

## 別紙 4

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

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Synthesis and Property of Carbon Nanotube Segments**  
(カーボンナノチューブ部分骨格の合成と性質)

氏 名 松井 克磨

## 論 文 内 容 の 要 旨

フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンが発見されて以来、これらナノメートルサイズの大きさを有する炭素材料「ナノカーボン」は、基礎から応用まで多岐にわたる有用性から多くの科学者の関心を集めてきた。ナノカーボンは  $sp^2$  混成した炭素原子のみから構成されるにもかかわらず、ユニークな磁氣的・光学的性質を有し、非常に高い導電性・熱伝導性、機械的強度を示す。それ故に有機エレクトロニクスにおける半導体としてはもちろん、バイオマテリアルとしての応用にも期待されている。現在、ナノカーボンはアーク放電、レーザーアブレーション法、化学気相成長法などにより合成されているが、これら物理学的手法で得られるナノカーボンの構造は、フラーレンの場合を除き混合物となってしまう。また混合物から単一の化合物を分離することは容易ではない。しかしながら、ナノカーボンの性質はナノカーボンの長さや幅、ベンゼン環が配列する様式に大きく左右されるため、構造的に単一のナノカーボンを得ることは重要な課題である。

一方で、有機合成化学的手法で得られるナノカーボンの部分構造は、構造が均一であるため、特定の性質を示す。それ故に分子ナノカーボンは、科学技術におけるナノカーボンの代替分子として期待がもたれている。また分子ナノカーボンは分子であるため、構造的な修飾によって物性・性質を自在に調整できるという利点をもつ。その中でもカーボンナノチューブの部分骨格であるリング状化合物は、終端のない  $\pi$  共役系がもたらす物性やカーボンナノチューブのボトムアップ合成の鋳型分子として興味もたれ、近年盛んに研究が行われている。しかしながら、合成できる構造はアームチェア型カーボンナノチューブの部分骨格であるシクロパラフェニレンやその類縁体、また一部のキラル型カーボンナノチューブの部分骨格に限られており、構造が物性にもたらす変化や様々なカーボンナノチューブの部分構造に相当する分子を提供するため、未だ合成が達成されていないナノチューブセグメントの合成を行った。本論文は三章より構成されている。

第一章では、含窒素カーボンナノリングの合成と性質について論じている。一般的に、炭素材料に対しホウ素や窒素、硫黄などのヘテロ原子をドーピングすることで様々な物性を改変できることが知られている。この手法をカーボンナノリングに適用することで、機能の付与と電子的性質の改変を行った。当研究室で開発したシクロパラフェニレン合成法を応用することで、含窒素カーボンナノチューブの部分構造である、2つのピピリジン部位が導入されたシクロパラフェニレン-2,5-ピリジリデンの合成を達成した。光物性測定から、含窒素リングは強い青色蛍光を示し、酸を添加することで窒素原子上へのプロトン化に基づく顕著な長波長シフトと共に蛍光が黄緑色に変化するハロクロミズムを有していることを見出した。さらに、導入した2,2'-ピピリジル部位の配位子としての性質を利用してパラジウム錯体の形成にも成功した。

第二章では、カーボンナノケージの合成と性質について論じている。カーボンナノケージは一对の三置換ベンゼンとそれらを繋ぐ三本のパラフェニレン鎖からなり、分岐型カーボンナノチューブの部分骨格と見なすことができる。1,3,5-トリブロモベンゼンとシクロヘキササン環を含む二種類の化合物を出発原料として用いることで、ベンゼン環のみからなる大きさの異なる三種類のカーボンナノケージの合成に成功した。これはベンゼン環のみからなる新奇三次元構造体を構築した世界初となる例である。最もサイズの小さなケージ状化合物においてはX線結晶構造解析にも成功した。またカーボンナノケージが非常に高い熱安定性を有し、サイズに応じた特異な光物性、強い青色蛍光を放つことを明らかにした。

第三章では、シクラセン誘導体の合成研究について論じている。シクラセンはアントラセン、ペンタセンなどのアセン類を環状につないだ帯状化合物である。ジグザグ型カーボンナノチューブの部分構造をもつシクラセンは、HOMO-LUMOギャップが狭く、一重項-三重項遷移が容易におこりうるなど様々な興味深い性質をもつことが理論化学的に予想されている。しかしながらシクラセンは一切のClar構造の描けない、ポリエン構造をもつ不安定分子であるため、その合成は未だ達成されていない。そこで、今回新たにベンゼン環が上下に縮環したシクラセン誘導体を考案した。縮環したベンゼン環によりポリエン構造が崩れ、Clar構造の寄与によるシクラセンの安定化が期待される。実際に理論化学計算から新たに考案したシクラセン誘導体は無置換のシクラセンに比べ大きく安定化されていることが明らかとなった。合成においては、ジフェニルアセチレンやターフェニルを逐次的にクロスカップリング反応により連結することで、環状体を得ることに成功した。環状ターフェニルに関してはあと4つの炭素-炭素結合を形成できれば、目的とするシクラセン誘導体が合成できる段階まできている。

以上、本申請者は未だ単一の化合物として得られていないカーボンナノチューブの部分構造に着目し、含窒素カーボンナノリングとカーボンナノケージの合成およびシクラセン誘導体の合成研究を行った。これらの部分骨格はそれ自身が興味深い性質を示すだけでなく、ボトムアップ合成の鋳型となることが期待されることから、本研究により得られた知見はナノカーボン科学の更なる発展を促進させることが期待できる。