

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 前川 健久

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)

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	名古屋大学大学院理学研究科	准教授 博士(工学) 齋藤 進

論文審査の結果の要旨

申請者は C-H 結合直接変換による拡張 π 共役炭化水素の合成に取り組んだ。sp² 混成炭素のみで構成される 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。一方近年、有機分子を自在に変換する方法として炭素水素結合(C-H 結合)直接変換反応の開発が盛んに展開されており、多くの有用分子の迅速合成に用いられつつある。申請者は、 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を開発を行なった。

第一章では入手容易な多環芳香族炭化水素 (PAH) と、ハロゲン化アリールとの 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論じている。様々な構造をもった π 共役炭化水素骨格を合成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。本申請者はカチオン性パラジウム錯体に着目し、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の存在下、ピレンなどの PAH にオルトジヨードベンゼンを作用させることで、骨格拡張されたピレン (インデノ[1,2,3,-cd]ピレン) が得られることを見出した。

第二章ではアリールアセチレンを用いたジベンゾ[a,e]ペントレン骨格の一段階構築法の開発について論じている。ジベンゾ[a,e]ペントレンは[6-5-5-6]の直線的な縮環骨格を有し、その発見以来様々な物性が報告されており、材料科学と基礎化学の両面で興味深い π 共役炭化水素である。申請者はアルキンがジベンゾ[a,e]ペント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の二量化によってジベンゾ[a,e]ペントレンが合成できることを見出した。

第三章では、ラダー型 π 共役炭化水素骨格をもつ有機ラジカル短段階合成について論じている。有機ラジカル種はその磁気特性や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分子群である。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。さらに、これらが全て安定な有機ラジカル種であることを実験的に突き止めた。

以上、申請者は 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 種類の新規拡張 π 共役炭化水素骨格を合成した。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。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。