

Title	Synthesis and Properties of Trimethylenemethanes Extended with Aromatic Rings
Author(s)	魏, 伝喜
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39063
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	魏 伝 喜
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 1 4 7 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 6 年 6 月 9 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 有機化学専攻
学 位 論 文 名	Synthesis and Properties of Trimethylenemethanes Extended with Aromatic Rings (芳香環で拡張されたトリメチレンメタン類の合成と性質)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 Extended 授 小田 雅司 (副査) 教 授 高橋 成年 教 授 中筋 一弘

論 文 内 容 の 要 旨

トリメチレンメタン (TMM) は簡単な分子ながら基底状態で三重項を示すジラジカルで、有機磁性体開発の観点から研究が盛んである。またそのジカチオンやジアニオンも理論的、物性的に興味深い分子である。しかしながらこれらの化合物は大変不安定で詳細な基礎研究や応用研究のためには何らかの安定化が必要である。今までにも化学修飾による安定化が計られているがなお不十分である。本研究の目的は、安定化のために、TMMの炭素-炭素結合に芳香環を挿入し末端炭素にアリール基を有する、新しい型の拡張型TMM類を合成しその性質を明らかにして、新規で安定な機能性TMM類開発への道を開くことである。

まず、チオフェン環を挿入した拡張TMMジカチオンとジアニオンの合成を計画した。この合成のためにはトリ(2-チエニル)メタンのチオフェン環の5位での選択的メタル化・官能化が必要となり、検討の結果、達成可能な条件を見出した。またこの条件はトリ(2-セレニエニル)メタンの位置選択的メタル化、官能化にも応用できた。これらの検討の過程で、ある種の有機化合物で、動力学支配および熱力学支配のメタル化、並びに生成するアニオンの反応性の相違により多重選択的メタル化、官能化が可能であることが明らかになった。

この結果を利用して、末端にヘキサフェニル基、ヘキサ-p-トリル基、ヘキサ-p-フルオロフェニル基を持ちチオフェンで拡張されたTMM誘導体のジカチオンとジアニオン類を合成することができた。ジカチオン類は、可視部に強い吸収を持つ緑色の安定な化合物で、核磁気共鳴スペクトルから三個の末端炭素に陽電荷、中心炭素に負電荷の偏った強い四極性構造を有することが判明した。また、ジアニオンも期待通りかなり安定な化合物で、ジカチオンとは逆方向に分極した性質を持っている。

これらの結果から、ベンゼン環を挿入した同様のTMM誘導体では、そのチオフェンより大きい共鳴エネルギーのため、ジカチオン、ジアニオンにおいて一層大きな分極が予想され、次いでそれらの合成と性質を研究した。この合成に際して、トリ(p-プロモフェニル)メタンの選択的ハロゲン-リチウム交換の可否が問題となり、やはり反応条件の選択により可能であることが明らかになった。この系も多重選択的メタル化、官能化の興味ある例である。この結果に基づき、末端にアリール基を持ち、ベンゼン環の挿入されたジカチオン合成の数種の前駆体トリオールを合成できた。こ

のトリオールに酸を作用させるとジカチオンが容易に生成するが、予想通り大変分極が強く、溶媒の酸性が強いと中心炭素へプロトン付加が起こりトリカチオンと平衡状態になることが吸収スペクトルから示された。このジカチオンは近赤外部に強い吸収を持ち、これは機能性色素としても大変興味深いものである。

本研究の結果、拡張トリメレンメタン類はかなり安定化され、安定化ジラジカルや機能性色素開発への展開の可能性が開けたと考えられる。

論文審査の結果の要旨

本研究は、理論、物性、機能の観点から大変興味深いが不安定なため発展的研究の難しかったトリメチレンメタンの3個の炭素-炭素結合に芳香環を挿入した、安定な拡張型トリメチレンメタン誘導体の合成法を確立し、それらの化合物について構造、物性を明らかにしたものである。これらの結果はトリメチレンメタンの化学のみならず広く構造有機化学の発展に寄与するところが大きい。

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。