

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	三谷 拓示	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	豊田 真司	教授	植草 秀裕	准教授
	審査員	大森 建	教授		
		後藤 敬	教授		
小野 公輔		准教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「アントラセントリプチセン大環状ケージによるフラレー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ー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プ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、メシチル基、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トリプチセンユニットの 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「ケージとフラレーンゲストの錯形成」では、前章で合成したケージ化合物によるフラレーン類の包接について述べられている。 $^1\text{H}$  NMR スペクトル滴定では、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、蛍光消光滴定では、 $\text{C}_{60}$  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、メシ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ーン類との錯体の  $K_a$  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、メシ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ーン錯体の構造」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。メシ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 員環がトリプ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ている。

以上、本論文は、アントラセンとトリプチセンから成るケージ形化合物誘導体の合成、フラレー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り、その成果は理学的に貢献するところが大きい。よって本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値があるものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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。