

審査の結果の要旨

氏名 高橋京佑

学位論文研究において、各種グラフェンナノリボンのボトムアップ型精密合成を目指し、「炭素-炭素不飽和結合の連続的カルボメタル化反応を用いた π 共役多環炭化水素合成」を題材として研究を行った。

第1章では、当該分野を概観し、論文の総括を述べた。はじめに、グラフェンナノリボンの開発を目指した、理論化学および合成化学の両方面からのアプローチについて概略を述べた。既存のボトムアップ型合成手法では、芳香環が多数つながった構造の前駆体の酸化的平面化が用いられてきた。すなわち、未開発のグラフェンナノリボン合成を達成するためには、適切な前駆体の合成が鍵であった。本博士論文研究では、新たな骨格の前駆体の合成を可能とする、遷移金属触媒を用いた芳香環形成反応の開発、およびグラフェンナノリボン合成への応用を目指した。

第2章では、パラジウム触媒を用いたアライン等価体の重合によるポリ(オルト-アリーレン)の合成法を開発した。不安定であり重合反応への適用が難しいとされていたアラインの等価体として、[2.2.1]オキサビシクロアルケンに着目した。このモノマーをパラジウム触媒によって重合し、その後、引き続き酸処理による脱水的芳香環化を行うことで各種ポリ(オルト-アリーレン)の合成を達成した。本重合反応では、モノマーの異性化等の副反応を抑制し、望みの重合反応を選択的に進行させる条件を発見することが重要であった。適切な触媒前駆体、溶媒、添加剤を選択することで、望みのポリマーが高収率で得られた。本手法により、これまで合成が困難であった、共役系が広がったポリ(オルト-アリーレン)：ポリ(ナフタレン-2,3-ジイル)、ポリ(アントラセン-2,3-ジイル)、およびポリ(トリフェニレン-2,3-ジイル)の合成が可能となった。

第3章では、ロジウム触媒を用いた縫合反応による非対称ジベンゾ[*a,e*]ペントタレンの合成を検討した。オルト-(シリルエチニル)アリーールボロン酸エステルとオルト-(シリルエチニル)臭化アリーール間の交差反応が、両基質のシリル基の高高さに差をつけることで、選択的に進行することを見出した。本手法により、

電子供与基および電子求引基を有するドナー/アクセプター型ジベンゾ[*a,e*]ペンタレンや異なる複素環が縮環したジベンゾ[*a,e*]ペンタレン等の様々な誘導体の合成が可能となった。ジベンゾ[*a,e*]ペンタレン上のシリル基はブロモ基またはヨード基への変換が可能であった。

第4章では、オリゴおよびポリ(ナフタレン-2,3-ジイル)の酸化的平面化を検討した。ポリ(ナフタレン-2,3-ジイル)の平面化によって、新たなアームチェアグラフェンナノリボンの合成が可能になると期待される。第2章で合成した、ポリ(6,7-ジオクチルナフタレン-2,3-ジイル)を塩化鉄(III)と反応させたところ、共役長が伸びた生成物が得られた。4量体を用いてさらに詳細に反応効率を調査し、塩化鉄(III)の反応では転位反応が進行し、平面化が完全には進行していないことを明らかとした。本変換反応達成には、溶液中での酸化剤との反応に加えて、基板上での熱処理の条件検討が必要であると考えられる。

第5章では、ポリ(ジベンゾ[*a,e*]ペンタレン-5,10-ジイル)のモデル化合物として5,5'-ビス(ジベンゾ[*a,e*]ペンタレニル)を合成し、平面化を検討した。ポリ(ジベンゾ[*a,e*]ペンタレン-5,10-ジイル)の平面化によって、5員環と7員環を有するアイソメリックグラフェンナノリボンが得られると期待される。平面化の手法として、パラジウム錯体による炭素-塩素結合と炭素-水素結合間のカップリング反応に着目した。第3章で開発したロジウム触媒を用いた縫合反応および脱シリルヨウ素化により、クロロ基とヨード基を適切な位置にもつジベンゾペンタレン誘導体を合成した。得られた誘導体のホモカップリングによって得られた、クロロ基を持つ5,5'-ビス(ジベンゾ[*a,e*]ペンタレニル)をパラジウム錯体と反応させたところ、望みの平面化された生成物がNMR収率0.36%で得られた。生成物の構造は¹H NMRおよびMALDI-TOF-MSによって決定した。これにより、5員環と7員環を有するアイソメリックグラフェンナノリボンの部分骨格が安定に存在できることが確かめられた。本知見はポリ(ジベンゾ[*a,e*]ペンタレン-5,10-ジイル)がアイソメリックグラフェンナノリボンの前駆体となる可能性を示唆している。

第6章では、本博士論文研究の総括およびこれを踏まえた本研究の展望を提案した。5員環と7員環を含む平面構造の構築に達成した本研究は、アイソメリックグラフェンナノリボン研究の隆盛の引き金となると期待できる。

以上の成果は、新規 π 共役炭化水素の合成を可能とし、それらの平面化に関する知見を得た点において、学術的に重要である。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。