

Title	シン置換トリプチセン類の合成と性質
Author(s)	植田, 一正
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3100510
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	うえ だ かず まさ 植 田 一 正
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 11728 号
学位授与年月日	平成7年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科有機化学専攻
学位論文名	シン置換トリプチセン類の合成と性質
論文審査委員	(主査) 教授 小田 雅司 (副査) 教授 井畑 敏一 教授 中筋 一弘

論 文 内 容 の 要 旨

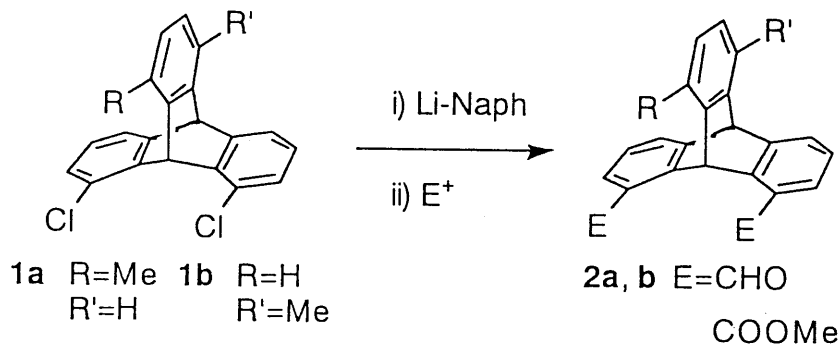
1, 8, 13-三置換トリプチセンは堅固なトリプチセン骨格のシン側に3個の置換基を有する化合物である。この三置換トリプチセンでは各官能基が約4.5Åの辺を持つ正三角形の頂点に位置し、その正三角形の作る平面に置換基が垂直に結合しており3つの置換基間の相互作用や包接などの他の分子との相互作用を検討するのに理想的な系の一つと考えられる。しかし、シン三置換トリプチセンは少数のものが知られてはいるが、有効な合成法がないために詳細な研究はほとんど行われていない。

本研究は、シン三置換トリプチセンの合成法の確立、分子内、分子間相互作用の観点から興味を持たれる側鎖の導入および、それらの物性を検討して、前述の特異な三次元配置に基づく新規な機能性分子への道を探ることを目的とした。

本研究の構成は以下の通りである。

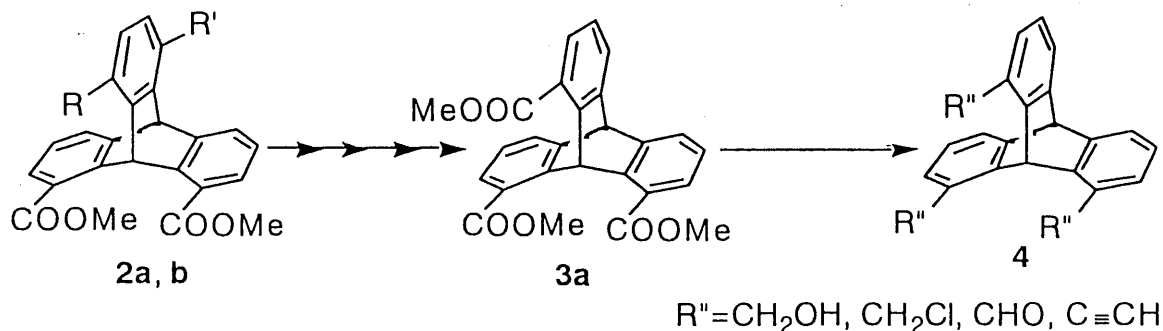
1) シン置換トリプチセンの合成法の確立

いくつかの方法を検討した結果、未だ十分とはいえないが、次の方法で官能化シン三置換トリプチセンへの重要中間体を得ることができた。即ち、1, 8-ジクロロアントラセンへの3-メチルベンザインの付加により比較的好収率で得られるシン付加体1aとアンチ付加体1bの混合物(3:1)に低温で過剰量のリチウムナフタレンを作用させると若干還元も起こるが、ジリチオ化が可能であった。このジリチオ体混合物と求電子試剤との反応で2a, 2b (E=CHO, COOMe)を40~60%の収率で得た。



2) 新規なシン三置換トリプチセンの合成

先に得られたジエステル体 2 a の残るメチル基を4段階でメトキシカルボニル基に変換すると、シン体とアンチ体の分離が容易になり、シン-トリエステル体 3 a が62%の収率で得られた。3 a の官能基変換によりトリスヒドロキシメチル体、トリス(クロロメチル)体、トリホルミル体さらには、トリエチニル体 4 を得ることができた。



3) トリス(ジメチルアミノ)トリプチセンの合成と性質

トリスメトキシカルボニルトリプチセンから得られるトリカルボキシルトリプチセンに対する Curtius 反応によりシン-トリアミノ体 5 a の合成に成功した。アミノ基をジメチル化して得られるトリプチセン 6 a は、1, 8-ビス(ジメチルアミノ)ナフタレン7のトリプチセン類縁体と考えられ、その性質を比較検討した。また、6 a の X線結晶構造解析を行い、結晶構造および分子構造を明らかにした (Fig. 1)。

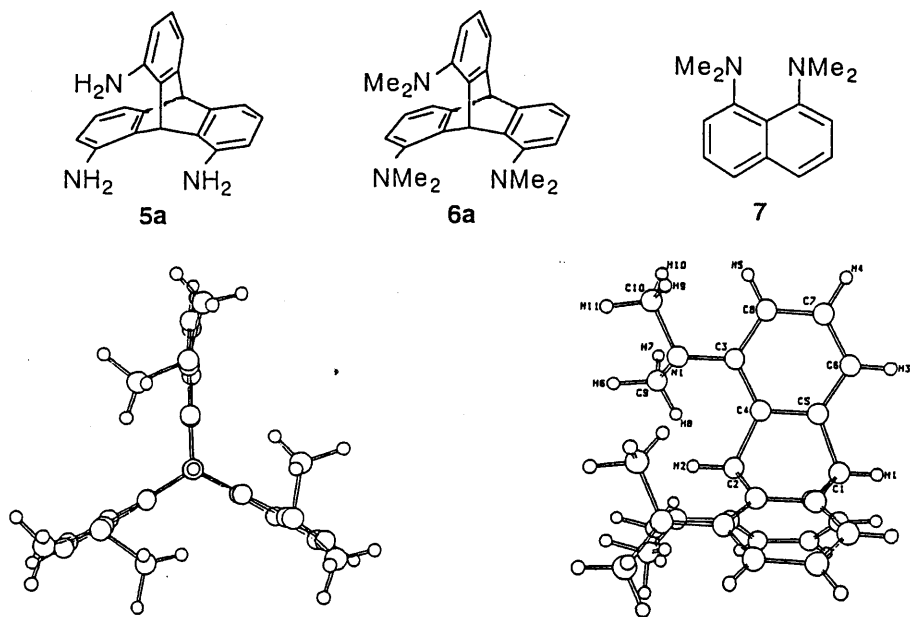
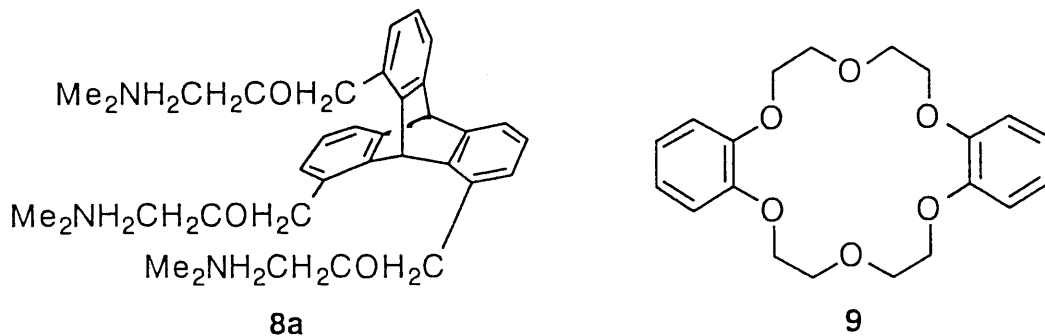


Fig. 1

4) トリプチセン骨格を有するポダント類の合成と性質

トリス(クロロメチル)トリプチセンに種々の長さのポリエーテル鎖、ポリアミン鎖を導入したトリポダント型トリプチセンを合成した。この種々のポダント型トリプチセンのアルカリ金属イオンの抽出能を測定し、比較検討した。自由度の高いポダント構造の性質上、イオン間の選択性は劣るが、8 a はカリウムイオンに対し18-クラウン-6 9 と同程度の抽出能を示すことが明らかになった。



5) トリフェニルメチルカチオンを組み込んだトリプチセンの合成と性質

トリプチセンカルボン酸のエステル類にアリールリチウムを作用させてトリアリールカルビノール部分構造を持つトリプチセン誘導体を合成し、これから生成するカルボカチオン類10a~10eの性質について検討した。モノカチオン10eやジカチオン10c, dでは電子スペクトル(表1)において分子内電荷移動吸収が観測されるが、トリカチオン10a, bでは見られない。

Table 1

R ¹ R ² R ³ R ⁴	E(1/2) ^a		UV (nm(ε))		
	TFA	CH ₃ CN	CH ₂ Cl ₂		
10a	E H E E	0.53 449 (104700)	—	455 —	457 —
10b	H E E E	0.61 454 (120000)	—	455 —	460 —
10c	H H E E	0.17 415 (57500), 550 (2400)	420, 553	425, 591	
10d	H E H E	0.24 433 (79400), 532 (4300)	425, 562	435, 574	
10e	H H H E	0.23 419 (37200), 592 (2000)	431, 563	430, 600	

E= \oplus CTol₂ a, CV, VvsSCE, Bu₄NClO₄ / CH₃CN

6) ラジカル部位を置換基として有するトリプチセンの合成と性質

安定なカチオン部位を置換基として有するトリプチセンを合成をし、アルカリ金属で還元することによりスペクトル的にジラジカル種11c, dを発生させた。これらのうちシン置換のジラジカル種11cでは、ESRスペクトル(Fig. 2)から三重項状態であることが分かった。この結果から相当するシントリラジカルの生成と性質に興味を持たれ、その合成を検討したが得るには至らなかった。

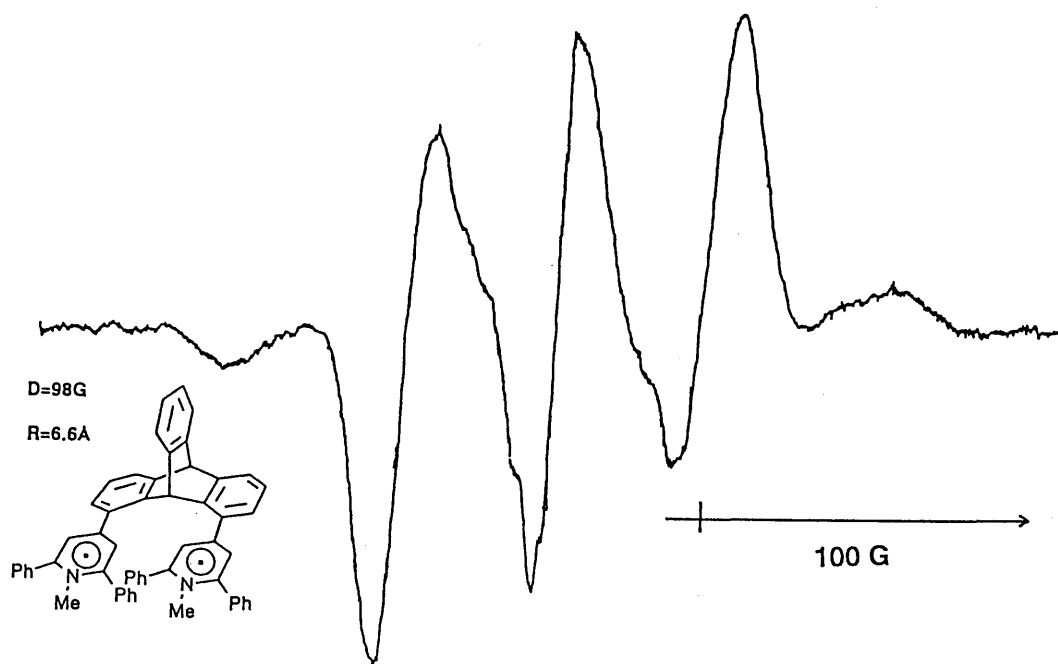
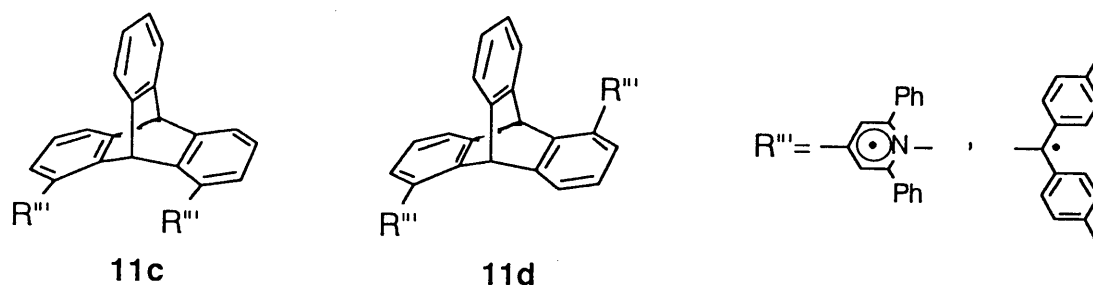


Fig. 2

論文審査の結果の要旨

本研究は、特異な三次元構造・空間配置をもつシン-トリ置換トリプチセンの新規合成法の開発と物性・機能を検討し、合成中間体として有用なトリ（クロロメチル）、トリアミノ、トリホルミルトリプチセンなどを初めて合成するとともに、それらから誘導されるトリポダント類が比較的高いイオン輸送能を持つこと、ポリカチオンやポリラジカルにおける興味ある分子内相互作用などを明らかにした。

これらの結果は、構造有機化学の分野に種々の新知見を加えるとともに今後の研究の発展にも大きく寄与すると思われ、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。