

## 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 周戸 大季

論文題目 Synthesis of tubular nanocarbon molecules  
by using cyclic and tubular templates

(環状および筒状構造をテンプレートとした筒状ナノカーボン分子の合成)

### 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

筒状構造を有する芳香族化合物は、70年ほど前から大きな関心を集めてきた。筒状芳香族分子の合成は本来平面構造をもつベンゼン環を大きくひずませ、多数の結合を形成する必要があるため難易度が高い。ベンゼン環が全て縮環した筒状芳香族分子であるカーボンナノベルト(CNB)は大きなひずみエネルギーにより合成は極めて困難とされていた。2017年に申請者が所属する研究室が(6,6)CNBの合成を達成したことを皮切りに、筒状分子合成は化学における一大潮流となったが、大きなひずみエネルギーに打ち勝つための反応設計を標的分子ごとにゼロから行う必要があり、未だに合成には多大な労力を要する。次世代炭素材料として大きな期待が寄せられている筒状ナノカーボン分子の合成戦略を抜本的に見直し、多種かつ大量に一連の分子群を提供する新しい基本的合成方法論の開発が求められていた。本研究では予め大きなひずみをもつCNBやCPPの環状・筒状構造をテンプレートとして活用し、これらを出発点としたビルドアップ法によって、構造的多様性に富んだ筒状分子群を信頼性・汎用性高く合成することを目指した。申請者は、CNBの変換によって新奇筒状構造へと誘導する方法、反応性置換基を有するCPPをテンプレートに新奇筒状構造を構築する方法により、新奇筒状分子の合成を行った。

第一章ではシクロイプチセンの合成を行った。(6,6)CNBには構造的に6つのアントラセン骨格が内在していることに着目し、この反応性に富む部分骨格をアラインやアルキンとDiels-Alder反応させることで新奇三次元筒状分子シクロイプチセン類を合成した。単結晶X線構造解析を用いて構造を明らかにしたほか、計算化学により本反応の進行の鍵は(6,6)CNBのひずみエネルギーの段階的な解消であることを突き止めた。第二章および第三章では、ポリフルオロCPP類の合成を行った。安定性の高いC-F結合を多数有するCPPは後期変換が可能であり、有望なテンプレートとなると考えた。大環状ニッケル錯体および大環状金錯体を經由することで、全てまたは半分の水素原子がフッ素原子に置換されたペルフルオロCPP(PFCPP;第二章)および部分フッ素化CPP(parFCPP;第三章)を合成した。PFCPPは極低温下での強いリン光や筒状に積層した結晶構造を有することを明らかにした。第三章ではparFCPPを16個ものピロリル基を有するピロリル[8]CPPへと変換し、テンプレートとしての有用性を示した。第四章では、チオフェン縮環芳香族ベルト(チオフェンベルト)の合成を行った。第三章で合成したparFCPPをテンプレートとして活用し、チオフェンベルトを合成した。チオフェンベルトは、シクロチオフェンとシクロパラフェニレンを縮環した構造的特徴を有し、未踏のナノベルトであるシクロフェナセンと等電子構造をもつ。ユニークな構造と物性をX線結晶構造解析と分光光学測定によって明らかにし、STM測定を行うことで金属表面上において分子の二次元シート集合体を構築できることを示した。

本博士論文研究は、環状構造や筒状構造をテンプレートとして用いることで、多様な新奇筒状ナノカーボン分子群を合成する方法論を提供するものである。本研究が筒状ナノカーボン分子の様々な合成の礎となり、最終的には構造が一義的に定まったナノチューブ類の完全有機合成に発展す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。