

論文内容の要旨

博士論文題目 : Synthetic studies of tailor-made polyazaacenes and cyclazaacenes: the precursors approaches (テーラーメイドな高次アザアセンおよび環状アザアセンの合成研究: 前駆体法の利用)

氏 名 : Chan, Yee Seng

It is significant to synthesize atomically precise polyacene, cyclacene and their derivatives in order to gain fundamental information about their edge topologies and physical properties of nanocarbon materials. In this dissertation, a series of polyazaacene and cyclazaacene precursors were systematically prepared.

In **Chapter 1**, the importance of tailor-made graphene and carbon nanotube is highlighted as promising next-generation materials. Additionally, the relationship between those nanocarbon materials and polyazaacenes/cyclazaacenes is described.

Chapter 2 discusses the preparation of an azaheptacene precursor. The azaheptacene precursor was successfully synthesized *via* multi-step organic syntheses. The optical property of azaheptacene precursor was measured, and the attempted photoconversion of the azaheptacene precursor is described.

Chapter 3 focuses on the π -expansion into polyazaacene precursors from a versatile key compound. It was found that the crystal packing motif was affected by the length of the polyazaacenes' wings. Thermalgravimetric analysis was used to evaluate the thermal conversion of polyazaacene precursors. Specifically, the thermally induced azanonacene formation was confirmed by mass spectroscopy.

The synthetic routes of cyclazaacene and cyclacene precursors were developed in **Chapter 4**. To further stretch the applicability of versatile key compound in **Chapter 3**, it was simply reacted with a tetraamine derivative to form the large cyclazaacene precursor. In addition, a small cyclazaacene precursor was successfully synthesized by altering the dihedral angle of the anthracene skeleton of precursor. With using the rationalizations of synthesizing cyclazaacene precursors, a cyclacene precursor was successfully synthesized *via* multi-step organic syntheses.

Chapter 5 describes the general conclusion of this dissertation, and suggests future directions for molecular modification toward nitrogen-doped carbon nanomaterials.

(論文審査結果の要旨)

本論文は、ベンゼン環が直線・環状に連結した高次アザアセンおよび環状アザアセン合成に関する研究である。これらの高次アザアセン類は、含窒素ナノカーボンの合成・物性理解と深い関わりを持つが、ベンゼン環の縮環数増加に伴い難溶かつ不安定となるため、通常の手法では合成困難である。1章では、高次アザアセン類とナノカーボン材料との相関関係や、「前駆体法」を用いた高次アザアセン類の合成戦略に関して、過去の文献を踏まえながら議論した。

2章では、多段階合成によって、光変換型含窒素ヘプタセン前駆体 (N-7DK1) の合成に成功した。溶液中で光変換反応を行なった場合、含窒素ヘプタセンの酸化体生成や2量体化反応が進行することを明らかにし、単結晶内部などの嫌気条件下での変換反応が有効であることを示した。

3章では、汎用性の高い鍵化合物 (1) を用い、熱変換型高次アザアセン前駆体 (N-7BCOD、N-9BCOD、N-11BCOD) の系統的合成手法を開拓した。単結晶X線構造解析の結果、脱水縮合により拡張した高次アザアセン前駆体の π 共役系の大きさが、結晶構造に影響を与えることを見出した。また、真空中でN-9BCODを加熱することによる含窒素ノナセン生成を、質量分析により明らかにした。

4章では、含窒素シクラセン前駆体 (M[3+3]、N-M1) およびシクラセン前駆体 (M1) の合成を行なった。特に、3章で作製に成功した鍵化合物 (1) と1,2,4,5-テトラアミノベンゼン4塩酸塩との脱水縮合反応により、低収率 (0.8%) ではあるがM[3+3]のワンポット合成を達成した。また、構成ユニットの形状を制御することで、M[3+3]よりも小さな環サイズを有するN-M1の合成に成功した。さらに、M[3+3]やN-M1合成で得られた分子設計指針を、シクラセン合成実現に重要となるM1の合成へと展開した。

5章では、本論文の全体的な結論と今後の展望を示した。

以上、本論文では、一連の含窒素高次アザアセンや環状アザアセンの一般的合成手法を確立した。本博士論文で得られた知見は今後のナノカーボン材料の設計や物性理解に有用な指針を与えるものである。よって審査員一同は本論文が博士 (工学) の学位論文として価値あるものとして認めた。