

# 論文審査の結果の要旨

氏名 田原 一邦

本論文は、六章から構成されており、環状芳香族分子およびボウル型芳香族分子の合成研究について述べられている。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述べられている。本研究では環状縮環芳香族分子の合成と基礎的な性質解明を目的としている。

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およびジベンゾフューズドコラニュレン誘導体の合成、構造と性質について述べられている。メチル五重付加体のシクロペンタジエンに対するシアノ基を導入と、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目的化合物の合成に至った。平面化合物を原料として合成困難な分子が、フラーレンを利用し合成が実現されている点で注目に値する。[10]シクロフェナセン誘導体とジベンゾフューズドコラニュレン誘導体はそれぞれ、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。合成した分子が新たな発色団となる点で興味深い。パラジウム錯体の X 線結晶構造解析より、 $40\pi$ 電子共役系は結合交替が減少した非局在化した構造であることが実験的にはじめて明らかにされている。有機基を水素に置換したモデル化合物 ( $C_{60}H_{12}$ ) において密度半関数法を用い、NICS (Nucleus Independent Chemical Shift) 計算が行われ、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することが明らかにされている (NICS = -11.46 ~ -11.58)。構造化学的、磁気化学的性質よりシクロフェナセンが芳香族性を有することを明らかにしている。

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により、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が明らかにされている。 $C_{40}H_{20}$ ,  $C_{70}H_{20}$ ,  $C_{100}H_{20}$  は $\pi$ 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ウン構造、 $C_{60}H_{20}$ ,  $C_{90}H_{20}$ ,  $C_{120}H_{20}$  は完全なクラウン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および HOMO-LUMO ギャップも周期的に変化することが明らかにされている。これら事実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事を示唆するものである。

第四章では第二章において合成された分子をシクロペンタジエニル型配位子とした、新規複核金属錯体の合成とその性質について述べられている。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 $\pi$ 電子共役系を介した電気的な相互作用が存在することが明らかにされている。鉄原子間にフラーレン骨格上の $\pi$ 電子共役系を介した電子的な相互作用が存在する事が見いだされたことは、興味深い。第四章後半では、鉄以外の金属 (パラジウム, ロジウム, ルテニウム) や幅広い有機基を持った複核錯体が合成された。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アル六重付加型[70]フラーレンが有機銅試薬の付加反応により

[70]フラレーンより一段階で得られることを見いだしている。アリアル六重付加型[70]フラレーンの[70]フラレーン骨格に残された  $62\pi$ 電子共役系には二つのインデン部位を含むことをX線結晶構造解析により明らかにしている。インデン部位を用い、複核ルテニウム錯体が合成されている。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]フラレーン骨格の $\pi$ 電子共役系は直接共役していることを明らかにしている。

最後の第六章では、新たな歪んだ縮環芳香族分子を創製しその性質を明らかにするという観点から、本論文のまとめと今後の展望について述べられている。

本研究は、新反応開発から新規化合物の開拓に到る幅広い分野の化学研究に多くの知見を与えた。したがって、博士（理学）を授与できると認める。