



Title	The Synthesis and Properties of Modified Oligopentafulvenes
Author(s)	蔵田, 浩之
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3070476
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名 蔵 田 浩 之

博士の専攻分野の名称 博 士 (理 学)

学 位 記 番 号 第 1 0 9 4 0 号

学 位 授 与 年 月 日 平 成 5 年 9 月 27 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 The Synthesis and Properties of Modified Oligopentafulvenes

(修飾オリゴペンタフルベン類の合成と性質)

論文審査委員 (主査)
教 授 小田 雅司(副査)
教 授 楠本 正一 教 授 高橋 成年

論 文 内 容 の 要 旨

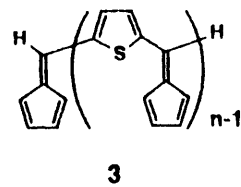
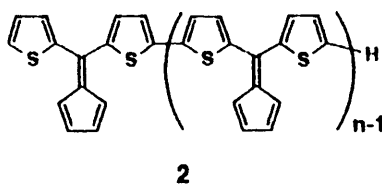
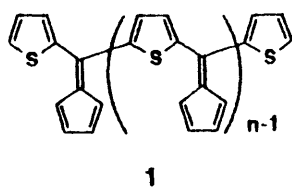
近年、機能性分子の開発が広く求められているが、この観点から π 共役オリゴマーおよびポリマーは大きな可能性を秘めている。そこで、新規な π 共役オリゴマーを合成し、その性質を調べることは、基礎研究としてのみならず、新しい機能を有する高分子材料の開発という観点からも重要である。交差共役系のフルベン類をそのエキソメチレン部で結合したポリマーを考えてみると、このポリマーを電子酸化あるいは還元すればイオン化した側鎖を持つポリアセチレン誘導体への変換が期待され、その構造ならびに物性・機能には興味を持たれる。本研究では、フルベンとしてペンタフルベンを選び、さらに分子の安定化と合成の足がかりを考慮してチオフェン環を挿入したオリゴマー1(オリゴチエニルペンタフルベン)ならびに関連オリゴマー類を合成し、それらの基礎的な性質を調べた。

6,6-ジ(2-チエニル)ペンタフルベン1aのチオフェン環の5位をフルベン骨格を壊すことなく選択的にリチオ化、官能化できることを見だし、オリゴマー合成における構成単位としての有用性を明らかにした。さらに、N,N-ジアルキルアミド類と有機リチウム試薬とから得られるN,N-ジアルキルアミノアルコキシドにシクロペンタジエンを加えることにより one-pot でペンタフルベンが得られるというペンタフルベン類の新規合成法を見いだした。この合成法により、オリゴチエニルペンタフルベンの四量体1dまでの合成が可能となった。また、類縁オリゴマー2,3も合成し、その性質を1と比較検討した。

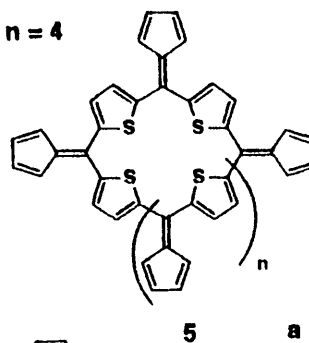
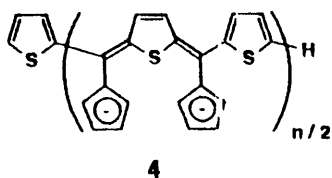
得られたオリゴマーは比較的安定な結晶で、サイクリックボルタンメトリー法による還元電位の測定から、オリゴペンタフルベンに特徴的な酸化還元挙動が見いだされた。即ち、1a-d はかなり低い還元電位を有し、当初の予想通りシクロペンタジエニルアニオンを側鎖に持つオリゴアセチレン構造を有する化学種4に変換されることを示唆する結果を得た。そこで、アルカリ金属による還元を行い、二量体、三量体からはジアニオンの、四量体からはテトラアニオンの生成に成功し、NMR スペクトルより4の構造を明らかとした。

さらに、環状オリゴチエニルペンタフルベン四量体5aおよび六量体5bも合成した。これらは新規な含チオフェン環大環状化合物であり、またそのアニオン種はアヌレン化学の観点からも興味を持たれる。六量体5bのヘキサアニオンの生成に成功し、NMR スペクトルよりその構造に関する知見を得た。

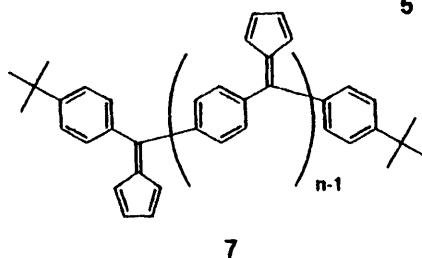
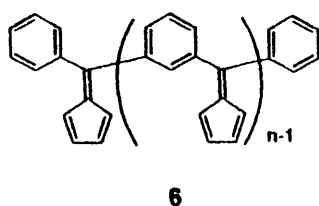
また、ベンゼン環の1, 3位および1, 4位でペンタフルベンが結合したオリゴマー（オリゴ（フェニレン）ペンタフルベン）**6**, **7**も合成し、その性質を調べた。特に**6**の酸化還元挙動においてポリ（アニオンラジカル）の生成が強く示唆された。



a : n = 1, b : n = 2, c : n = 3, d : n = 4



a : n = 1, b : n = 3



論文審査の結果の要旨

蔵田浩之君の研究は、双極性交差共役型分子であるペンタフルベンの新規で簡単な合成法を見出し、それを駆使して、非環状及び環状オリゴチエニルペンタフルベン類ならびにオリゴフェニレンペンタフルベン類を初めて合成し、それらの構造、物性を明らかにしたものである。これは共役分子及びそのオリゴマーの化学に種々の知見を加えることとともに今後の発展性を示唆しており、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。