

# 主 論 文 の 要 約

論文題目                      Peripheral Chemical Modification of  
Nanographenes by Transition Metal-Catalyzed  
Reactions

(遷移金属触媒反応を用いたナノグラフェン類の周辺官能  
基化と物性制御)

氏      名      小田    一磨

## 論 文 内 容 の 要 約

### **Chapter 1. General Introduction**

グラフェンは高い電子移動効果や量子ホール効果など興味深い性質を示すため、次世代エレクトロニクスへの応用が期待されている。これまでに数多くのグラフェン系材料の合成が報告されており、そのサイズや合成手法、官能基の種類によってその特性は顕著に変化する。本研究ではこれらグラフェン系材料の官能基化手法の開発と物性制御法の確立を目的として研究を行った。

まずグラフェンのモデル分子である多環芳香族炭化水素を対象とし、官能基化によって新たな機能の創出を試みた。対象とする多環芳香族炭化水素としては、古くから機能性 $\pi$ 共役分子として知られる、ピレンおよびヘキサベンゾコロネンに注目した。これらは遷移金属触媒による位置選択的ホウ素化反応が報告されており、これを足がかりとして新たな機能の発現を目的に研究を行った。同様に機能性 $\pi$ 共役分子として広く研究されるポルフィリンにも注目し、新規官能基化手法の開発を試みた。さらに対象をグラフェン量子ドットへと拡張し、官能基化手法の開発と物性の制御を試みた。

### **Chapter 2. Silylethynyl Substituents as Porphyrin Protecting Groups for Solubilization and Selectivity Control**

ポルフィリンは光学材料や超分子化学など幅広い分野での応用が期待され、これまでに多数の官能基化手法が開発されている。しかし、非対称ポルフィリンや高度に官能基化されたポルフィリンの合成はいまだ困難である。本章では、ポルフィリン *meso* 位のアルキニル基が酸によって脱離可能であることを初めて見いだしたことを契機に、アル

キニル基をポルフィリン *meso* 位の保護基として用いる手法を開拓した。

アルキニル基を溶解性向上のための保護基として用いることで、溶解性の問題により、これまで合成が困難であったポルフィン誘導体(porphin–porphyrin dimer)を合成した。

さらにアルキニル基のかさ高さを利用して反応点を制御し、 $\beta$ 置換非対称ポルフィリンを合成した。得られたドナー– $\pi$ –アクセプター型ポルフィリンは、従来の官能基化手法では合成できないものであり、脱アルキニル化反応の有用性を示している。

### **Chapter 3. Regioselective Double Cyclization of 5,15-Bis(trimethylsilylethynyl)porphyrin to Provide Di(oxoethano)porphyrin**

外周部に 5 員環が縮環した構造を持つポルフィリンはクロロフィル類縁体に幅広く見られ、人工光合成や光線力学療法への応用が期待されている。しかし、従来の合成法は多段階の反応を経る必要があった。縮環構造を簡便に構築することができれば多彩なクロロフィル類縁体を容易に合成できる。本章ではメゾアルキニルポルフィリン亜鉛錯体にトルエンスルホン酸を作用させることで、2つの5員環をもつポルフィリンを良好な収率で得ることに成功した。単結晶 X 線構造解析により、同じ側の  $\beta$  位で環化した *syn* 型の環化体が選択的に得られることが分かった。また、カルボニル基がポルフィリン骨格と同一平面上に固定され共役が有効に拡張するため、吸収スペクトルが長波長シフトすることを明らかにした。

### **Chapter 4. Fully-Substituted 1,3-Butadienes as $\pi$ -Conjugated Linkers between Pyrenes**

ピレンは発光性分子として古くから知られており、発光素子や蛍光センサーへの応用が広く研究されている。 $\pi$ 共役オリゴエンは優れた電子・光物性や柔軟な構造を有するため、分子ワイヤーや電気伝導デバイスへの応用が期待される。本章では、ピレンとオリゴエンの両方を組み込んだ分子を合成し、その物性を明らかにした。ピレンボロン酸エステルとジフェニルアセチレンをパラジウム触媒下反応させることにより、ピレンが二つ導入されたブタジエンを立体選択的に合成することに成功した。同様の反応によりアルキル基が導入されたブタジエンを合成した。得られた化合物の構造は X 線構造解析によって明らかにし、フェニル置換体が *s-cis* 型、アルキル置換体が *s-trans* 型であることが分かった。得られたブタジエンは UV 照射によって溶液の色が変化し、フォトクロミック挙動を示した。さらに置換基の種類によって固体状態の発光波長が大きく変化することを明らかにした。

### **Chapter 5. Oxidation Behavior of Hexa-*peri*-hexabenzocoronene Containing Dicyanomethyl Groups**

ヘキサベンゾコロネン(HBC)は広い $\pi$ 平面に由来した高い自己集積能をもつため、超分子分野での研究が盛んに行われている。一方で、高い構造的対称性ゆえに発光特性が乏しく、光学材料としての応用には課題が残る。本章ではジシアノメチル基を導入したヘキサベンゾコロネンのアニオン塩を酸化することで、ジシアノエテン基で架橋された二量体の合成に成功した。ジシアノエテン架橋二量体は固体および溶液状態において高い量子効率で赤色発光を示した。また、溶液中では光照射によって*cis-trans*異性化が起こり、*cis*体が優先的に得られることが分かった。本来、発光性に乏しいヘキサベンゾコロネンにおいて固体状態で高い発光効率を達成した結果である。

またジシアノメチルヘキサベンゾコロネンの酸化により、テトラシアノエチレン基で架橋されたヘキサベンゾコロネン二量体を得ることに成功した。テトラシアノエチレン架橋二量体はすりつぶすことで固体色が変わるという、メカノクロミック挙動を示した。ESR測定の結果、機械的刺激によってラジカル種が生成していることを見いだした。

## Chapter 6.

グラフェン量子ドット(GQD)はナノオーダーサイズのグラフェンであり、発光特性や量子サイズ効果などバルク状グラフェンとは異なる性質を示すため、電子・光学材料や生体イメージング材料などへの応用が注目されている。一般にグラフェン量子ドットは酸化グラフェンを原料として合成される。酸化グラフェンはそのエッジ部分およびベール表面にヒドロキシ基、カルボキシ基、エポキシ基など多数の酸素官能基を有しており、これら酸素官能基は酸化グラフェンを修飾する際の足がかりとして有用である。本章では遷移金属触媒によって酸化グラフェンにアリール基を導入し、有機溶媒に可溶性 GQD を得ることに成功した。また、導入する置換基の種類によって発光特性が大きく変化することを見いだした。