

Title	Studies on the Synthesis and Properties of p-Thioquinonoid Compounds Sterically Protected with tert-Butyl Groups
Author(s)	鈴木, 里穂
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42504
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

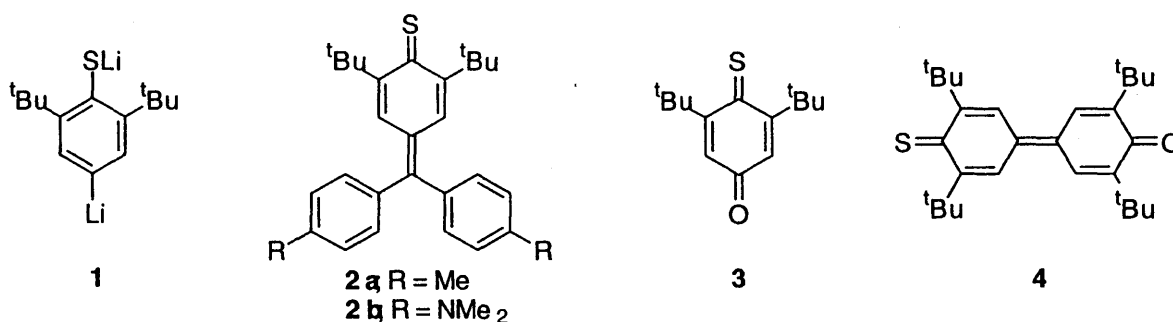
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	鈴木 里穂
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 15963 号
学位授与年月日	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Studies on the Synthesis and Properties of <i>p</i> -Thioquinonoid Compounds Sterically Protected with <i>tert</i> -Butyl Groups (<i>tert</i> -ブチル基で立体保護された <i>p</i> -チオキノイド化合物の合成と性質に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 小田 雅司 (副査) 教授 植田 育男 教授 村田 道雄

論文内容の要旨

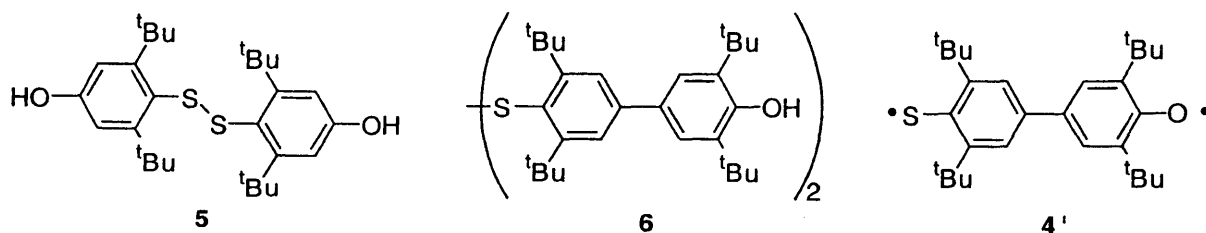
p-キノイド化合物 (*p*-キノン、*p*-キノメチド等) に関する数多くの研究例が古くから知られているのに対し、それらの硫黄類縁体である *p*-チオキノイド化合物についてはその不安定性のためにわずかな研究例しか知られていない。反応性の高いチオカルボニル基を嵩高い *tert*-ブチルで立体保護することにより安定性の向上が期待できると考え、ジアニオン 1 を共通の合成中間体として利用しチオキノメチド 2、モノチオベンゾキノン 3 およびモノチオジフェノキノン 4 の合成を検討した。



ジアニオン 1 とジアリールケトンとの反応で得られたメルカプトカルビノールを適当な条件で脱水することにより、ベンゾ縮環していないチオキノメチドとしては初めての例である 7、7-ジアリールチオキノメチド 2 a および 2 b を合成・単離することに成功した。NMR および電子スペクトルを相当するキノメチドと比較したところ、それぞれ分極構造の寄与が比較的大きく、2 b においては比較的大きな溶媒効果を示した。またサイクリックボルタンメトリー (CV) 法による還元電位の測定では相当するキノメチドよりも約 0.4V 小さい値を示し、比較的高い電子受容能を有することが分かった。

ジアニオン 1 から一段階で合成したジスルフィド 5 に溶液中 PbO₂、DDQ 等の酸化剤を作用させるとモノチオベンゾキノン 3 の生成が確認されたが溶液状態からの単離は 3 の不安定性のために困難であった。しかしながらジスルフィド 5 と PbO₂ の固体混合物から直接昇華させることで目的物 3 を緑黄色固体として収率 72% で得た。化合物 3 は常温で単離されたモノチオベンゾキノンとしては初めての例である。モノチオベンゾキノン 3 は湿気に敏感でありアセトン-d₆ 中重水を作用させると還元体モノチオヒドロキノン、ジスルフィド 5 およびベンゾキノンを与えた。また

CV 法による還元電位の測定では相当するベンゾキノンより約0.5V 小さい値を示し、比較的高い電子受容能を有することが明らかになった。



モノチオジフェノキノン 4 の前駆体として適当と考えられるジスルフィド 6 はジアニオン 1 から 4 段階で合成した。溶液中化合物 6 を PbO_2 で酸化し ESR スペクトルを追跡したところ、モノラジカルを経てビスフェノキシラジカルを生成することが分かった。加熱および光照射時の ESR スペクトルの変化からジスルフィド結合の解裂を伴った 4 の生成が示唆されたため、6 と PbO_2 の固体混合物からの 4 の昇華、単離を試みたところ暗緑色固体が得られた。この暗緑色固体は固体状態の ESR スペクトルで幅広い一重線を示し、溶液状態では 6 の酸化過程で生成するモノラジカルとジラジカルの混合物と同じスペクトルを与えた。これらのことからモノチオジフェノキノン 4 は生成したとしても 4' のようなジラジカル構造の寄与が大きいために、ジスルフィド結合の再結合反応や空気中の水分等からの水素引き抜き反応の反応性が高く、常温で単離することは困難であると考えられる。

論文審査の結果の要旨

キノン類は古くから知られ物性・機能の観点からも重要な化合物群であるが、相当するチオキノンは不安定なため単環性のは単離・研究されたものがなかった。

本論文は 2, 6-位にかさ高い *t*-ブチル基を導入して、反応性の高いチオカルボニル基を立体的に保護することにより、モノチオ-*p*-ベンゾキノンと 7, 7-ジアリールチオキノメチドの誘導体を初めて純粋な化合物として単離することに成功し、それらの物理的、化学的性質を詳細に明らかにしている。また、モノチオジフェノキノン誘導体の合成も検討し、この系は本質的にジラジカル性が強くモノマーとしての単離は難しい物質であるとの結論も得ている。

これらの成果は、キノン類やチオカルボニル化合物の化学に重要な貢献をなすもので、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。