

別紙 4

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Noncovalent Modification of Cycloparaphenylene by Catenane Formation
(カテナン形成を鍵とするシクロパラフェニレンの非共有結合的修飾)

氏 名 石橋 弥泰

論 文 内 容 の 要 旨

ベンゼン環がパラ位で環状につながった分子であるシクロパラフェニレン ([*n*]cycloparaphenylene: [*n*]CPP, *n* はベンゼン環の数)は、環構造に起因した多彩かつユニークな電子物性をもち、多くの化学者により現在も世界中で合成および性質解明が行われている。また、置換基を導入することで CPP の物理的・電子的性質を自在に変化させることが可能であるため、CPP 誘導体の合成法も盛んに開発されてきた。しかし、一般的には修飾基をもつユニットを予め合成初期段階に組み込む必要があり、多段階合成を余儀なくされていたことに加え、構造多様性や収率の低さにも課題があった。CPP の後期修飾が可能になれば多様な CPP 誘導体の迅速合成が実現できると期待されるが、その直接修飾法は未だ二例に限られている。さらに、共有結合による修飾は CPP の構造を変化させ、しばしば望まない物性変化を引き起こす。したがって、CPP の応用を加速させるためには、新たな修飾化法の開発が必要とされていた。この課題を解決するために申請者は、新たな CPP の修飾化法の開発に取り組んだ。環状構造をもつことから、CPP に大環状化合物を非共有結合的に連結する修飾化法を着想した。得られる CPP カテナンでは、空間的な結合により CPP の分子軌道に与えられる影響は最小限であると予想され、CPP の特性を維持することが期待される。さらに、修飾容易な部位を含む大環状分子は、CPP の構造を変えることなく新たな機能を付与することもできると期待される。本論文は以下の三章から構成される。

第一章では、[9]CPP と大環状ピペリジンからなるカテナンの合成を論じている。Leigh らおよび斉藤らのグループが報告した active metal template 法によるカテナンの合成を参考に、大環状ピペリジンをニッケル錯体の配位子として用い、CPP 合成で行う V 字型分子のニッケル環化三量体反応、シリル基の脱保護および還元的芳香族化を行うことで、[9]CPP-ピペリジンカテナンを合成することに成功した。カテナン構造を形成していることは、単結晶 X 線構造解析により確認した。¹H NMR 測定の結果、[9]CPP-ピペリジンカテナンの[9]CPP 部分に由来するシグナルは鋭いシングレットとして観測され、[9]CPP が大環状ピペリジンと非共有結合的に連結されているにもかかわらず、自由に分子回転することが示唆された。得られた[9]CPP-ピペリジンカテナンの光物性は、無修飾の[9]CPP からほとんど変化せず、大環状ピペリジンが[9]CPP に与える電子

的影響は小さいことがわかった。さらに、C-H ほう素化反応および鈴木-宮浦クロスカップリング反応により、[9]CPP-ビピリジンカテナンのビピリジン部分にボリル基とブロモ基を修飾できることも示した。

第二章では、重原子効果による CPP の三重項特性の改善について論じている。CPP は特異的な蛍光特性をもつ一方で、三重項の寿命は非常に短く、三重項励起状態を利用した研究分野への応用には限界がある。したがって、これらの分野で CPP を利用するためには、三重項寿命の向上が強く望まれている。一般に、重原子はスピン軌道相互作用を促進させ、一重項励起状態から三重項励起状態への項間交差の速度定数が増大することが知られている。そこで申請者は、第一章で合成した[9]CPP-ビピリジンカテナンの配位場に重原子金属イオンを配位させることにより、容易に三重項励起状態の長寿命化ができると仮定した。実際に、[9]CPP-ビピリジンカテナンに銀塩を添加することにより、[9]CPP-ビピリジンカテナン銀錯体を合成した。得られた[9]CPP-ビピリジンカテナン銀錯体の $^1\text{H NMR}$ におけるシグナルは、[9]CPP-ビピリジンカテナンと比較して低磁場シフトしており、[9]CPP に由来するシグナルは -50 度においてもシングレットを保持していた。[9]CPP-ビピリジンカテナン銀錯体の吸収、蛍光およびリン光波長は[9]CPP のものとほとんど変わらない一方、リン光寿命は[9]CPP のものと比較して千倍以上延長していることがわかった。さらに、単結晶 X 線構造解析を行い、[9]CPP-ビピリジンカテナン銀錯体では銀イオンが[9]CPP 部位のリング内部の空間で η^2 配位していることを明らかにした。この配位形式はビピリジン部分とフェニレン部分の間の π - π 相互作用に起因すると考えられ、CPP の内部で遷移金属イオンが配位した最初の例である。

第三章では、[9]CPP-ビピリジンカテナンを用いて、CPP と種々の金属イオンとの相互作用について論じた。第二章で合成した[9]CPP-ビピリジンカテナン銀錯体では、通常は弱すぎて観測されない[9]CPP 部位への銀イオンの η^2 配位が観測された。これは、カテナン構造によって銀イオンが[9]CPP 部位の近傍に位置することができたためである。これを踏まえて申請者は、[9]CPP-ビピリジンカテナンは無修飾の CPP と金属原子との相互作用や、その錯体の特性を探るためのモデル分子になると考え、[9]CPP-ビピリジンカテナンと、同じ十一族である銅原子、十族のパラジウム原子、九族のロジウム原子およびイリジウム原子の金属塩との錯形成により、CPP と金属イオンとの相互作用を調査した。[9]CPP-ビピリジンカテナン銅錯体およびパラジウム錯体は CPP と金属イオンとの相互作用がほとんど観測されなかった一方、ロジウム錯体とイリジウム錯体は、CPP のベンゼン環が金属イオンに強く η^6 配位することを示唆する結果を得た。また量子化学計算により、金属イオンが CPP の内部または外部で錯形成する際のエネルギー差は非常に小さいことが予測された。

以上、申請者は大環状ビピリジンと[9]CPP を非共有結合的に連結し、その後期修飾や物性評価を行った。CPP の後期修飾や光物性の調整、金属イオンとの相互作用を調査するためのモデル分子を開発したことで、本研究は CPP をはじめとした様々な環状ナノカーボンの応用展開に貢献するものである。