

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※	甲 第	号
------	---	-----	---

氏 名 山田 圭悟

論 文 題 目 Synthesis of Heptagon-Containing Polycyclic Aromatic
Compounds by Catalytic C-H Activation

(触媒的炭素-水素結合活性化による含七員環多環芳香族化合物の合成)

論文審査担当者

主 査	名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所	教授 博士(工学)	伊丹健一郎
委 員	名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所	教授 博士(工学)	山口茂弘
委 員	名古屋大学学際統合物質科学研究機構	教授 博士(工学)	斎藤進
委 員	名古屋大学大学院工学研究科	教授 博士(工学)	忍久保洋

論文審査の結果の要旨

申請者である山田圭悟君は、非ヘキサゴナルナノカーボンの合成上の課題を解決する新たな手法として遷移金属触媒を用いた C-H 結合活性化反応による含七員環ナノカーボンの効率的な合成法を考案した。この反応は事前の官能基化を必要としない直接的なクロスカップリング反応であるため、従来の多段階反応や保護・脱保護過程を省略し、合成経路が簡素化され、時間と合成コストが削減される。この様な遷移金属触媒による C-H 活性化を用いた効率的な七員環骨格構築法の開発と様々な新規含七員環ナノカーボン合成を達成すべく、申請者は研究を実施した。本博士論文は三章で構成されている。

第一章では、パラジウム触媒を用いた分子内 C-H/C-Br クロスカップリング反応による、含七員環ナノカーボンの効率的な新規合成法について論じている。ブロモ基をもつ芳香環連結分子を出発物質とし、パラジウム触媒による協奏的金属化-脱プロトン化機構を経る C-H 活性化を駆動力とするこの方法により、さまざまな骨格をもつ広範な含七員環ナノカーボンだけでなく、ヘテロ原子を含む含七員環ナノカーボンも良好な収率で得ることに成功した。さらに、合成された部分飽和含七員環ナノカーボンがもつ、凝集状態において凝集誘起発光特性や湾曲構造に基づく高い溶解性などのユニークな特性についても論じている。

第二章では、ベンゾジ[7]アヌレンまたはアズレン部位を部分骨格として含むナノカーボンの合成検討について論じている。申請者は第一章で開発した触媒的 C-H 活性化法によって合成可能なジヒドロベンゾジ[7]アヌレン骨格をもつ化合物、またはフェロセン部位を有する含七員環化合物が新規なベンゾジ[7]アヌレン含有ナノカーボンの合成や、含アズレンナノカーボンの合成の有望な前駆体として使用できると考えた。酸化、還元、ラジカル反応、光反応などを種々検討した結果、ベンゾジ[7]アヌレン含有ナノカーボンや含アズレンナノカーボンの単離には至らなかったものの、これらが生成したと考えられる実験的事実を明らかにした。本章ではこれら目的化合物の安定性や種々の反応検討の結果とその考察について論じている。

第三章では、ベンゾフルオレンオキシム誘導体とロジウム触媒を用いて、アルキン環化反応による π 拡張 4-アザアズレンの効率的な合成法について論じている。合成された 4-アザアズレン含有 PAH は、アズレンの特性と π 拡張、窒素ドーピングの効果を反映し、500-800nm に長波長シフトした吸収を示した。量子化学計算により、一連の π 拡張 4-アザアズレンは、これまでに報告されている五員環部分に窒素原子を有する湾曲した π 拡張アザアズレンとは異なり、平面分子構造を有し、アズレンの特徴を保持していることを明らかにした。

このように申請者は含七員環ナノカーボンの効率的な合成法の開発を目指し、パラジウム触媒とロジウム触媒を用いた分子内、分子間 C-H 活性化反応を軸として、新しい七員環骨格構築法の開発に成功した。これらの反応は、既存の含七員環ナノカーボンの合成法である酸化的脱水素反応や七員環テンプレートを出発原料とする反応に特有の基質依存性や骨格制限の問題を克服し、新たな七員環構築法の戦略を提供するものである。そのため本博士論文の成果は含七員環分子ナノカーボンの化学を大きく進展させることが期待される。

以上の理由により、申請者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。