

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏 名	笠原 彰真
論文題目	Synthesis and Functional Studies of Macrocycles toward Bottom-up Construction of Nanostructures (ナノ構造体のボトムアップ構築に向けた 環状分子の合成と機能評価)		
(論文内容の要旨)			
ナノカーボン材料は、原子レベルでの構造の違いによってその物性が劇的に変化するため、精密な構造制御を可能にするボトムアップ型合成法の確立が喫緊の課題である。しかし、ナノ構造を形成する前駆体の反応性に関する理解や、不安定な環状ナノ分子とそれに対応する前駆体の合成法、および設計指針の確立が不十分であるなど、根本的な課題が残されている。申請者は、これらの課題克服のため、精密な前駆体設計や環状分子の効率的合成法開拓、さらに表面化学合成への展開を通し、従来合成が困難であった新規 π 共役ポリマーおよび環状分子の創出や、その構造・物性・機能の解明を目指した。 まず申請者は、ナノ構造体のボトムアップ合成における重要課題である「長鎖化」を目指し、前駆体の分子設計が表面化学合成に与える影響を実験的に解明した。具体的には、アントラジチオフェンを中央に有するアントラセン三量体を合成し、そのクロス型構造がAu(111)表面上における高い移動性と分子間のパッキングに由来する“テンプレート効果”をもたらし、90 nmを超える極めて長いポリマーの合成に成功した。 次に申請者は、高次アセンが環状に繋がったシクラセンの合成法確立の布石となる、含窒素シクラセンの合成に着手した。まず、加熱による retro-Diels-Alder 反応で脱離する保護基を導入した、含窒素シクラセン前駆体を設計・合成した。この前駆体を表面合成に展開したところ、Au(111)表面上への吸着時に変換反応が進行し、目的の含窒素シクラセンを生成した。その構造は、走査型トンネル顕微鏡 (STM) により、単一分子レベルで直接観察された。また、理論的に予測されていた二量体形成も観測し、その共有結合性をSTM探針操作によって確認した。 環状化合物の材料応用には、バルク合成法の開拓が求められる。申請者は、巨大な内部空孔(直径約2 nm)を持つ新規ラダー型環状分子の創製と、その特異な機能開拓に取り組んだ。本分子は、電子供与性・電子受容性ユニットが交互に連結された剛直な骨格を有し、置換基を導入した含窒素シクラセンの前駆体としても期待される。低収率を克服するため、ホスト-ゲスト化学の知見を合成戦略にフィードバックした。すなわち、従来ホストとして知られるシクロパラフェニレン(CPP)が、本環状分子のゲストとして効率的に取り込まれる現象を発見し、逆にCPPをテンプレートとして用いることで、不可逆な脱水縮合反応であるにも関わらず、環化収率の劇的向上に成功した。さらに、ソルバトクロミック蛍光や、CPPとの複合体形成に伴う分子間電荷移動発光といった光物性を発見するとともに、階層的な3層構造構築にも成功した。 さらに申請者は、環状分子の一般的な合成課題である低収率を解決するため、動的共有結合化学を駆使した効率的な合成手法の構築を目指した。具体的には、1,2-ジオールとボロン酸との可逆的ボロン酸エステル形成を利用し、アントラセンユニットを含む、1.1~2.0 nmの多様な内孔サイズを示す環状分子群を、テンプレートフリーかつ高収率で合成することに成功した。得られた環状分子は高い結晶性を示し、特に短いリンカーを持つ分子は、アントラセンユニットに導入された嵩高いトリイソプロピルシリルエチニル基によって空孔が保護された、「擬ナノカプセル」構造を形成することを見出した。この構造は、真空乾燥後も結晶中の空孔を維持し、より高い窒素ガス吸着能に繋がることを明らかにした。			

(論文審査の結果の要旨)

フラーレン、グラフェン、カーボンナノチューブに代表されるナノカーボン材料は、その卓越した機械的・熱的・電気的特性により、次世代機能材料として大きな注目を集めている。しかし、そのような卓越した機能発現には、構造の精密な制御が必要である。ボトムアップ的なナノカーボン合成は、それを実現する鍵となるが、前駆体の設計指針や合成法の確立、前駆体構造と反応性の相関解明などの課題がある。申請者はこの問題を解決するために、適切な前駆体の設計と有機合成技術を軸に、新規 π 共役ポリマーや環状分子の合成を行なった。

第2章では、ナノ構造体のボトムアップ合成における重要課題である「長鎖化」を目指し、前駆体の分子設計が表面化学合成に与える影響を実験的に解明した。グラフェンナノリボン前駆体の高効率ポリマー化実現のため、金属表面上での前駆体分子拡散性の向上に着目した。アントラジチオフェンを中央に有するアントラセン三量体を表面化学合成に展開した結果、90 nmを超える極めて長いポリマーの合成に成功した。平均20 nm程度に留まっていた従来の表面ポリマー合成と比較すると、50 nmを超える長鎖化は、前駆体の立体構造による高い拡散能とテンプレート効果との組み合わせの重要性を実験的に示すものである。

第3章では、高次アセンが環状に繋がったシクラセン合成の布石として、窒素が導入された含窒素シクラセンの合成に焦点を当てた。シクラセン類は、1954年にHeilbronnerによって構造が提唱されて以降、70年以上に渡って合成実現には至っていない。申請者は、安定な環状前駆体を有機合成し、それを超高真空下での表面化学合成に展開するアプローチを採用し、含窒素シクラセンを合成した。さらに、その構造を、走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いた、単一分子レベルでの直接観察に成功した。本成果は、有機合成と表面化学合成の融合が、これまでアクセス不可能であった高反応性分子の創出に有効であることを示している。

第3章で用いた表面化学合成は、特殊かつ少量の生成物を与える手法である。環状化合物の材料応用には、バルク合成法の開拓が求められる。第4章では含窒素シクラセンの前駆体としても期待できる、巨大な内部空孔(直径約2 nm)を持つラダー型環状分子の創製と、その特異な機能開拓に取り組んだ。中でも、従来ホストとして知られるシクロパラフェニレン(CPP)が、本環状分子のゲストとして効率的に取り込まれる現象を発見し、その知見を環化反応におけるテンプレート合成にフィードバックすることで、環化収率を劇的に向上させることに成功した。さらに、ソルバトクロミック蛍光や、CPPとの複合体形成に伴う分子間電荷移動発光といった光物性を発見するとともに、階層的な3層構造構築にも成功するなど、物性面でも新たな知見を得た。

第5章では、環状分子の一般的な合成課題である低収率の改善に取り組んだ。具体的には、動的共有結合化学を駆使した効率的な合成手法の構築を目指し、1,2-ジオールとボロン酸との可逆的ボロン酸エステル形成を利用し、アントラセンユニットを含む、1.1~2.0 nmの多様な内孔サイズを示す環状分子群を、テンプレートフリーかつ高収率で合成することに成功し、その物性も明らかにした。

以上のように申請者は、グラフェンナノリボンの前駆体ポリマーやカーボンナノチューブのユニット構造である環状分子に関して、表面化学合成の利用やバルク合成による大量合成法への展開、さらにそれらの分子の溶液中および固体中での物性を解明した。これらは、カーボンナノ材料のボトムアップ合成法の確立に繋がり、今後のカーボンナノ材料研究に大きく寄与するものである。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和8年1月13日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。