

Title	Synthesis, Properties and Some Metal Complexes of Tetrapyridylmethanes
Author(s)	神波, 正樹
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/46472
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

氏名	神波正樹
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第20019号
学位授与年月日	平成18年3月24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	Synthesis, Properties and Some Metal Complexes of Tetrapyr idylmethanes (テトラピリジルメタン類の合成、物性と金属錯体の性質)
論文審査委員	(主査) 教授 長谷 純宏 (副査) 教授 笹井 宏明 教授 海崎 純男 助教授 川瀬 毅

論文内容の要旨

テトラフェニルメタンは1897年に合成されて以来、その性質は古くから知られ、現在までに多くの誘導体が合成されている。しかし、四つのアリアル基が全て複素芳香環であるテトラキス(ヘテロアリアル)メタン類は、最近までほとんど研究されていなかった。そこで、私は標的化合物としてテトラピリジルメタン類に着目した。テトラピリジルメタンには十五種類の位置異性体が考えられるが、特にテトラキス(2-ピリジル)メタン1、テトラキス(3-ピリジル)メタン2、およびテトラキス(4-ピリジル)メタン3はより高い対称性を持ち、重要な異性体である。私はまず、これらのテトラピリジルメタン類を合成し、それらの基本的性質を明らかにすることを目的とした。

まず2-ピリジル体1の合成を検討した結果、1は2-フルオロピリジンのトリス(2-ピリジル)メチルアニオンによる芳香族求核置換反応によって93%の高収率で合成できることを明らかにした。化合物1は安定な無色の結晶で、その¹H-および¹³C-NMRスペクトルにおいて四つのピリジン環は全て等価に観測される。X線結晶構造解析から、テトラフェニルメタンに比べ、1の中心炭素の結合距離はやや短い。

次に、トリス(2-ピリジル)メチルアニオンと他のハロゲン化アリアルとの芳香族求核置換反応を試みた。トリス(2-ピリジル)メチルアニオンとハロゲン化アリアルを加熱することにより、中心炭素にフラン、チオフェン、およびベンゼン環をそれぞれ中程度の収率で導入することができた。このように、電子欠乏性でない芳香環であっても適当な電子吸引基を導入することにより、芳香族求核置換反応を用いてテトラキス(ヘテロアリアル)メタンの第四のアリアル基として導入可能であることを示した。

さらに、1と種々の遷移金属イオンとの錯体を合成した。1と過塩素酸銀(I)との1:1錯体では、1は二座配位子を二個有する分子として作用し、銀イオンの配位形式は平面四配位である。その結果、1と銀イオンが交互に並び、無限一次元鎖を形成している。1と過塩素酸銅(II)の錯体形成を試みたところ、1と過塩素酸銅(II)の二種類2:1錯体が得られた。銅イオンの配位形式は、紫色の錯体では八面体六配位であり、もう一方の茶色の錯体では平面四配位をとっている。他に、ニッケル(II)錯体、塩化銅(II)との錯体、酢酸パラジウムとの錯体の構造も明らかにした。

テトラピリジルメタン類の中で最も対称性の高い4-ピリジル体3の合成についても検討を行った。4-クロロピリジ

ンとトリス (4-ピリジル) メチルアニオンの混合物を、ジグリム中で 24 時間加熱することにより、5%と低収率ではあるものの、3を得ることに成功した。化合物3も安定な無色の結晶で、その ^1H - および ^{13}C -NMR スペクトルは4つのピリジン環全てが等価に観測される。また、トリス (4-ピリジル) メチルアニオンの中心炭素にチオフェン環を導入することができることも明らかにした。

論文審査の結果の要旨

テトラフェニルメタンは 1897 年に合成されて以来、現在までに多くの誘導体が合成されている。しかし、四つのアリール基が全て複素芳香環であるテトラキス (ヘテロアリール) メタン類は、最近までほとんど研究されていなかった。神波正樹君は其中でも基本的な複素芳香環をもつ分子テトラピリジルメタン類を合成し、性質を明らかにすることを目的とした。

1) 2-ピリジル体1を2-フルオロピリジンに対するトリス (2-ピリジル) メチルアニオン2の芳香族求核置換反応によって高収率で合成できることを明らかにした。1は安定な無色の結晶であり、X線結晶構造解析から、テトラフェニルメタンに比べて中心炭素の結合距離がやや短いことを明らかにした。また、アニオン2と種々のハロゲン化アリールとの芳香族求核置換反応により、第四のアリール基としてフラン、チオフェン、およびベンゼン環などが導入可能であることを示した。

2) 1は種々の遷移金属イオンとの錯体を形成した。過塩素酸銀との錯体では、1は二座配位子を二個有する分子として作用し、1と銀イオンが交互に並んだ無限一次元鎖を形成した。他に、二種類の銅 (II) 錯体、ニッケル (II) 錯体、塩化銅 (II) 錯体、酢酸パラジウム錯体の構造も明らかにした。

3) 4-クロロピリジンとトリス (4-ピリジル) メチルアニオン3の反応により、最も対称性の高い4-ピリジル体4を低収率ながら得ることができた。化合物4も無色の安定な結晶であった。また、アニオン3との反応によりチオフェン環を導入することができることも明らかにした。

以上のように、神波君はこれまで例のないテトラピリジルメタン類を系統的に合成し、その物性を検討することで新たな機能性分子開発の端緒をひらいたものと考えられる。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。