

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 松岡 和

論 文 題 目 Development of Annulative  $\pi$ -Extension Reactions  
Toward Programmed Synthesis of Polycyclic Arenes  
(多環芳香族化合物のプログラム合成を指向した縮環  $\pi$  拡張反応の開発)

### 論文審査担当者

主 査 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所  
教 授 博士(工学) 伊丹 健一郎  
委 員 名古屋大学物質科学国際研究センター  
教 授 博士(工学) 斎藤 進  
委 員 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所  
教 授 博士(工学) 山口 茂弘

## 論文審査の結果の要旨

## 別紙 1-2

申請者である松岡和君は、多環芳香族化合物のプログラム合成を指向した、縮環  $\pi$  拡張反応(APEX 反応)の開発に取り組んだ。

多環芳香族化合物は、材料科学や生物化学などの幅広い分野での応用が期待される重要な化合物群である。これらの応用研究を合理的に行うためには、多環芳香族化合物の構造物性相関の解明や目的の構造を精密合成する方法論が必要不可欠である。しかし、現在主流の合成法である標的指向型合成法では、破格の構造多様性を有する多環芳香族化合物を網羅的に合成することは困難である。申請者はこの問題を解決すべく、あらゆる構造の多環芳香族化合物に対して普遍的に適用可能な新たな合成方法論の開発を行った。

第一章では、パラジウム触媒を用いた *K* 領域選択的 APEX 反応について論じている。パラジウム触媒と銀塩の存在下、2,2'-ジヨードビアリールを用いることで PAH やヘテロ芳香環に対する APEX 反応が進行する。本手法は既存の APEX 反応に比べ高収率で目的物を与える。さらにこれまで適用不可能であった電子豊富な芳香族化合物に対しても適応可能であり、本反応の高い有用性・実用性が示された。

第二章では、PAH の *M* 領域選択的 APEX 反応について論じている。これまで開発された APEX 反応は *K* 領域や *bay* 領域など、反応性の高い部位での  $\pi$  拡張反応に限られており、*M* 領域など、反応性の低い部位を  $\pi$  拡張する実用的な APEX 反応は未開発であった。申請者は、強力な求ジエン体であるメチルトリアゾリンジオン(MTAD)を鍵化合物として用い、*M* 領域選択的 APEX 反応の開発を行った。PAH と MTAD の脱芳香族的 Diels-Alder 反応によって得られる中間体に対して、鉄触媒を用いた環化反応を行うことで、目的の  $\pi$  拡張 PAH の分子骨格を構築することが可能である。さらに、得られた中間体を酸化反応・逆 Diels-Alder 反応によって再芳香族化することで、目的の  $\pi$  拡張 PAH が得られる。本反応は PAH に加え、アセン骨格を有する有機半導体材料に対しても適用可能であり、既存の機能性分子の修飾法としても有用であることが示された。さらに、本反応は反応設計の観点からも極めて興味深い。申請者は、上記の脱芳香族化・骨格構築・再芳香族化による  $\pi$  拡張反応を脱芳香族的縮環  $\pi$  拡張反応(DAPEX)として一般化し、これを応用することで、*L* 領域での APEX 反応の開発も達成した。

第三章では、ナノグラフェンの多様性指向型合成法について論じている。ナノグラフェンは有機電子材料として注目を集める一方で、その構造と物性の相関は未解明な点を多く残している。これは、既存の合成法では構造物性相関の解明に必要なナノグラフェンライブラリの構築が困難なためである。申請者は、PAH テンプレートに対し、位置選択的 APEX 反応を連続的に行うことにより、ナノグラフェンの多様性指向型合成が実現できることを明らかにした。

申請者は多環芳香族化合物のプログラム合成法の確立を目指して、新規 APEX 反応の開発を行った。これらの手法は、多環芳香族化合物の効率的な合成を実現し、新たなケミカルスペースの開拓を可能とする。したがって多環芳香族化合物の構造物性相関の解明や材料科学・生物学分野における応用研究への多大な貢献が期待できる。以上の理由により、申請者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。