

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 尾崎 恭平

論 文 題 目 Annulative π -Extension of Arenes and Alkynes
(芳香環およびアルキンの π 拡張反応)

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 名古屋大学大学院工学研究科 教授 博士(工学) 忍久保 洋

論文審査の結果の要旨

別紙 1-2

縮環 π 共役化合物は近年のマテリアルサイエンスの発展を支える重要な化合物群であり、それらを効率的かつ選択的に合成する基本的方法論の開拓は、合成化学における最重要課題の一つと認識されている。これを解決する最も理想的な手法の一つは炭素-水素結合の直接変換による一段階 π 拡張法であるが、複数の炭素-水素結合を選択的かつ一挙に変換することは未だ困難である。そこで申請者は本博士論文において、芳香環およびアルキンを鋳型に用いた一段階 π 拡張反応 (APEX 反応) の開発を行った。ここで述べる APEX 反応とは、鋳型分子に対し適切な触媒および π 拡張剤を作用させることにより、新たに一つ以上の芳香環を構築しながら縮環 π 共役化合物を合成する手法である。

第一章および第二章では、ナノグラフェンの合成および官能基化に向けた APEX 反応の開発について論じている。ナノグラフェンの物性はその幅や長さ、端構造に依存するが、ナノグラフェンの精密合成を可能にする一般的手法は確立されていない。この課題に対し本論文第一章では、ジベンゾシロール誘導体を π 拡張剤に用いた多環芳香族炭化水素 (PAH) の APEX 反応の開発に成功した。新たに見出したヘキサフルオロアンチモネートに対アニオンとするカチオン性パラジウム・オルトクロラニル触媒は PAH の K 領域を選択的に π 拡張することができる。さらに DFT 計算による反応機構解明によって得られた知見を基に、第二章ではアルキンの APEX 反応を見出した。塩化パラジウム・トリフルオロメタンスルホン酸銀・オルトクロラニルからなる新触媒は、ジアリールアセチレンとジベンゾシロールおよびジベンゾゲルモールとの APEX 反応を効率的に進行させることが可能であり、ナノグラフェン合成において汎用される鋳型の一つであるジアリールフェナントレンを一段階で合成することに成功した。

第三章では、ヘテロ芳香族化合物を鋳型に用いた APEX 反応の開発について論じている。第一章および第二章で確立した条件を基にベンゾチオフェンとジベンゾシロールとの APEX 反応を再度検討した結果、1 当量のヘキサフルオロリン酸銀の添加により APEX 反応が円滑に進行し、ベンゾフェナントロチオフェンを良好な収率で与えることを見出した。本反応はベンゾチオフェン以外にも 2,3-ジフェニルチオフェンが鋳型として適用可能であり、また、 π 拡張剤にジベンゾゲルモールを用いることでベンゾフランや *N*-トシルインドールも APEX 反応の鋳型となり得ることが分かった。

第四章では、インドールからカルバゾールへの一段階 π 拡張反応について論じている。医薬品を含む多くの機能性物質に含まれるカルバゾール骨格の直裁的な構築法の確立に向け、入手容易なインドールを鋳型にオレフィンに二炭素の π 拡張ユニットとして用いる新たな APEX 反応の開発を行った。その結果、酢酸パラジウム/酢酸銅/トリフルオロ酢酸銀触媒系が本反応を効率的に進行させ、インドールからカルバゾールに一段階で変換可能であることを見出した。さらに新規抗癌剤のリード化合物として脚光を浴びている *granulatimide* 類の一段階合成にも成功している。

以上、本申請者は芳香族化合物およびアルキンのようなシンプルな鋳型化合物から縮環 π 共役化合物を一段階で合成する一連の APEX 反応の開発に成功した。従来法に比べ短工程かつ簡便に取り扱うことの出来る本手法は、縮環 π 共役化合物の合成において新たな合成戦略を提供するのみならず、一連の化合物ライブラリーの迅速な構築において強力なツールとな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。