

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 11877 号
------	---------------

氏名 小田 一磨

### 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)

### 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	山下 誠
委員	名古屋大学	教授	伊丹 健一郎
委員	名古屋大学	准教授	三宅 由寛

## 論文審査の結果の要旨

小田一磨君提出の論文「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)」では、ナノグラフェンであるピレン、ヘキサベンゾコロネン、グラフェン量子ドット、および機能性 $\pi$ 共役分子のポルフィリンの周辺官能基化手法の開発と各種物性についての解析を行っている。各章の概要は以下の通りである。

第一章では、まずナノグラフェン類のサイズに応じた分類を示し、代表的な多環芳香族炭化水素の性質について述べている。さらに遷移金属触媒反応によるC-H直接官能基化の有用性を示している。さらにグラフェン系材料およびポルフィリンにおける、従来の周辺修飾法の概要とその問題点について述べている。

第二章では、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、これまで合成が困難であったポルフィン誘導体を合成した。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、従来の官能基化手法では合成できない $\beta$ 置換非対称ポルフィリンを合成した。

第三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、外周部に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。

第四章では、ブタジエンで架橋されたピレン二量体を合成しその物性を明らかにした。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見いだした。

第五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。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化するという、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。

第六章では、酸化グラフェンの末端部分に存在するカルボキシ基に着目し、遷移金属触媒反応を用いて脱炭酸的にカップリングさせることにより、末端部分にアリール基を導入したグラフェン量子ドットを得ることに成功した。得られたグラフェン量子ドットは一般的な有機溶媒に高い溶解性を示した。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、アリール基の電子的性質によりグラフェン骨格の電子状態を制御できる可能性を示した。

以上のように、本論文ではナノグラフェン類に対し、遷移金属触媒反応により周辺官能基化を行うことで新たな機能の発現を達成した。得られた化合物は非線形光学材料、刺激応答性材料、固体発光材料、近赤外色素、色素増感太陽電池、光線力学療法への応用が期待される。さらに、グラフェン量子ドットの官能基化を行い、アリール基によってグラフェン量子ドットの電子状態を制御できる可能性を示した。この結果は、広くグラフェン系材料の新たな物性制御法の開発につながる重要な知見である。以上の結果は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小田一磨君は、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。