

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲	第 10723号
------	-----	----------

氏 名 山口 龍一

### 論文題目

Peripheral Functionalization of  
Hexa-peri-hexabenzocoronene  
through Ir-catalyzed C-H Borylation  
(イリジウム触媒による直接ホウ素化を経由した  
ヘキサベンゾコロネンの周辺官能基化)

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	忍久保 洋
委員	名古屋大学	教授	大井 貴史
委員	名古屋大学	教授	山口 茂弘
委員	名古屋大学	准教授	三宅 由寛

## 論文審査の結果の要旨

山口龍一君提出の論文「Peripheral Functionalization of Hexa-peri-hexabenzocoronene through Ir-catalyzed C-H Borylation (イリジウム触媒による直接ホウ素化を経由したヘキサベンゾコロネンの周辺官能基化)」では、多環芳香族炭化水素 (PAHs) の主要骨格の一つであるヘキサベンゾコロネン (HBC) に対する直接修飾法の確立を行い、HBC 骨格における置換基効果の理論的・実験的な解明を検討している。各章の概要は以下の通りである。

第一章では、PAHs に関するこれまでの研究背景を要約し、HBC 骨格の基本的な性質、応用例について概観している。さらに、HBC 合成における従来法の問題点を指摘し、その解決案を提案している。

第二章では、HBC 骨格に対する位置選択的なボリル基の導入とヒドロキシ基への変換に関する検討結果について述べている。さらに、ヒドロキシ置換された HBC を超原子化価ヨウ素酸化剤で酸化することにより、 $\pi$  拡張キノン体が生成することも明らかにしている。本章では、C-H 活性化反応に基づく HBC 骨格の修飾法を確立し、従来の置換基導入法の問題点を解決することにより、導入可能な置換基の自由度を大きく広げた。

第三章では、直接ホウ素化を足がかりとすることにより、従来法では導入の難しかった HBC 骨格に対するヘテロ置換基の導入法を確立した。さらに、置換基の種類と対称性が、HBC の紫外可視吸収スペクトルや蛍光量子収率に大きな影響を与える事を明らかにした。理論的な解析を行なったところ、フロンティア軌道の縮退の分裂による配置間相互作用の減少が、HBC の光学的特性に大きな影響を与えることが明らかになった。HBC は、集合状態における知見が蓄積されている一方、単分子としての光学物性や置換基効果については報告例が少ない。本章の知見は、 $\pi$  拡張ベンゼンとしての HBC の基礎物性を探求した点において、基礎化学的に重要である。

第四章では、第二章で合成に成功した  $\pi$  拡張キノン体に対する修飾反応を開発すると共に、湾曲型 HBC の合成に関する知見について述べている。ここでは、オルトキノンと類似の求核反応が、 $\pi$  拡張キノン体でも進行することを明らかにした。さらに、置換基と HBC 外周部の水素との立体反発により、HBC 平面が捻れ型、もしくは、お椀型に湾曲することを明らかにし、その平均平面からのずれが置換基の嵩高さの指標である Charton parameter に相関することを明らかにした。

以上のように本論文では、HBC 骨格に対する一般的な置換基導入法を確立し、置換 HBC の構造的・光学的物性について明らかにした。これらの評価方法並びに得られた結果は、HBC 骨格を用いた超分子液晶材料への展開、HBC の集積状態に関する研究、PAHs 全般の修飾法と機能化について示唆を与えるものであり、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である山口龍一君は、博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格があると判断した。