

学位論文題名

Preparation, Structures, and Physical Properties of Highly Strained Tetraaryl-*o*-quinodimethane Derivatives

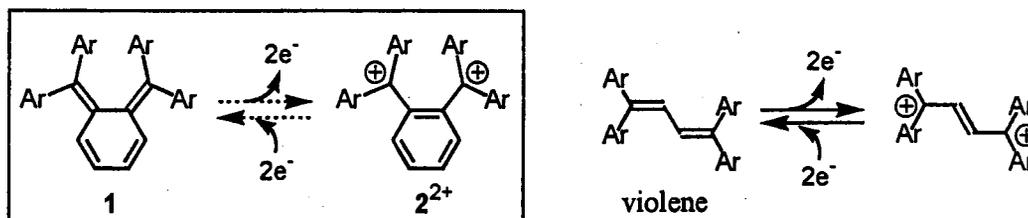
(高度に歪んだテトラアリアルール-*o*-キノジメタン類縁体の合成と構造及び物性)

学位論文内容の要旨

オルトキノジメタン (*o*-QDM) は非常に反応活性な化学種と知られており、その反応の多彩さと発生の簡便さから有機合成上有用なビルディングブロックとして広く活用されている。その一方で、高い反応性のために *o*-QDM 誘導体の単離は極めて困難であり、その構造についての実験的なデータは余り得られていない。これに関して Quinkert らは、エキソメチレン末端に4つのフェニル基を導入した誘導体の低温での発生と電子スペクトルの測定を行い、Diels-Alder 反応や二量化反応がフェニル基の高さにより抑制されることを見出したが、このものは電子環状反応による異性化により不安定であることを報告した。

申請者は、この骨格を修飾することで電子環状反応を阻害すれば、テトラアリアルール *o*-QDM を安定に単離し、その特異な構造の詳細を明らかにする事が出来ると考えた。一般的に光や熱反応が *o*-QDM の発生法として用いられるが、これらの条件は電子環状反応を促進するため、テトラアリアルール *o*-QDM を単離するためには新たな手法の開発が必要となる。また、安定な誘導体が合成できれば、テトラアリアルール *o*-QDM は分子内にビオレン構造を持つことから酸化還元活性な機能性分子になると期待され、スキーム1に示した様にエレクトロクロミズム応答系へと展開が可能である。

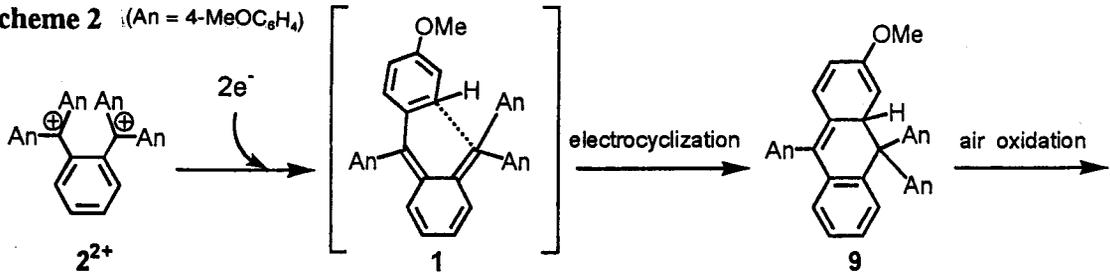
Scheme 1



以上を踏まえ、申請者はこの構造的に非常に興味のもたれるテトラアリアルール *o*-QDM を、その前駆体となるテトラアリアルールジカチオンの2電子還元により発生させるという新たな手法を考案し、本論文でその有効性を示すことに成功した。またこの母骨格に対し、 π 系の縮環した構造を有する一連の誘導体を初めて単離することに成功し、その高度に歪んだ構造をX線構造解析により明らかにすると共に、その物性についても検討を行った。本論文は以下の4章で構成されている。

第一章では、本論文中の鍵反応となる前駆体ジカチオン 2^{2+} の2電子還元により、*o*-QDM **1** を発生させる検討を行い、生成物の分析から望む反応が進行していること、及び **1** の主たる分解反応が **9** を与える電子環状反応であることを確認した。またこれに先立ち、アリ

Scheme 2 (An = 4-MeOC₆H₄)



ール基として電子供与性の4-メトキシフェニル(アニシル)基を用いることで、本来不安定なベンゼン-1,2-ジイルビス(ジアリールメチリウム) 2^{2+} を合成、単離することに成功し、このものが期待通り強い発色を示すことを確認した(スキーム2)。

第二章では、1の骨格にジベンゾ縮環させた3では電子環状反応が阻害されると予想し、ジカチオン 4^{2+} の2電子還元でテトラアリール誘導体としては初めての安定単離可能な o -QDM 3が黄色結晶として得られることを見出した(Scheme 4)。3のX線構造解析の結果から、テトラアリール o -QDMに関する実験的な構造情報を得、3が高度に歪んだ分子であることを実証した。また、前駆体ジカチオン 4^{2+} も合わせて構造解析を行い、これらの酸化還元対が電子移動の前後で大きな構造変化を起こしていることも明らかとなった。この大きな構造変化を反映して3と 4^{2+} の酸化還元対は双安定性を持つクリーンなエレクトロクロミズム応答系と成ることも示した。

Scheme 3 (An = 4-MeOC₆H₄)

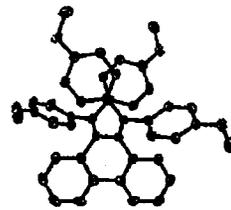
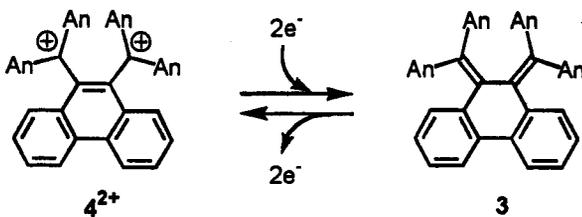


Fig. Structure of 3 determined by X-ray analysis

第三章ではより高度に歪んだ15,16-ジアリールジベンゾ[b,n]ペリレン誘導体5の発生に取り組んだ。前駆体ジカチオン 6^{2+} 、 o -QDM5及びその閉環異性体のいずれもが容易に分解するため、取り扱いが困難であったが、最終的に本論文中で開発した手法により、 o -QDM5をX線構造解析に適した黄色の針状晶として得ることに成功した。 o -QDM5はペリレンのベイ領域に2つのアリール基を有する骨格を持つ初めての化合物であり、このような高度に歪んだ o -QDMでも単離可能であることから、この還元的発生法の有効性と一般性が示された(Scheme 5)。

Scheme 4 (An = 4-MeOC₆H₄)

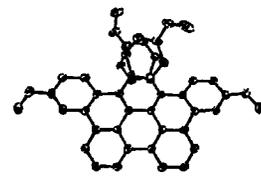
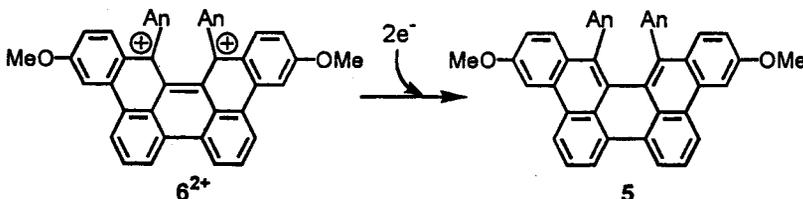


Fig. Structure of 5 determined by X-ray analysis

第四章ではQDMからの電子環状反応を、電気化学的信号以外の外部入力によってコントロールすることで酸化還元応答を制御する、高度な機能を持ったエレクトロクロミズム応答系の構築を目指し、QDM7を設計した。アセナフテン型QDM7はジカチオン 8^{2+} と高効率で相互変換可能であり、熱的に安定な分子であるが、光照射により容易に電子環状反応が進行し、閉環異性体10へと変換されることが明らかとなった。これによりQDM7とジカチオン 8^{2+} は“書き込み防止機能”のついたエレクトロクロミズム応答系へと展開可能で

あることが示された。

Scheme 5 (An = 4-MeOC₆H₄)

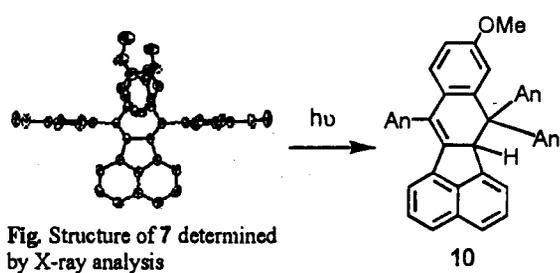
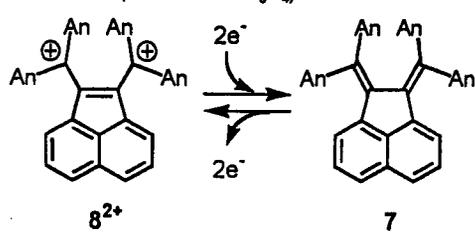


Fig. Structure of 7 determined by X-ray analysis

学位論文審査の要旨

主査	教授	鈴木孝紀
副査	教授	澤村正也
副査	教授	辻康之
副査	教授	佐々木陽一
副査	助教授	藤原憲秀

学位論文題名

Preparation, Structures, and Physical Properties of Highly Strained Tetraaryl-*o*-quinodimethane Derivatives

(高度に歪んだテトラアリアル-*o*-キノジメタン類縁体の合成と構造及び物性)

本論文は、大きな歪みと高い反応性のために元来不安定な化学種であるテトラアリアル-*o*-キノジメタンの新規発生法の開発、および、安定な誘導体の分子設計、発生単離と物性解析を目的として行った研究に関するものである。著者は、これまでほとんど研究例のない表題化合物が、酸化還元型応答系の新たなモチーフになり得ることに着目して研究を展開した。これまで唯一検討されているテトラフェニル体の分解パスが電子環状反応によるものであることを考慮し、電子環状反応を促進する熱反応や光反応以外の発生法として、対応する二価カチオン種の還元反応による発生法を新たに考案しその有効性を示した。その際、アリアル基として電子供与性のアニシル基を選択することで、前駆体となる二価カチオン種を安定に単離することにも成功している。次いで、立体効果を適切に組み込むことで、電子環状反応の起こりにくい分子を設計してその合成を行い、9,10-ビス(ジアニシルメチレン)-9,10-ジヒドロフェナントレンの発生単離に成功した。更に、初めて単離されたこのテトラアリアル-*o*-キノジメタン誘導体についての低温X線構造解析を行い、その高度に歪んだ分子構造の詳細を解明した。また、安定化されたこの-*o*-キノジメタンが、酸化還元型の応答機能を示し得ることに着目し、双安定性を有するエレクトロクロミズム系の構築を達成している。一方、このキノジメタン生成方法が更に大きな歪みを有する15,16-ジアニシルジベンゾペリレン型分子の発生や、書き込み防止機能のついた分子応答系のプロトタイプとなる1,2-ビス(ジアニシルメチレン)アセナフテンの発生にも有効であることを実証し、方法論の汎用性を示した。世界初の高歪み骨格を有する分子の単離などを含む本論文の内容は、構造有機化学分野ばかりでなく、広く材料科学や機能物質科学分野の発展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格あるものと認める。