

活性アントラセンを利用した高次イプチセンの合成

兵頭, 瑞樹

<https://hdl.handle.net/2324/7182506>

出版情報 : Kyushu University, 2023, 博士 (理学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)



氏 名 : 兵頭 瑞樹

Name

論文名 : 活性アントラセンを利用した高次イプチセンの合成

Title

区 分 : 甲

Category

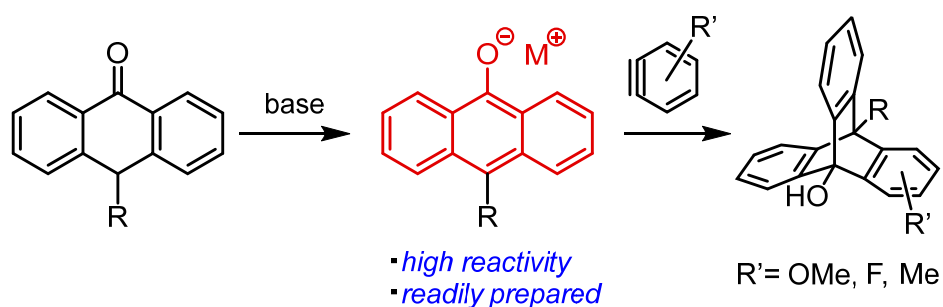
論文内容の要約

トリプチセン(triptycene)はバレン骨格に 3 つのベンゼン環が縮環したプロペラ型分子であり、これを構成単位とする分子はイプチセン(iptycene)と呼ばれ、芳香環の数に応じて、ペンチプチセン、ヘプチプチセンのように命名される。これら分子はトリプチセンの剛直かつ 3 次元的な分子骨格に由来して、ベンゼン環同士の間分子空間をもつことで、大きな分子内自由体積(IMF)を有するのが特徴であり、これら空間を利用したホスト分子、多孔性ポリマー、分子ギア、有機薄膜などの開発が報告されている。一方で、これらの応用には合成容易なトリプチセンとペンチプチセンが主に用いられており、より高次のイプチセンの利用はほとんど報告されていない。高次イプチセンは拡張された分子骨格に比例して、より大きな IMF をもつことから、高機能な有機材料・分子への利用が期待される。しかし、高次イプチセンの合成例は、ほとんど報告されておらず、効率的な合成法の開発が望まれている。

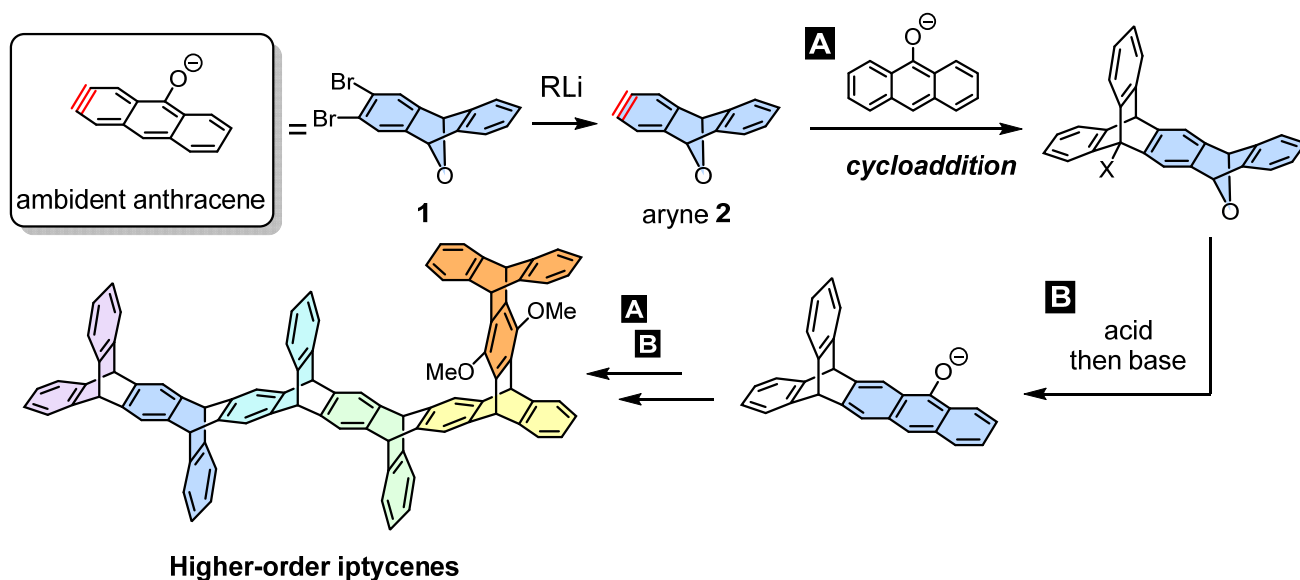
本研究では汎用的な高次イプチセンの合成法の開発を目的に、アントロンの脱プロトン化により調製した高活性アントラノキシドに対して、ベンザインを作用させる新規トリプチセン合成法について精査した。さらに、アントラノキシド部位とベンザイン部位を分子内に併せ持つ「アンビデントアントラセン」を用いて、高次イプチセンの系統的合成法の開発に取り組んだ。これらに加えて、環状イプチセンの初の合成についても検討した。

第 1 章「研究背景」では、イプチセン合成法および応用研究について概観するとともに、イプチセンの化学における課題点と本研究の概要を記載した。

第 2 章では、アントラノキシドを利用した新規トリプチセン合成法について論じた。所属研究室では、イノラートとベンザインの 3 連続環化付加反応を見出しており、その中間体であるアントラノキシドは極めて電子豊富なアントラセンであり、求電子的なベンザインとの高い反応性が示唆された。そこで、このアントラノキシドをアントロンの脱プロトンにより調製し、これに対して、置換ベンザインを反応させたところ、種々の置換トリプチセンおよびペンチプチセンの効率的な合成に成功した。一般に電子豊富なアントラセンは酸化されやすいためトリプチセン合成には利用しにくいだが、本反応では安定な前駆体から高反応性活性種を系中で調製することで、効率的な合成を達成した。さらに、アントラノキシドの高い分極から、3-メトキシおよび 3-トリフルオロメチルベンザインとの環化付加が位置選択的に進行することも見出した。



第3章では、アントラノキシド部位とベンザイン部位を併せ持つ「アンビデントアントラセン」を利用したイプチセンの系統的合成法の開発について論じた。アンビデントアントラセンの前駆体として**1**を設計し、工程Aでは、アントラノキシドに対して前駆体**1**由来のアライン**2**を反応させることでトリプチセン骨格を伸長し、続く工程Bでは酸および塩基処理によりアントラノキシドへと変換した。これら2工程を順に繰り返すことで、芳香環13個を有する史上最長の鎖状イプチセンを含むイプチセンを系統的に合成することに成功した。また、得られたイプチセンのX線結晶構造解析を行うことで、イプチセン骨格の結晶構造についても論述した。



第4章では、環状イプチセンの合成について論じた。トリプチセンから誘導したアントラセンユニットに対して、ベンゼン環ユニットの4度の環化付加反応を行うことで環状イプチセンの初の合成に成功した。

最後に、結論にて本研究を総括した。