

氏名	おがわ こう へい 小川 紘 平
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2527号
学位授与の日付	平成17年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科物質エネルギー化学専攻
学位論文題目	Synthesis and Properties of Novel Hydrocarbons Containing Rigid Cage Frameworks (強固なかご形骨格をもつ新規炭化水素の合成と性質) (主査)
論文調査委員	教授 小松 紘一 教授 光藤 武明 教授 大江 浩一

論文内容の要旨

かご形炭化水素であるアダマンタンおよびホモアダマンタンは、立体的にかさ高く剛直な炭素骨格をもつ。これらの構造に高ひずみ分子や電子的に不安定な π 共役系分子を組み込むことにより、本来不安定なこれらの分子が効果的に安定化され、その合成が可能となることが期待される。本論文は、アダマンタン骨格およびホモアダマンタン骨格の特性を利用して、高度にひずんだ二重結合をもつアルケンおよびシクロペンタジエニル系炭化水素を合成しその性質について詳細に検討したもので、序論および7章からなっている。

序論では、研究の背景とその目的、および本論文の概要が述べられている。

第1章では、ホモアダマンタン骨格の縮環により高度にひずんだシクロプロペンの発生を行っている。ジエンを用いた捕捉実験によりその発生を確認するとともに、理論計算から見積ったシクロプロペン二重結合の三角錐化および水素化熱の比較から、ホモアダマンタンの縮環はシクロヘキサンが縮環した場合と同程度のひずみをシクロプロペンに与えることを明らかにしている。

第2章では、ホモアダマンタン骨格をもつ橋頭位アレンを発生させ、その反応性を検討している。この分子の高度にひずんだアレン結合は極めて高い反応性を持ち、低温(-78°C)でも直ちに[2+2]型二量化反応を起こして、head-to-head付加体とhead-to-tail付加体を96:4の割合で与えることを明らかにしている。

第3章では、アダマンタン骨格により保護されたアルケンである2,2'-ビアダマンチリデンの橋頭位に2個のフェニル基を導入することにより、23.2°というこれまでに観測された中で最大のねじれ角をもつビアダマンチリデン誘導体を合成し、そのひずんだ二重結合に基づく特異的性質を酸化電位、ラマンスペクトル、臭素との反応および理論計算により詳細に検討している。

第4章では、縮環した2個のホモアダマンタン骨格とt-ブチル基が結合したシクロペンタジエニルラジカルを合成し、その構造と性質をX線結晶構造解析およびESRスペクトルにより検討している。その結果、5員環に顕著な結合交替が存在することを見出し、このラジカルが室温でもJahn-Tellerひずみに起因する非対称構造を示す初めてのシクロペンタジエニルラジカルであることを明らかにしている。

第5章では、縮環した2個のホモアダマンタン骨格とフェニル置換基をもつシクロペンタジエニルラジカルを合成し、その物性と反応性を検討している。その結果、4章で合成したt-ブチル置換型ラジカルとは対照的に、このラジカルでは2つのホモアダマンタン骨格が完全に等価であることを見出し、この構造の違いが置換基とシクロペンタジエニル環の電子的相互作用によるものであることを理論的に明らかにしている。さらにこのラジカルは容易に酸素と反応し2つのホモアダマンタン骨格が縮環したピリリウムイオンに変化することを見出している。

第6章では、不安定な 4π 電子系であるシクロペンタジエニルカチオンの性質の解明を目的として2つのホモアダマンタン骨格が縮環したフェニルシクロペンタジエニルカチオンの発生と反応性について検討している。その結果、このカチオン

をソルボリシス反応中間体として発生させた場合には骨格転位することなく溶媒分子に捕捉される一方、求核種の非存在下で発生させた場合には骨格転位を起こしてビシクロ [3.1.0] ヘキサン骨格中に組み込まれたアリルカチオンを与えることを明らかにしている。

第7章では、前章におけるカチオン発生に利用するために開発された新しい Ag 塩について述べている。すなわち、超低配位性アニオンである テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートイオン (TPFPB⁻) を対アニオンとする Ag (I) 塩を、ベンゼン 3 分子を含む安定結晶 Ag⁺(C₆H₆)₃TPFPB⁻ として合成し、その特徴的なベンゼン-Ag 間の配位形式を X 線結晶構造解析により明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、剛直なかご形構造をもつアダマンタンおよびホモアダマンタン骨格を用いて新しい高ひずみアルケンおよびシクロペンタジエニル系炭化水素を合成し、その構造と性質について X 線結晶構造解析、NMR、ESR、理論計算などに基づいて詳細に検討した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. ホモアダマンタンが縮環したシクロプロベンならびにホモアダマンタン骨格をもつ橋頭位アレンを発生させることに初めて成功し、ジエンによる捕捉反応および二量化反応の生成物の分析結果に基づいて、剛直なかご状炭素骨格に組み込まれた高ひずみ二重結合の反応特性を明らかにした。
2. 二つのフェニルアダマンタン分子のメチレン炭素同士を二重結合で結ぶことにより、極度にねじれた炭素-炭素二重結合をもつ炭化水素を合成し、X 線結晶構造解析によりその構造を明らかにした。また、酸化電位、ラマンスペクトルおよび臭素化反応の解析により、そのひずんだ二重結合の特質を明らかにした。
3. 2 個のホモアダマンタン骨格の縮環により安定化されたシクロペンタジエニルラジカルを初めて合成・単離することに成功した。X 線結晶構造解析により、従来観測が困難であったシクロペンタジエニルラジカルの Jahn-Teller ひずみが初めて明確に検出された。
4. 2 個のホモアダマンタン骨格が縮環したシクロペンタジエニルカチオンを発生させ、溶媒分子による捕捉反応生成物の分析によりその構造を明らかにした。また、このカチオンが反芳香族性を解消するために迅速な骨格転位を起こし、ビシクロ構造をもつアリルカチオンに定量的に変化することを見出した。

以上、本論文は強固なかご形骨格を用いて高ひずみ炭素骨格ならびに不安定 π 共役系を新たに合成しその性質を明らかにするとともに、今後の機能性材料の設計指針となるいくつかの新しい知見を含むもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年2月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。