

別紙 4

報告番 -	※ 甲 第 号
----------	---------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Synthesis of Extended Carbon-based π -Systems through C-H Activation
(C-H 結合直接変換による拡張 π 共役炭化水素の合成)

氏 名 前川 健久

論 文 内 容 の 要 旨

芳香環が多数連結あるいは縮環した π 共役化合物は、その高度に広がった π 共役系の影響により特異な電子・光学的特性を示す。古くから多くの科学者の注目を集めてきたが、現在では有機電界効果トランジスタや有機薄膜太陽電池など有機電子材料への応用研究が盛んに進められている。中でも sp^2 混成炭素のみで構成される π 共役炭化水素は構造多様性と優れた機能を兼ね備えた有用な物質群として近年特に注目されている。 π 共役炭化水素は縮環様式や長さなど僅かな構造の違いによって共役系の性質が大きく変化するため、極めて特異な電子・光学的特性や磁気的特性を発現する。そのため、有機電子材料のみならずスピントロニクスや非線形光学材料など極めて広範囲での応用展開が期待されている。優れた機能を有する π 共役炭化水素の設計および合成は材料科学のさらなる発展のために極めて重要な課題であるが、古典的な有機反応に依存している現状の π 共役炭化水素の合成化学は、多段階かつ過酷な反応条件を必要とする場合が多く、また合成可能な骨格も限られている。この合成化学に非線形の進展をもたらすためには、望みの構造や性質をもった π 共役炭化水素の迅速な合成を可能にする基本的な方法論の開拓が強く望まれる。

一方、有機分子を自在に変換する方法として炭素水素 (C-H) 結合直接変換反応の研究が近年精力的に展開されている。C-H 結合直接変換反応は有機分子に普遍に存在する C-H 結合を直接変換することができるため、最も理想的な分子の連結・修飾法として認識されている。その波及効果は著しく、 π 共役化合物の合成だけでなく天然有機化合物や生物活性化合物の合成において現在広く用いられつつある。本博士論文では、 π 共役炭化水素の革新的合成基盤の確立を目指すべく、C-H 結合直接変換反応による新規骨格拡張および骨格構築法の開発を行なった。

第一章では入手容易な多環芳香族炭化水素 (PAH) と、ハロゲン化アリアルとのタンデム型 C-H/C-X 型のカップリング反応による骨格拡張反応の開発について述べている。様々な構造をもった π 共役炭化水素骨格を構築する最も単純で直感的な方法は、入手容易な PAH を種骨格として逐次的に分子を拡張していく方法である。ごく最近、当研究室ではパラジ

ウム触媒によるPAHのC-Hアリール化反応と酸化剤を用いた分子内脱水素環化反応の集積化による骨格拡張法を報告し、C-H結合直接変換が π 共役炭化水素の合成に非常に有効であることを示した。本申請者は触媒化学的な観点からカチオン性パラジウム錯体の反応性に着目し、ハロゲン化アリールを拡張単位とした π 共役炭化水素の骨格拡張を可能にする新たな触媒系の開発に着手した。種々検討の結果、カルベン配位子をもつパラジウム錯体およびトリフルオロ酢酸銀の存在下において、ピレンにオルトジヨードベンゼンを作用させることで分子間と分子内の二段階C-H直接アリール化反応が進行し、C1位とC4位でベンゼン環が縮環した拡張ピレン骨格（インデノ[1,2,3,-cd]ピレン）が形成されることを発見した。また、本触媒系を様々な基質に適用し、軸不斉を有するPAHやベンゼンをリンカーとしたコラニレン二量体など、別法で合成が困難な π 共役炭化水素を創製した。これらの結果は本反応が拡張反応だけでなくのPAHの構造修飾に応用できる可能性を示唆している。

第二章ではアリールアセチレンを用いたジベンゾ[a,e]ペンタレン骨格の一段階構築法の開発について述べている。ジベンゾ[a,e]ペンタレンは[6-5-5-6]の直線的な縮環骨格を有し、可逆な酸化還元挙動や金属との錯体形成など興味深い性質を示す π 共役炭化水素である。近年ではジベンゾ[a,e]ペンタレン類縁体が有機電界効果トランジスタとして機能することが報告されるなど、材料科学と基礎化学の両面で興味深い骨格である。本申請者はアルキンがジベンゾ[a,e]ペンタレン合成における有用な合成単位になり得ることに着目し、塩化パラジウムおよびオルトクロラニルの存在下でアリールアセチレンが二量化しジベンゾ[a,e]ペンタレンが合成できることを見出した。また、種々の反応機構検証実験から、求電子的なパラジウムが反応活性種であることやアルキン部位の隣接基効果によってオルト位C-H結合が位置選択的に切断されていることを明らかにした。

第三章では、第二章で述べたジベンゾ[a,e]ペンタレン骨格形成反応を鍵反応とした、ラジカル性をもつ拡張 π 共役炭化水素骨格の短段階合成について述べている。有機ラジカル種はその発見以来、多くの理論および実験による研究がなされ、その磁気特性や低いバンドギャップを利用した高機能性材料への応用が期待されている。近年では、有機導電体や太陽電池さらには分子スピントロニクスや量子デバイスなど広い範囲で応用研究が行われつつある。一般にラジカル種は極めて不安定な化学種であり、いかに安定なラジカル種を作り出すかがこの科学を発展させる上での鍵となる。直線的に骨格が伸長したPAHは、その特殊な π 共役構造によって分子内の不対電子を非局在化できるため、ラジカル種の安定化に極めて有効である。しかし、これらの分子の合成は基質の溶解性、合成経路の長さから困難を極める。本申請者は適切に設計したジアリールアセチレンを第二章で開発した骨格構築反応に適用することで、8個、13個、18個の環が直線的に縮環した3種類の拡張 π 共役炭化水素の短段階合成に成功した。得られた分子は全て空气中で安定に存在し、NMR、EPR測定より3種の π 共役炭化水素がラジカル性を有する分子であることが示された。

以上、本博士論文では π 共役炭化水素の新しい合成方法論の確立を念頭に、骨格拡張および骨格構築を可能にする2種類のC-H結合直接変換反応を開発した。さらに、開発した新反応を用いて3種類の拡張 π 共役炭化水素を合成し、それらが安定な有機ラジカル種であることを突き止めた。本研究で開発した反応は、特異な光・電子物性をもつ π 共役分子の迅速な合成にとどまらず、直感的な合成戦略に基づいた新規 π 骨格の合成をも可能にする極めて有用な方法論であり、機能性有機分子の設計と合成に新たな指針を与えるものである。