

Title	ドミノ熱的ラジカル渡環芳香環化反応による多環式芳香族化合物の合成と生成機構に関する研究
Author(s)	宮脇, 和博
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3169130">https://doi.org/10.11501/3169130</a>
DOI	10.11501/3169130
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

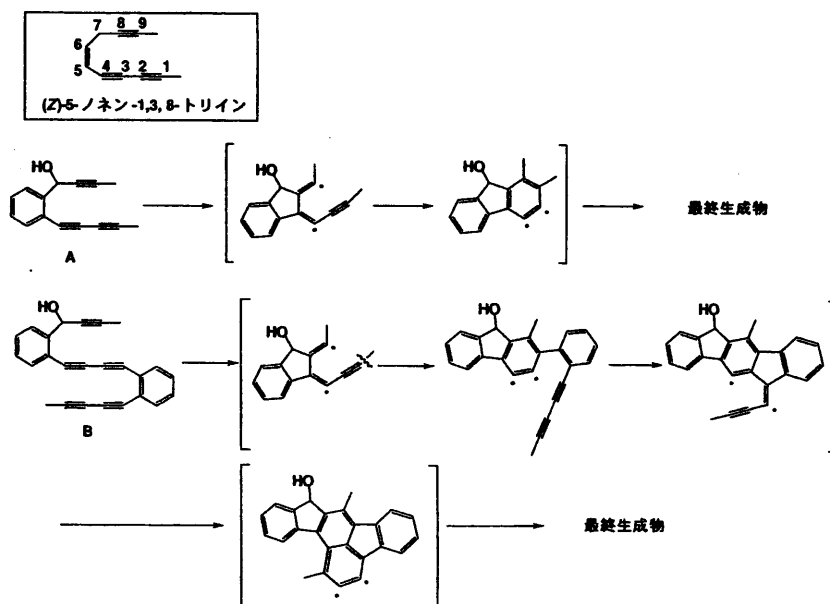
Osaka University

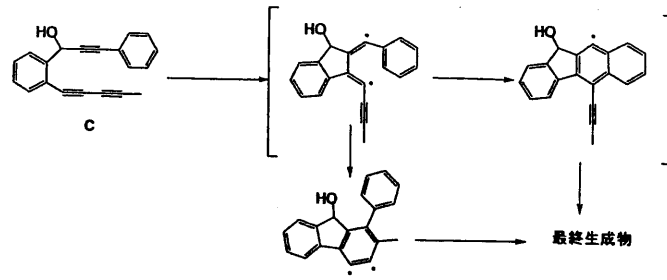
氏名	みやわきかずひろ 宮脇和博
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第15169号
学位授与年月日	平成12年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	ドミノ熱的ラジカル渡環芳香環化反応による多環式芳香族化合物の合成と生成機構に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 植田 育男  (副査) 教授 小田 雅司 教授 高橋 成年

## 論文内容の要旨

近年、高度に共役した不飽和炭化水素誘導体が二次元および三次元炭素網目構造を有し、新しい機能材料の前駆体として注目されている。著者の所属する研究室でも二次元炭素網目構造体に興味を持ち、T. J. Sworskiにより提唱された考えを基に<sup>1)</sup>、アセチレンおよびクムレン結合を含む新奇な大環状化合物が合成されている<sup>2)</sup>。その中でも、テトラデヒドロ [10] アヌレンキノメチド誘導体に見られる様なエンイン化合物の渡環芳香環化反応は、様々な多環式芳香族化合物の合成を可能にし、有機合成反応の観点から興味深い<sup>3a, 20)</sup>。

筆者は、これら10 $\pi$ 系アヌレン誘導体の研究成果を背景に、ラジカル形成能を持つ新規な構造体の探索研究の過程で、非共役 (Z)-5-ノネン-1,3,8-トリインを基本骨格とする非共役芳香族トリイン化合物 (A, B, C) が新奇な熱的渡環芳香環化反応を起こし、中間に1,2-ジデヒドロベンゼンジラジカル誘導体を生成しながら、種々の多環式芳香族化合物を与えることを見出した (Scheme 1-a, 1-b)。

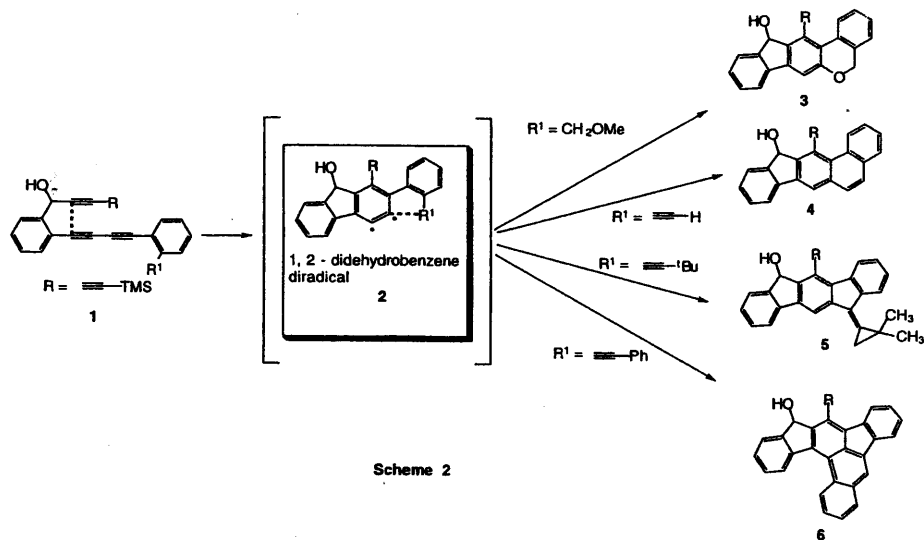




Scheme 1-b

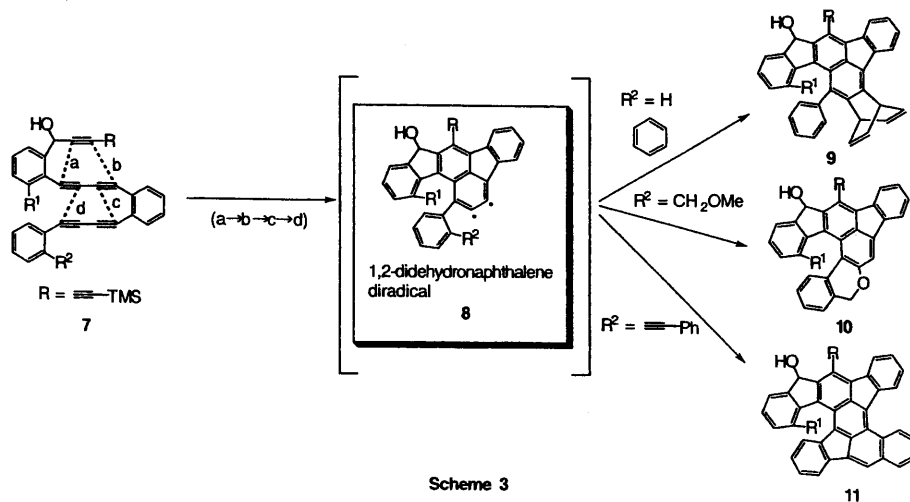
本研究で見出された1、2-ジデヒドロベンゼンジラジカルを中間体とする新しい多環式芳香族化合物の合成と反応について述べる。

(Z)-5-ノネン-1、3、8-トリインを基本骨格とする非共役芳香族テトライン化合物1は、室温で中間体1、2-ジデヒドロベンゼンジラジカル2を生成し、これが、インデノールが縮環したイソクロメン、フェナンスレン、フルオレンおよびベンゾ[b]フルオランテンのような多環式芳香族化合物(3、4、5、6)を与えた(Scheme 2)。



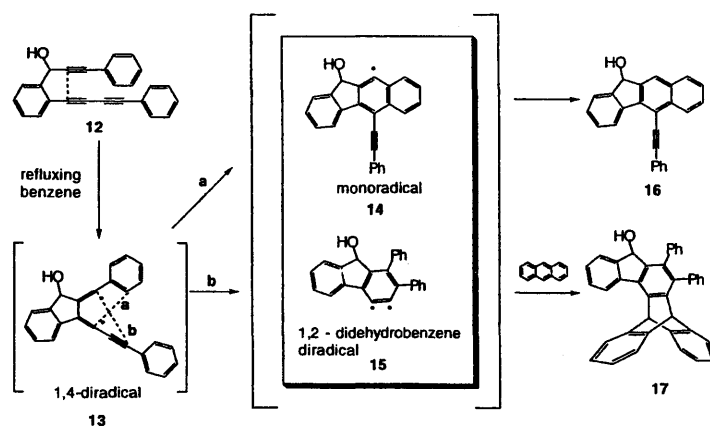
Scheme 2

非共役芳香族ヘキサイン化合物7は、室温で渡環反応を起こし中間体1、2-ジデヒドロナフタレンジラジカル8を生成し、これが、インデノールが縮環したフルオランテンおよびベンゾ[a]ルビセンのような多環式芳香族化合物(9、10、11)を与えた(Scheme 3)。



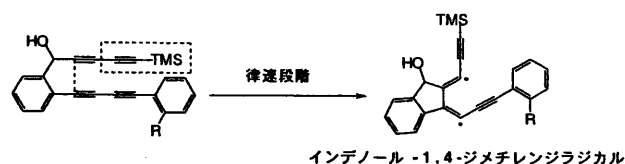
Scheme 3

トリイン化合物12は、80°Cで中間体モノラジカル14や1、2-ジデヒドロベンゼンジラジカル15を生成し、14はベンゾフルオレノール誘導体16を、15はフルオレノール誘導体17を与えた(Scheme 4)。



Scheme 4

この反応の律速段階はインデノール-1,4-ジメチレンジラジカル生成の過程にあり C≡CTMS 基は反応開始に重要な官能基として役立っている。



本渡環芳香環化反応を利用して、新奇な包接分子の合成や中間に生成される活性反応種による DNA 切断などに成功しており、本反応の今後の展開に期待される。

#### 参考文献

- 1) T. J. Sworski. *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 550.
- 2) a) Y. Kuwatani, N. Watanabe, I. Ueda. *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 119.
- b) R. Suzuki, H. Tsukuda, N. Watanabe, Y. Kuwatani, I. Ueda. *Tetrahedron*. 1998, 54, 2477.
- c) S. Miyamura. 修士学位論文、大阪大学、1997.
- d) Y. Matsumoto, Y. Kuwatani, I. Ueda. *Tetrahedron Lett.*, 1995, 36, 3197.
- e) Y. Kuwatani, I. Ueda. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 1892.
- f) Y. Matsumoto, T. Hasegawa, T. Kuwatani, I. Ueda. *Tetrahedron Lett.*, 1995, 36, 5757.

#### 論文審査の結果の要旨

宮脇君は(5Z)-ノネン-1,3,8-トリインを基本骨格とするベンゾポリイン類の新規な熱的渡環・芳香環化反応を見出し、この反応機構を明らかにし、この反応を利用する種々の多環式芳香族化合物の合成法を確立し、芳香族機能性分子の合成・反応等の関連分野の研究の発展に大きく寄与した。よって本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。