Osaka University Knowledge Archive

Title	Synthesis of Hydroxysumanene and its Derivatives
Author(s)	Ngamsomprasert, Niti
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/61726
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

Form 3

Abstract of Thesis

Name	(NGAMSOMPRASERT NITI)
Title	Synthesis of Hydroxysumanene and its Derivatives (ヒドロキシスマネンおよびその誘導体の合成)

Abstract of Thesis

Hydroxysumanene was synthesized from sumanene with 60% total yield and utilized as a starting material for the preparation of sumanene derivatives. Fundamental studies on the effect of hydroxyl group over bowl structure, dynamic bowl inversion and frontier orbitals were described in the Chapter 2. It revealed that the introduction of hydroxyl group deepened bowl structure and increased bowl inversion energy compared to pristine sumanene. Moreover, electron donating ability of hydroxyl group destabilized HOMO level, which resulted in higher HOMO level and smaller HOMO-LUMO gap of hydroxysumanene than sumanene.

In the Chapter 3, benzyne unit was generated on the sumanene framework so called "sumanyne" under microwave irradiation. The carefully selected sumanyne precursor was prepared from hydroxysumanene. According to the calculation result, bond length alternation of sumanyne showed cumulene structure rather than benzyne that observed in the case of corannulyne. Sumanyne was utilized in cycloaddition reaction that was one of the ways to prepare π-extended system fused with sumanenes. Among those adducts, the triptycene derivative from sumanyne and anthracene showed the elastic crystal property, which was the first reported non-planar organic molecule having elasticity.

In the Chapter 4, the π-extended cyclic and heterocyclic fused sumanenes were prepared from hydroyxysumanene. Three synthesized compounds, coumarin, benzopyrrole and benzotropone derivatives, are the examples for the extension of π-conjugated system containing heteroatom. Interestingly, the single crystal of benzotropone derivative showed homochial crystal even recrystallized from racemic mixture. The axial chirality of this compound was originated from the helical shaped of the molecule that does not contain any chiral center. In addition, extention of conjugated network resulted in bathochromic shift in both absorption and emission spectra.

In the Chapter 5, functionalization at the internal carbon of sumanene was reported. The internal substituted sumanene can be obtained from either hydroxysumanene or pristine sumanene. In the case of hydroxysumanene, bromination by *N*-Bromosuccunimide (NBS) promoted oxidative dearomatization to give bromodienone product, which was a potent compound for the solvolysis reaction by MeOH or H_2O at the internal carbon of sumanene skeleton. The structure of internal hydroxyl substituted product was elucidated by X-ray single crystal analysis that confirmed the reaction truly occurred at the internal position. On the other hand, cycloaddition reaction of pristine sumanene with dichlorocarbene or OsO_4 also happened at the internal positions to give the cycloaddition adducts, which were isolated and confirmed their structures by single crystal X-ray analyses.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　NGAMSOMPRASERT NITI　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	櫻井　英博
	副 査	教授	井上　豪
	副 査	教授	今中　信人
	副 査	教授	南方　聖司
	副 査	教授	宇山　浩
	副 査	教授	町田　憲一
	副 査	教授	桑畑　進
	副 査	教授	林　高史
	副 査	教授	古澤　孝弘

論文審査の結果の要旨

お椀状共役有機化合物「バッキーボウル」は、カーボンナノチューブのキャップ構造、あるいはフラーレン類の部分構造に相当し、その歪んだπ電子系やお椀構造に由来する様々な特性を有する。例えば、バッキーボウルは溶液状態ではそのお椀構造の上下が反転する「ボウル反転」挙動を示し、曲がったパイ面が相互変換することが知られており、曲がったπ電子の基本的性質を理解するための基礎研究材料として用いられているほか、スイッチング分子や分子機械への応用も期待されている。また固体状態においては、一部のバッキーボウル誘導体で、お椀が垂直方向に積層したユニークな構造を形成し、電子輸送能などの性質が発現することも知られている。

このようなバッキーボウルの持つユニークな性質を活用するためには、分子の適切なデザインに基づく合目的合成手法の開発が必須である。フェノール性水酸基は芳香族化合物合成において重要な合成中間体であり、様々な変換反応により多くの誘導体合成が可能である。そこで本論文では、「バッキーボウル」化合物の２つの基本骨格化合物の１つである「スマネン」にフェノール性水酸基を導入した「ヒドロキシスマネン」に着目し、その合成及び反応による様々なバッキーボウル誘導体合成について述べている。第一章は序論であり、バッキーボウルの化学および勇気合成化学におけるフェノール誘導体の重要性について述べている。

第二章では、本研究の出発物質となるヒドロキシスマネンの合成について述べている。既知物質であるアシルスマネンより、バイヤービリガー反応、続く加水分解によって高収率で合成に成功している。水酸基を導入することにより、スマネン骨格のお椀構造はより深くなることが理論計算によって予想されていたが、実験的にお椀反転エネルギーが大きくなることから、その仮説を実証した。また水酸基の電子供与効果により、無置換スマネンに比べ高い HOMO レベルを有していることも明らかにした。

第三章では、スマネン骨格に三重結合性反応中間体「スマナイン」を発生させる試みについて述べている。芳香環三重結合性反応中間体「アライン」はその高歪み構造に起因した高い反応性を示し、様々な変換反応、特に縮環系化合物合成の有力な手法となっている。このような高歪み中間体が、すでに歪みのかかったお椀状化合物スマネンに発生できるか、またその反応性がどうなるかは興味深い。研究に先立ち、理論計算によってその構造を予測したところ、三重結合よりむしろ二重結合が連結したクムレン構造であり、反応性は低いものの発生は可能であると予想された。注意深く発生条件を検討した結果、ヒドロキシスマネンより誘導し、実際にスマナインの発生に成功し、ジエン化合物との環化付加体を得た。特にアントレセンとの付加体は、結晶にもかかわらず可塑性を有する珍しい性質を有することも明らかにした。

第四章では、スマネンと縮環した化合物群の合成を報告している。ヒドロキシスマネンを共通の出発物質とし、様々

なタイプの芳香環、あるいは複素環が縮環したスマネン誘導体の合成に成功し、その性質について明らかにしている。

第五章では、スマネンの内部炭素への官能基化について述べている。同じ湾曲パイ系化合物でも、フラーレンやカーボンナノチューブなどとは異なり、バッキーボウルは終端構造を有するため、化学反応はもっぱら終端部位で選択的に進行し、湾曲構造に由来した高い反応性に由来した内部炭素での反応はほとんど知られていなかった。今回、ヒドロキシスマネンにおいて、水酸基を足がかりに初めて内部炭素をヒドロキシ化することに成功し、またその反応機構についても明らかにした。さらにこの内部炭素への官能基化はヒドロキシスマネンだけに見られる現象ではなく、反応によっては無置換のスマネンでも見られることを明らかにした。本発見は今後のバッキーボウルの研究において、内部炭素の修飾という新たな可能性を切り開いたものである。

以上のように、本論文で得られた知見は、ヒドロキシスマネンというバッキーボウルの誘導体を足がかりとして、その誘導体合成の道を大きく広げたものとして、今後の当該分野の研究の発展に大いに寄与することが期待される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。