



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of Synthetic Methods for Two-Dimensional Acenes from Acenes [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	張, 四成
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11585号
Issue Date	2014-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/57523
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Sicheng_Zhang_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏 名 張 四 成

審査担当者	主 査	教 授	鈴木 孝紀
	副 査	教 授	澤村 正也
	副 査	教 授	谷野 圭持
	副 査	准教授	新井 則義
	副 査	教 授	高橋 保

学 位 論 文 題 名

Development of Synthetic Methods for Two-Dimensional Acenes from Acenes (アセンを出発物質とした二次元アセンの合成法開発)

複数のベンゼン環が二次元に縮環し、広い π 共役平面を持つ化合物は、その電気化学特性から近年大きな注目を集めている。本博士論文は、このうちベンゼン環が直線状に縮環した構造を有する「アセン」を出発として、二次元アセンの選択的／効率的な合成手法の確立を目指したものである。本博士論文は以下の 5 つの章からなる。

第一章では「直線状」アセンの一般的な合成法と、「直線状」アセンを出発とした「二次元」アセンの合成法の先行研究についての解説をおこなっている。「二次元」アセンを「直線状」アセンから合成する従来法では、2つの「直線状」アセンの中心に炭素-炭素結合を形成し、二量化した後、順次両側の炭素-炭素結合を形成していくことによって「二次元」へと拡張していく。しかし、この手法では、偶数個のベンゼン環が縮環した直線状アセンでは立体選択的に合成することができない。そこで、アセンの末端に導入したヒドロキシ基を利用し二量化を行った後、順次炭素-炭素結合を形成することにより、完璧な立体選択性で種々の二次元アセンを構築するという手法を提案している。

第二章では、3つのベンゼン環が直線上に縮環した構造を有する「アントラセン」を用いてアントラセンの二次元化の一段階目である、「末端二量化」の手法を確立した。具体的にはアントラセンの末端に導入したヒドロキシ基を足がかりとして触媒量の MnI_2 を用いた酸化的二量化反応により末端選択的に二量化している。また、本反応はいろんなマンガン触媒によって大きく反応性が異なり、この理由をアントラセンの電気化学的知見から考察している。

第三章では、第二章で開発した「アントラセンの末端二量化」をさらに高次のアセンである「ペンタセンの末端二量化」に拡張している。ペンタセンはアントラセンよりも反応性が高く、第二章で用いたの MnI_2 ような酸化剤よりも、より強い $\text{Mn}(\text{acac})_2$ や $\text{Mn}(\text{acac})_3$ によって反応が進行することを報告している。

第四章では、前章までで合成した二量化アセンの「二次元化」を検討している。その結果、 FeCl_3 を用いることで順次、2番目の炭素-炭素結合の形成が可能であることを見出した。ただし、ヒドロキシ由来のキノン部位により、歪みが生じるため、テトラセンでやペンタセンの3番目の炭素-炭素結合形成しか進行しないという知見が得られている。

第五章では、第四章で「二次元化」の際に問題となっていた「歪み」を解消する方法として、

二量化の後にヒドロキシ基を除去し、二次元化を行うという手法を検討している。ヒドロキシ基を除去したアントラセンの二量体を出発とした場合では円滑に反応が進行し、2つのアントラセンの間に3つの炭素-炭素結合を形成した「二次元アセン」の合成を達成している。

以上のように、著者は「二次元アセン」の合成において全く新しい概念を提唱し、その概念が合成方法として具体的に有効であることを示した。また、この手法は直線状アセンの縮環数に関わらず種々の直線状アセン類に適用可能であり、将来へのさらなる展開が期待できる。

よって張氏は、北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格があるものと認める。