

東邦大学審査学位論文(博士)の要旨

論文審査の要旨及び審査結果の要旨

平成27年入学	研究分野 分子科学	氏名 松島 智也
審査委員	<p>(主査) 東邦大学理学部 教授 渡邊 総一郎</p> <p>(副査) 東邦大学理学部 教授 古田 寿昭</p> <p>(副査) 東邦大学理学部 准教授 桑原 俊介</p> <p>(副査) 東邦大学薬学部 教授 東屋 功</p>	
<p>(論文題目)</p> <p>Construction of Multiple Helicene Based Three-Dimensional Architectures (多重ヘリセンを基盤とした三次元 π 造形)</p>		
<p>(論文審査の要旨及び審査結果の要旨)</p> <p>縮合多環芳香族化合物 (PAHs) は、分子全体に π 共役系が広がった構造を持ち、物理有機化学分野で盛んに研究されているのみならず、材料科学の領域でも大きな関心を集めてきた。PAHs は通常平面構造を取るが、これを歪ませて非平面性を持たせることで、平面構造とは異なる特徴的な性質を示すことが明らかになってきている。歪んだ PAHs として、分子内に複数のヘリセン部位を持つマルチプルヘリセンの合成研究や、それらの性質の解明を目指した研究も注目されている。ヘリセンが分子を歪ませるのに適した構造をしており、また、キラリティに由来する特徴的な性質の発現も期待されるからである。</p> <p>松島氏はマルチプルヘリセンを基盤として、その歪みを利用した新規な分子を設計・合成し、それらの構造と性質の相関を明らかにすることを目的として研究を行った。その研究成果は次に示す3つの章にまとめられている。</p> <p>Chapter 1 ではヘリセンを含む PAHs の合成に広く使用されている酸化的光環化反応において、ヨウ化カリウムを媒介にした高効率な反応を開発したことについて述べている。本研究で開発された反応では、従来法での問題点 (長時間の光照射、収率の低い基質の存在) に対する改善がなされており、広く PAHs 研究の進展に貢献するものと考えられる。実際の実験では、種々の置換基を有するスチルベン誘導体を原料とし、ヨウ化カリウム存在下に光照射を行った。その結果、多くの基質で従来法に比べて短時間の光照射で収率よく目的化合物を得ている。空気中の酸素から生成する過酸化水素がヨウ化カリウムを酸化して、低濃度のヨウ素分子を継続的に発生することにより副反応が抑制されていると</p>		

の機構を提案している。また、TEMPO を酸化剤とする酸化的光環化反応も新たに見出している。

Chapter 2 では分子内に[5]ヘリセン部位を6つ持つ歪みの大きな分子を合成し、その構造や性質について議論している。当該分子は、ジブロモ[5]ヘリセンを前駆体とし、Ni 触媒により直接カップリングするという新規な分子構築手法により合成された。生成物の異性体に関する考察と、最安定構造のX線結晶構造解析により、この分子の特徴的な歪み構造が示されている。

Chapter 3 では、同研究室の先行研究で報告されている triple [5]helicene をカゴ状に二量化した Triple Helicene Cage の合成と性質について述べている。この分子は、3次元状に π 共役系が広がったキラルなケージ型分子であり、内部の空孔と外部の3つの溝にキラリティが反映された特徴的な構造を持つ。ベンゼン環を単結合で繋いだリング状あるいはカゴ状分子は近年多く報告されているが、本化合物は分子中のほとんど全てのベンゼン環が縮環しているという点で新規性が高い。Triple Helicene Cage 合成の鍵は、前駆体として歪みを有する triple [5]helicene 誘導体を用いている点にある。これは、既に報告されている類似化合物が歪みをなるべく避ける合成経路を用いていることと対照的であり、松島氏の新規な発想による合成経路設計が功を奏している。分子構造はX線結晶構造解析で明らかにされ、*P* 体と *M* 体のエナンチオマーの分離、CD スペクトルを含む各種スペクトル測定などによって分子の性質が明らかにされている。

これらの研究内容は、松島氏が第一著者である次の原著論文にまとめられている。

J. Org. Chem., 2016, *81*, 7799–7806.

ChemistryOpen 2018, *7*, in press (DOI: 10.1002/open.201800006).

以上の成果について公開の発表会、および審査委員による審査会を行い、松島氏の資格に関する審査を行った。その結果、審査委員は一致して、松島智也氏が博士（理学）の学位を授与されるのに十分な資格があるものと認めた。



Toho University

東邦大学

審査学位論文

博士(要目)

論文要旨

氏名 松島 智也

論文題目

Construction of Multiple Helicene Based Three-Dimensional Architectures

論文要旨

本研究ではマルチプルヘリセンを基盤として、その歪みを利用した新規な発想の分子を設計・構築し、三次元状に π 共役系が拡張された分子の構築を目指した。また構造と性質の相関を明らかにすると共にその合成手法の開発を行った。

Chapter 1 ではヘリセンを含む PAHs の合成に広く使用される酸化的光環化反応において、ヨウ化カリウムを酸化剤に使用した高効率な反応の開発について論じている。従来法では長時間の光照射が必要、収率が低い基質においてこれらを大きく改善することに成功している。また安定フリーラジカルである 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO) を酸化剤とし、高収率で光反応環化反応が進行することを発見した。これは実用的な有機酸化剤として初の報告である。

Chapter 2 では分子内に 6 箇所のヘリセン部位を持った sextuple helicene の合成と性質について論じている。この分子はジブロモ[5]ヘリセンを前駆体とし、これを Ni 触媒により直接カップリングするという新規な発想の構築手法により合成を達成している。また、市販品試薬からわずか 3 工程で 16 個の芳香環が縮環した構造を構築することに成功している。この分子は生成後に準安定 C_2 対称構造を取り、熱を加えることで最安定 D_3 対称の構造に異性化することが分かった。単結晶 X 線構造解析により、6 つのヘリセンの歪みが集積され、分子全体が高度に湾曲した構造を取ることがわかった。

Chapter 3 では 3 次元状に π 共役系が広がったキラルなケージ状分子である Triple Helicene Cage の合成と性質について論じている。これまでに報告されている π 共役系ケージ分子は前駆体に歪みを持たせないように合成を進め、最後の段階で歪みを構築するという手法により合成が達成されてきた。Triple Helicene Cage は前駆体である triple [5]helicene 誘導体の歪みを利用するという新規な発想の構築手法により合成を達成している。キラリティーを持った三次元 π 共役系ケージ分子として初の報告になる。分子内部の空孔、外部の 3 つの溝にはキラリティーが反映されており、これに由来するユニークなパッキング構造を取ることが明らかになった。