

別紙 4

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Synthesis of Heptagon-Containing
Polycyclic Aromatic Compounds by Catalytic C–H Activation
(触媒的炭素–水素結合活性化による含七員環多環芳香族化合物の合成)

氏 名 山田 圭悟

論 文 内 容 の 要 旨

五、七、八員環など、六員環以外の芳香環を含むナノカーボンは「非ヘキサゴナルナノカーボン」と呼ばれ、バッキーボウル、 π 拡張アズレン、イソコロネン、ワーブドナノグラフェン、[8]サーキュレンなどが代表例として知られている。これらの分子は非ヘキサゴナル環に起因する湾曲構造や一次元パッキング構造、芳香族・反芳香族性、導電性、磁性、光学活性などにより、構造有機化学や材料科学など様々な分野で注目を集めている。ヘキサゴナルナノカーボンと比べ、非ヘキサゴナルナノカーボンは構造多様性が指数関数的に増大するため、まだ見ぬ構造・機能をもつナノカーボンが存在することが予測される。しかしながら、非ヘキサゴナル骨格はその構築自体が難しく、効率的に非ヘキサゴナルナノカーボンを得ることが困難である。このような理由により非ヘキサゴナルナノカーボンの実用化並びに物性解明が大きく妨げられている。

申請者は、非ヘキサゴナルナノカーボンの合成上の課題を解決する新たな手法として遷移金属触媒を用いた C–H 結合活性化反応を用いて、含七員環ナノカーボンの効率的な合成法を考案した。この反応は事前の官能基化を必要としない直接的なクロスカップリング反応であるため、従来の多段階反応や保護・脱保護過程を省略し、合成経路が簡素化され、時間と合成コストが削減される。C–H 結合は有機化合物の基本的な構成要素である。そのため本反応の開発により、様々な化合物に七員環を導入することが可能となり、医薬品、天然物、材料科学などへの応用が期待される。この様な遷移金属触媒による C–H 活性化を用いた効率的な七員環骨格構築法の開発と様々な新規含七員環ナノカーボン合成を達成すべく、申請者は研究を実施した。本博士論文は三章構成である。

第一章では、パラジウム触媒を用いた分子内 C-H/C-Br クロスカップリング反応による、含七員環ナノカーボンの効率的な新規合成法について論じている。ブロモ基をもつ芳香環連結分子を出発物質とし、パラジウム触媒による協奏的金属化-プロトン化機構を経る C-H 活性化を駆動力とするこの方法により、さまざまな骨格をもつ広範な含七員環ナノカーボンだけでなく、ヘテロ原子を含む含七員環ナノカーボンも良好な収率で得ることに成功した。また、DFT 計算により求められた詳細な触媒反応機構の知見により、想定される五員環形成などの副反応が起りにくくなっていることなども明らかにした。さらに、合成された部分飽和含七員環ナノカーボンがもつ、凝集状態において凝集誘起発光特性や湾曲構造に基づく高い溶解性などのユニークな特性についても論じている。

第二章では、ベンゾジ[7]アヌレンまたはアズレン部位を部分骨格として含むナノカーボンの合成検討について論じている。申請者は第一章で開発した触媒的 C-H 活性化法によって合成可能なジヒドロベンゾジ[7]アヌレン骨格をもつ化合物、またはフェロセン部位を有する含七員環化合物が新規なベンゾジ[7]アヌレン含有ナノカーボンの合成や、含アズレンナノカーボンの合成の有望な前駆体として使用できると考えた。酸化、還元、ラジカル反応、光反応などを種々検討した結果、ベンゾジ[7]アヌレン含有ナノカーボンや含アズレンナノカーボンの単離には至らなかったものの、これらが生成したと考えられる実験的事実が明らかとなった。本章ではこれら目的化合物の安定性や種々の反応検討の結果とその考察について論じている。

第三章では、ベンゾフルオレノンメチルオキシム誘導体とロジウム触媒を用いて、アルキン環化反応による π 拡張 4-アザアズレンの効率的な合成法について論じている。開発した反応により、新規骨格となる π 拡張 4-アザアズレンを良好な収率で合成することを達成した。合成された 4-アザアズレン含有 PAH は、アズレンの特性と π 拡張、窒素ドーピングの効果を反映し、500–800nm に長波長シフトした吸収を示した。DFT 計算、構造解析、NICS、HOMA、ACID 解析により、一連の π 拡張 4-アザアズレンは、これまでに報告されている 5 員環部分に窒素原子を有する湾曲した π 拡張アザアズレンとは異なり、平面分子構造を有し、アズレンの特徴を保持していることが明らかになった。

以上、申請者は含七員環ナノカーボンの効率的な合成法の開発を目指し、パラジウム触媒とロジウム触媒を用いた分子内、分子間 C-H 活性化反応を軸として、新しい七員環骨格構築法の開発に成功した。これらの反応は、既存の含七員環ナノカーボンの合成法である酸化的脱水素反応や七員環テンプレートを出発原料とする反応に特有の基質依存性や骨格制限の問題を克服し、新たな七員環構築法の戦略を提供するものである。以上より本博士論文の成果は含七員環分子ナノカーボンの化学を大きく進展させることが期待される。