEsの合成にも成功し、これらの[9]CPEsが[7]CPEsと比較してブルーシフトした発光と優れた安定性を有することを明らかにしている。

第3章「Synthesis of Cycloparaphenylene-Triphenylenes (CPPTs)」では、ビフェニル架橋[9]CPEとモノインとのカチオン性Rh(I)触媒を用いた分子間[2+2+2]付加環化反応による[8]シクロパラフェニレン-トリフェニレン(CPPTs)合成に成功している。本合成では、U字型芳香環前駆体を含まないビフェニル架橋[9]CPEを用いているため、[2+2+2]付加環化反応の際にカチオン性Rh(I)触媒による1,2-アリール転位が進行せず、高収率で[8]CPPTsが得られている。さらに、フタル酸エステル部位をもつ[8]CPPTを電子不足フタルイミド部位をもつドナー/アクセプター型[8]CPPTに変換し、粉末状態で極大蛍光波長をレッドシフトさせることに成功している。本合成により得られたすべての[8]CPPTsは凝集誘起発光(AIE)現象を示すことを明らかにし、新規かつ独創的な大環状AIE構造の創出に成功している。そして、計算化学により求めた励起状態の[8]CPPT構造に基づき、AIE発現機構として、最小エネルギー円錐交差に到達するための励起状態中の大きな構造変化を提案している。

第4章「Summary」では、本研究で得られた成果を総括し、今後の展望について述べている。

以上のように本論文では、CPPへのビフェニルおよびアセチレン部位導入によるキラルCPE誘導体創製と、CPPへのナフチルおよびアセチレン部位導入によるMöbius型CPE創製に成功している。また、CPE誘導体とモノインとの[2+2+2]付加環化反応により高効率なCPPTs合成に成功し、それらの優れたAIE特性も明らかにしている。これらの成果は、有機合成化学および構造有機化学分野に重要な知見を与えるものであり、学術的に意義のある論文である。また、得られた環状分子は化学センサーやデバイス材料、並びにホストゲスト材料への応用が期待される有用化合物であるため、工学的にも価値のある論文である。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。