

Title	Study on 1,3-Dipolar Cycloaddition of Diazoalkanes with Fullerenes
Author(s)	北村, 啓
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48633
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	北村啓
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 21996 号
学位授与年月日	平成 20 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Study on 1,3-Dipolar Cycloaddition of Diazoalkanes with Fullerenes (フラーレンとジアゾアルカンの 1,3-双極子付加環化反応に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 大島 巧 (副査) 教授 平尾 俊一 教授 林 高史 教授 今中 信人 教授 宇山 浩 教授 桑畑 進 教授 田川 精一

論文内容の要旨

本論文は、フラーレンとジアゾアルカンとの反応に関連した研究であり、フラーレンの反応性、フレロイド生成のジアステレオ選択性、フレロイドからメタノフラーレンへの熱転位反応において、基礎化学的な研究を行ったものである。内容は緒言、本論 4 章、および総括から構成されている。

緒言では、フラーレンとジアゾアルカンとの反応における背景について述べた。そこでは、フラーレンの反応性が有機化学的に研究されていないこと、またフレロイドに導入された置換基が制限されており、フレロイド生成のジアステレオ選択性、フレロイドからメタノフラーレンへの熱転位反応において基礎化学的研究が乏しいことを示した。

第 1 章では、フラーレンの反応性を定量的に評価するため、*p,m*-置換ジアリールジアゾアルカンの反応において、反応速度論的研究について述べた。 C_{60} と C_{70} はほぼ同程度の反応性を有していること、また他の TCNE、DDQ などのアクセプターとの反応性の比較において、 C_{60} はクロラニルと同程度の反応性を有することを示した。

第 2 章では、様々なアルキル、アリール置換基を有する非対称ジアゾアルカンとの反応を行い、フレロイド生成のジアステレオ選択性について述べた。立体効果の寄与を調べた結果、立体効果だけでなく、電子的効果の関与を明らかにした。特に、 π 共役置換基が置換した場合、立体電子効果がジアステレオ選択性に寄与することを示した。

第 3 章では、フレロイドからメタノフラーレンへの熱転位反応機構を調べる目的で、新たに合成したシクロプロピル基が置換したフレロイドについて、熱転位反応について述べた。シクロプロピル基がこの熱転位反応を大きく加速することを見出した。置換基効果、活性化自由エネルギーの比較、溶媒効果などから、シクロプロピル基の立体電子効果および電子供与効果が反応を加速していることを見出した。

第 4 章では、フレロイドからメタノフラーレンへの熱転位反応における電子供与基の反応加速効果を調べる目的で、良い電子供与基である β -シリル基の導入、また各種 *p,m*-アリール基における置換基効果の検討について述べた。 β -シリル基が置換したフレロイドは反応が加速すること、また熱転位反応速度は置換基の電子供与性パラメーターの σ^+ に比例することを見出した。各種 *p,m*-アリール基における置換基効果を調べることで、電子供与基の反応加速効果がビラジカル中間体の分極に起因することを見出した。

総括では、以上の研究結果をまとめ、フラーレンおよびメタノ架橋フラーレン類の化学の発展に貢献した点について述べた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、フラレーンとジアゾアルカンとの反応に関連した研究であり、フラレーンの反応性、フレロイド生成のジアステレオ選択性、フレロイドからメタノフラレーンへの熱転位反応において、基礎化学的な研究を行ったものである。主な結果を要約すると以下のとおりである。

(1)フラレーンと *p,m*-置換ジアリールジアゾアルカンの反応において、反応性を定量的に評価し、C₆₀ と C₇₀ はほぼ同程度の反応性を有していること、また他の TCNE、DDQ などのアクセプターとの反応性の比較において、C₆₀ はクロラニルと同程度の反応性を有することを示している。

(2)様々なアルキル、アリール置換基を有する非対称ジアゾアルカンとの反応において、フレロイド生成のジアステレオ選択性を検討し、 π 共役置換基による立体電子効果がジアステレオ選択性に寄与することを示している。

(3)シクロプロピル基が置換したフレロイドのメタノフラレーンへの熱転位反応を検討し、熱転位反応がシクロプロピル基の置換によって大きく加速することを見出し、また、置換基効果、活性化自由エネルギーの比較、溶媒効果などから、シクロプロピル基の立体電子効果および電子供与効果が反応を加速していることを見出している。

(4)良い電子供与基である β -シリル基が置換したフレロイドのメタノフラレーンへの熱転位反応を検討し、熱転位反応がシクロプロピル基の置換によって大きく加速することを見出している。また熱転位反応速度は置換基の電子供与性パラメーターの σ^+ に比例することを示している。さらに、各種 *p,m*-アリール基における置換基効果を調べることによって、電子供与基の反応加速効果がビラジカル中間体の分極に起因することを明らかにしている。

以上のように、本論文はフラレーンとジアゾアルカンとの反応に関連した基礎化学的な研究であり、フラレーンの反応性、フレロイド生成のジアステレオ選択性、フレロイドからメタノフラレーンへの熱転位反応において、新たな知見が得られており、フラレーンおよびメタノ架橋フラレーン類の化学の発展に貢献するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。