

(第3号様式)(Form No. 3)

# 学位論文要旨 Dissertation Summary

氏名 (Name) 上田 将史 (Masafumi Ueda)

論文名: Studies on Synthesis, Structures and Properties of Novel [n]Radialenes Substituted with Multiple 1,3-Dithiol-2-ylidenes

(Dissertation Title)

---

n員環の環外にn個の二重結合を有する $\pi$ 共役系環状化合物[n]ラジアレンは見かけ上の高い対称性に起因した特有の分子・電子構造に興味を持たれてきた。酸化還元活性な置換基を導入した[n]ラジアレンは可逆的な電子の受け渡しによって、中央環を芳香族性や反芳香族性に誘導することが知られている。電子供与基である1,3-ジチオール-2-イリデン(DT)基を導入した1,3-ジチオール[n]ラジアレン( $n=4\sim6$ )は既に合成され、報告がなされている。本学位論文では、その中でも奇数の1,3-ジチオール[n]ラジアレン( $n=3, 5$ )の新規誘導体の合成及び構造、性質について述べる。

## 第一章、1,3-ジチオール[3]ラジアレン構造異性体の合成と構造

酸化還元活性な置換基を有する[3]ラジアレンは $C_3$ もしくはそれ以上の対称性を有する場合、最高被占軌道(HOMO)が縮退することに期待できる。これは有機伝導体や強磁性体といった機能性分子を開発する上で重要な特性であるが、その実現には未だ至っていない。そこで申請者はジブromo[3]デンドラレン誘導体を用いてPd(0)触媒の分子内環化カップリング反応によって1,3-ジチオール[3]ラジアレン(**1**)を合成しようと考えたが、この試みは失敗した。この反応では化合物**1**の代わりに環拡大によって形成した1,4-ジチイン環が融合した新規化合物**2**が得られた。化合物**2**は非平面構造であり、拡大した中央五員環はフルベン骨格であった。また、**2**と**2**<sup>2+</sup>(一重項と三重項)の電子構造はDFT計算によって見積もられた。**2**<sup>2+</sup>の最適化構造は中央環を含む1,4-ジチイン環部位が平面構造であることを示した。加えて、その計算結果は**2**の一重項ジラジカル状態がジカチオン状態の中で最も安定であることを示した。

## 第二章、1,3-ジチオール[5]ラジアレンとその酸化種の結晶及び電子構造

1,3-ジチオール[5]ラジアレン(**3**)は独特な一段階四電子移動することが既に知られている。しかしながら、その結晶構造は明らかにされていない。申請者はその中性状態とテトラカチオン状態の構造解析に初めて成功した。**3a**の分子構造は中央環が封筒型構造である

非平面構造であった。一方で、 $3a^{4+}$ の中央環はシクロペンタジエニド構造であり、二つの1,3-ジチオリウム環の間で正電荷を非局在化できるような構造であった。また、 $(3a)(ReO_4)_4(CH_3CN)$ の結晶構造中にはアニオン- $\pi$ 相互作用が観測された。

### 第三章、1,3-ジチオール[5]ラジアレノ酸化種の水の反応による環化と転位

$3a^{4+}$ の結晶を成長させる際に酸素が付加した $(4)(AsF_6)_2(PhCl)_{1.5}$ のジカチオン塩が得られた。この化合物は溶媒中の水と $3a^{4+}$ が反応することによって形成された。その分子構造は中央環がシクロペンタジエニド構造であることを示した。 $3a^{4+}$ と過剰量の水を反応させると、水の求核攻撃の後に環拡大したスピロ化合物**5**と水の求核的な環化の次に1,3-ジチオリウム環が脱離したような新規化合物**6**が得られた。それぞれの分子構造はX線結晶構造解析によって決定した。

### 第四章、1,3-ジチオール-2-イリデン基を有する新規な[5]ラジアレンの合成と性質

四つのDT基を有する新規な[5]ラジアレン(**7**)と五つのDT基を有するエチレン類縁体(**8**)は合成された。そのサイクリックボルタンメトリー(CV)では化合物**8**は**3**と同様に一段階四電子移動過程を示したが、化合物**7**は二段階二電子移動を示した。しかしながら、**7**の最高酸化電位は中央環がシクロペンタジエニド構造をとる寄与があることを示した。

### 第五章、1,3-ジチオール[5]ラジアレンオリゴマーの合成と性質

化合物**3**が一段階四電子移動することは知られている。そのオリゴマー化した化合物は一段階多電子移動することに期待ができる。そこで申請者はアルキレンジチオ鎖で架橋された**3**のダイマー(**9a<sub>1</sub>-a<sub>3</sub>**, **9b<sub>1</sub>-b<sub>3</sub>**)とテトラマー(**10a**, **b**)の合成を試み、成功した。化合物**9**は当初の予想通り一段階八電子移動を示した。また、**9b**は酸化還元過程で大きなコンフォメーション変化を起こすことが明らかとなった。一方でテトラマー**10**は三段階十六電子移動過程を示した。この結果は**10<sup>16+</sup>**が分子内でのクーロン反発が増加することを示した。

### 第六章、一段階四電子または八電子移動を示すテトラチアフルバレン融合型[5]ラジアレン

新規な1,3-ジチオール[5]ラジアレン部位を有するテトラチアフルバレン(TTF)融合型ドナー(**11-13**)の合成に成功した。そのCVでは一段階四電子または八電子移動過程を観測した。興味深いことに、化合物**13**は分子が $\pi$ 共役系であるにもかかわらず、この挙動を示した。これは酸化還元時における立体・電子反発を軽減するためにDT基及び融合したTTF部位が中央環から捻れるためだと考えられる。これらの化合物(**11<sup>4+</sup>**, **12<sup>4+</sup>**と**13<sup>8+</sup>**)の四つまたは八つの正電荷は主に一つまたは二つの1,3-ジチオール[5]ラジアレン部位に分布していることが示された。