



Title	Synthesis of Homosumanene and its Derivatives
Author(s)	西本, 真生
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/91913
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (西 本 真 生)

論文題名

Synthesis of Homosumanene and its Derivatives
(ホモスマネン及びその誘導体の合成)

論文内容の要旨

本論文は、C70最小部分構造バッキーボウルのひとつ、ホモスマネン及びその誘導体の合成とその性質に関する研究成果をまとめたものである。緒言を含む本章五章、及び総括から構成されている。

第一章では緒言として、C60部分構造バッキーボウルを代表とするお椀分子の合成手法の発達とその意義、また湾曲 π 共役分子が示すユニークな性質に言及した。これらを踏まえ、C70部分構造バッキーボウルの合成と性質に関する先行研究について取り上げ、本研究においてC70最小部分構造バッキーボウルであるホモスマネンを合成し、その構造及び性質を解明する意義を述べた。

第二章では、スマネン誘導体からの環拡大反応を経由したホモスマネン、ラクトン及びラクタム構造を有するヘテラホモスマネン、アザホモスマネンの合成とその性質について述べた。カルボニル基を有するスマネン誘導体、スマネノンを通じた出発物質として、種々の環拡大反応を用いてホモスマネン及び誘導体の合成手法を確立した。これらはスマネンと比較して浅いお椀構造を有するのにも関わらず、結晶中でお椀構造由来の積層構造を形成し、溶液中では非常に速くお椀反転していることが分かった。ホモスマネン骨格に sp^2 混成窒素原子を導入したアザホモスマネンを用いて、白金錯体を合成することにより、こちらがお椀型配位子としても利用可能であることを示した。

第三章では、スマネノンにおいてお椀の歪みの解消を駆動力としたC-C結合開裂を伴う開環反応を見出した。スマネノンを強酸存在下加熱することにより、C-C結合の開裂を伴う開環反応が進行し、平面構造を有するカルボン酸誘導体が得られた。この開環反応は類似の平面分子においては進行しなかったことから、お椀構造がその反応性に影響をあたえていることが示唆された。

第四章では、アザホモスマネンを単座配位子として白金と錯形成することによるお椀の凹凸面の非対称化について述べた。得られた白金錯体はお椀の向きによって2つの配座異性体の混合物として観測され、これらがお椀反転により溶液中で相互変換し、平衡状態にあることがわかった。NMR測定及び量子化学計算により、お椀の凹凸面の向きによってこれら2つの異性体の熱力学的安定性に差が生じ、溶液中での異性体比が大きく偏ることが示唆された。

第五章では、フェノール構造を有するホモスマネン誘導体、ヒドロキシホモスマネンがシリカゲル上、光照射を行うことにより空気中の酸素によって酸化され、オルトキノン構造を有する生成物を与えることを見出した。類似した平面分子との反応性及び構造の比較により、ヒドロキシホモスマネンのお椀構造がケトエノール互変異性に影響を与え、酸化反応に対して平面分子よりも高い反応性を示すことを明らかにした。さらに得られたオルトキノン体を原料としてアザアセンが縮環したホモスマネン誘導体を合成し、さらなる π 共役系の拡張への有用な前駆体であることを示した。合成したアザアセン縮環ホモスマネンは結晶中でお椀部位での相互作用により積層構造を形成することがX線構造解析により明らかとなった。またアザアセン構造の導入により、アザアセン縮環ホモスマネンは高い電子受容性を有しており、FP-TRMC測定によりキャリア輸送特性を示したことから、n型半導体としての応用が期待される。

総括として、本研究ではスマネン誘導体からの環拡大反応を起点として新たにC70部分構造バッキーボウルであるホモスマネン、アザホモスマネン及びその類縁体を合成し、その過程においてお椀構造がその反応性及び結晶構造に与える影響を明らかにした。本研究において得られたお椀分子の反応性及び凹凸面に由来する物性、湾曲 π 系における反応性についての知見は、バッキーボウルのみならず新たな湾曲ナノカーボンの精密合成などの分野の発展につながることを期待される。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (西 本 真 生)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	(教授)	櫻井 英博
	副 査	(教授)	桑畑 進
	副 査	(教授)	藤内 謙光
	副 査	(教授)	林 高史
	副 査	(教授)	南方 聖司
	副 査	(教授)	今中 信人
	副 査	(教授)	宇山 浩
	副 査	(教授)	佐伯 昭紀
	副 査	(教授)	中山 健一
	副 査	(教授)	古澤 孝弘
	副 査	(教授)	能木 雅也

論文審査の結果の要旨

フラーレンやカーボンナノチューブの部分構造に相当するお椀型 π 共役分子、バッキーボールに関する研究は、C60部分構造バッキーボールである C_{5h} 対称分子コラヌレン・ C_{3h} 対称分子スマネンの合成報告を皮切りに、これまで精力的に行われている。これらの分子はフラーレンやカーボンナノチューブなどの選択的ボトムアップ合成への原料のみならず、その曲面由来の反応性、動的挙動、分子認識などの観点からも魅力的な分子群であることが知られている。一方で、C70部分構造をもつバッキーボールは、C60部分構造バッキーボールとは異なる湾曲ナノカーボン合成や、新奇な電子的性質が期待できるにもかかわらず、その合成手法の欠落から未だその報告は限定的である。申請者である西本真生氏の所属する研究室では、これまでにスマネンからの環拡大反応によりC70部分構造バッキーボールの合成に成功しており、C60部分構造バッキーボールとは異なる電子的性質を有することを明らかにしている。申請者は、C70部分構造バッキーボールのなかで最小構造の一つであり、ベンゾピレン骨格と2つのベンジル位を有する C_{2v} 対称分子（ホモスマネン）に着目している。ホモスマネンはベンゾピレン由来の光特性やベンジル位水素を介した $CH\cdots\pi$ 相互作用による積層構造の形成、C60部分構造バッキーボールよりも浅いお椀構造によりお椀反転エネルギーが小さいことが期待される。また修飾可能な芳香族部位とベンジル位の両方を併せ持つためさらに π 共役系が拡張したお椀分子への前駆体としても有望であり、その合成手法の確立及び特性の調査は極めて有意義である。西本真生氏によって執筆されたこの博士論文は、緒言、総括の他、本論4章で構成されている。

第一章では緒言として、C60部分構造バッキーボールを代表とするお椀分子の合成手法の発達とその意義、また湾曲 π 共役分子が示すユニークな性質に言及している。これらを踏まえ、C70部分構造バッキーボールの合成と性質に関する先行研究について取り上げ、本研究においてC70最小部分構造バッキーボールであるホモスマネンを合成し、その構造及び性質を解明する意義を述べている。

第二章では、スマネン誘導体からの環拡大反応を経由したホモスマネン、ラクトン及びラクタム構造を有するヘテラホモスマネン、イミン型窒素原子をお椀骨格に導入したアザホモスマネンの合成とその性質について述べている。カルボニル基を有するスマネン誘導体、スマネノンを経由したアザホモスマネンの合成と性質について述べている。これらのホモスマネン及びその誘導体は、C60部分構造バッキーボールであるスマネンと比較して浅いお椀構造を有するのにも関わらず、結晶中でお椀構造由来の積層構造を形成し、溶液中では非常に速くお椀反転していることを明らかにしている。アザホモスマネンに関してはイミン型窒素原子の導入により、ホモスマネンに比べて電子受容性に優れ、またこちらを配位子として用いて白金錯体を合成することにより、アザホモスマネンがお椀型配位子としても利用可能であることを示している。

第三章では、スマネノンにおいてお椀の歪みの解消を駆動力としたC-C結合開裂を伴う開環反応が進行することにつ

いて述べている。スマネンを強酸存在下加熱することにより、C—C結合の開裂を伴う開環反応が進行し、平面構造を有するカルボン酸誘導体が得られることを示している。この開環反応は類似の平面分子においては進行しないことから、お椀構造が平面構造となるとき歪みの解消が駆動力であると述べており、その推定反応機構を示している。

第四章では、アザホスマネンを単座配位子として白金と錯形成することによるお椀の凹凸面の非対称化について述べている。この平面四角型の配位子場を有する白金錯体は、溶液中でお椀の向きによって2つの配座異性体の混合物として観測され、これらがお椀反転により溶液中で相互変換し、平衡状態にあることを明らかにしている。またNMR測定及び量子化学計算により、お椀の凹凸面の向きによってこれら2つの異性体の熱力学的安定性に差が生じ、溶液中での異性体比が大きく偏ることを示している。これらの結果は金属にアザパッキンボウルを配位させることによって溶液中でお椀の凹凸面の向きが制御可能であることを示唆していると述べている。

第五章では、フェノール構造を有するホスマネン誘導体、ヒドロキシホスマネンがシリカゲル上、光照射を行うことにより空気中の酸素によって酸化され、オルトキノン構造を有する生成物を与えることについて述べている。構造が類似した平面分子との反応性及び電子状態を比較することにより、ヒドロキシホスマネンのお椀構造が、ケトエノール互変異性に影響を与え、酸化反応に対して平面分子よりも高い反応性を示すことを明らかにしている。さらに得られたオルトキノン体を出発物質として、機能性分子として知られるアザアセンが縮環した種々のホスマネン誘導体を合成し、オルトキノン体がさらなる π 共役系の拡張への有用な前駆体であることを示している。これらのアザアセン縮環ホスマネンは結晶中でお椀部位での相互作用により密な積層構造を形成することをX線構造解析により明らかにしている。また電子不足なアザアセン構造を導入することによって、アザアセン縮環ホスマネンは高い電子受容性を有していることを電気化学測定及び量子化学計算により示している。またFP-TRMC測定によりキャリア輸送特性を示したことから、アザアセン縮環ホスマネンのn型半導体としての応用可能性についても示している。

以上のように、本論文はスマネン誘導体からの環拡大反応を起点として新たにC70部分構造パッキンボウルであるホスマネン、アザホスマネン及びその類縁体を合成し、その過程においてお椀構造がその反応性及び結晶構造に与える影響を明らかにしており、得られたお椀分子の反応性や凹凸面に由来する物性についての知見は、パッキンボウルのみならず新たな湾曲ナノカーボンの精密合成などの分野の発展につながると期待される独創的でユニークな研究内容である。これらの内容は、査読付きの国際的な論文誌に3報発表されている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。

