

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 川原 巧

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)

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

委 員 名古屋大学学際統合物質科学研究機構
教授 博士(工学) 斎藤 進

論文審査の結果の要旨

近年、含ヘテロ多環芳香族化合物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。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、これが多種多様な含ヘテロ多環芳香族化合物の基礎・応用研究の妨げになっていた。申請者は、一段階で芳香族化合物にヘテロ環骨格を拡張する含ヘテロ縮環 π 拡張反応 (hetero-APEX 反応) を開発した。本反応は従来多段階の反応工程を必要とする種々の含ヘテロ多環芳香族化合物を一段階で与えるものであり、合成効率の観点から既存法を置き換える手法である。また、未踏であった新規化合物群を与える反応であることなどから、その有機合成化学的な高い有用性が示された。本論文は三章で構成されている。

第一章では、アリー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ールニトリリウム塩は、未官能基化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、対応する π 拡張キノリン類を一段階で与えた。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。また、申請者は本アミド前駆体の広い基質適用や量子化学計算による反応機構を明らかにしたほか、本反応を用いた含窒素ナノグラフェン合成も達成した。

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 π 拡張チオピリリウム塩の合成について論じている。本反応の鍵として、申請者は強酸による *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を着想した。これにより申請者は、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を一挙に進行させることに成功した。本 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を一段階で得ることに成功した。

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。酸触媒の存在下、*S*-ジスクシンイミド化アレーンジチオール π 拡張剤を用いることで、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、本反応から特徴的な光物性や結晶構造を示す π 拡張チアントレンが得られた。さらに実験と計算科学の両面からこれらの物性について詳細に調査し、合成した π 拡張チアントレンがもつ独特の柔軟性や分子間相互作用を見出した。

このように申請者は、窒素や硫黄を含むヘテロ多環芳香族化合物を迅速に与える aza-APEX 反応および thia-APEX 反応の開発に成功し、hetero-APEX 反応の概念の有効性を実証した。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。これらの研究成果は含ヘテロ多環芳香族化合物の合成化学だけでなく、構造有機化学、材料科学の発展に大きく貢献することが期待される。

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。