

学位論文審査結果の概要

氏名	関口 龍太
学位論文審査委員氏名	主査 伊東 俊司
	副査 澤田 英夫
	副査 岡崎 雅明
	副査 阿部 敏之
	副査 川上 淳
論文題目	湾曲した炭素クラスター構築に向けた有機合成化学的アプローチ (A synthetic approach for the construction of warped carbon clusters)
審査結果の概要（2,000字以内）	
<p>提出された論文は、第一章「序論」、それぞれ独立した第二章から第六章、および第七章「総論」の7章構成となっており、これまでに前例のない有意なベルト幅を持った完全な縮環構造を有するカーボンナノチューブ（CNT）セグメントのボトムアップ合成法の開発とその過程で得られる環状のフェニレンアセチレン化合物やポリフェニレン化合物などの新規な大環状π共役系化合物が示す特異な物性の解明を目指した研究について記載されている。近年、有機合成化学的手法により構造が明確なCNT構築を目指した研究が活発化してはいるものの、これまでに報告されてきたカーボンナノリングやその類縁体は、いずれの場合においても環構造は単結合を介して形成されており、完全な縮環構造を持ってベルト状にπ共役系は形成されていない。そのため、単一の構造を持ち有意なベルト幅を有する縮環構造を持ったπ共役系(CNTセグメント)のボトムアップ合成ははまだ未知の領域としてその構築法の開発に期待が寄せられている。本博士論文では、Müllenらによって報告されたヘキサフェニルベンゼン誘導体を経た温和な条件下での環状脱水素反応によるヘキサ-<i>peri</i>-ヘキサベンゾコロネン(HBC)骨格の高効率な構築法を基盤として、これまで前例のない有意なベルト幅を持った完全な縮環構造を有するCNTセグメントのボトムアップ合成法の開発を目的としている。</p> <p>第二章では、溶解度の確保のために長鎖アルキル基($R = C_{16}H_{33}$)を導入し、環状フェニレンアセチレン化合物とテトラフェニルシクロペンタジエノンとのDiels-Alder反応を行うことで(18,0)構造を持つジグザグ型CNTセグメントの完全なベンゼン環配列に相当する環状ポリフェニレン化合物の高効率な合成法の確立について述べられている。また、第三章では(12,3)構造を持つキラル型CNTセグメントの完全なベンゼン環配列に相当する環状ポリフェニレン化合物の高効率な合成法の確立について記載されている。第四章では、(9,9)構造および(12,12)構造を持つアームチェア型CNTセグメントの完全なベンゼン環配列に相当する環状ポリフェニレン化合物の高効率な合成法の確立を報告している。い</p>	

いずれも最終段階での環状脱水素反応による各種 CNT セグメントへの変換には成功していないものの合成の検討過程において大環状のフェニレンアセチレン化合物やポリフェニレン化合物が特異な光物性や相転移挙動を示すことを明らかにしている。

さらに、第五章では、アームチェア型 CNT セグメントのボトムアップ合成を目指す際に課題となったヘキサフェニルベンゼン骨格間の立体制御を成し遂げるために、2 個の HBC 骨格間に 1,4-ナフチレンユニットを挿入したナノグラフェン分子の合成を検討、長鎖アルキル基に代わる新たな可溶性置換基として 2,4,6-トリメチルフェニル基(メシチル基)を導入したことで分離精製を可能とする溶解度を持つナノグラフェン分子の合成に成功している。最終の第六章では、第二章から第四章において確立した大環状ポリフェニレン化合物の構築アプローチに対して、第五章において見出した立体制御法を活用して、ベルト状の完全な縮環構造を持った π 共役骨格(アームチェア型 CNT セグメント)構築の検討結果について述べられている。現在までのところ、最終段階での環状脱水素反応において目的とするアームチェア型 CNT セグメントの選択的合成には至っていないもののベルト状の完全な縮環構造を持った π 共役系骨格構築のための新たな多くの知見を得ている。

以上のとおり、本博士論文では、これまで前例のない有意なベルト幅を持った完全な縮環構造を有する CNT セグメントのボトムアップ合成法の開発に果敢に取り組み、その構築のための新たな多くの知見を得たことは高く評価される。さらに、主要論文として出版済みの査読付き原著論文 2 編が挙げられており、いずれも申請者が第 1 著者の英文本論文であり、理工学研究科の基準を満たしている。

これら研究成果は高く評価できるものであり、当該学生の予備審査、本審査さらには公聴会における本研究成果に関するプレゼンテーション内容および口頭試問の結果は、学位論文審査試験に合格するものと判断された。

学位論文の基礎となる参考論文

- (1) Preparation of a Cyclic Polyphenylene Array for a Zigzag-Type Carbon Nanotube Segment, R. Sekiguchi, K. Takahashi, J. Kawakami, A. Sakai, H. Ikeda, A. Ishikawa, K. Ohta, and S. Ito, *J. Org. Chem.*, **80**, 5092-5110 (2015).
- (2) Preparation of a Cyclic Polyphenylene Array for a Chiral-Type Carbon Nanotube Segment, R. Sekiguchi, S. Kudo, J. Kawakami, A. Sakai, H. Ikeda, H. Nakamura, K. Ohta, and S. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **89**, 1260-1275 (2016).