Osaka University Knowledge Archive

Title	Synthesis of New Polycyclic Aromatic Compounds Using Intramolecular Cyclizations of Accumulated Acetylene Derivatives
Author(s)	日比, 大治郎
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34525
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　日比　大治郎　）	
論文題名	Synthesis of New Polycyclic Aromatic Compounds Using Intramolecular Cyclizations of Accumulated Acetylene Derivatives （集積化アセチレン誘導体の分子内環化を用いた新奇多環状芳香族化合物の合成）

論文内容の要旨

多環状芳香族化合物は電気的・光学的に有用な物性を示すため、様々な有機デバイスへの応用がなされている。しかし、さらに高機能を示す物質を創出するためには、新奇な構造とそれに起因する新たな物性を有する多環状芳香族化合物を効率よく合成する必要がある。以上の観点から、本研究は集積化されたアセチレン誘導体の分子内環化を用いて、特徴的な物性を示すと期待される一重項ビラジカル性を有する多環状芳香族化合物を合成することを目的に行った。

まず、ゼトレン誘導体の合成に取り組んだ。ゼトレンは量子化学計算により、中程度の一重項ビラジカル性を有すること、それに起因して高い第二超分極率や二光子吸収特性を示すことが予測されている。しかし、母体化合物は1950年代に合成されてはいるものの、その不安定性のためほとんど物性研究がなされていなかった。本研究では、環状共役アセチレン分子とヨウ素との反応による渡環環化を用いてゼトレン骨格を形成すると同時に、反応性の高い炭素に置換基を導入することにより速度論的に安定化された誘導体を合成した。さらに、一重項ビラジカル性分子に電子求引性基と電子供与性基を導入すると、二光子吸収特性が向上するという理論的予測を踏まえ、アミノ基やニトロ基を有する誘導体を合成した。合成したゼトレン誘導体は閉殻の化合物に比べ高い二光子吸収断面積を示すこと、さらに置換基を導入したゼトレン誘導体は無置換のゼトレンに比べ高い二光子吸収特性を示すことを明らかにした。

次に、中程度の一重項ビラジカル性を有する新奇骨格であるジインデノピレン誘導体の合成に取り組んだ。過去に報告された集積化アセチレンの環化反応を参考にして、テトラキス（メシチルエチニル）ナフタレンにヨウ素を作用させたところ予想に反してメシチル基の環拡大が起こり、アズレノアセナフチレン誘導体が得られた。そこで、より求電子性の強い条件での反応を行うため、ヨードニウムイオン反応剤を作用させたところ、目的とする２種類のジインデノピレンの異性体が得られた。また、得られた生成物の基本物性について明らかにした。

様式7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　日比　大治郎　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教 授	戸部　義人
	副 査	教 授	直田　健
	副 査	教 授	宮坂　博
	副 査	教 授	中野　雅由

論文審査の結果の要旨

多環状芳香族化合物は電気的・光学的に有用な物性を示すため有機デバイスへの応用がなされていが、さらに高機能な物質を創出するために、新奇な構造とそれに起因する新たな物性を有する化合物を効率よく合成することが求められている。以上の観点から、本論文は特徴的な物性を示すと期待される一重項ビラジカル性を有する多環状芳香族化合物を、集積化されたアセチレンの分子内環化を用いて合成する方法について記述したものである。

第一章では、多環状芳香族化合物の合成に用いられるアセチレンの分子内環化について反応機構ごとに分類して例示し、生成物には一重項ビラジカル性化合物が含まれることを示している。さらに、一重項ビラジカル性を有する芳香族化合物に関する先行研究について解説し、本研究の動機および位置づけについて述べている。

第二章では、中程度の一重項ビラジカル性とそれに起因して高い二光子吸収特性を示すと予想されているゼトレンの安定な誘導体を、集積化アセチレンの環化反応により効率的に合成する方法について述べている。

第三章では、ビラジカル性分子に置換基を導入して分極を誘起すると二光子吸収特性が向上するという予測を踏まえ、アミノ基やニトロ基を有するゼトレン誘導体を合成した。合成したゼトレン誘導体がビラジカル性に起因して高い二光子吸収断面積を示すことと、置換基を導入した誘導体は無置換体に比べ高い二光子吸収断面積を示す可能性を明らかにした。

第四章では、中程度の一重項ビラジカル性を有すると共に、共役系が拡張されたジインデノピレンを、テトラキス(メシチルエチニル)ナフタレンの環化により合成する方法ついて述べている。

第五章では、ゼトレン骨格が拡張されたヘプタゼトレンの誘導体の合成について述べている。

以上のように、本論文は、集積化アセチレンの分子内環化による新奇な多環状芳香族化合物の効率的な合成法の開拓と、合成した新物質の物性について述べたものである。これらの結果は、共役パイ電子系化合物の化学の発展に貢献するものであり、博士（工学）の学位論文として価値のあるものとして認める。