

Title	A new synthetic method of cyclophanes by photodeselenation.
Author(s)	谷, 敬太
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/36887
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

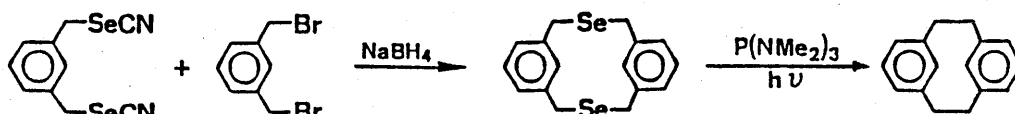
氏名・(本籍)	たに	はい	た
学位の種類	谷	敬	太
学位記番号	理	学	博
学位授与の日付	第	9027	号
学位授与の要件	平成	2年	3月
学位論文題目	学位規則	第5条	第2項
	該当		
	A new synthetic method of cyclophanes by photodeselenation.		
	(シクロファンの光脱セレン化新合成法)		
論文審査委員	(主査)	教授 三角 荘一	
	(副査)	教授 村田 一郎	教授 小田 雅司
		教授 高橋 成年	

論文内容の要旨

シクロファンなどの積層化合物は、 π -電子渡環相互作用などを調べる構造物性研究のモデルとして広く利用されているばかりでなく、機能性化合物としての観点からも最近特に研究が進められており、その普遍的な合成法の確立が強く望まれている現状である。

既知の合成法としては、ホフマン脱離反応などによる直接環化法に始まり、現在では脱イオウ(脱スルホン)反応を利用した環縮小法が主流になっている。後者は比較的安定な大環状含イオウ化合物を経由する利点はあるものの、反応操作が煩雑であり、収率が低いなどの欠点を有している。そこで、私はイオウ化合物より反応性の高いセレン化合物の利用を考え、温和な条件下、かつ高収率でシクロファンへ導く合成法を開発した。まず、ハロゲン体とセレノシアナート体とのカップリング反応によりセレナシクロファン類を高収率で得る合成条件を確立した(式1)。

次に、このセレナシクロファン類から種々の条件下に脱セレン化して炭素-炭素結合を生成させる方法の確立を試みた結果、リン試薬 $P(NMe_2)_3$ による光脱セレン化反応で対応するシクロファンに収率良く導くことに成功した(式1)。この光脱セレン化法は、温和な反応条件、生成物の分離精製の容易さなどの点から、優れたシクロファン合成法である。



(式1)

また、表1には従来用いられてきたチアシクロファンとセリナシクロファンを経由する合成の収率を比較してあるが、セレンを用いる方がイオウの場合より、いずれも高収率で目的のシクロファンが得られることは明らかであり、現時点において本法は、最も優れたシクロファン合成法であると結論できる。

また、光脱セレン反応を種々の系に適用したところ、1,4位架橋系骨格を有するセリナシクロファンが他の架橋系に比べて高収率であることを見いだした。

そこで、この光脱セレン化反応の構造相関を明らかにするため、図1に示したセリナシクロファンの光脱セレン化反応を行った。その結果、出発系セリナシクロファンが堅固に固定されているほど、反応時間、収率の両面において効率よく脱セレン化するという構造要因を明らかにすることができた。

本研究で開発した光脱セレン化シクロファン合成法の上記のような特長を生かして、図2に示す2架橋および4架橋ジフェノキノノファンや従来法では得られなかった積層型ピリジノメタ

シクロファンを合成した。脱カルコゲン反応による4架橋系シクロファン合成としては、これがはじめての適用成功例であり、本法によるシクロファン合成が極めて優れた応用性を有していることが明らかになった。

表1

	1	2	3
a)	93%	53%	48%
b)	68	43	41
c)	51	32	15 ^{*)}

- a) Yield of photodeselenation
 b) Overall yield of coupling-photodeselenation
 c) Overall yield of coupling-photodesulfurization
 *) Overall yield of coupling-thermal desulfonation

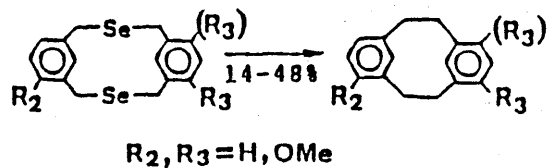
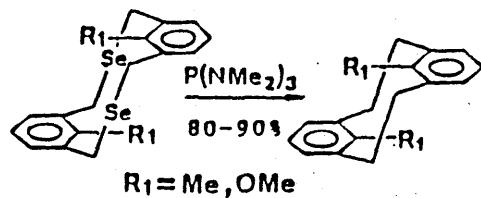


図1

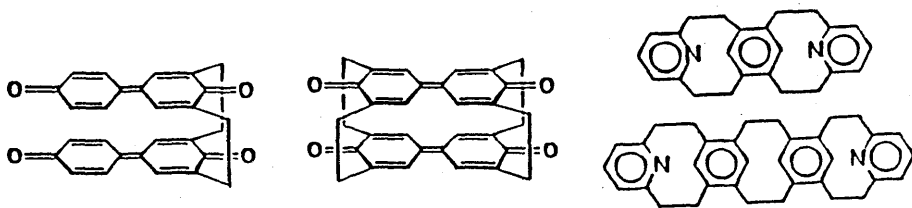


図2

論文の審査結果の要旨

シクロファン類はグラファイトや電導性有機錯体などにみられる芳香環 π 電子系間の積層型相互作用とかエキシマーの構造を検討するのに恰好のモデル化合物として広汎に研究されている。このようなシクロファンの合成には従来より多数の方法が開発されてきたが、現在一般合成法の主流となっているのは架橋鎖に硫黄原子を含むジチアシクロファンの脱硫黄反応による環縮小法である。

谷君は上記脱硫黄合成法の反応操作が煩雑でかつ収率の低いことに着目し、新合成法開発の検討を行った。すなわち、炭素-硫黄結合に比較して炭素-セレン結合が弱いことから、硫黄の代りにセレンを含む〔3.3〕ジセレナシクロファンの合成とその脱セレン化反応に焦点を絞って条件検討を行った。その結果、相当する臭化物とシアノセレニドを温和な還元条件下で縮合させる方法を見出し、ジセレナシクロファンの高収率一般合成法を確立した。次に脱セレン化反応は、種々の方法のうち最終的にはリン試薬 $P(NMe_2)_3$ 存在下に光照射することによりシクロファンを高収率で合成しうることを見出した。この方法は従来の一般法である熱分解脱スルホンとか光脱硫黄反応に較べて、反応条件が温和、生成物の分離精製の容易さ、高収率などの諸点から、現時点で最も秀れた〔2.2〕シクロファンの合成法である。

谷君はこの新合成法が種々の芳香環系、多種の架橋系等広範囲に適用しうる一般法として十分価値のある合成法であることを示した。さらにこの方法の適用で合成したビフェニル系の電荷移動型シクロファンおよび3,4層のピリジノメタシクロファンの積層構造と電荷移動などの π 電子系渡環相互作用の相関性について極めて興味ある研究成果を明らかにした。

このように谷君の研究は、〔2.2〕シクロファンの合成法として適用範囲も広く、操作、収率などの点で現在で最も優れた方法を開発したもので、シクロファン化学の発展に寄与するところ少なからぬものがあり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。