

Title	Studies on Bowl-to-Bowl Inversion Dynamics and Face-Selective Metallation of Sumanene
Author(s)	坂根, 裕之
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/49542
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	坂根裕之
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第22910号
学位授与年月日	平成21年3月24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	Studies on Bowl-to-Bowl Inversion Dynamics and Face-Selective Metallation of Sumanene (スマネンのボウル反転挙動および面選択的金属錯形成に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 平尾 俊一 (副査) 教授 桑畑 進 教授 井上 豪 教授 大島 巧 教授 林 高史 教授 今中 信人 教授 宇山 浩 教授 町田 憲一 教授 安藤 陽一 教授 田川 精一

論文内容の要旨

本論文は、ボウル型分子スマネンのボウル反転挙動の解明およびその面選択的金属錯形成を目的としたものであり、緒言、本論3章、および総括から構成されている。得られた知見を総括すると以下ようになる。

緒言では、本研究の目的と意義ならびにその背景について述べた。即ち、ボウル型 π 共役系分子「 π ボウル」について、その構造特有の性質であるボウル反転挙動や面選択的金属錯形成を紹介し、 π ボウル「コラヌレン」についてのこれまでの報告例を挙げた。また、当研究室で2003年に合成された、よりボウル構造が深く、活性化可能なベンジル位を有するなどの特徴を有する π ボウル「スマネン」についても言及した。さらに、 π ボウルの特徴的性質を機能材料開発へ研究展開できる可能性を示すとともに、スマネンに関しこれらの性質を明らかにする必要性を示した。

第一章では、スマネンおよび各種誘導体のボウル反転挙動について、実験および計算化学の手法を用いてその速度定数および活性化エネルギーを明らかにした。ベンジル位重水素化スマネンの反転速度を二次元EXSYNMR実験によって求め、重クロロホルム中、室温において2分強で1回反転することを明らかにした。さらに溶媒の違いによって、最大で3倍も反転速度が異なることを見出した。またベンジルモノアニオンおよびジアニオンの反転はスマネンよりもさらに遅いことを示した。これらの化学種の活性化エネルギーは計算化学においても比較的近い値で見積もられた。また相間移動触媒と水酸化ナトリウムを用いる条件で、ベンジル位6置換スマネン誘導体が容易に合成できること、これらの誘導体の活性化エネルギーが、重水素化スマネンよりも低いことを明らかにした。

第二章では、スマネンとフェロセンを、塩化アルミニウムおよびアルミニウム存在下、無溶媒条件で加熱することでカチオン性シクロペンタジエニル鉄スマネン錯体が容易かつ高収率で合成できることを示した。また、各種NMR測定およびX線結晶構造解析により、ボウルの内側すなわちconcave面側のみで選択的に錯形成した、これまで全く報告例の無い非常に特異な構造であることを見出した。

第三章では、シクロペンタジエニル鉄錯体合成において、フェロセンのかわりにアルキル置換フェロセンを用

いた場合でも同様にconcave面選択的に錯形成が起こることを示し、またシクロペンタジエニル環の回転が抑制されることをNMR測定により見出した。さらに、光学活性なアルキル置換フェロセンを用いた場合、錯形成を介してスマネン骨格にキラリティーを付与できることを示した。

総括では、以上の研究結果をまとめ、本研究により今後 π ボウルに基づく機能材料開発に関する基礎的な知見を多く提供できたことを示した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ボウル型分子スマネンのボウル反転挙動の解明およびその面選択的金属錯形成を目的としたものである。得られた知見を総括すると以下ようになる。

(1) ベンジル位重水素化スマネンのボウル反転速度を二次元 EXSYNMR 実験によって求め、重クロロホルム中、室温において2分強で1回の反転をしていることを見出している。また溶媒の違いによって反転速度が変化することを見出している。続いてベンジルモノアニオンおよびジアニオンの反転がスマネンよりも遅いことを実験的および計算化学的に示している。さらに相間移動触媒と水酸化ナトリウムを用いる条件で、ベンジル位6置換スマネン誘導体が容易に合成できること、これらの誘導体の活性化エネルギーが、重水素化スマネンよりも低いことを明らかにしている。

(2) スマネンとフェロセンを、塩化アルミニウムおよびアルミニウム存在下、無溶媒条件で加熱することでカチオン性シクロペンタジエニル鉄スマネン錯体を容易かつ高収率で合成できることを示している。また、各種 NMR 測定および X 線結晶構造解析により、ボウルの内側すなわち concave 面側のみで選択的に錯形成した、これまで全く報告例の無い非常に特異な構造であることを明らかにしている。

(3) (2)の鉄錯体合成において、フェロセンのかわりにアルキル置換フェロセンを用いた場合でも同様に concave 面選択的に錯形成が起こることを示し、またシクロペンタジエニル環の回転が抑制されることを見出している。さらに、光学活性なアルキル置換フェロセンを用いた場合、錯形成を介してスマネン骨格にキラリティーを付与できることを示している。

以上のように、本論文はスマネンのボウル反転挙動および金属錯形成に関する基礎化学的な研究であり、ボウル反転の溶媒効果、ベンジルアニオン種の反転挙動、錯形成の面選択性、錯形成を介する π ボウルの非対称化などの新規な知見が得られており、 π ボウル炭素化学の発展に大きく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。