



Title	ラジアレン類の合成研究
Author(s)	大谷, 裕之
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35313
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

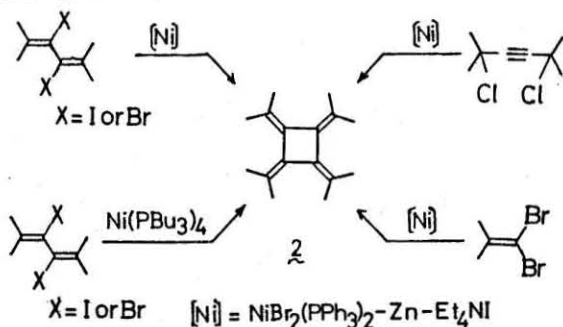
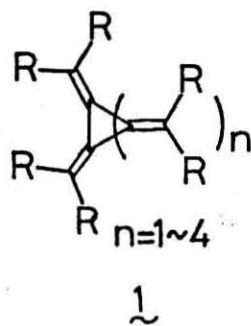
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	おお 大 谷 裕 之
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 7614 号
学位授与の日付	昭 和 62 年 3 月 26 日
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	ラジアレン類の合成研究
論文審査委員	(主査) 教 授 小田 雅司 (副査) 教 授 三角 荘一 教 授 村田 一郎

論 文 内 容 の 要 旨

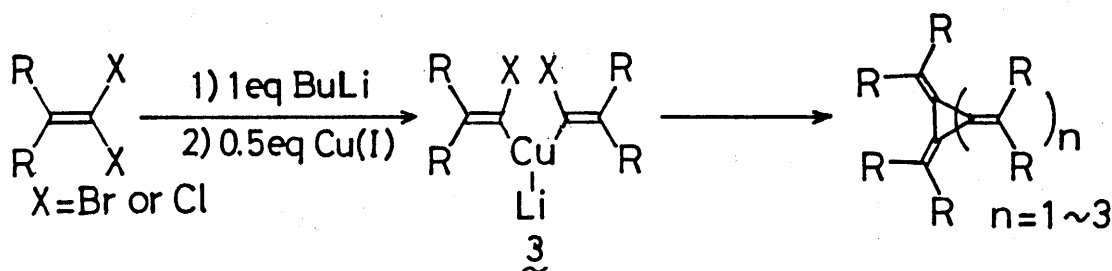
ラジアレン類はその特異な π 電子系に着目されて、従来より母体化合物 (1, R=H) をはじめ、幾つかの誘導体が合成され、物性の研究がなされてきた。また、ラジアレン骨格を有するドナーおよびアクセプターが導電性 CT 錯体を作ることから、最近その性質に興味が持たれている。しかしながら、従来より知られているラジアレンの合成法は、段階が長く、収率も低く、また、適用できる化合物も限られていた。この様なラジアレンの合成に、近年有機合成における新手法として注目され、急速に進歩している、遷移金属錯体を用いる方法論が導入できれば、特異な機能および物性を有するラジアレン類が合成可能になるものと予想される。そこで、ラジアレン類の効果的な合成法の開発を目的として、本研究を行なった。



Scheme 1.

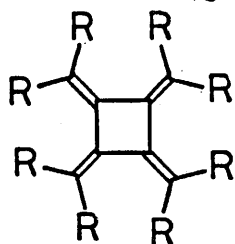
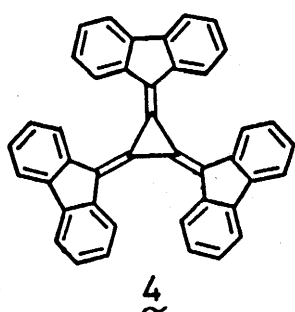
まず、ニッケル錯体を用いる環化反応を検討し、Scheme 1に示したように、種々の出発物質からオクタメチル[4]ラジアレン(2)が一段階で効果的に合成できることを見出した。

次いで、メチリデンカルベンを用いるラジアレン類の新規合成法の開発を目的として、銅アート型錯体(3)の多量化反応を検討した。その結果、Scheme 2に示したように、one-potで比較的収率良く、ラジアレン類が合成できることを見出した。

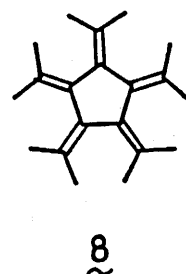


Scheme 2.

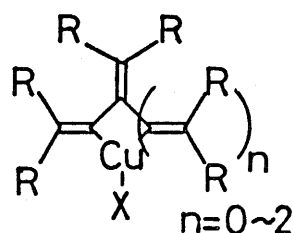
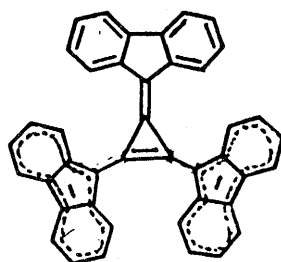
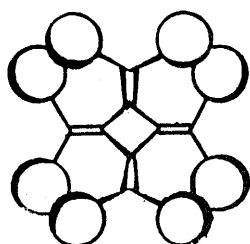
アート型銅カルベノイド錯体(3)を用いるラジアレン類の合成法は、立体的に込み合った系および奇数員環を有する系の合成法として有用であり、この方法によってラジアレン(4-8, 2)を合成することができた。デカメチル[5]ラジアレン(8)は[5]ラジアレンとしては最初の合成例である。



5: R=phenyl
 6: R=p-tolyl
 7: R=p-anisyl
 2: R=methyl



本研究で合成したラジアレン類は特異な構造を有しているので、その構造と物性との関係を検討し、高度に歪のかかった π 電子系に関する知見を得ることができた。また、5についてはX線結晶構造解析から、四員環部が折れ曲った配座(9)をとっていることを明らかにした。さらに、4はサイクリックボルタンメトリー法で電気化学的性質を調べた結果、容易に10となることを見出した。



銅アート型錯体(3)を用いるラジアレン類の合成反応は、これまで未知の銅メタラサイクル(11)を経て進行しているものと推定され、カルベノイドの反応としても興味深い面を有している。そこで、本反応の中間体についても調べ、その反応機構についても明らかにすることができた。

論文の審査結果の要旨

ラジアレン類(n -メチレンシクロ[n]アルカン)はシクロアルカンの全ての炭素がエキソメチレン基をもつという特異な幾何学的構造とその物性の観点から興味ある有機化合物群であるが、従来その有効な合成法が少ないため未知の化合物も多く、明らかにされるべき点が多い。大谷君の論文はラジアレン類の簡便で一般的な合成法の開発とそれにより得られる新規なラジアレン類の構造と物性を研究したものである。

まず、ニッケル錯体を用いるラジアレン類の効果的合成を検討し、その結果、2, 3-ジハロー-1, 3-ブタジエン, 1, 4-ジハロー-2-ブチン, 1, 1-ジハロエテン誘導体などの簡単な化合物から特に〔4〕ラジアレンのメチル誘導体が一段階の操作で合成できることを明らかにした。しかし、この方法は一般性の点で難点があったので、次にメチリデンカルベンの銅アート型錯体の多量化反応を詳細に検討し非常に有効なラジアレン合成法を見い出した。すなわち、この方法により、これまでその構造・物性に興味を持たれながら未知であったオクタフェニル〔4〕ラジアレンを1, 1-ジハロー-2, 2-ジフェニルエテンから、一段階で、初めて合成した。同様にしてトリス(フルオレニリデン)〔3〕ラジアレンやデカメチル〔5〕ラジアレンを初めて合成した。この合成法の特長は簡単な出発化合物から一段階操作であることと、前述のニッケル錯体を用いるラジアレン合成がブタトリエンを中間体とするために偶数員環のラジアレン合成にしか適用され得ないのに対して、奇数員環のラジアレンも合成可能でより適用性が高いことである。さらに、この新規な合成反応の反応機構についても研究し、銅メタラサイクル中間体を提案している。

次いで、合成した新規なラジアレン類の構造や物性について各種スペクトルや電気化学的手法を駆使して検討し興味ある知見を得ている。また、オクタフェニル〔4〕ラジアレンについてはX-線結晶構造解析から四員環部分がかなり深く折れ曲ったパッカード型立体配座によりフェニル基間の立体反発を解消していることも明らかにした。

以上のように大谷君の論文は、ラジアレン類の新しい有効な合成法を開発するとともに興味ある新規なラジアレン類の構造と物性を明らかにしたものであり、理学博士の論文として十分価値あるものと認める。