

Title	Direct Arylation of Aromatic Compounds Using Arenediazonium Salts Induced by Polyaniline or Electrolysis
Author(s)	秦, 大
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/72366
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

氏 名 (秦 大)	
論文題名	Direct Arylation of Aromatic Compounds Using Arenediazonium Salts Induced by Polyaniline or Electrolysis (ジアゾニウム塩を用いたポリアニリンまたは電解に誘起される芳香環の直接アリール化反応)
論文内容の要旨	
<p>本論文は、Gomberg-Bachmann反応として知られるアレーンジアゾニウム塩を用いた芳香環の直接アリール化において、より優れた方法論を確立することを目的としている。本論文は緒言、三つの章から成る本論、および総括で構成されている。以下に、それぞれの構成単位の要旨を示す。</p> <p>緒言では、本研究の背景、目的、意義、および本論の概要を述べた。すなわち、背景として、(1) Gomberg-Bachmann反応の概要と近年の研究動向、(2) π 共役系高分子ポリアニリンの特徴、(3) 電解有機合成反応の概要に関して述べることにより、ポリアニリンまたは電解反応をGomberg-Bachmann反応へと適用する意義を明らかにし、目的および本論の構成について述べた。</p> <p>第一章では、還元体のポリアニリンが本反応を効率的に誘起することを見出した。反応はわずか1 mol%の還元型ポリアニリンを添加するだけで、金属試薬や光照射を要さず、室温下で進行する。中でも、電子不足なアレーンジアゾニウム塩と電子豊富なアレーン類との間のカップリング反応が効率よく進行した。反応はラジカル連鎖機構で進行することが示唆された。</p> <p>第二章では、第一章で開発したポリアニリン誘起アリール化について、アニリン誘導体から系中で発生させたジアゾニウム塩を利用可能であることを明らかにした。この方法により、アレーンジアゾニウム塩として単離が困難な基質に関しても、目的のビアリール分子を得ることができる。また、ジアミノベンゼン誘導体を用いた逐次的なマルチアリール化反応に応用できることを実証した。</p> <p>第三章では、陰極における還元反応が本反応を誘起するのに効果的であることを明らかにした。通電する電気量から、本反応においてラジカル連鎖機構の関与が支配的であることが示唆された。</p> <p>総括では、以上の結果をまとめ、本研究で開発した方法論がアリールラジカルを鍵中間体とするその他の結合形成反応にも応用できる可能性を示した。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (秦 大)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 齋 巢 守
	副 査	教授 今 中 信 人
	副 査	教授 南 方 聖 司
	副 査	教授 櫻 井 英 博
	副 査	教授 桑 畑 進
	副 査	教授 林 高 史
	副 査	教授 宇 山 浩
	副 査	教授 町 田 憲 一
	副 査	教授 能 木 雅 也 (産 業 科 学 研 究 所)
	副 査	教授 古 澤 孝 弘 (産 業 科 学 研 究 所)

論文審査の結果の要旨

本論文は、Gomberg-Bachmann 反応として知られるアレーンジアゾニウム塩を用いた芳香環の直接アリアル化において、レドックス活性な π 共役系高分子であるポリアニリンを用いた新規な方法論についてまとめている。さらに、本反応における電解反応の有用性を明らかにしている。

主な成果は以下にまとめられる。

1. 還元体のポリアニリンが本反応を効率的に誘起することを見出している。反応は触媒量の還元型ポリアニリンを添加するだけで、室温下で進行する。また、金属試薬や光照射を要さない。中でも、電子不足なアレーンジアゾニウム塩と電子豊富なアレーン類との間のカップリング反応が効率よく進行することを見出しており、ラジカル連鎖機構で進行することが示唆されている。
2. 上述のポリアニリン誘起アリアル化について、アニリン誘導体から系中で発生させたアレーンジアゾニウム塩を利用可能であることを明らかにしている。この方法を用いれば、アレーンジアゾニウム塩として単離が困難な基質に関しても、目的のビリアル分子を得ることができる。また、ジアミノベンゼン誘導体を用いた逐次的なマルチアリアル化反応を実証している。
3. 陰極における還元反応が本反応を誘起するのに効果的であることを明らかにしている。通電する電気量から、本反応においてラジカル連鎖機構の関与が支配的であることが示唆されている。

以上のように、本論文はアレーンジアゾニウム塩を用いた芳香環の直接アリアル化において、ポリアニリンあるいは電解反応の有用性を明らかにしている。さらに、本研究で開発した方法論はアリアルラジカルを鍵中間体とするその他の結合形成反応にも応用できる可能性がある。本研究において得られた知見は、ポリアニリンに基づく有機レドックス化学や電解有機合成の発展に資するものであり、意義深いものであると思われる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。