

別紙 4

報告番 -	※ 甲 第 号
----------	---------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Heteroatom-Embedding Annulative π -Extension Reaction
(ヘテロ原子を組み込む縮環 π 拡張反応の開発)

氏 名 川原 巧

論 文 内 容 の 要 旨

近年、含ヘテロ多環芳香族化合物 (hetero-PAC) は有機エレクトロニクスなどの様々な研究領域で注目を集めている。Hetero-PAC は複数の芳香環と窒素や硫黄などのヘテロ原子からなる縮環 π 共役分子群であり、ヘテロ環の性質と縮環様式に応じて多彩な機能を示す。Hetero-PAC の構造多様性は通常の芳香族炭化水素よりも遥かに高く、hetero-PAC は優れた新規材料や研究展開につながる機能の宝庫である。このような背景のもと、hetero-PAC を効率的に得られる有機合成手法が望まれている。しかし、従来の合成手法は多段階で時間のかかる反応工程を必要とするため、これが多種多様な hetero-PAC の基礎・応用研究の妨げになっていた。

申請者は hetero-PAC の合成上の課題を解決する新たな手法として、含ヘテロ縮環 π 拡張反応 (hetero-APEX 反応) を着想した。Hetero-APEX 反応は、適当な含ヘテロ化合物 (π 拡張剤) を用い、未官能基化芳香族化合物に対してヘテロ芳香環を一段階で構築する新しい反応概念である。Hetero-APEX 反応は含まれるヘテロ原子の異なる π 拡張剤を使い分けることで、ピリジンなどのヘテロ芳香環を芳香族化合物に簡便に拡張しうるため、hetero-PAC の応用研究を加速させる理想的な合成手法となりうる。このような hetero-APEX 反応を実現するべく、申請者は様々な π 拡張反応ならびに反応条件の検討を実施した。本論文は三章構成である。

第一章では、アリアル塩化イミドイルを π 拡張剤とする含窒素縮環 π 拡張 (aza-APEX) 反応について論じている。本 π 拡張剤と AgPF_6 から調製されたアリアルニトリリウム塩は、官能基されていない多環芳香族炭化水素 (PAH) やヘテロアレー

ンにピリジン骨格を導入し、多環キノリン骨格をもつ含窒素 PAC (N-PAC) を一段階で与えた。本反応の利点は、塩化イミドイル前駆体として入手容易な *N*-アリールベンズアミドを利用できる点である。本反応の基質適用範囲、量子化学計算による反応機構の検証、および含窒素ナノグラフェン合成への応用についても論じている。

第二章では、*S*-スクシンイミド化オルトアレノイルアレンチオール π 拡張による含硫黄縮環 π 拡張 (thia-APEX) 反応と含硫黄 PAC (S-PAC) の合成について論じている。この thia-APEX 反応により、種々のベンゼン誘導体や PAH から、特徴的な吸収・発光特性を有する π 拡張チオピリリウム塩 (ピリジンのカチオン性含硫黄類縁体) を一段階で得ることに成功した。本反応の鍵は、強酸の TfOH による *S*-スクシンイミド基およびオルトアレノイル基の活性化である。これにより、芳香族基質の求電子的なチオール化反応とつづく分子内環化と芳香族化が一挙に進行し、チオピリリウム骨格が構築された。さらに、量子化学計算の結果をもとに、得られたチオピリリウム塩の光物性について論じている。

第三章では上記の thia-APEX 反応をさらに発展させ、 π 拡張チアントレンを与える thia-APEX 反応の開発について論じている。*S*-ジスクシンイミド化アレーンジチオール π 拡張剤と触媒量の TfOH を用いることで、市販のベンゼン誘導体と PAH から π 拡張チアントレンを一段階で合成することに成功した。さらに、本反応を用い、特徴的な光物性と結晶構造を示す π 拡張チアントレンが得られたため、量子化学計算を用いた光物性・固体物性についても論じている。

以上、申請者は hetero-PAC の効率的な合成手法の確立を目指し、窒素や硫黄を含む hetero-PAC を迅速に与える aza-APEX 反応、および thia-APEX 反応の開発に成功した。これら新規反応の開発によって、hetero-APEX 反応の概念が hetero-PAC の合成化学に有効であることを実証した。さらに、各 hetero-APEX 反応で合成した π 拡張キノリン、チオピリリウム、チアントレン類のほとんどが既存の手法では合成できない縮環構造をもっており、特徴的な光物性や固体構造を示すことなども明らかにした。そのため、本博士論文の研究成果は hetero-PAC の合成化学だけでなく、構造有機化学、応用研究の発展に大きく貢献することが期待される。