

公表要約

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)

氏名

周戸 大季

論文要約

筒状構造を有する芳香族化合物は、70年ほど前から合成化学と物理有機化学の両方で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らな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年に当研究室が(6,6)CNBの合成を報告したことを皮切りに、近年では様々な構造のCNBの合成が行われるようになった。筒状分子合成は構造有機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する必要があり、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掛けることで構築された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・汎用性高く合成できると考えた。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と、反応部位を新たに有するCPPを設計・合成し、これをテンプレートに新奇筒状構造を構築する方法によって新奇筒状ナノカーボン分子の合成を目指した。

第1章では、シクロイプチセンと呼ばれる新奇筒状分子群を一段階で合成した。(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3次元筒状分子シクロイプチセン類を合成した。X線結晶構造解析により、シクロイプチセン構造を同定することができた。DFT計算を用いて反応機構を検討した結果、段階的なひずみエネルギーの解消が駆動力であることが示された。筒状構造の構築という観点だけでなく、シクロイプチセンはCNBを用いた多孔性二次元シートの部分骨格とみなすことができることから、本合成は種々のナノカーボン合成に応用可能であることが示された。

第二章では、全てがフッ素化されたCPPであるペルフルオロシクロパラフェニレン

(PFCPP) の合成を行った。ペルフルオロ化合物は化学的安定性が高く、芳香族求核置換反応 (S_NAr) に対する反応性をもつことから、筒状分子合成の有用なテンプレートになると期待される。大環状ニッケル錯体を経由することで PF[n]CPP ($n=10,12,14,16$) をワンポットで合成した。X線結晶構造解析の結果、結晶中ではリングが筒状に積層することが明らかになった。分光学的測定および電気化学的測定から、多数のフッ素基に由来する大きな HOMO-LUMO ギャップと低い LUMO 準位が示された。興味深いことに、極低温下において、無置換 CPP のリン光特性とは異なり PFCPP は強く長寿命のリン光を発することが明らかとなった。これはフッ素化された CPP (FCPP) がナノベルトのテンプレートとしてだけでなく、機能性ナノ材料としても有用である可能性を示している。

第三章では、CPP における水素の半数がフッ素基に置換された CPP の合成に取り組んだ。大環状ニッケルまたは金錯体を用いることで、F₁₆[8]CPP、F₁₂[6]CPP、および F₁₈[9]CPP を合成した。これらの FCPP は、オルト-またはパラ-ジフルオロフェニレンをユニットとしている。FCPP のテンプレートとしての有用性を実証するため、F₁₆[8]CPP の誘導体化を行い、ピロリル基が高密度に置換した新奇カーボンナノリングであるヘキサデカピロリル [8]CPP を合成した。X線結晶構造解析によってヘキサデカピロリル [8]CPP は複雑な構造に起因して隣り合うベンゼン環が非常に大きな二面角をもつことや、窒素含有ナノベルトの部分骨格であることが示された。FCPP がテンプレートとなることでユニークなナノカーボン分子の創製が加速されることが期待される。

第四章では、第三章で合成した FCPP をテンプレートとして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。究極のターゲットとして、シクロパラフェニレンとシクロチオフェンを互いに縮環させた構造をもつチオフェンベルトを設計した。また、これは CPP 骨格の空洞方向の片側のみを硫黄原子で架橋した分子と見なすこともできる。チオフェンベルトは F₁₆[8]CPP および F₁₈[9]CPP からわずか 1 段階の S_NAr によって合成され、ユニークな円錐台構造が X線結晶構造解析によって明らかにされた。さらに、分子がカラムナーに積層してパッキングしており、それぞれのカラムは同じ方向を向いた極性結晶であることが判明した。分光学的測定の結果、チオフェンベルトは比較的強く長いリン光を有していたことから、多数の硫黄原子を組み込んだ効果であることが示唆された。DFT 計算により、HOMO 特性は未踏の CNB であるシクロフェナセンの特性を反映し、LUMO 特性はシクロチオフェンの特性に類似することが示された。さらに STM 測定および STM シミュレーションから、チオフェンベルトが金属表面上で硫黄を上向きにした状態で二次元シート構造を形成していることが明らかとなった。

以上、申請者は本博士論文研究において、有用なテンプレートとなる FCPP 類を合成するだけでなく、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開拓した。本研究は筒状ナノカーボン分子合成を大きく変えるものであり、究極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まで発展することが期待される。