

|         |  |        |          |       |
|---------|--|--------|----------|-------|
| 氏名(本籍)  | はち<br>蜂  | や<br>屋 | まこと<br>誠 | (北海道) |
| 学位の種類   | 博士(理学)   |        |          |       |
| 学位記番号   | 博甲第6390号   |        |          |       |
| 学位授与年月日 | 平成25年3月25日   |        |          |       |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当   |        |          |       |
| 審査研究科   | 数理物質科学研究科  |        |          |       |
| 学位論文題目  | <b>Studies on Synthesis and Characterization of Novel <math>\pi</math>-Electron Compounds</b><br>(新規 $\pi$ 電子化合物の合成とキャラクタリゼーションに関する研究) |        |          |       |
| 主査      | 筑波大学教授   | 理学博士   | 赤阪       | 健     |
| 副査      | 筑波大学教授   | 工学博士   | 鍋島       | 達弥    |
| 副査      | 筑波大学教授   | 理学博士   | 木越       | 英夫    |
| 副査      | 筑波大学教授   | 理学博士   | 市川       | 淳士    |

## 論文の内容の要旨

$\pi$ 電子系化合物は、光吸収、発光、電荷発生、電荷輸送、非線形光学効果などユニークな特性を示すことから、色素(顔料・染料)、有機半導体、有機導体、非線形光学材料、電荷輸送材料、光電変換材料、発光材料など機能性材料として興味が持たれ、盛んに研究が行われている。非平面 $\pi$ 電子系化合物であるフラーレンは、その特異な分子構造と三次元 $\pi$ 共役構造に起因する電気・磁気的特性を有する新炭素素材である。特に、そのフラーレン内部に金属原子を内包した金属内包フラーレンは、金属原子からフラーレンケージへの電子移動により、空フラーレンにはない特異な電子的・磁気的特性を示し、化学や材料科学のみならず、医薬やバイオ、ナノサイエンスにいたる多方面での応用が期待される物質群である。一方、平面 $\pi$ 電子系化合物であるキノンは、光合成や呼吸代謝における電子伝達系としての役割を担う他にも、有機合成における酸化剤や色素(顔料・染料)などの材料としても利用され、生物学的にも化学的にも非常に興味深い化合物である。

本研究は、金属内包フラーレンの中でも Sc 内包フラーレンに着目し、その電子的特性、構造およびその化学反応性の解明を検討し、さらには、キノンの硫黄類縁体であるパラモノチオベンゾキノンの合成、電子的特性の解明および単結晶 X 線回折による構造解析を検討した結果を述べたものである。

### Sc@C<sub>82</sub>の電子的特性、構造および化学反応性

本研究では Sc@C<sub>82</sub>の酸化還元特性を解明するため、CV・DPVによる酸化還元電位測定を行うとともに、NMR スペクトル測定による Sc@C<sub>82</sub>のケージ構造の解明を検討した。また、ジシリランとの光および熱反応、プロモマロン酸ジエチルアニオンとの反応である Bingel 反応、求電子試薬であるアダマンチリデンとの光反応を行い、同じケージ構造を有する M@C<sub>82</sub>の反応性と比較検討し、内包金属原子による反応性の違いを明らかにした。酸化還元電位測定の結果、Sc@C<sub>82</sub>はドナー性・アクセプター性共に優れ、求核試薬・求電子試薬との反応は共に進行しやすいことが予想された。ケージ構造を解明するために、アニオンを合成にし、その <sup>13</sup>C NMR スペクトル測定から、Sc@C<sub>82</sub>は C<sub>2v</sub>対称を有する構造であることを明らかにした。Sc@C<sub>82</sub>とジシリランの光および熱反応を検討した結果、Sc@C<sub>82</sub>とジシリランの反応は、光だけでなく熱によっても

進行することが明らかとなった。求核試薬であるジシリランとの高い反応性は、低い第一還元電位に起因するものと考えられる。Sc@C<sub>82</sub>の求核試薬との反応性を解明するため、Bingel反応を検討した。HPLCおよび質量分析の結果5つの一付加体が確認された。メジャーアイソマーの単離に成功し、ESR不活性であったことから、Sc@C<sub>82</sub>に対して環化付加反応が起こったのではなく、一本足付加が起こったことが明らかとなった。求電子試薬との反応性を解明するため、アダマンタンジアジリンとの光反応を行った。反応後のHPLCおよび質量分析から4つの一付加体の生成が確認され、それら全ての単離に成功した。メジャーアイソマーの単結晶X線構造解析によりC<sub>i</sub>対称を有する構造であることが明らかとなった。アダマンチル基の付加位置は、Sc原子近傍の六員環を形成する、負電荷が局在化した炭素であることが明らかとなった。

これまで同じC<sub>2v</sub>対称のケージ構造を有するM@C<sub>82</sub> (M=Y, La, Ce, Gd)において、アダマンチリデンとの反応によって2つの一付加体が得られることが報告されている。本研究では同じC<sub>2v</sub>対称のケージ構造を有するSc@C<sub>82</sub>においては4つの一付加体が得られ、例外的な反応性が明らかとなった。この反応性の違いは、Sc<sup>3+</sup>のイオン半径が他の金属イオンと比べて小さいため、Sc原子とケージ炭素との相互作用がより大きくなり、それに伴いケージ炭素からSc原子への電荷のバックドネーションの寄与が大きくなることで生じると示唆された。

#### Sc<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@D<sub>2d</sub>-C<sub>84</sub>とD<sub>2d</sub>-C<sub>84</sub> (84:23)の化学反応性

初めての金属カーバイド内包フラーレンとして報告されたSc<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>84</sub>は、<sup>13</sup>C NMRスペクトル測定および粉末X線構造解析により、D<sub>2d</sub> (23)対称を有する構造であることが明らかとなっている。一方、D<sub>2d</sub> (23)対称を有するC<sub>84</sub>が知られている。これらは金属内包フラーレンと空フラーレンが同一のケージ構造を持つ唯一の例であり、金属の有無による違いを検討する上で非常に興味深い。しかしながら、D<sub>2</sub>-C<sub>84</sub> (84:22)とD<sub>2d</sub>-C<sub>84</sub> (84:23)はHPLCによる分離が非常に困難である。そこで両者の反応性の違いによる分離を検討した。さらに金属の有無による反応性の違いを検討するため、Sc<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>84</sub> (D<sub>2d</sub>)およびD<sub>2d</sub>-C<sub>84</sub> (84:23)とアダマンタンジアジリンとの光反応を行った。D<sub>2</sub>-C<sub>84</sub> (84:22)とD<sub>2d</sub>-C<sub>84</sub> (84:23)の混合物と1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエン (Cp\*)を反応させ、生成したCp\*付加体を単離した。無水マレイン酸を捕捉剤としてretro-Diels-Alder反応を行うことによって、D<sub>2d</sub>-C<sub>84</sub> (84:23)を簡便に単離することに成功した。Sc<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>84</sub> (D<sub>2d</sub>)とD<sub>2d</sub>-C<sub>84</sub> (84:23)のアダマンタンジアジリンに対する反応性を比較したところ、D<sub>2d</sub>-C<sub>84</sub> (84:23)の方が反応性、位置選択性ともに高いことが明らかとなった。

#### かさ高いRind-Brの合成と構造

これまで様々な立体保護基が開発されているが、本研究では、剛直なヘキサヒドロ-s-インダセン骨格から成るかさ高いRind-Brの合成およびその構造解析を検討した。様々な側鎖Rを持つRind-Brを合成した。

#### パラモノチオベンゾキノンの合成とキャラクタリゼーション

これまでパラベンゾキノンの研究は幅広くなされている一方で、その硫黄類縁体であるパラモノチオベンゾキノンの報告例は多くない。その主な理由の一つとして、チオカルボニル化合物は一般的に反応性が高いため、その扱いや単離が困難であることが挙げられる。合成したかさ高いヒドロインダセン誘導体を主骨格として用いて、パラモノチオベンゾキノンの合成・単離を行うとともにその電子的特性の解明および単結晶X線構造回折による構造解析を検討した。Mind-BrにBuLiを作用させ、PhNO<sub>2</sub>と反応させたところMind-OHを得た。これをチオシアナト化し、LiAlH<sub>4</sub>で還元することで前駆体であるHS-Mind-OHを合成した。DDQを酸化剤として用いて、ベンゼン中60°CでHS-Mind-OHを酸化したところ目的物であるパラモノチオベンゾキノンを得ることに成功した。このパラモノチオベンゾキノンは固体において、空気および湿気に対して非常に安定であることが明らかとなった。さらに酸化還元電位測定および理論計算を行い、電子的特性について詳細に明らかにした。また、初めての単結晶X線構造解析にも成功し、詳細な分子構造も解明した。

## 審査の結果の要旨

本研究では、非平面  $\pi$  電子系化合物として Sc 内包フラーレンの合成と物性解析、平面  $\pi$  電子系化合物としてパラモノチオベンゾキノンの合成と物性解析を検討した。Sc@C<sub>82</sub> において、CV・DPV 測定による電子的特性の解明および各種反応剤との反応による反応性の解明を行った。特にアダマンチリデンとの例外的な反応性を明らかにし、内包金属による反応性の違いを見出すとともに、誘導体の単結晶 X 線構造解析により詳細な分子構造を解明した。また、かさ高いヒドロインダセン誘導体を主骨格として用いて、安定なパラモノチオベンゾキノンの合成・単離を行い、その電子的特性について実験および理論の両面から明らかにした。また初めての結晶構造解析に成功し、詳細な分子構造を解明した。本研究成果は、 $\pi$  電子系化合物の包括的な理解と応用に向けた礎として大きく寄与するものと位置づけられる。よって、これらはナノ  $\pi$  電子系化学における基礎・応用の分野において新たな研究領域を切り開き、高く評価されるものである。

平成 25 年 2 月 18 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。