

京都大学	博士 (工学)	氏名	岩本 貴寛
論文題目	Studies on Synthesis and Host-Guest Chemistry of Cycloparaphenylenes (シクロパラフェニレンの合成法とホストゲスト化学に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、「Studies on Synthesis and Host-Guest Chemistry of Cycloparaphenylenes (シクロパラフェニレンの合成法とホストゲスト化学に関する研究)」と題し、環状共役π分子であるシクロパラフェニレン (CPP) の新しい合成法の開発と、そのホスト分子としての機能の解明についてまとめたものであり、6章から成り立っている。</p> <p>1章では、白金四角錯体を前駆体とする CPP の新しい合成法の開発を検討した結果について述べている。シス置換白金錯体の結合角は約 90° であることを利用することで、鎖状πユニットの組織化が進行し、四角形構造を持つ白金四核錯体が高収率で得られることを明らかにした。例えば、4,4'-ビストリメチルスタニルビフェニルと塩化白金錯体との 1:1 混合物を加熱することで、ビフェニルを一辺とする白金四核錯体が高収率で得られた。さらに、白金錯体の配位子を適切に変換した後、臭素を加えて加熱を行うことで白金の還元的脱離反応が効率的に進行し、ベンゼン環 8 個から成る [8]CPP が高収率にかつ選択的に得られることを明らかにした。さらに、出発基質として 4,4''-ビストリメチルスタニルターフェニルを用い同様の反応を行うことで、[12]CPP が高収率で合成できることも明らかにした。</p> <p>2章では、1章で開発した合成法を拡張することで、様々な環サイズを持つ CPP の合成に成功すると共に、CPP の種々の物性のサイズ依存性を明らかにした結果を述べている。すなわち、出発基質としてビフェニル誘導体とターフェニル誘導体を当量用い、1章で開発した、白金を用いたπ分子の組織化とそれに引き続く白金の還元的脱離反応を行ったところ、[8]CPP から [13]CPP までの混合物が得られることを明らかにした。生成物は GPC を用いることで容易に分離できることから、種々の環サイズを持つ CPP のランダム合成法として有用であることを明らかにした。さらに、分離した [8]-[13]CPP の光物性と酸化還元特性のサイズ依存性について検討を行った。その結果、紫外可視吸収スペクトルの最大吸収波長はサイズ依存性が無かったのに対し、蛍光スペクトルは顕著なサイズ依存性を持ち、CPP の環サイズが小さくなるほど長波長側の発光を示すことを明らかにした。さらに電気化学測定により、いずれの CPP も可逆的な酸化反応を示すと共に、酸化電位もサイズ依存性を示すことを明らかにした。すなわち、環サイズの小さい CPP がより酸化されやすかった。さらに、理論計算を行ない、CPP が鎖状のオリゴパラフェニレンとは異なり、ベンゼン環の数が小さくなるにつれ HOMO および LUMO エネルギーがそれぞれ上昇、および低下することが、CPP の興味深い物性のサイズ依存性の起源であることを明らかにした。</p> <p>3章では、ピレンが 2,7-位で結合した環状四量体である [4]シクロ-2,7-ピレニレン ([4]CPY) の合成について述べている。2,7-ビススタニル-4,5,9,10-テトラヒドロピレンを出発基質として用い、1章で開発した白金を用いた組織化と脱離反応を用いることで、4,5,9,10-テトラヒドロピレンの環状四量体が高収率で得られた。さらに、得られた生成物に対し、Pd/C 触媒による脱水素反応を行うことで、[4]CPY が定量的に得られることを明らかにした。ピレンの鎖状オリゴマーでは、それぞれのピレンユニットの電子的相関が無いことが知られているのに対し、[4]CPY ではピレンユニットが共役して</p>			

京都大学	博士 (工 学)	氏名	岩本 貴寛
<p>おり、電子的相関を持つことを電気化学測定および理論計算から明らかにした。</p> <p>4章では、CPPのホスト分子としての機能に着目し、CPPとC₆₀との錯形成を検討した結果について述べている。その結果、[10]CPPのみがC₆₀を1:1の当量比で内包し、最短のC₆₀-ピーポッドを形成することを明らかにした。[9]CPPや[11]CPPは全く相互作用を示さないことから、極めてCPPのサイズに敏感に包摂を行うことを明らかにした。滴定実験により、[10]CPPとC₆₀とのトルエン中での会合による安定化は38 kJ/molであり、官能基を持たないのにも係らず、極めて安定な錯形成を行うことを明らかにした。さらに理論計算により、錯体におけるCPPとC₆₀の面間距離が0.335 nmであることから、ファンデルワールス力が錯形成の駆動力となっていることを明らかにした。</p> <p>5章では、異方的な構造を持つC₇₀とCPPの錯形成について検討した結果について述べている。その結果、[10]CPPのみならず[11]CPPがC₇₀と1:1の包摂錯体を形成することを明らかにした。[10]CPPとの錯体ではC₇₀は短軸方向でCPPと相互作用しているのに対し、[11]CPPとの錯体ではC₇₀の長軸方向でCPPと相互作用していることを理論計算と単結晶 X 線構造解析により明らかにした。この結果は、C₇₀-ピーポッドにおけるC₇₀の配向の選択性の起源を明らかにしたものである。さらに、[11]CPPとC₇₀との錯体において、[11]CPPはC₇₀の形に合わせて楕円形に変形している一方、その変形に要するエネルギーは非常に小さいことを見出した。つまり、[11]CPPが変形に対してエラスティックな性質を有しており、このエラスティックな性質が等方的なCPPと異方的なC₇₀との相互作用において重要であることを見出した。</p> <p>6章では、代表的な金属内包フラーレンであるLa@C₈₂とCPPとの錯形成について検討した結果について述べている。La@C₈₂が[11]CPPとサイズ選択的に錯形成し、最短のLa@C₈₂-ピーポッドを形成することを見出した。錯形成における溶媒効果、CPPおよびLa@C₈₂の錯形成による酸化還元電位の変化、および理論計算の結果、錯体におけるLa@C₈₂と[11]CPPとの相互作用では、ファンデルワールス力に加え、[11]CPPからLa@C₈₂への部分電荷移動による電子的な相互作用が働いていることを明らかにした。すなわち、[11]CPPからLa@C₈₂への部分電荷移動が起こり、分極した錯体が生成していることを明らかにした。</p> <p>以上、本論文では極めてユニークなCPPの合成法の開発に成功すると共に、CPPの環サイズに依存した特徴的な電子状態や機能を明らかにした。環状構造を持つ共役分子の合成法がこれまで極めて限られていることを鑑みると、本論文の成果は新しいπ共役分子群の創製と、それに基づく新しい有機材料開発へとつながる成果であると考えられる。</p>			