

主 論 文 要 旨

報告番号	① 乙 第	号	氏 名	北澤 謙太郎
主 論 文 題 目： ルテニウム錯体による炭素－水素結合の触媒的官能基化を経る 多環式芳香族化合物の合成に関する研究				
(内容の要旨)				
<p>本研究は、遷移金属錯体触媒による炭素－水素結合の官能基化を利用し、種々の多環式芳香族化合物の簡便な新規合成法の開発を目的としている。</p> <p>遷移金属錯体触媒を用いたクロスカップリング反応は、高効率、高選択的に目的物を合成するために、現代の有機合成化学において欠かすことのできない反応の一つである。これらの反応では、多くの場合、基質として高反応性の芳香族ハロゲン化物等を用いるため、あらかじめ出発物質にハロゲン等の官能基を位置選択的に導入しておく必要がある。</p> <p>一方、遷移金属錯体触媒を用いる芳香族炭素－水素結合切断を経る官能基化反応は、通常不活性な炭素－水素結合を反応に用いることができる直截的な反応として注目を集めている。中でも、配向基を利用した炭素－水素結合切断を経る位置選択的な官能基導入反応は、新しい合成法として注目されている。</p> <p>当研究室では、芳香族ケトンの位置選択的な炭素－水素結合の官能基化反応を報告している。筆者は、配向基のカルボニル基が容易に他の官能基に変換可能である事に着目し、炭素－水素結合の官能基化とカルボニル基の変換を組み合わせることで、効率的な合成法の開発が行えると考えた。本研究において合成を目指す化合物として、有機電子材料への利用が期待されている多環式芳香族化合物を取り上げ、それらを短工程で合成する手法の開発を検討した。配向基を利用した炭素－水素結合の官能基化反応に関する研究において、生成物中に残存する配向基を反応後にさらなる分子変換に用いた例は少なく、本研究は斬新な発想に基づく研究であると言える。</p> <p>筆者は、芳香族ケトンとしてアントラキノンを使い、ルテニウム触媒存在下アリアルボロン酸エステルと反応させることで、カルボニル基のオルト位の炭素－水素結合が全てアリアル化されたテトラアリアルアントラキノンを良好な収率で得られることを見出した。アントラキノンはアントラセン骨格へと変換が可能であり、様々なテトラアリアルアントラキノンを4置換アントラセンや6置換アントラセンへと短工程で変換する事に成功した。この手法は、従来法では合成が困難であった多置換アセン類を、簡便に合成できる画期的な方法と言える。</p> <p>さらに筆者は、ジベンゾ[<i>a,h</i>]アントラセンやピセン類の簡便な合成法の開発も行った。これらの化合物は、高いホール移動度を示す事から注目を集めている化合物であるが、誘導体合成の報告例は少なく、新たな合成法の開発が望まれている。筆者は、ルテニウム触媒存在下、アセトフェノン誘導体とアリアルジボロン酸エステルとを2:1の比でカップリングさせ <i>p</i>-テルフェニル誘導体を合成した。続いてアセチル基をエチニル基へと変換し、次いで芳香環化させることで目的の化合物を合成することに成功した。この方法により、入手容易な化合物から3工程で様々なジベンゾ[<i>a,h</i>]アントラセンやピセン誘導体の合成を簡便に行うことが可能となった。</p>				

SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School Graduate School of Science and Technology	Student Identification Number	SURNAME, First name KITAZAWA, Kentaroh
Title <p style="text-align: center;">Studies of Synthesis of Polycyclic Aromatic Compounds via Ruthenium-Catalyzed C–H Bond Functionalizations</p>		
Abstract <p>In this doctoral thesis, the development of new methods for synthesis of polycyclic aromatic compounds, such as multi-substituted polyacenes, dibenz[<i>a,h</i>]anthracenes and picenes using ruthenium-catalyzed C–H bond functionalization are reported.</p> <p>Transition metal-catalyzed aromatic C–H bond functionalizations are highly attractive methods, because these reactions afford a variety of organic compounds without sacrificing functional groups. Among these reactions, chelation-assisted C–H bond functionalizations have been received much attention because of their high regioselectivity.</p> <p>Our group has reported ruthenium-catalyzed regioselective functionalizations of C–H bonds in aromatic ketones. I envisioned that combination of carbonyl group directed C–H bond functionalizations and transformation of the carbonyl group should provide novel and powerful synthetic tools in organic synthesis. To date, a large number of reactions involving chelation-assisted C–H bond functionalizations have been reported, studies of combination of C–H bond functionalizations and further transformation of the directing group are still rare. I focused on synthesis of polycyclic aromatic compounds using this protocol, because these compounds are the promising organic electronic materials.</p> <p>I initiated the study with synthesis of multi-substituted anthracenes. When a reaction of anthraquinone with arylboronates was carried out in the presence of ruthenium catalyst, all four ortho C–H bonds to carbonyl groups were arylated and the corresponding tetraarylanthraquinones were obtained in good to high yields. These compounds can be converted to tetra- or hexasubstituted anthracenes in one or two steps. This provides a novel route for synthesis of multi-substituted polyacenes which are hard to synthesize by conventional methods.</p> <p>I also developed a new method for facile synthesis of dibenz[<i>a,h</i>]anthracenes and picenes by combination of C–H bond arylation and carbonyl group transformation. These compounds are expected to be valuable and important compounds as organic electronic materials due to their high hole mobility. But synthetic routes for these compounds are quite limited. Acetophenone derivatives and 1,4-benzenediboronates were coupled in 2:1 ratio to form <i>p</i>-terphenyls in the presence of ruthenium catalyst. Conversion of the acetyl group to ethynyl group, followed by aromatization, provides the desired polycyclic aromatic compounds. Using this method, various dibenz[<i>a,h</i>]anthracenes and picenes can be obtained in three steps from easily accessible materials.</p>		