

論文内容の要旨

博士論文題目：ピレンの特性を活かした分子ナノカーボンの構築

氏名 松本 彬伸

(論文内容の要旨)

ナノカーボンは多岐にわたって優れた性能を有しており、次世代材料としての研究が盛んに行われている。しかしながら、現在の作製方法では形状やサイズを厳密に制御することは容易ではなく、電子状態等の基礎物性は未解明な部分が多い。これらの構造と物性の相関を解明することができれば、更なる性能の向上や新たな機能の発現や付与にも繋がる。その目的のために、分子ナノカーボンの研究は、有効な方法の1つとして考えられている。ただし、長い工程が必要である点や、中間体の溶解度や反応点を厳密に制御する必要がある点など、まだ課題も多い。

そこで本博士論文では、多環芳香族化合物を母骨格として用い、短工程かつ簡便な分子ナノカーボンの構築ならびにそれらの物性解明を目的に研究を行った。

第1章では、炭素材料ならびに多環芳香族化合物の構造や特性等について概観し、本博士論文の概要について記述した。

第2章では、ピレンとペリレン誘導体を合成、比較し、それらのラジカルカチオンやジカチオン種の光学特性や電子状態の物性を系統的に調査した。これらのジカチオン体の単結晶 X 線構造解析および理論計算の結果から、酸化に伴い芳香族性が移動することを明らかにした。得られた複数の実験的および理論的証拠から、Clar 則がジカチオン状態においても適用できることを実験事実として明らかにした。

第3章では、2章で得られた知見をもとに56個の sp^2 炭素からなる Tetrabenzoperipentacene の合成法の開拓と物性解明を行った。単結晶 X 線構造解析より、Tetrabenzoperipentacene は非常に平坦であり、ユニット内の平面間の平均距離は約 3.4 Å であった。そのパッキング構造は、3分子で1ユニットを形成し、局所的ではあるものの、 β 型グラファイト様の積層構造を有していた。また、電気化学測定の結果からは、可逆的な5電子酸化波が観測され、単一成分からなる炭素骨格の中で、最大数の電子供与性を誇っていることを明らかにした。

第4章では、機能性の付与を目的にピレン骨格の C=C 結合を B-N 結合で置換した 4-aza-5-phenyl-borapyrene の合成と物性解明を行った。単結晶 X 線構造解析から、B-N

結合は二重結合性を有していることを明らかにした。また、C₄BN 環の NICS 値は弱いながらも芳香族性を示した。ハロゲン化物イオンに対する選択性についても調査したところ、フッ化物イオンを添加した時のみ、吸収と蛍光スペクトルに変化が見られた。すなわちハロゲン化物イオンのうちフッ化物イオンのみを選択的に検出できることを明らかにした。4章の研究内容は Tübingen 大学の Bettinger 教授との共同研究である。

第5章では、本論文の総括ならびに今後の展望について記載した。本博士論文で得られた知見を様々な多環芳香族化合物に適用することで、多様な分子ナノカーボンを短工程かつ簡便に構築できると考えられる。今後、分子ナノカーボンは、有機化学の分野だけでなく、化学反応の触媒、ガス貯蔵材料、有機エレクトロニクスなど幅広い分野の発展を担う分子として期待されており、本研究の結果は、分子ナノカーボンを創製する上で、有用な知見になると考えられる。

氏名	松本 彬伸
----	-------

(論文審査結果の要旨)

本論文は、従来の有機反応を駆使した分子ナノカーボンの合成の多くが、長い工程が必要である点や中間体の溶解度や反応点を厳密に制御する必要がある課題を克服するために、多環芳香族化合物を出発物質として用い、短工程かつ簡便な分子ナノカーボンの構築法を確立しその物性を解明する研究である。多環芳香族化合物の中でもピレンに着目し、さらに分子ナノカーボンを構築する上で酸化に伴う電子状態変化は重要であると考え、これについても系統的に調査した。

本論文ではまず、ピレンとペリレン誘導体のラジカルカチオンやジカチオン種の光学特性や電子状態等の物性を系統的に調査した。これまでに、理論的な予測やカチオン種生成の報告はあるものの、ピレンやペリレンの母骨格の酸化に伴う電子状態の変化についての研究はほとんどなかった。得られた実験的および理論的証拠から、ジカチオン体の物性は、Clar 則によって十分に説明でき、多環芳香族化合物のジカチオン体の構造とその反応性を予測するのに依然として有用であることを実験的に証明した。

得られた知見をもとに 56 個の sp^2 炭素からなる Tetrabenzoperipentacene の合成法の開拓と物性解明を行った。単結晶 X 線構造解析の結果から、分子構造は非常に平坦であり、3 分子でユニットを形成しており、平面間の平均距離は約 3.4 Å であることを確認した。この結晶中では β 型グラファイト様の積層構造を有していた。また、電気化学測定の結果からは、可逆的な 5 電子酸化波が観測され、単一成分からなる炭素骨格の中で、最大数の電子供与性を誇っていることを明らかにした。

最後に機能性の付与を目的にピレン骨格の C=C 結合を B-N 結合で置換した 4-aza-5-phenyl-borapyrene の合成と物性解明を行った。単結晶 X 線構造解析から、B-N 結合は二重結合性を有していることを明らかにした。ハロゲン化物イオン認識についても調べ、Cl⁻、Br⁻、I⁻イオンの添加では見られない蛍光強度の減少が F⁻イオンの添加により見られたことから F⁻イオン認識能を明らかにした。

以上、本論文では、ピレンの特性を活かし、簡便な分子ナノカーボンの構築と物性解明に成功した。また、B-N 置換ピレンの合成とその基礎物性、ハロゲン化物イオンに対するセンシングについても明らかにすることができた。本博士論文で得られた知見は、分子ナノカーボンの設計や合成の簡便化だけでなく、機能性の付与についても有効である。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。