別紙１－１

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　鈴木　真

論　文　題　目　Programmed Synthesis of Densely Arylated Aromatics

(高度にアリール化された芳香族化合物のプログラム合成)

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　教　授　博士(工学)　斎藤　進

委　員　早稲田大学理工学術院　准教授　博士(工学)　山口　潤一郎

別紙１－２

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

ベンゼン、ピリジン、チオフェンに代表される芳香族化合物は、機能性分子における最重要骨格のひとつである。特に芳香族置換基（アリール基）で置換されたアリール化芳香族化合物は、光電子機能性材料や生体機能性材料に頻繁に見られる。アリール基の性質に起因して分子全体の電子的性質や構造が大きく変化するため、分子の機能を発現する上でアリール基は重要な役割を担っている。したがって、芳香族化合物に対しアリール基を自在に導入することができれば、分子機能の精密制御が可能となる。

芳香族化合物への効率的なアリール基導入法としては、C–H 結合アリール化反応が近年精力的に研究されている。申請者の所属する研究室では、チオフェンやチアゾールが有する反応性の異なる複数の C–H 結合に順次アリール基を導入することで、複数のアリール基で置換された 5 員環ヘテロ芳香族化合物のプログラム合成法が開発されてきた。しかし、ベンゼンやナフタレンといった反応性が低い 6 員環芳香族化合物に対するアリール基の導入は困難であった。アリール化された 5 員環ヘテロ芳香族化合物を合成し、これの環拡大反応を行うという新たな合成戦略（カップリング・環変換法）により、高度にアリール化された 6 員環芳香族化合物のプログラム合成法の開発を行った。

第一章ではテトラアリールチオフェンの量的供給法の開発について論じている。申請者の所属する研究室で報告された C–H 結合アリール化を駆使したテトラアリールチオフェンのプログラム合成法に改良を加え、その量的供給を行った。

第二章ではヘキサアリールベンゼン(HAB)の自在合成法の開発について論じている。第一章で合成したテトラアリールチオフェンとジアリールアセチレンの[4+2]付加環化反応によって 5 種類および 6 種類のアリール基からなる HAB を合成することに成功した。さらにアリールニトリルをジエノフィルとして用いることでアリール基が全て異なるペンタアリールピリジンの合成に成功した。

第三章ではマルチアリール化ナフタレンおよびアントラセンの合成について論じている。本申請者は、テトラアリールチオフェンオキシドがマルチアリール化アセン類の前駆体（ジエン）として有用であることを見出した。すなわち種々のジエノフィルとの逐次的な[4+2]付加環化反応を駆使し、チオフェンの環変換反応により様々なアリール化アセン類の合成を達成した。

第四章ではヘプタアリールインドールの合成について論じている。アリール化チオフェンとイナミドの分子内付加環化反応によって、ペンタアリールインドールを完全な位置選択性で合成することに成功した。さらに逐次的なカップリング反応によって、ヘプタアリールインドールの世界初の合成を達成した。また中間体の DFT 計算を行うことにより、分子内付加環化反応が逆電子要請型機構で進行することが示唆された。本研究により位置選択的な官能基化が困難なインドールのベンゼノイド部位の自在アリール化が可能となった。

以上、本申請者はチオフェンのカップリング・環変換法を駆使し、高度にアリール化された芳香族化合物のプログラム合成法を開発した。本研究で合成可能となった分子群は、別法では合成することができないため、今後は化合物ライブラリーの構築を基盤とした、新規機能性分子の創出が期待される。

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。