

氏 名	高橋 一光
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 8023 号
学位授与年月日	平成 29 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審 査 研 究 科	数理解物質科学研究科
学 位 論 文 題 目	Brønsted Acid-Catalyzed Cationic Cyclizations in Fluoroalcohols toward Facile Syntheses of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (含フッ素アルコール溶媒とブレンステッド酸触媒によるカチオン環化を 利用した多環式芳香族炭化水素の簡便合成法)
主 査	筑波大学教授 理学博士 市川淳士
副 査	筑波大学教授 理学博士 関口章
副 査	筑波大学教授 理学博士 木越英夫
副 査	筑波大学連携大学院教授 博士(工学) 韓立彪

論 文 の 要 旨

多数のベンゼン環が縮環した多環式芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; PAH) は、有機半導体としての性質を示すものが多く、有機電子デバイスとして一部実用化もされている重要な化合物である。しかし、従来の PAH 合成法は制約が多く、応用研究へ向けた大量合成が困難であった。著者の高橋氏は、こうした合成化学上の問題に有効な解決策を示している。

第1章 (序論) では、PAH 合成における従来法を概観し、鍵反応の形式に分けて合成法をまとめている。PAH 合成は、古くから酸化的光環化反応、ペリ環状反応、あるいはアルドール縮合反応によって達成されてきたが、高希釈条件や過剰量の試薬を必要とするなどの制約があった。この問題を解決するため、近年になって金属触媒を用いる効率的な環化反応が広く研究されるようになった。しかしながら、触媒として用いられる金属錯体は高価であり、反応の位置選択性の制御も未だ難しいという欠点がある。一方、金属触媒の代わりに安価なブレンステッド酸を用いても、同様の環化反応が見込める。ただし、ブレンステッド酸を用いた場合には、不安定中間体とされているオキソカルベニウムイオンやビニルカチオンが発生するため、反応の制御は難しかった。そこで高橋氏は、フルオロアルコールの一種である 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2-オール (HFIP) の持つ高いカチオン安定化効果に注目し、これを反応溶媒として用いることを着想した。このように本章では、不安定中間体とされているオキソカルベニウムイオンやビニルカチオンを HFIP によって安定化し、ブレンステッド酸が触媒する環化反応によって様々な PAH の合成法を開発するという、本学位論文研究におけるコンセプトを紹介している。

第2章では、ブレンステッド酸触媒によるカルボニル化合物およびその類縁体の芳香環増環反応 (Bradsher 反応) に成功している。(ビフェニル-2-イル) アセトアルデヒドに対して HFIP 溶媒中、触媒量のトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) を作用させることにより、目的の環化体であるフェナントレンを良好な収率で得ている。求核部位となる芳香環上の置換基を検討したところ、電子供与基だけでなくハロゲンや強力な電子求引基であるトリフルオロメチル基が置換した基質でも、良好な収率で反応が進行することを見出した。この反応条件を 2-ベンジルベンズアルデヒドに対しても適用し、アセン合成にも成功した。また、活性化部位をアルデヒドからケトン、ビニルエーテル、あるいはアセタールへ変更した基質においても、環化は問題なく進行し、ナフタレン骨格を有する基質からは四環式の PAH を合成している。さらに、カチオン中間体からの骨格転位を利用して、トリフェニレンの合成も達成した。

第3章では、前章の手法を連続 (タンデム) 反応に展開し、高次 PAH の選択的合成を達成している。ナフタレンジオール の 5 種の位置異性体から、増環ユニットを2つ有するビスアセタールを2段階で調製した。これらのビスアセタールに対して、HFIP 溶媒中で触媒量の TfOH を作用させることにより、オルト縮環高次 PAH をそれぞれ高収率かつ高選択的に得ている。

第4章では、ブレンステッド酸触媒による不活性アルキンの分子内ヒドロアリール化法を開発し、種々の置換フェナセンの合成法を確立した。2-(フェニルエチニル)ビフェニルに対して、HFIP-シクロヘキサン二相系溶媒中で触媒量の *p*-トルエンスルホン酸一水和物 (TsOH·H₂O) を作用させ、9-フェニルフェナントレンを高収率で合成している。求核部位として作用する芳香環上にメチル基などの電子供与基が置換した基質、さらに塩素やフッ素などのハロゲン置換基を有する基質でも、収率良く対応するフェナントレンを得ている。環化前駆体と環化体は優先的にシクロヘキサン相に分配されることを確認し、このことでビニルカチオン中間体の分子間反応が抑制されていることを明らかにした。加えて、反応終了後に分離できる TsOH の溶解した HFIP 相を、同じ反応に繰り返し使用できることも見出している。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

本研究では、ブレンステッド酸触媒を利用したカチオン環化により、有機電子デバイスへの応用が期待される多環式芳香族炭化水素 (PAH) を簡便に合成する手法を確立している。炭素-フッ素結合は高い結合エネルギーを持つためにその活性化は一般に困難であるが、その中でも特に芳香族炭素-フッ素結合の活性化は難しいとされてきた。ここで著者は、不安定なオキソカルベニウムイオンやビニルカチオンを、フルオロアルコールの持つカチオン安定化効果を巧みに利用することで、有機合成反応において制御可能な反応中間体として活用することに成功した。オキソカルベニウムイオンを経るカルボニル化合物の芳香環増環反応は、ブレンステッド酸を用いる例も報告されていたが、エノールへの異性化による副反応を抑制するために過剰量の酸が必要であった。著者は、HFIP のカチオン安定化効果を最大限利用し、エノールへの異性化自体を抑制して反応の触媒化を達成している。この反応は、おおむね室温以下の温和な温度条件で円滑に進行するばかりか、強力な電子求引基のトリフルオロメチル基が置換した化合物の環化も可能とした。トリフルオロメチル基を有する化合物の芳香族求電子置換反応は他に報告例がほとんどないことから、この反応の有用性が際立っている。この手法では、アセンやフェナセンといったすでに応用研究

が行われている化合物群だけでなく、それらに属さない不定形の高次 PAH も合成することが可能である。このような不定形の高次 PAH はこれまで合成が困難であり、PAH の応用の可能性を広げたと言える。一方、ビニルカチオンは特に不安定なために有機合成には利用されてこなかったが、ここでも HFIP のカチオン安定化効果によって合成反応に利用したのは特筆に値する。さらに、HFIP と混合しない無極性溶媒を併用し、分配率の差を利用して反応のさらなる効率化に成功し、フルオロアルコールの利用法を提供した。以上のように著者は、原子効率が高く廃棄物の少ない PAH の簡便合成法を創出することで、実用化に密接に関係する有機合成化学の新たな可能性を切り開いた。

〔最終試験結果〕

平成 29 年 2 月 13 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。