

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	アントラセン - トリプチセン大環状ケージによるフラレンの包接とゲストの動的挙動
Title(English)	
著者(和文)	三谷拓示
Author(English)	Takuji Mitani
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12318号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:豊田 真司,大森 建,後藤 敬,小野 公輔,植草 秀裕
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12318号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	( 理学 )
学生氏名： Student's Name	三谷 拓示		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	豊田 真司
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は「アントラセン-トリブチセン大環状ケージによるフラレンの包接とゲストの動的挙動」と題し、全5章および総括から構成されている。第1章「背景」では、本研究の背景として、芳香族化合物を用いたホスト-ゲスト錯体に関する先行研究が紹介されている。本論文に関連した  $\text{CH}\cdots\pi$  相互作用を主な駆動力としてフラレンを包接するリング形やケージ形ホストの研究の概略が述べられ、本論文の全体的な目的と概要がまとめられている。

第2章「ケージ誘導体の合成と性質」では、1,8-ジアリールアントラセンユニットとトリブチセンユニットで構築される3種類の新規ケージ形化合物誘導体の合成について述べられている。理論計算によって、アントラセンユニットに導入する置換基を検討し、メチル基、電子供与性の2,4,6-トリプトキシフェニル基、電子求引性のペンタフルオロフェニル基を選択した。これらの置換基を持つアントラセンユニットを、位置選択的なHartwig-Miyauraホウ素化反応を経由することで効率的に合成した。続いて、アントラセンユニットとトリボリルトリブチセンユニットのSuzuki-Miyauraカップリング反応により、ケージ前駆体を合成した。最後に、ニッケル(0)試薬を用いたYamamotoカップリング反応により前駆体を二量化し、クロマトグラフィーと再結晶により精製すると目的のケージ化合物誘導体が得られた。これらの化合物はNMRスペクトルと質量分析により同定した。

第3章「ケージとフラレンゲストの錯形成」では、前章で合成したケージ化合物によるフラレン類の包接について述べられている。 $^1\text{H}$  NMRスペクトル測定では、ケージホストの溶液に $\text{C}_{60}$ ゲストを添加していくと、ケージ内側のプロトンシグナルが低磁場シフトし、包接による錯形成が確認された。また、蛍光消光測定では、 $\text{C}_{60}$ との錯形成により蛍光強度が減少し、Stern-Volmerプロットから1:1会合の錯体であることがわかった。化学シフトの変化を解析することにより、メチル基置換ケージと $\text{C}_{60}$ の会合定数 $K_a$ を $2.1\times 10^4\text{ L mol}^{-1}$ と決定した。同様の手法を用いて他のフラレン類との錯体の $K_a$ を決定した。 $\text{C}_{60}$ に比べて $\text{C}_{70}$ の $K_a$ は約20倍になり、官能基化 $\text{C}_{60}$ 誘導体の $K_a$ は同程度であった。また、異なる置換基を持つケージについても $\text{C}_{60}$ 、 $\text{C}_{70}$ 錯体の $K_a$ を決定した。 $\text{C}_{60}$ 錯体では、メチル基置換ケージの $K_a$ と比べて電子供与基置換ケージの $K_a$ は同程度であったが、電子求引基を持つケージでは $K_a$ が約1/5になり明確な置換基効果が見られた。

第4章「ケージ化合物とフラレン錯体の構造」では、ケージ $\text{C}_{60}$ 錯体のX線結晶構造解析と密度汎関数(DFT)計算について述べられている。メチル基置換ケージと過剰量の $\text{C}_{60}$ の*p*-キシレン溶液から錯体の単結晶が得られた。X線結晶構造解析から、結晶学的に $D_3$ 対称なケージ- $\text{C}_{60}$ の1:7共結晶の構造が得られた。7分子の $\text{C}_{60}$ のうち、1分子がケージの内部空孔に、6分子がケージ外部に配置されており、この構造はケージ形ホストが $\text{C}_{60}$ を内部に包接することを示す初の直接的な証拠である。また、ケージに包接された $\text{C}_{60}$ はディスオーダーした2つの配向を持つ。 $\text{C}_{60}$ はケージ内側の水素と多点で接触し、 $\text{CH}\cdots\pi$ 相互作用が働くことが示唆された。結晶構造をもとに、ケージ誘導体およびそれぞれの $\text{C}_{60}$ 錯体の構造をDFT法により最適化し、錯形成エネルギーを算出した。また、錯体の非共有結合相互作用プロットから、ケージとゲストの間に多点で $\text{CH}\cdots\pi$ 相互作用が働くことを確認した。

第5章「ケージに包接された $\text{C}_{60}$ ゲスト分子の動的挙動」では、結晶中でケージに包接された $\text{C}_{60}$ 分子の特徴的な動的挙動について述べられている。 $\text{C}_{60}$ 錯体の結晶構造解析から、包接された $\text{C}_{60}$ の炭素原子の異方性温度因子は左右に伸びた楕円体形であり、 $\text{C}_{60}$ が $\text{C}_3$ 軸の周りに回転または振動することが示唆された。同一の共結晶を用いた温度可変X線測定を行うと、 $\text{C}_{60}$ の2つの配向の占有比は温度依存性を示し、ディスオーダーが動的なものであることがわかった。無置換のケージの $\text{C}_{60}$ 錯体をモデルとして、 $\text{C}_{60}$ の配向を変化させた場合のエネルギー変化をDFT法により計算した。結晶構造と同じ、 $\text{C}_{60}$ の6員環がトリブチセンの橋頭位水素に向けた配向が最も安定であり、 $\text{C}_3$ 軸の周りの回転の障壁が低いことがわかった。以上の結果から、ケージに包接された $\text{C}_{60}$ は $\text{C}_3$ 軸の周りに一軸回転しやすく、ケージ- $\text{C}_{60}$ 錯体が超分子ジャイロスコープとして振る舞うことが明らかになった。この系は無置換の $\text{C}_{60}$ を回転子とする初めての例である。

最後の「総括」では、本論文の成果がまとめられ研究の意義が述べられている。

以上、本論文は、アントラセンとトリブチセンから成るケージ形化合物誘導体の合成、フラレンとの錯形成における置換基効果、 $\text{C}_{60}$ 錯体の超分子ジャイロスコープとしての挙動について述べたものである。本研究で得られた $\text{CH}\cdots\pi$ 相互作用を駆動力とした錯形成に関する知見は、芳香族 $\pi$ 電子系ゲストとの新しい超分子錯体の創製に展開することが期待される。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	( 理学 )
学生氏名： Student's Name	三谷 拓示		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	豊田 真司
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This doctoral thesis entitled “Inclusion of Anthracene–Triptycene Macrocyclic Cages with Fullerene and Dynamic Motion of Guests” consists of five chapters and summary. Chapter 1 introduces the previous related studies and the outline of this thesis. Chapter 2 reports the synthesis of three new cage derivatives consisting of 1,8-diarylanthracene and triptycene units. The anthracene units were efficiently synthesized via regioselective Hartwig–Miyaura borylation. The target cage derivatives were synthesized by Suzuki–Miyaura coupling and Yamamoto coupling, and purified by chromatography and recrystallization. Chapter 3 describes the complex formation of the cage derivatives with fullerene guests. These cages formed host–guest complexes with C<sub>60</sub> and other fullerene guests as confirmed by <sup>1</sup>H NMR and fluorescence spectroscopy. The association constant of the mesityl derivative with C<sub>60</sub> was determined to be 2.1×10<sup>4</sup> L mol<sup>-1</sup>, and the association constants of other complexes were similarly determined to discuss substituent effects. Chapter 4 describes the X-ray analysis and density functional theory (DFT) calculations of the C<sub>60</sub> complexes. The direct experimental evidence of the complexation was obtained by X-ray diffraction analysis, where the guest C<sub>60</sub> molecule was included in the cavity via multipoint CH···π interactions and disordered at two orientations. The structures and complexation energies of cage–C<sub>60</sub> complexes were calculated by the DFT method. Chapter 5 reports the dynamic motion of the C<sub>60</sub> guest in the cage. The variable-temperature X-ray diffraction analysis revealed the dynamic disorder of the included C<sub>60</sub> molecule. These results suggest the uniaxial rotation of C<sub>60</sub> about the C<sub>3</sub> axis, which is also supported by DFT calculations of the model complex system. To our knowledge, this complex is the first example of supramolecular gyroscopes with a uniaxially rotating pristine C<sub>60</sub>.

In summary, this thesis describes the synthesis of new cage derivatives consisting of anthracene and triptycene units, the substituent effects of cages and fullerenes on complexation, the X-ray structure of a cage–C<sub>60</sub> complex, and the dynamic behavior of the C<sub>60</sub> complex as a supramolecular gyroscope. Knowledge of the complexation via CH···π interactions obtained in this study will lead to the creation of new supramolecular complexes with aromatic π-electron systems.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).