

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)

氏名 鈴木 真

博士論文の要約

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自在合成法（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。複数のアリール基で置換された 6 員環芳香族化合物は、従来、古典的な環化反応やクロスカップリング反応によって合成され、そのほとんどが対称性の高いものである。本申請者はアリール化された 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。本論文は 4 章により構成されている。

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。前述したカップリング・環変換法に基づくと、テトラアリールチオフェンがマルチアリール化 6 員環芳香族化合物の有用な前駆体となる。そこで、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。既存の合成法は、1) 高価で調製が必要な Pd 触媒および Rh 触媒が必要、2) 大量スケールの反応に不適である 2 点で、改良の余地を残していた。本研究では、大量合成可能な第二世代テトラアリールチオフェン合成法の開発に成功した。

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。HAB はアリール基を種々置き換えることで破格の構造多様性を示す。しかし、従来法では 5 種類以上のアリール基を位置選択的に導入することは困難であり、すべての異性体を作り分けることはできない。本申請者は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 **HAB** が合成できると想定した。検討の結果、チオフェンの酸化体であるチオフェンオキシドとすることで、対称ジアリールアセチレンとの[4+2]付加環化反応が進行し、5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。非対称ジアリールアセチレンを用いた場合には位置異性体の分離が必要であるものの、アリール基がすべて異なる **HAB** の合成を達成した。これはベンゼンのすべての C-H 結合に異なるアリール基を導入した初めての例である。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。アリール化アセン類は、広い  $\pi$  共役系に起因して有機半導体や蛍光色素としての応用が期待される。しかし、従来法で合成可能なアリール化アセン類は対称性が高いものに限られる。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[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。ジエノフィルとしてマレイミドを用い、テトラアリールチオフェンオキシドをテトラアリールベンザインへ誘導した。その後、もう一分子のテトラアリールチオフェンオキシドと付加環化反応することで、アリール基が全て異なるオクタアリールナフタレンを合成することに成功した。さらに逐次的に2度のベンザインを発生可能なダブルベンザイン前駆体を設計し、2種類のテトラアリールチオフェンオキシドと付加環化反応することによって、オクタおよびデカアリールアントラセンの合成を達成した。

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。アリール化インドールは、医薬品や天然物といった生物活性分子において頻繁に見られる骨格である。しかし、複数のアリール基で置換されたインドールの位置選択的な合成は極めて困難である。本申請者は、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がマルチアリール化インドールの自在合成に有用であると想定した。構想通り、チオフェンジオキシドとイナミドを同一分子内に有した中間体において、分子内付加環化反応は進行し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。