

Title	フェナレニル遷移金属錯体とcapto-dative置換フェナレニル系の研究
Author(s)	山口, 眞主
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/36376
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

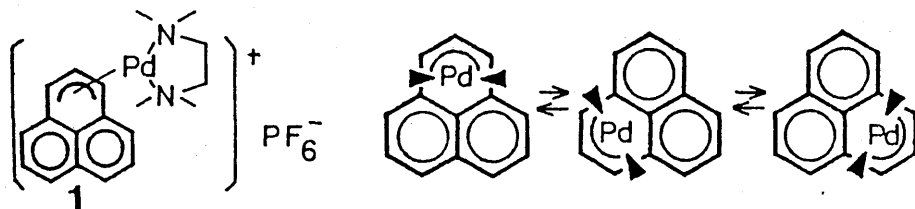
Osaka University

氏名・(本籍)	やま 山	ぐち 口	まさ 眞	がず 主
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	8400	号	
学位授与の日付	昭和63年12月14日			
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	フェナレニル遷移金属錯体と capto-dative 置換フェナレニル系の研究			
論文審査委員	(主査)			
	教授	村田 一郎		
	(副査)			
	教授	小田 雅司	教授	高橋 成年

論文内容の要旨

代表的な奇交互炭化水素であるフェナレニルは特異な π 電子系であり、交差共役系や縮合多環系炭化水素の構成成分として用いられてきた。しかし、フェナレニル母骨格に関する有機化学的に系統だてられた研究は未だ充分とは言いがたい。申請者はこのような現状認識にたち、フェナレニル系を拡張することなく、そのもの自身が示す性質を研究対象として選び、以下に述べる2点についての検討を行った。

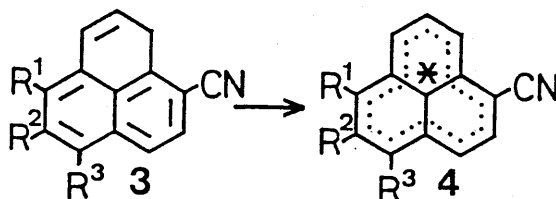
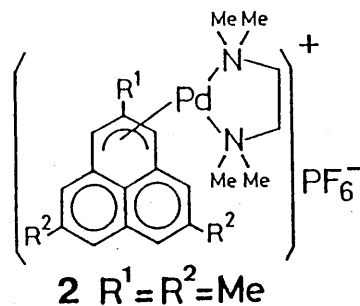
まず、フェナレニルの化学的特徴を規定しているフェナレニルNBMOの位相上の特徴を、最も単純な奇交互炭化水素であるアリルのNBMOと比較し、前者の部分構造中には2通りのアリルNBMOが含まれていると考えた。 η^3 -アリル遷移金属錯体はこのアリルNBMOと遷移金属d軌道との相互作用により形成されるが、この考え方をフェナレニルNBMOへ拡張して適用すると、上述の2通りのアリル部分構造に対応した2通りの遷移金属錯体を考えることができる。そこで、1のような η^3 -フェナレニルPd錯体を合成し、温度可変NMRを検討したところ、下のような三重縮重転位を起こすことが判った。



そこで、この転位の活性化パラメータを求めるために、フェナレニルの3つの β 位へプローブとしてメチル基を導入した錯体2を設計し、その合成を行った。2の温度可変NMRも1と同様の線形変化を

示し、メチル基のシグナルの線形変化を解析することで活性化パラメータを得ることに成功した。

つぎに、フェナレニルの α 位への置換基の導入は熱力学的、速度論的安定性に強く影響することに着目し、電子吸引基と電子供与基とを併せ持つフェナレニル系 3 (capto-dative 置換フェナレニル系) を検討した。フェナレニルはカチオン、ラジカル、アニオンのいずれの状態でも熱力学的には安定であるが、速度論的には不安定である。電子吸引基と電子供与基とをフェナレニル骨格へ同時に導入すれば、フェナレニルの熱力学的安定性を変えることなく、速度論的安定性を向上させることができるのではないかと考え、3の合成方法を確立し、3から対応するカチオン、アニオン、ラジカル (4 : * = +, \cdot, -) の3状態をすべて合成することに成功した。4の電子構造はNMR, ESRから検討し、本質的には母体フェナレニルと同等のものであり、当初の仮説が正しかったことが判った。



論文の審査結果の要旨

代表的な奇交互炭化水素であるフェナレニル (PL) 系は1個の非結合性分子軌道 (NBMO) をもつことで特徴づけられ、古くから研究の対象となってきた化学種である。しかし、そのNBMOの位相に着目した有機化学的研究はほとんど行われていない。山口君はこの点に主眼を置いて、PLの遷移金属錯体の合成とその動的挙動、並びに capto-dative 置換PLについて研究を行った。

すなわち、PLのNBMOの位相は部分的にアリのNBMOと同じであることから、安定なパラジウム錯体を合成し、温度可変NMRからパラジウム金属がPLの3個の六員環を渡り歩く三重縮重転位反応を見出した。さらにその動的挙動の活性化パラメータを求めるために、NMRのプロブとしてメチル基を用いることを考え、2, 5, 8-トリメチルフェナレンのパラジウム錯体を合成し、そのメチル基の温度可変NMRの線形解析から、転位の活性化パラメータを正確に測定し、その機構を明らかにした。

次いでPL系に対する capto-dative の置換基効果を検討するべく、capto基としてCN, dative基としてOCH₃, SCH₃をNBMOの活性位にもつPL類の合成法を確立して多数の誘導体を得て、対応するPL⁺, PL⁰, PL⁻の発生に成功した。これらのPLのレドックス状態を各種の分光学的方法、CV法などの物理的手段で詳細に検討し、capto-dative 置換PL系の電荷あるいはスピンの分布は本質的に

は無置換PL系と同じであることを明らかにした。特にCN, SCH₃を持つフェナレニルラジカルの単離に成功したことは、今後の研究に大きな示唆を与えるものである。

以上のように山口君の研究はPL系の基本的な性質に対して多くの知見を得たもので、有機金属化学及び物理有機化学に対する貢献も大きく、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。