

論文審査の結果の要旨

氏名 小島 達央

本論文は六章から構成されており、 C_3 対称パイ共役系の選択的構築法の開発について論じている。

第一章では、近年急速な発展を遂げている拡大パイ共役系を有する化合物について、有機合成の観点から現状と問題点を論じ、骨格構築後に選択性を制御するという新しい合成アプローチについて述べている。特に最近注目を集めている拡大パイ共役系として、ヘキサフェニルベンゼン骨格とリン原子を含むパイ共役骨格に着目し、これらの骨格の有用性と従来の合成手法の制約について述べている。

第二章では、ヘキサフェニルベンゼン骨格の選択的交互型トリリチオ化反応、およびその反応機構について述べている。反応過程の追跡により、本反応の交互型選択性がハロゲンダンス機構による熱力学支配の下で発現していること、またヘキサフェニルベンゼン誘導体の低い溶解性が重要であることを見出した。本反応により、従来法では構築が困難、あるいは不可能であったヘキサフェニルベンゼン骨格の置換様式を効率的に達成することに成功した。

第三章では、リチオ化媒介剤を活用した、ヘキサフェニルベンゼン骨格の選択的交互型トリリチオ化反応について述べている。本反応では、アリールリチウム種の熱力学的安定性に関する考察に基づき、新しいリチオ化剤としてメシチルリチウムと *p*- (ジメチルアミノ) フェニルリチウムという 2 つのアリールリチウム種に注目した。これらを系中で調製する実用的手法の開発によって、前章で開発したヘキサフェニルベンゼン骨格の選択的交互型トリリチオ化反応の適用範囲の拡大が達成された。またこの研究過程で提唱されたリチオ化媒介剤という新概念は、従来のリチオ化剤が適用できなかった幅広い基質への応用が期待される。

第四章では、第二章と第三章で観測された、ヘキサフェニルベンゼン骨格由来の交互型

トリリチオ体の熱力学的安定性の詳細について論じている。本章では、ハロゲンダンスによって得られるリチオ体の平衡混合物の組成を分析し、ヘキサフェニルベンゼン骨格上におけるリチウム部位の分布に関する実験的知見を得た。また本知見について、ヘキサフェニルベンゼン骨格の隣接するフェニル基間の相互作用に注目して考察し、交互型選択性におけるヘキサフェニルベンゼン骨格の特徴的な構造の重要性を明らかにした。

第五章では、3つのリン原子を有する新規含リンパイ共役骨格、トリホスファトルクセンの効率合成とその立体制御について述べている。本合成においては、芳香族求核置換反応の活用により、従来法では合成が困難であったパイ共役骨格を効率的に構築することに成功した。また、反応で選択的に得られるアンチ体を昇華することで、リン原子の立体配置の反転が起こり、立体異性体であるシン体が選択的に得られることを見出した。本知見は今後の含リンパイ共役骨格の開発において、重要な知見になると考えられる。

第六章では、本研究の総括とともに今後の展望について述べている。骨格構築後に選択性を制御するという新しい合成アプローチの下、パイ共役骨格固有の特徴的な構造と適切な反応を組み合わせることで、従来は合成が困難とされてきた、交互型置換様式を有するヘキサフェニルベンゼンと、立体化学が制御された含リンパイ共役骨格の効率合成が可能であることが示された。

なお、本論文における各章の研究は他の複数の研究者との共同研究によるものであるが、研究計画および検討の主体は論文提出者であり、論文提出者の寄与が十分であると認められる。

本研究は、独自の手法に基づき、従来法では困難であった2種の C_3 対称パイ共役系の選択的構築を達成するとともに、拡大パイ共役系の選択的合成に関して、有機化学の分野に重要な知見を与えるものである。したがって、本論文は博士（理学）の学位を授与できると認める。