

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※	甲 第	号
------	---	-----	---

氏 名 石橋 弥泰

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)

論文審査担当者

主 査 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所
教 授 博士(工学) 伊 丹 健 一 郎

委 員 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所
教 授 博士(工学) 山 口 茂 弘

委 員 名古屋大学学際統合物質科学研究機構
教 授 博士(工学) 齋 藤 進

委 員 名古屋大学大学院工学研究科
教 授 博士(工学) 忍 久 保 洋

論文審査の結果の要旨

別紙 1-2

ベンゼン環がパラ位で環状に繋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。この課題を解決するために申請者は、新たな修飾化法として、CPP に大環状化合物を非共有結合的に連結する手法の開発に取り組んだ。

第一章では、[9]CPP と大環状ビピリジンからなるカテナンの合成法を開発した。active metal template 法によるカテナンの合成を参考に、大環状ビピリジンを配位子として用い、CPP 合成で行う V 字型分子の環化三量化反応、脱保護および芳香族化を行うことで、[9]CPP-ビピリジンカテナンを合成することに成功した。得られた[9]CPP-ビピリジンカテナンの光物性は、無修飾の[9]CPP とほとんど変化せず、大環状ビピリジンが[9]CPP に与える電子的影響は小さいことを明らかにした。さらに、[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romo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。[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。[9]CPP-ビピリジンカテナン銀錯体の燐光寿命を測定し、[9]CPP の燐光寿命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[9]CPP 部分に銀イオンが[9]CPP 部分の内部空間で 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る。

第三章では、[9]CPP-ビピリジンカテナンを用いて、CPP といくつかの金属イオンとの相互作用について調査した。[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 のベンゼン環に金属イオンが強く 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。

以上の理由により、申請者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。