

京都大学	博士（工学）	氏名	長尾 育弘
論文題目	Novel Synthesis of Condensed Aromatics through Annulation with Organo(poly)metallic Reagents (有機(多)金属反応剤の環化反応による多環芳香族炭化水素の新規合成法に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
金属多置換分子は、多官能性有機金属反応剤の前駆体として利用できるうえ、多段階反応を単一の実験操作で達成できるため、合成反応剤として極めて魅力的である。なかでも、有機二金属反応剤と二官能性求電子剤との反応は、環状分子を合成する手法として有効である。これまでに、リチウムやナトリウムなど典型金属のジメタル反応剤のカルボニル付加やアルキル化などが多々開発されている。これらの方法は、脂環式炭化水素の合成に優れている。一方、ジメタル反応剤の遷移金属触媒環化反応は多環芳香族炭化水素(PAH)の精密合成法として魅力的である。なぜならば、有機金属反応剤をもちいる遷移金属触媒交差カップリング反応が位置および立体特的な $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ 結合形成に優れているからである。なお、多環芳香族炭化水素は、有機エレクトロニクス材料として近年注目を集めており、効率の良い合成法の開発は現代有機化学における重要課題である。本論文は、パラジウム触媒による有機(多)金属反応剤の環化反応による多環芳香族炭化水素の新規合成法に関する研究成果をまとめたものであり、全六章から成り立っている。 第一章は序論であり、現代精密有機合成において有機多金属反応剤が果たす役割や意義について論じている。まず、有機多金属反応剤を利用した合成反応を歴史的に概観する。そして、有機二金属反応剤の遷移金属触媒環化反応が多環芳香族炭化水素(PAH)の精密合成法として極めて魅力的であることを述べている。つづいて、その報告例が限られていること、すなわち、官能基許容性や官能基選択性、あるいは、反応条件の観点から問題点を抱えていることを論じている。最後に、本研究の目的、着想のきっかけ、各章の概要が述べられている。 第二章では、多官能性ジメタル反応剤として vic-ジボリルアルケンおよび-アレーンと 2,2'-ジブロモビアールとの環化反応について述べている。まず、vic-ジボリルアレーンの調製法について検討をおこない、vic-ジボリルアルケンの光環化反応、あるいは、ピナコラートボランをもちいる vic-ジブロモアレーンのパラジウム触媒ボリル化に			

より容易に調製できることをあきらかにしている。つづいて、*vic*-ジボリル化合物と 2,2'-ジブロモビアリールとの二重交差カップリング反応を検討し、反応がパラジウム触媒存在下円滑に進行し、対応する多官能性フェナントレンやジベンゾクリセン、トリフェニレン誘導体を効率よく与えることを示している。

第三章では、*vic*-ジボリル化合物とブロモ(ブロモエテニル)アレーンとの環化反応について述べている。すなわち、この反応がパラジウム触媒存在下円滑に進行し、多官能性のフェナントレンやナフタレン誘導体の効率合成となることをあきらかにしている。さらに、ジブロモビス(ブロモエテニル)アレーンとの二重環化反応をおこなうと、ピセンやジベンゾアントラセンなどの拡張 π 電子系を効率よく一挙に構築できることを示している。

第四章では、1,2-ジボリル化合物の環化反応によるフルオレンやインデン誘導体の新規合成法が述べられている。まず、*vic*-ジボリル化合物とブロモ(ブロモメチル)アレーンの環化反応を検討し、この反応が多官能性のインデンやフルオレン誘導体の効率合成となることをあきらかにしている。さらに、ジブロモビス(ブロモメチル)アレーンとの二重環化反応をおこなうと、インダセンやインデノフルオレンなどを効率よく一挙に合成できることを示している。

第五章では、スタンノールと有機ジハロ化合物とのパラジウム触媒環化反応について述べている。まず、スタンノールと 1,2-ジハロアレーンの環化反応を検討し、反応がパラジウム触媒存在下穏和な条件下進行し、対応するトリフェニレン誘導体の効率合成法となることをあきらかにしている。さらに、*gem*-ジブロモオレフィンとの反応が、ジベンゾフルベン誘導体の合成にも利用できることを示している。

第六章では、まず、結論が述べられている。つづいて、関連分野の将来展望が論じられている。

氏 名	長尾 育弘
-----	-------

(論文審査の結果の要旨)

金属多置換分子は、多官能性有機金属反応剤の前駆体として利用できるうえ、多段階反応を単一の実験操作で達成できるため、合成反応剤として極めて魅力的である。なかでも、有機二金属反応剤と二官能性求電子剤との反応は、環状分子を合成する手法として有効である。これまでに、リチウムやナトリウムなど典型金属のジメタル反応剤のカルボニル付加やアルキル化などが多々開発されている。これらの方法は、脂環式炭化水素の合成に優れている。一方、ジメタル反応剤の遷移金属触媒環化反応は多環芳香族炭化水素(PAH)の精密合成法として魅力的である。なぜならば、有機金属反応剤をもちいる遷移金属触媒交差カップリング反応が位置および立体特的な $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ 結合形成に優れているからである。なお、多環芳香族炭化水素は、有機エレクトロニクス材料として近年注目を集めており、その効率的な合成法の開発は現代有機化学における重要課題である。本論文は、パラジウム触媒による有機(多)金属反応剤の環化反応による多環芳香族炭化水素の新規合成法に関する研究成果をまとめたものである。概要は以下のとおりである。

(1) vic-ジボリル化合物と 2,2'-ジブロモビアールとの環化反応がパラジウム触媒存在下円滑に進行し、この反応が多官能性のフェナントレンやジベンゾクリセンおよびトリフェニレン誘導体の効率合成法となることを明らかにした。

(2) vic-ジボリル化合物と 1-ブロモ-2-(2-ブロモエテニル)アレーンとのパラジウム触媒二重交差カップリング反応が、多官能性ナフタレンおよびフェナントレン誘導体の効率合成法となることを明らかにした。さらに、vic-ジボリル化合物と四官能性求電子剤であるジブロモビス(2-ブロモエテニル)アレーンとの二重環化反応をおこなえば、ジベンゾアントラセンなどの拡張 π 電子系を一挙に収率よく構築できる。

(3) vic-ジボリル化合物を 1-ブロモ-2-(ブロモメチル)アレーンと二重交差カップリングさせると、多官能性インデンおよびフルオレン誘導体を効率よく合成できることを明らかにした。さらに、vic-ジボリル化合物とジブロモビス(ブロモメチル)アレーンとの二重環化により、ラダー型フルオレンなどの拡張 π 電子系を直截的に構築できる。

(4) スタンノールと 1,2-ジブロモアレーンとのパラジウム触媒環化反応が、多官能性トリフェニレン誘導体の効率合成法となることを明らかにした。また、スタンノールと 1,1-ジブロモオレフィンとの環化反応により、多官能性ジベンゾフルベン誘導体を収率よく合成できる。

以上、本論文は、vic-ジボリル化合物およびスタンノールを有機二金属反応剤およびその等価体として用いる有機ジハロゲン化物とのパラジウム触媒環化反応が、これまで他の方法では合成困難であったさまざまな多芳香族炭化水素を効率よく合成できることを明らかにしたものであり、これらの知見は学術上、實際上寄与するところが少なくない。したがって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成 23 年 1 月 21 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。