



Title	Synthesis and Characterization of Highly Unsaturated, Strained Dehydrobenzoannulenes
Author(s)	久木, 一朗
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45947
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	ひさ き いち ろう 久 木 一 朗
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 9 5 8 0 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 17 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学 位 論 文 名	Synthesis and Characterization of Highly Unsaturated, Strained Dehydrobenzoannulenes (高度不飽和高歪みデヒドロベンゾアヌレンの合成と同定)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 戸 部 義 人 (副査) 教 授 直 田 健 教 授 真 島 和 志 理学研究科教授 中 筋 一 弘

論 文 内 容 の 要 旨

デヒドロアヌレン (DBA) は近年、その芳香族性に加え新しい光電子機能材料や炭素材料前駆体の観点からも注目を集めている。申請者は、DBA のなかでも特に歪みの大きなトリイン骨格を有する高度不飽和[12]-および[14]DBA **1a**、**1b** の合成、分光学的同定および芳香族性について検討した。またメタ位縮環型の[15]DBA **2** についてもその合成と構造について研究した。

1a、**1b** はその歪みに由来する高反応性を示すことが予想され、その反応性を活かした新しい形状のカーボンクラスタなどへの変換の可能性がある。また、特に **1a** のように高度にひずんだトリインをもつ DBA はこれまで報告例がなく、シクロカーボンのような不安定ポリインの反応性を予想するうえでも、重要な知見を与えるものと期待される。さらに、**1a**、**1b** は高度にひずんだアヌレン環の芳香族性の観点からも興味を持たれる。**1a**、**1b** はプロペランを組み込んだ前駆体の光化学的[2+2]環開裂反応を用い、穏和な条件下で生成させた。**1a**、**1b** の同定は、(a)溶液中での NMR スペクトルによる反応追跡、(b)溶液中での[4+2]付加体による捕捉、(c)低温下におけるマトリックス中での UV および IR スペクトルによる反応追跡により行った。その結果、**1a** は非常に反応性が高いため溶液中では直接観測できずその[4+2]付加体を与えるのみであったが、低温下でのマトリックス中に単離することにより分光学的同定を行うことが可能であった。特にその IR スペクトルが計算から予測されるスペクトルと一致することより、その生成の明白な証拠を得ることに成功した。一方、**1b** は溶液中でも ^1H 、 ^{13}C NMR スペクトルが測定できる程度の安定性を有することが明らかとなった。さらに、[14]DBA **1b** については、実測および理論的な ^1H NMR の化学シフトに基づき、その芳香族性について考察した。最後に、類似の高歪み DBA の構造と安定性の関係についてまとめて考察した。

一方、**2** は、1,3-diethynylbenzene 誘導体の酸化的分子内環化により導くことができるが、この反応は分子間環化反応による 2 量体の生成と競争過程にある。末端アセチレンの酸化的カップリング反応は DBA の合成の鍵反応のひとつであり、この場合にどちらのモードで環化反応が進行するのかは、この反応の適用限界を知る上で重要である。Cu(II)触媒を用いた酸化的カップリングを行ったところ、分子内で環化した **2** が生成し、分子間環化生成物は確認されなかった。**2** の構造は X 線結晶解析により明らかにし、環の歪みや分子内の C-H 近接効果について検討した。さらに、同様の反応を別の系で試みるとともに、類似の反応における分子内/分子間の反応様式について整理し、その要因

を考察した。

論文審査の結果の要旨

歪んだデヒドロベンゾアヌレン (DBA) は、その芳香族性あるいは炭素材料への変換の観点から注目される化合物であり、すでにジインユニットを含むいくつかの歪み DBA については炭素クラスター等への変換が報告されている。しかし、さらに三重結合で拡張された高度不飽和高歪み DBA については、新規炭素クラスターおよび拡張パイ電子系への変換の可能性に加え、シクロカーボンのモデル化合物としての安定性やスペクトル特性だけでなく、その高い歪みが芳香族性に及ぼす影響についても興味をもたれるにもかかわらず、その報告例はない。本論文では、(1)高度不飽和高歪み DBA を発生させ、それを分光学的に同定するとともに、その芳香族性等について調べること、(2)DBA の合成の鍵反応である末端アセチレンの酸化的カップリングにおける分子内・分子間反応の選択性、について明らかにすることを目的として行った研究成果について記述したものである。

第1章では、DBA を含む環状共役炭化水素の芳香族性・反芳香族性に関する研究、および近年において機能性炭素材料の観点から行われている DBA の研究に関して、その背景と代表例について述べている。

第2章では、高歪みトリインユニットをもつ高度不飽和ジベンゾデヒドロ[12]-および[14]アヌレン ([12]DBA および [14]DBA) の生成と同定について述べている。すなわち、安定な前駆体の光環開裂反応によりこれらの高反応性 DBA を生成させ、[14]DBA は溶液中における NMR スペクトルによって、[12]DBA は低温でのマトリックス中における FT-IR スペクトルによって、それぞれ分光学的な同定を行い、これに成功した。さらに、[14]DBA の芳香族性についても実測および理論的な ^1H NMR スペクトルに基づき議論した。

第3章では、ベンゼン環の1、3位に結合した末端アセチレンの酸化的カップリングにおける分子内環化反応の優先性について述べている。すなわち、1,3-ビス[(2-エチニルフェニル)エチニル]ベンゼン誘導体はその酸化的カップリングによって、分子間反応により生成する環化二量体よりも分子内環化による 15 員環生成物を選択的に与えることを明らかにするとともに、基質の構造ならびに反応する二つのアセチレン末端間の距離とカップリングモードとの関係について考察した。

以上のように本論文は、(1)これまでなし得なかった高度不飽和高歪み DBA の分光学的同定をおこない、(2)環化反応におけるアセチレンの酸化的カップリングの適応限界を知る上での重要な知見を与えた。これらの結果は、共役パイ電子系化合物の化学の発展に貢献するものであり、博士 (工学) の学位論文として価値のあるものと認める。