



Title	Generation of Novel Polycyclic Aromatic Compounds by Tandem Cyclization of Macrocyclic Aryleneethynylenes
Author(s)	Nobusue, Shunpei
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/54388
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【68】			
氏 名	のぶ	すえ	しゅん べい
	信	末	俊 平
博士の専攻分野の名称	博 士 (工学)		
学 位 記 番 号	第 2 6 0 9 9 号		
学 位 授 与 年 月 日	平成 25 年 3 月 25 日		
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻		
学 位 論 文 名	Generation of Novel Polycyclic Aromatic Compounds by Tandem Cyclization of Macrocyclic Aryleneethynylenes (大環状アリーレンエチニレンの連続環化による新奇多環状芳香族化合物の創出)		
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 戸部 義人 (副査) 教 授 直田 健 教 授 宮坂 博 准教授 草部 浩一		

論 文 内 容 の 要 旨

デヒドロベンゾアヌレン(DBA)は、ベンゼン環と三重結合から構成される環状アリーレンエチニレン類の一種である。過去においてはDBAの芳香族性に関する研究が主になされてきたが、近年はその特徴的な骨格の構造に関する研究や、アセチレン部位の高い反応性を利用した構造変換の前駆体としての研究が盛んになされている。以上の観点から申請者は、DBAの構造的特徴を利用したプロペラ構造をもつ化合物の動的挙動、およびアセチレン部位を複数有することによる反応性の高さを利用した多環状構造への変換に関する研究を行った。

まず、14員環を有する[14]DBAを一つの羽根の構成要素とし、中心ベンゼン環に対して三つの羽根部位を有するプロペラ型化合物の動的挙動について、X線構造解析、温度可変NMR測定、量子化学計算により調査を行った。その結果、予想したよりもアセチレン部位が柔軟に曲がることにより隣接する羽根が速く反転することを明らかにした。

次に、[14]DBAを反応基質とし、三重結合炭素間の連続的な結合形成によりこれまでに合成が困難であった新奇な多環状構造への変換について検討した。その結果、求核剤の付加により誘起される連続的な環化反応と前例の無い環化二量化により、インデノフルオレン骨格から形成される新奇多環状芳香族化合物が得られることを見出した。

さらに、上記の結果から着想を得た分子設計に基づき、インデノフルオレン骨格を含む新奇な多環状芳香族化合物の合成と構造ならびに物性に関する研究を行った。まず、インデ[2,1-*a*]フルオレン骨格が二つの二重結合で結ばれた骨格を有する二量体の合成を行い、ねじれたシクロオクタテトラエン構造による顕著な反芳香族性を示すことを見出した。さらに、インデノ[2,1-*c*]フルオレン構造が環状に縮環した大環状共役化合物の合成を行い、8および20員環共役系に起因する著しい反芳香族性と、インデノフルオレン骨格による比較的大きな一重項ピラジカル性を示すことを明らかにした。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

デヒドロベンゾアヌレン (DBA) は、ベンゼン環と三重結合から構成される環状アリーレンエチニレン類の一種である。近年、その特徴的な骨格の構造に関する研究や、アセチレン部位の高い反応性を利用した構造変換反応の前駆体としての研究が盛んになされている。以上の観点から、本論文は、DBAの構造的特徴に関わる構造化学的研

究、および複数のアセチレン部位に起因する高い反応性を利用した合成化学的研究の成果について記述したものである。

第1章では、DBAを含む環状アリーレンエチニレン類の研究に関する背景について述べている。

第2章では、14員環を有する[14]DBAを一つの羽根の構成要素とし、中心ベンゼン環に融着した三つの羽根部位を有するプロペラ型化合物に関して、X線構造解析、温度可変NMR測定、量子化学計算に基づきその動的挙動について調査、研究した。

第3章では、[14]DBAを反応基質として用い、三重結合炭素間の連続的な結合形成による新奇な多環状構造への変換について述べている。求核剤の付加により誘起される連続的な環化反応と前例の無い環化二量化により、インデノフルオレン骨格から形成される新奇多環状芳香族化合物が得られることを見出し、その反応機構について考察した。

第4章では、第3章の結果から着想を得た分子設計に基づき、インデノフルオレン骨格を含む新奇な多環状芳香族化合物の合成と構造ならびに物性について述べている。すなわち、インデノ[2,1-*a*]フルオレン骨格が二つの二重結合で結ばれた骨格を有する二量体を合成し、そのねじれたシクロオクタテトラエン構造による顕著な反芳香族性について議論した。

第5章では、第4章の発展としてインデノ[2,1-*c*]フルオレン構造が環状に縮環した大環状共役化合物を合成し、8員環および20員環共役系に起因する著しい反芳香族性、インデノフルオレン骨格による比較的大きな一重項ピラジカル性について考察した。

以上のように、本論文は、DBAを構成単位とする化合物の動的挙動およびDBAの反応性の高さを利用したこれまでに例のない反応について述べており、DBA類縁体ならびに多環芳香族化合物の分子設計に関して重要な知見を与えた。これらの結果は、共役バ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。