

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	第10族遷移金属錯体の有機配位子移動反応を利用した環状分子および高分子の合成
Title(English)	
著者(和文)	吉越裕介
Author(English)	Yusuke Yoshigoe
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10217号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小坂田 耕太郎,竹内 大介,穠田 宗隆,本倉 健,稲木 信介
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10217号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

博士論文の概要

「第 10 族遷移金属錯体の有機配位子移動反応を利用した環状分子および高分子の合成」

本論文は以下の 7 章で構成した。第 1 章は序論、第 2 章は 1,5-シクロオクタジエンを支持配位子とするジアリール白金(II)錯体の有機配位子交換反応、第 3 章はトランスメタル化を利用した大環状分子の合成、第 4、5 章はフェロセンとアルデヒドの重縮合について記述した。第 6 章は本研究の総括を述べた。第 7 章は実験項とした。

第 1 章では、本研究に関連するトランスメタル化反応、および Friedel-Crafts 反応、大環状分子の機能と合成に関する文献を調査し、本研究の意義と目的を述べた。

第 2 章では、対称なアリール基をもった 2 つのジアリール白金(II)(1,5-シクロオクタジエン) ($\mathbf{1-H}_2$, $\mathbf{1-F}_2$)の均化反応型のトランスメタル化の解析をおこなった。 $\mathbf{1-H}_2$ と $\mathbf{1-F}_2$ の反応で、非対称なアリール基をもつ $\mathbf{1-FH}$ を含む平衡混合物を与えることを見出した。速度論的な解析から、会合的な遷移状態を経ることを明らかにした。量子化学計算による考察から、HOMO-LUMO の軌道間相互作用が鍵であることを明らかにした。

第 3 章では、トランスメタル化反応を利用した大環状分子の合成法を開発した。トランスメタル化によって Tröger 塩基を含む 2 種類の環状分子を合成した。一つ目には Tröger 塩基 2 つが直接結合して環化した *cyclic-11₂* を合成した。*cyclic-11₂* は Tröger 塩基の芳香環どうしの角度が 65° であり、既報のそれよりも大きく歪んでいることを明らかにした。2 つ目には、酸化的付加とトランスメタル化を組み合わせた段階的な反応によって、2 つの成分である Tröger 塩基とオリゴエチレングリコールが架橋した環分子 (*cyclic-11-14e*, *cyclic-11-15*) を合成した。また、これらの環状分子の包接能を検討した。

第 4,5 章では、Lewis 酸を反応剤とするフェロセンとアルデヒドの重縮合反応をおこなない、鎖状および環状オリゴ(アルキレン-フェロセニレン)を得る反応を見出した。特に、直鎖アルキルアルデヒド (1-オクチルアルデヒドなど)の場合には、環状オリゴマーが有意に生成した。想定した重合反応中間体 (α -ヒドロキシフェロセン、ジフェロセニルメタン)を合成した。それらの縮合反応がこれまでと同種の生成物を与えたことと、類似反応であるフェノール樹脂合成の反応との比較を合わせて、本反応の機構を提唱した。

第 6 章では、本研究を総括し、本研究の今後の展望を示した。

第 7 章では、本論文の実験についての手順と合成した化合物の情報をまとめて示した。