

論文内容の要旨

論文題目 Synthesis, Structure and Properties of [10]Cyclophenacene and Fused
Corannulene Derivatives

([10]シクロフェナセンおよび縮環コラニューレン誘導体の合成, 構造と性質)

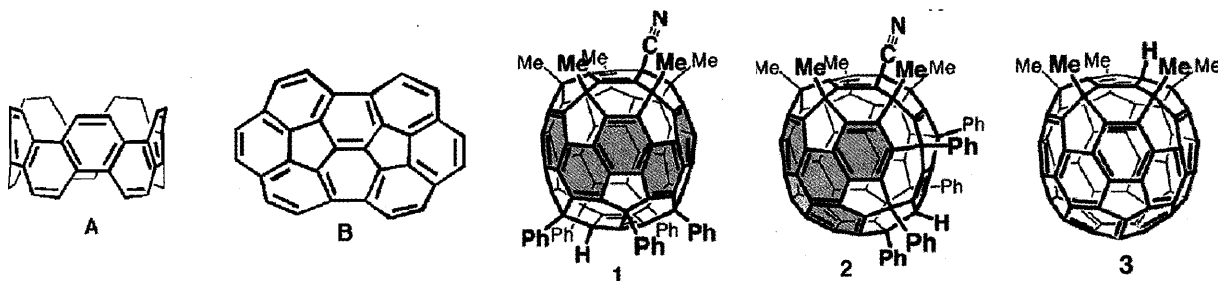
氏名 田原 一邦

高歪み芳香族分子は、 π 電子共役系に起因する特異な性質を有し、またフラレーンの部分構造に相当することから近年注目を集め、盛んに合成が行われている。しかしながら環状芳香族分子[10]シクロフェナセン (A) の合成例はこれまで無く、その構造、性質は知られていない。本論文では、[60]フラレーンの π 電子共役系を縮小し、環状芳香族分子シクロフェナセンおよび縮環コラニューレン誘導体が初めて合成された。また、その構造および性質を初めて明らかにした。六章よりなる本論文の各章の内容を以下に要約する。

第一章では本研究以前または同時に行われた歪んだ縮環芳香族分子の合成例およびそれら化合物の性質についてまとめた。また、本研究の目的について述べた。縮環コラニューレン (B) などのポウル型芳香族分子が数多く合成されているのに対し、環状縮環芳香族分子はいくつかの合成検討が行われているが、これまで知られていない。そのため、環状 π 電子共役系の構造と芳香族性は理論研究によって予想されたのみである。

一方、近年フラレーンの π 電子共役系を縮小し、新たな縮環芳香族分子が合成されている。[60]フラレーンの球状の π 電子共役系は環状芳香族分子[10]シクロフェナセンを含むことから、位置選択的な化学修飾により環状芳香族分子の合成が可能であると期待される。

第二章では環状の芳香族分子[10]シクロフェナセン誘導体 (1) およびジベンゾフェーズドコラニユレン誘導体 (2) の合成, 構造と性質について述べた. メチル五重付加体 (3) のシクロペンタジエンに対するシアノ基の導入と, 五重付加体への付加反応を行う際のジシクロヘキシルジアザジエンのフェニル銅試薬への添加が鍵となり化合物 1 と 2 の合成に至った.

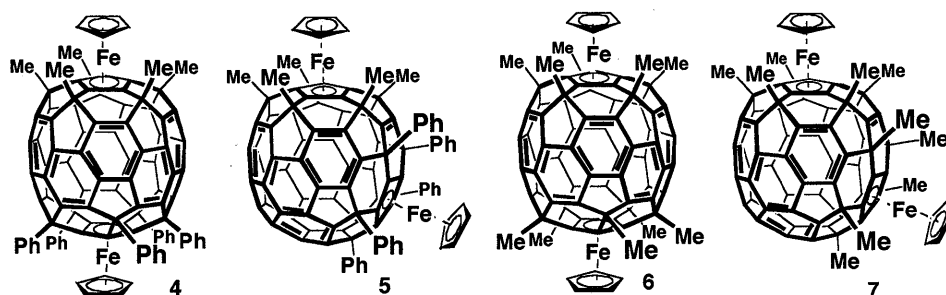


[10]シクロフェナセン誘導体 1 とジベンゾ縮環コラニユレン誘導体 2 はそれぞれ, 560 nm と 450 nm に極大を有する黄色 (量子収率, $\Phi = 0.10$) および青色 ($\Phi = 0.03$) の発光を示した. 化合物 1 のパラジウム錯体の X 線結晶構造解析より, 40π 電子共役系は結合交替が減少した非局在化構造であることを実験的にはじめて明らかにした. さらに, 有機基を水素に置換した 1 のモデル化合物 ($C_{60}H_{12}$) において密度半関数法を用い, NICS (Nucleus Independent Chemical Shift) 計算を行った. シクロフェナセンの各六員環は芳香環に特徴的な反磁性環電流に起因する遮蔽効果を有していた (NICS = $-11.46 \sim -11.58$). また, モデル化合物 $C_{40}H_{20}$ (A) の六員環も同様に遮蔽効果を有していることが明らかとなった (NICS = -8.62). 構造化学的, 磁気化学的特徴よりシクロフェナセンが芳香族性を有することが明らかとなった.

第三章では, 合成した[10]シクロフェナセンの構造をもとに量子化学計算の手法を用いて, アームチェア型カーボンナノチューブの構造や化学反応性がチューブの長さに依存して, 三回周期で変化することを明らかにした. $C_{40}H_{20}$, $C_{70}H_{20}$, $C_{100}H_{20}$ は π 電子共役系全体に結合交替がみられるケクレ構造, $C_{50}H_{20}$, $C_{80}H_{20}$, $C_{110}H_{20}$ はチューブ末端に二重結合を持つ不完全なクラー構造, $C_{60}H_{20}$, $C_{90}H_{20}$, $C_{120}H_{20}$ は完全なクラー構造であることが示された. また, 構造の周期性に伴い各六員環の芳香族性 (NICS 値) および HOMO-LUMO ギャップも周期的に変化することが明らかとなった. これらの事実より有限長カーボンナノチューブの化学反応性がチューブ長により変化することを示した.

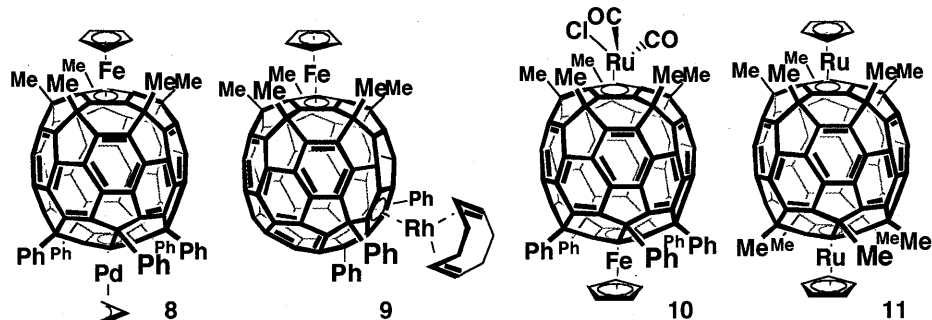
第四章では 1 及び 2 をシクロペンタジエン型配位子とした, 新規複核金属錯体の合成とその性質について述べた.

第四章前半では複核鉄錯体の合成と鉄原子間にフラーレン骨格の π 電子共役系を介した電気的な相互作用が存在することを述べた. 配位子 1 及び 2 から, 上下非対称な有機基を持つ複核金属錯体が合成された. 配位子 1 は $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ とベンゾニトリル中で反応し, 複核鉄錯体 4 を与えた. 同様に 2 から 5 も合成された. 複核鉄錯体 4 と 5 のサイクリックボルタモグラム測定から, シクロペンタジエンを取り囲む有機基の電子的影響により分子内の二つの鉄は異なる電位で酸化されることが明らかとなった.

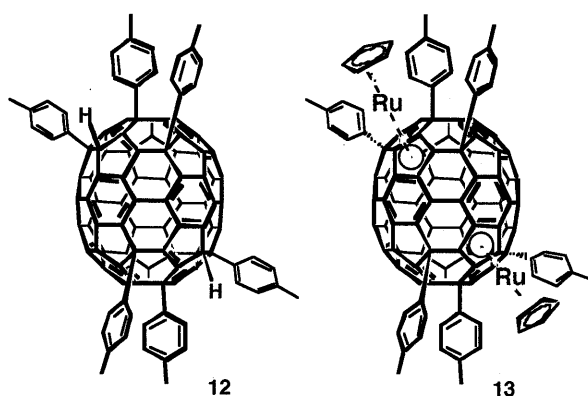


続いて D_{5d} 対称を有する複核鉄錯体 **6** と C_{2v} 対称を有する複核鉄錯体 **7** がバッキーフェロセン ($\text{Fe}[\text{C}_{60}\text{Me}_5][\text{C}_5\text{H}_5]$) より、メチル銅試薬による付加反応および $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ との反応により二段階で合成された。これら複核鉄錯体 **6** および **7** の微分パルスボルタモグラム測定において、分子内の二個の鉄原子は異なる電位で酸化された。すなわち鉄原子間にフラーレン骨格上の π 電子共役系を介した電子的な相互作用が存在することが明らかとなった。また化学酸化により **4** および **6** のカチオン性錯体が得られることが分かった。

第四章後半では、鉄以外の金属 (パラジウム **8**, ロジウム **9**, ルテニウム **10** と **11**) や幅広い有機基を持った化合物が合成された。本研究において合成した分子が新たな機能性分子の基本骨格として十分な多様性を有していることが示された。



第五章では新たなアリール六重付加型[70]フラーレン **12** が有機銅試薬の付加反応により[70]フラーレンより一段階で得られることを述べた。ピリジンを溶媒として用いることでアリール六重付加体の合成に至った。アリール六重付加型[70]フラーレンの[70]フラーレン骨格に残された 62π 電子共役系には二つのインデン部位を含むことがX線結晶構造解析により明らかとなった。このインデン部位を配位子として用い、複核ルテニウム錯体 **13** を合成した。複核ルテニウム錯体のX線結晶構造解析からルテニウム原子と[70]フラーレン骨格の π 電子共役系は直接共役していることが明らかとなった。



第六章では以上検討したフラーレンの化学修飾による新規 π 電子共役系の創製について総括し、結論を述べた。本論文の結論として以下に述べるような事を導いた。本研究ではこれまで困難とされたフラーレンの位置選択的な化学修飾を行い、新たな芳香族分子、[10]シクロフェナセンおよび縮環コラニユレン誘導体の合成に初めて成功した。また、合成した分子の構造と性質を明らかにし、環状分子[10]シクロフェンセンが芳香族性を持つことを明らかにした。

合成した分子の二つのシクロペンタジエン部位へ金属フラグメントを導入し、様々な複核遷移金属錯体を合成した。複核鉄錯体の電気化学的性質より、二つの鉄は π 電子共役系を介し電子的に相互作用していることが分かった。フラーレン骨格を介した金属間の相互作用を初めて明らかにした。

また、[60]フラーレンへ用いた化学修飾法を[70]フラーレンへ適用し、新たな π 電子共役系を有する[70]フラーレン六重付加体の合成に至った。また六重付加体の二つのインデン部位を用いて、金属と π 電子共役系が直接共役している複核遷移金属錯体が得られることが分かった。

本論文においてフラーレンの π 電子共役系を縮小し、新たな歪んだ縮環芳香族分子を創成する方法論を示した。また、合成した分子を元に新たな複核錯体が合成可能であることを示した。これら複核錯体の金属は電氣的に相互作用しており、分子レベルのコネクションとして使用できると考えられる。これら手法を用いた高次フラーレンやカーボンナノチューブの化学修飾が期待される。