

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 八木 (岩田) 亜樹子

論 文 題 目 Synthetic Studies on Carbon Nanobelt
(カーボンナノベルトの合成研究)

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 名古屋大学大学院理学研究科 教授 博士(工学) 斎藤 進

論文審査の結果の要旨

申請者はベルト状芳香族炭化水素のひとつを『カーボンナノベルト』と名付け、その世界初の合成を目指した。ベルト状芳香族炭化水素は、その美しい構造から多くの科学者を惹き付けてきた。カーボンナノチューブ合成への応用を含め、様々な機能発現や応用展開が期待されている。長く合成研究が行われてきたにも関わらず、芳香環からなるベルト状構造を構築することの困難さゆえに、現在でも未だそれらの合成は達成されていない。申請者はカーボンナノベルトに誘導可能な二種類のカーボンナノリングの設計・合成・性質評価を行い、それらの変換によるカーボンナノベルトの合成を試みた。

第一章では、ピレン環とベンゼン環からなるカーボンナノリングであるシクロパラフェニレンピレン(CPPyr)の合成および性質、またカーボンナノベルトへの変換に向けた展望について論じている。CPPの合成法に倣い、まずシクロヘキサン環とベンゼン環からなるL字型分子に対し2,7-ジボリルピレンをカップリングさせ、環状体を合成した。最後にシクロヘキサン環の芳香族化を行うことで、ベンゼン環12個およびピレン環2個からなる[12,2]CPPyrを合成した。

第二章では、9個のナフタレン環が1位および4位でつながったカーボンナノリングである[9]シクロ-1,4-ナフチレン([9]CN)の合成および性質について論じている。L字型分子のホモカップリング反応によって環状三量体を合成し、最後に角のジヒドロナフタレン骨格をナフタレン環へと変換することで、[9]CNを合成した。またその性質を調べ、奇数個のナフタレンがリングを形成することによって極めてユニークな性質をもつカーボンナノリングとなることがわかった。

第三章では、様々なリングサイズのCNの合成および性質について論じている。[9]CN合成で用いられたL字型分子に対し、ナフタレン環をさらに導入することで拡張L字型分子を合成した。拡張L字型分子のカップリングおよび芳香族化反応を行うことで、新たに[8]CN、[10]CN、[12]CN、[16]CNを合成した。これにより、様々なリングサイズの前駆体を用いたカーボンナノベルト合成を行うことが可能になった。また、合成したCNの構造的・電子的挙動を調べることで、様々なリングサイズ依存的特徴が解明された。

第四章では、カーボンナノベルトの合成に向けたCNの脱水素環化反応の検討について論じている。アルカリ金属を用いた、アニオン性中間体を經由する反応によってCNの脱水素環化反応が進行し、 π 共役が拡張された構造をもつ生成物を得た。また、効率的に連続的脱水素環化を進行させるためには反応条件の精密な制御が必要であることがわかった。さらに、アニオン性中間体を經由する反応条件では、サイズの大きなCNでは小さなCNに比べ、望みの脱水素環化反応が進行しやすいことが示唆された。

以上、申請者はカーボンナノベルトに誘導可能なカーボンナノリングである CPPyr および CN を合成し、それらのもつ性質を詳細に調べ、様々な構造的・電子的特徴を解明した。CNにおける連続的脱水素環化反応を検討し、カーボンナノベルトへ誘導するための有用な知見を得た。ベルト状芳香族炭化水素の合成に新たな方法論を提示し、そこにおける進展を示した本研究によってその実現に大きく近づいたといえる。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。