

東邦大学学術リポジトリ

Toho University Academic Repository

タイトル	精密有機合成を用いた縮合多環芳香族化合物の合成研究
作成者（著者）	豊島, 拓也
公開者	東邦大学
発行日	2014.03
掲載情報	東邦大学大学院理学研究科 博士論文 内容の要旨及び審査結果の要旨. 62.
資料種別	学位論文
内容記述	主査: 渡邊総一郎 /
著者版フラグ	none
報告番号	32661甲第744号
学位授与年月日	2014.03.20
学位授与機関	東邦大学
メタデータのURL	https://mylibrary.toho-u.ac.jp/webopac/TD82374996

東邦大学審査学位論文(博士)の要旨

論文要旨

氏名 豊島 拓也

論文題目 精密有機合成を用いた縮合多環芳香族化合物の合成研究

20世紀初頭から精力的に研究が開始された縮合多環芳香族化合物(PACs)は、現在でも π 電子系素材として世界中で研究が進められている。クラール博士などにより行われた初期のPACs合成法は一定の成果を上げたものの、非常に激しい条件を必要とし、基質選択制、官能基許容性、収率などに問題点を抱えていた。それに対し、近年は、精密有機合成の手法を用いて複雑にデザインされたPACsを効率的に合成することが可能となっており、著名な論文にも、日々沢山の研究例が投稿されている。本研究もそのような流れの一端を担っており、目的に応じて複雑にデザインされたPACsの合成を達成することを目的としている。

本論文では、第1章で研究の背景を述べ、第2章で、酸化的光環化反応を用いた可溶性ジベンゾ[a,j]アントラセンの合成法について述べている。第2章の研究において、著者は、1,3-ジスチルベンゼンの酸化的光環化反応において、適切な位置にチオアルキル基を導入することで、可溶性ジベンゾ[a,j]アントラセンが効率的に得られることを見出した。可溶性ジベンゾ[a,j]アントラセンは、先行研究や量子化学計算により有機半導体材料としての可能性が示唆されており、今後は、有機半導体としての性質を調べたいと考えている。

第3章では、ポリカテナンの合成にむけた、剛直な環状モノマー分子をデザインし、その骨格である15環からなる含窒素PACsの合成に挑戦している。ポリカテナンは、モノマー分子が鎖状に連なったインターロックト高分子のひとつであり、新規な物性が期待されているが、未だにその合成は達成されていない。著者は、モノマー分子骨格の自由度を極限まで減少させることにより、モノマー分子間重合が起らず、モノマー分子内カテナーションのみが起ることを期待している。そのようなコンセプトでモノマー分子がデザインされた報告がなされていない原因としては、巨大な含窒素PACsの合成例が少なく困難であることに起因していると考えている。実際、本研究でも合成は困難を極めている。第2章で開発したチオアルキル基を用いる酸化的光環化反応を用いても目的化合物の半分の構造である7環からなる含窒素PACsすら合成することはできなかった。一方、鈴木カップリングと続く分子内オレフィンメタセシス反応を用いた合成法を用いて新規な7環からなる含窒素PACsを合成することに成功した。しかし、同じ手法で目的の15環からなる含窒素PACsを合成することは、恐らく立体障害により失敗した。また、近年、巨大なPACsを合成するのに用いられた実績のある鈴木カップリングと続くエンイン環化反応を組み合わせた合成法も試みたが、目的化合物を得ることはできなかった。

今後は、7環からなる含窒素PACsを足がかりに、酸化的光環化反応により目的化合物の合成を目指したい。

論文審査の要旨及び審査結果の要旨

平成23年入学	研究分野	分子科学	氏名	豊島 拓也
審査委員	(主査) 東邦大学理学部 准教授 渡邊 総一郎 (副査) 東邦大学理学部 教授 古田 寿昭 (副査) 東邦大学理学部 教授 幅田 揚一 (副査) 東邦大学理学部 教授 大島 茂			
(論文題目) 精密有機合成を用いた縮合多環芳香族化合物の合成研究				
(論文審査の要旨及び審査結果の要旨) 本論文は、縮合多環芳香族化合物の新規合成法の開発に関する研究をまとめたものである。内容は以下の2項目に大別される。 ① 可溶性ジベンゾ[<i>a</i> , <i>j</i>]アントラセンを酸化的光環化反応によって選択的に合成する方法の開発 ② 超分子形成に利用することを目指した15環からなる含窒素縮合多環芳香族化合物の設計・合成 内容は4章からなっており、それらの内容の概略を以下に示す。 第一章は序論であり、上記の①、②それぞれに関する研究背景と、本研究の目的が述べられている。 ① 縮合多環芳香族化合物は、ベンゼン環が多数連なった有機化合物であり、有機半導体として優れた物性を示す化合物が複数知られているなど、有機エレクトロニクスの素材としても注目を集めている。既存の化合物を電子材料として用いるにあたっては、酸素に対する耐性が低い、有機溶媒への溶解度が低いため溶液プロセスには使いにくいなどの問題点があり、更なる機能改善が求められている。豊島氏は、実用段階にあるペンタセンの異性体であるジベンゾ[<i>a</i> , <i>j</i>]アントラセンが優れた物性を持つことが期待される反面、実際にはあまり研究されていないことに着目し、それが有用な合成法が確立していないことに起因すると指摘した。この化合物の物性を評価するためにも、簡便な合成法の確立が必須であり、その合成法開発を目的としたことが述べられている。 ② 分子間相互作用を利用した分子集合体の化学は「超分子化学」とよばれ、代表的な超分子化合物としてカテナン、ロタキサンなどがある。これらは基礎化学的な見地からのみならず、分子スイッチや分子マシンなどの応用面でも注目されている。環状分子が鎖状に連なって形成されるカテナンは、比較的最近になって事前組織化を用いた合理的な合成法が確立してきたが、鎖を長く繋げることは困難であり、現在までに合成され、構造が明確に決定された最も長い鎖は、リング5個をつないだオリンピアダンである。豊島氏は、この困難さの				

原因が、望まない反応点どうしの副反応によることを指摘し、これを回避することによってさらに長い鎖をもつ化合物が合成可能になると提案している。ここでは、新規なカテナン分子を構築する上で鍵となる、15環からなる含窒素縮合多環芳香族化合物の合成法を見いだすことを目標としている。

第二章では、酸化的光環化反応を用いた可溶性ジベンゾ[*a*, *j*]アントラセンの合成について述べられている(①の項目)。1,3-ジスチリルベンゼンの酸化的光環化反応ではベンゾ[*c*]クリセンとジベンゾ[*a*, *j*]アントラセンが得られるが、ほとんどの場合前者のみが得られることが知られていた。2位に塩素がある場合は後者が得られるが、反応の選択性における2位の効果を系統的に調べた研究はなかった。そこで、豊島氏は、1,3-ジスチリルベンゼン誘導体の2位に9種類の置換基を導入し検討を行うことで、チオアルキル基が塩素と同様の置換基効果を発揮しジベンゾ[*a*, *j*]アントラセン誘導体を与えることを初めて見いだした。導入したアルキル基は溶解性の向上にも有利に働き、ドデシルチオ基をもつジベンゾ[*a*, *j*]アントラセン誘導体は塩素をもつものよりも、クロロホルムへの溶解度が300倍以上上昇することを見いだした。反応の選択性の原因については、更なる検討が必要であるとしている。

第三章では、15環からなる含窒素縮合多環芳香族化合物の合成研究について述べられている(②の項目)。序論②で自ら提案したコンセプトに基づき分子設計をおこない、酸化的光環化反応やオレフィンメタセシス反応を鍵反応として、縮合多環の構築を検討した。また、溶解性の低下を克服するために、分岐した長鎖アルキルエーテルを利用している。合成は多段階を要し、標的化合物前駆体を複数合成したが、最終段階の閉環反応には解決すべき課題が残った。しかし、これらの合成検討の過程で、新規含窒素縮合多環芳香族化合物を複数合成し、新たな骨格構築への道を拓いたこと、縮合多環芳香族化合物のオレフィンメタセシス反応を複数の基質で調べ、立体障害の効果を明らかにしたことなど、合成上の有用な知見を見いだした。

第四章は研究の総括である。

優れた物性を示す縮合多環芳香族化合物を開発するためには、目的とする化合物を自在に合成する技術が欠かせない。これらの化合物の合成は、合成技術の進歩により、過激な条件かつ低収率という段階から、穏和な条件かつ高収率という段階に入ってきた。しかし、あらゆる骨格構造に適用できる万能な方法はなく、特定の置換基を望みの位置にもつ化合物を合成するためには、新しい反応や合成経路の開発を個別におこなう必要がある。豊島氏は本論文の研究を通して、これまでに合成されていない、あるいは合成方法の確立していない種々の縮合多環芳香族化合物を分子設計し、その合成経路を確立していった。また、その過程で既存の反応の適用可能範囲と限界について新たな知見を見いだした。これらの成果を評価して、審査員は一致して、豊島拓也氏が博士(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。