

論文内容の要旨

博士論文題目

Synthesis and supramolecular investigation of cyclic naphthalenes and cyclic pyrenes
(ナフタレンおよびピレン大環状化合物の合成と超分子研究)

氏名

Mei Peifeng

(論文内容の要旨)

Chapter 1 summarizes the excellent properties of nanocarbon materials and the examples of nanocarbon synthesis, especially the recent synthesis of carbon nanorings and carbon nanobelts. In the synthesis of nanocarbon materials, the bottom-up synthetic route has been widely applied because most carbon nanoring and nanobelt compounds containing information such as the width and chirality can be used as templates for the synthesis of carbon nanotubes.

To prepare carbon nanorings, various strategies have been employed so far. Among these, Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction is now one of the standard conditions. In Chapter 2, large 1,3-phenylene-bridged hexameric and heptameric naphthalene wheels **N6** and **N7**, respectively, were synthesized simply by Suzuki-Miyaura coupling via one-pot reaction. The hexameric wheel structure was revealed by X-ray diffraction analysis. **N6** exhibited C₆₀ and C₇₀ encapsulation in solution and in the solid state, which were confirmed by ¹H NMR spectroscopy and single crystal X-ray analysis, respectively. The association constants for C₆₀ and C₇₀ were checked via NMR titrations. The 1D alignment of fullerenes in the solid is hopeful to afford semiconductor properties. In fact, the single crystals of C₆₀@**N6** exhibited transient conductivities of $\Phi\Sigma\mu_{\max} = 1.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ detected by time-resolved microwave conductivity measurement.

Pyrene is an important polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) among the building units for larger cycloarylenes because of its highly emissive property and large π -surface. In Chapter 3, the synthesis of three kinds of 5,9-linked cyclic pyrene

oligomers (**CP**, **CBP**, **CMP**) was explored by the one-pot Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction of 5,9-diiodopyrene with bis-borylated moieties. 2,2'-*tert*-Butyl-5,6'-9,8'-cyclo-octameric pyrenylene [**8**]CP was synthesized from two kinds of bifunctionalized monomers as a rare example of cyclic octamer. The octameric molecular structure of [**8**]CP was revealed by single crystal X-ray diffraction analysis. The 5,8-benzo[*c*]phenanthrene bridged pyrene oligomers (**CBP**) were detected but unable to be isolated due to the low yield. Anisole bridged cyclic pyrene oligomers (**CMP**) were synthesized by the one-pot Suzuki-Miyaura reaction, which includes the 4-10 repeating units. Attempts to synthesize zigzag type carbon nanobelt and nanohorn were made with [**8**]CP and [*n*]CMPs as starting materials, respectively. Unfortunately, these attempts were unsuccessful, but they did allow us to provide the next molecular design guidelines.

To summarize, the synthesis of three kinds of carbon nanorings, N6/N7, [**8**]CP, and [*n*]CMP, was successful via one-pot Suzuki-Miyaura coupling reaction. With these carbon nanorings, the synthesis of carbon nanobelts based on oxidation or dehalogenation will be realized. Chapter 4 describes the general conclusion of this dissertation and suggests future directions for molecular engineering.

(論文審査結果の要旨)

本論文では、カーボンナノチューブの部分構造でもあるカーボンナノリングの合成法を開拓した。構成要素としてナフタレンとピレンに着目し、これらを含んだ簡便かつ短工程のカーボンナノリング合成法の開拓及びその物性解明、内部空孔を利用した超分子形成、さらにカーボンナノベルト(CNB)構築へ向けて様々な条件を検討した。

本論文では、第1章でナノカーボン材料の優れた性質とこれまでのナノカーボン合成例、特にカーボンナノリングとカーボンナノベルトの最新の合成についてまとめた。

第2章では、ジプロモナフタレンの段階的な鈴木-宮浦カップリングによる1,3-フェニレン架橋環状ナフタレン6量体(N6)の合成、更にワンポット合成により6%の収率でN6が得られたことを報告し、条件検討によって環状7量体也得られることも明らかにした。単結晶構造解析により判明したN6の空孔サイズからフラーレン認識能を有する可能性を見出し、溶液中において、N6がC₆₀およびC₇₀をそれぞれ会合定数(1:1) $3.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ 、 $1.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ で包接することを明らかにした。さらにそれぞれ共結晶化の成功からフラーレンの一次元配列を明らかにし、単結晶FETの作製により移動度の測定を試みた。また、CNB構築を目指して種々の酸化反応を試み、これらの知見をもとに今後の分子設計についても言及した。

第3章では、 π 拡張した構成ユニットであるピレンに基づく環状多量体を合成した。まず、5,9-ジヨードピレンと1,3-ジホウ素化ピレンの鈴木-宮浦カップリングによってワンポットで環状8量体[8]CPの構築に成功した。[8]CPの縮環反応によるベルト化が進行しない理由を考察し、新たにベンゾフェナンスレンとアニソールを架橋ユニットとする環状多量体の構築も試みた。特に後者では20の新しいC-C結合形成を伴う環状10量体を単離することに成功した。いずれもCNBの構築には至っていないが、今後の分子設計に有効な指針を示し、第4章でまとめとした。

以上、本論文では、カーボンナノリングの簡便な構築法の開拓に成功し、これによって可能となったCNB構築の試みから、ベルト状化合物の分子設計指針についても提案できた。また、環状ナフタレン6量体についてはフラーレンの分子認識を溶液中および固体中で確認することができ、その構造から半導体特性を示す可能性について示唆できた。これらの成果は今後のカーボンナノチューブの部分構造であるCNBを作成する上で重要な分子設計指針となるため、ナノカーボン材料を含む機能性有機材料科学の分野の発展に大きく貢献するものである。よって審査員一同は本論文が博士(理学)の学位論文として価値あるものと認めた。