

論文題目 Synthetic Studies on Carbon Nanobelt (カーボンナノベルトの合成研究)

氏名 八木 (岩田) 亜樹子

論文内容の要約

新奇 π 共役系化合物の合成は、合成化学における重要課題のひとつである。例えばペンタセンやフラーレンといった π 共役系化合物はこれまで、化学のみならず材料科学やナノカーボン科学など、広く科学の進展に貢献してきた。 π 共役系化合物の中でも、本来平面構造である芳香環がベルト状に曲がった骨格をもつ化合物群は、特に注目を集めている。シクラセンやシクロフェナセンに代表される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。ベルト内外に固定化される π 共役によって引き起こされる特異な電子物性や、空孔を利用したゲスト分子の包接、カーボンナノチューブ合成への応用など、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。本研究では、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。2008年、ベンゼン環がパラ位で環状につながったリング状分子であるシクロパラフェニレン(CPP)の合成が達成された。またCPP合成を応用することで、現在では、カーボンナノリングと呼ばれるCPP誘導体も数多く合成されている。そこで、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。本論文は四章により構成されている。以下に詳細を記す。

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ニレン(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。CPPyrにおいて、ピレン環を足がかりとした逐次的な π 共役の拡張を行うことで、カーボンナノベルトへと誘導可能であると考えた。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。CPPyrはピレンを含む初のカーボンナノリングである。その光物性を調

べることで、ピレンを含むリングに特徴的な性質を明らかにした。

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。CNの隣接するナフタレン環に対し脱水素環化という π 拡張反応を行うことで、カーボンナノベルトへ誘導できると期待される。CNの合成を目指し、まずジヒドロナフタレン骨格とナフタレン環からなるL字型分子を新たに合成した。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。光物性測定や量子化学計算を用いた構造解析を行うことで、[9]CNがリングサイズの同じ[9]CPPとは大きく異なる性質をもつことを明らかにした。また、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。まず、[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。CPPのリングサイズ選択的合成法に倣い、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、CPPにはない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の変換反応の検討について論じている。CNをカーボンナノベルトへと変換する最も直接的な方法は、隣接するナフタレン環における脱水素環化反応を連続的に行うことである。そこで、CNにおける連続的脱水素環化反応の条件検討を行った。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すると期待し、反応条件の検討を行った。結果、[9]CN、[12]CN、[16]CNにおいて連続的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、本博士論文ではカーボンナノベルトの合成研究を行った。数段階の π 拡張反応により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。それを基に今後さらなる検討を行うことによって、カーボンナノベルト合

成を達成することができると考えている。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た本研究は、 π 共役系化合物の化学やナノカーボン科学の発展に貢献できると期待される。