



Title	Study on the Synthesis and Properties of Hexaaryl [3] radialenes
Author(s)	榎本, 哲也
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40830
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、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	榎 本 哲 也
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 6 4 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平成10年 3 月 25 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	Study on the Synthesis and Properties of Hexaaryl[3]radialenes (ヘキサアリール[3]ラジアレノ類の合成と物性の研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 小 田 雅 司 (副査) 教 授 中 筋 一 弘 教 授 植 田 育 男

論 文 内 容 の 要 旨

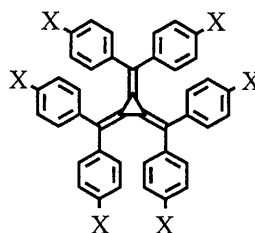
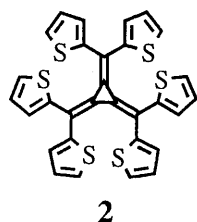
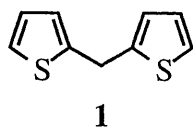
[3] ラジアレノ類は特異な構造と物性が期待される化合物であるが、末端メチレン炭素に6個のアリール基を持つヘキサアリール[3]ラジアレノはほとんど未知であった。

本研究ではまず、2-チエニル基の特長を活かした π 電子系合成の基礎研究としてビス(2-チエニル)メタン1とその関連化合物の多重選択的リチオ化・官能化を検討した。その結果、溶媒、温度、リチオ化試剤、添加物など適当な条件を選ぶことによって選択性を制御することが可能であり、速度論的・熱力学的安定性による支配、リチオ体間の平衡が重要な要因になっていることを見出した。

この結果に基づいて、1のC α アニオンとテトラクロロシクロプロペンの反応を検討した結果、ヘキサキス(2-チエニル)[3]ラジアレノ2の合成に初めて成功した。化合物1(pKa=28.9)がジフェニルメタン(pKa=32.2)より強い酸性を示す事(相当するカルバニオンの安定性が大)が成功の要因になっていると考え、さらに検討し、パラ位に電子吸引基を有するヘキサフェニル[3]ラジアレノ誘導体3b-fなどの一般性ある合成法を確立できた。さらに、ヘキサヨード体3cの還元反応により無置換体3aも合成することができた。

ラジアレノ類2、3は可視部に強い吸収($\lambda_{\max}$ =467-545 nm)を有する安定な化合物である。吸収スペクトルや¹³CNMR スペクトルからはラジアレノ骨格に対するパラ位の置換基の電子的影響は比較的小さい。これは立体障害によりアリール基が[3]ラジアレノ平面に対してねじれていることを示唆するものであるが、ヘキサシアノ体3eのX線結晶構造解析の結果、分子全体としてはプロペラ型をしていることが確認された。一方、CV法による電気化学的測定では、いずれも可逆な2組の還元波を示し、比較的確な置換基効果が見られた。特に、ヘキサニトロ体3fは[3]ラジアレノとしてかなり高い電子受容能を示した。また、ラジアレノ2は2組の不可逆な酸化波も示し、2-チエニル基の電子供与性の影響を反映している。

次に、[3]ラジアレノ骨格を基にした拡張 π 電子系の合成を目指して、アリール基上での官能基変換を検討した。特にヘキサヨード体3cとトリメチルシリルアセチレンとのPd触媒によるクロスカップリング、脱シリル化を経由して得られるヘキサエチニル体4は二次元的な広がりをもつ[3]ラジアレノネットワークの重要な前駆体となることが期待される。検討の結果、フェニルプロモアセチレンと4のPd触媒によるクロスカップリングによって対応する5を得ることができ、さらに高次の拡張共役系への展開の可能性が示された。



- | | | | | | |
|----|--------|----|------------------------|---|----------|
| 3a | X = H | 3d | X = CO ₂ Me | 4 | X = ●●H |
| 3b | X = Br | 3e | X = CN | 5 | X = ●●Ph |
| 3c | X = I | 3f | X = NO ₂ | | |

論文審査の結果の要旨

榎本哲也君は、構造・物性の観点から興味あるが未知であったヘキサアリール[3]ラジアレン類の合成法を見だし、それらラジアレンの構造や物性を明らかにするとともに、アリール基上の官能基変換を詳細に検討して、拡張型[3]ラジアレン類合成への展開も行っている。

これらの成果は、この分野の発展に大きく寄与するもので、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。