

京都大学	博士 (工学)	氏名	岩本 貴寛
論文題目	<b>Studies on Synthesis and Host-Guest Chemistry of Cycloparaphenylenes</b> (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)		
(論文内容の要旨) 本論文は、「 <b>Studies on Synthesis and Host-Guest Chemistry of Cycloparaphenylenes</b> (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 $\pi$ 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。 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 $90^\circ$ であることを利用することで、鎖状 $\pi$ 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。 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 $\pi$ 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。 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。			

京都大学	博士 ( 工 学)	氏名	岩本 貴寛
<p>4章では、CPPのホスト分子としての機能に着目し、CPPとC<sub>60</sub>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C<sub>60</sub>を1:1の当量比で内包し、最短のC<sub>60</sub>-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C<sub>60</sub>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C<sub>60</sub>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C<sub>70</sub>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C<sub>70</sub>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C<sub>70</sub>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C<sub>70</sub>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、C<sub>70</sub>-ピーポッドにおけるC<sub>70</sub>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C<sub>70</sub>との錯体において、[11]CPPはC<sub>70</sub>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C<sub>70</sub>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@C<sub>82</sub>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@C<sub>82</sub>が[11]CPPとサイズ選択的に錯形成し、最短のLa@C<sub>82</sub>-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@C<sub>82</sub>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@C<sub>82</sub>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@C<sub>82</sub>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@C<sub>82</sub>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>			

## (論文審査の結果の要旨)

シクロパラフェニレン (CPP) はベンゼン環のみから成る環状共役 $\pi$ 分子であり、アームチェア型カーボンナノチューブの最小構成単位であることから、基礎科学的観点だけでなく材料科学などへの応用も期待されている興味深い分子である。さらに、構造の制御されたカーボンナノチューブ合成のシード化合物としての可能性からも大きな注目を集めている。本論文は、これまで合成法が限られていた CPP の新規合成法の開発に基づき、CPP の基礎物性の評価とともにホスト分子としての有用性を明らかにしたものである。得られた主な成果は以下のとおりである。

出発基質としてオリゴアリアルスズ化合物と塩化白金錯体を反応させることで、CPP 合成の鍵中間体となる白金四角錯体の合成に成功した。さらに、配位子や反応条件を最適化することで、引き続き白金の還元的脱離反応に成功し、CPP の新規合成法を開発した。本合成法により、出発基質となるオリゴアリアルスズ化合物のフェニル基の数を変えることで、[8]および[12]CPP の選択的合成、さらには、奇数個のベンゼン環から成る CPP を含む様々な環サイズを持つ CPP のランダム合成に成功した。加えて、CPP の酸化特性や光物性ととも、そのサイズ依存性を系統的に明らかにした。さらに、開発した合成を応用することで、共役系の拡張した CPP 類縁体の合成にも成功し、拡張した共役系が物性に与える影響を明らかにした。

CPP と  $C_{60}$  との錯形成を検討した結果、[10]CPP がサイズ選択的に  $C_{60}$  を包摂し、対応する超分子錯体を形成することを明らかにした。さらに、このサイズ選択性の起源がファンデルワールス力であることを明らかにした。この結果は、CPP がホスト分子として働くことを明らかにした初めての例である。また、 $C_{70}$  をゲスト分子として用いた際は、[10]および[11]CPP によるサイズ選択的錯形成を見出したと共に、CPP の環サイズに依存して、 $C_{70}$  が異なる配向で CPP に内包されることを見出した。ゲスト分子として、 $La@C_{82}$  を用いた際は、[11]CPP がサイズ選択的に  $La@C_{82}$  を錯形成することを明らかにすると共に、CPP とフラーレン間での部分電荷移動の観測に成功した。これらの錯体はカーボンナノチューブがフラーレンを包摂した超分子構造体であるフラーレンピーポッドの最小構成単位と見なすことができ、ピーとポッド間に働く相互作用を分子レベルで解明することに成功した。

以上、本論文は、CPP の新規合成法の開発に成功し、そのホスト分子としての機能を明らかにしただけでなく、開発した合成法は新規環状共役 $\pi$ 分子の創生に繋がるものであることから、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 26 年 2 月 24 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当討論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。