

(第6号様式)

学位論文審査の結果の要旨

氏名	上田 将史
審査委員	主査 御崎 洋二 副査 内藤 俊雄 副査 林 実 副査 白旗 崇

論文名

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

審査結果の要旨

n員環の環外にn個の二重結合を有するπ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。本学位論文では、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=3, 5)の新規誘導体の合成及び構造、性質について研究した成果をまとめている。

第一章では、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興味深い、1,3-ジチオール-2-イリデン基を有する[3]ラジアレン(**1**)の合成について検討した。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**を合成しようと試みたが、目的物は得られず、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**が得られることを見出している。X線構造解析により、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ることを明らかにしている。

第二章では、1,3-ジチオール-2-イリデン基を有する[5]ラジアレン(**3**)とテトラカチオン塩(**3a**)(ReO₄)₄(CH₃CN)のX線構造解析に成功し、中性分子とテトラカチオンの構造特性についてまとめている。**3a**の分子構造は中央環が封筒型である非平面構造であること、**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ることを明らかにしている。また、(**3a**)(ReO₄)₄(CH₃CN)の結晶構造中にはアニオン-π相互作用が存在することを見出している。

第三章では、1,3-ジチオール-2-イリデン基を有する[5]ラジアレン酸化種の水の反応による環化と転位反応についてまとめている。**3a**⁴⁺の結晶を成長させる際に酸素が付加した(**4**)(AsF₆)₂(PhCl)_{1.5}のジカチオン塩が得られることをX線構造解析により見出している。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ること、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明らかにしている。さらに、**3a⁴⁺**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**が得られることをX線結晶構造解析により明らかにしている。

第四章では、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**)の合成に成功した。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すこと、化合物**7**は二段階二電子移動を示し、その最高酸化状態において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明らかにしている。

第五章、1,3-ジチオール-2-イリデン基を有する[5]ラジアレンがアルキレンジチオ鎖で架橋されたダイマー(**9**)とテトラマー(**10**)の合成に成功した。化合物**9**は当初の予想通り一段階八電子移動を示すこと、嵩高い置換基をもつ**9**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を見出している。また、テトラマー**10**では十六電子移動過程が一段階ではなく、三段階で起こることを見出し、この結果が**10¹⁶⁺**が分子内におけるクーロン反発の増大に由来することを明らかにしている。

第六章では、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、それらが一段階四電子または八電子移動過程を見出している。特に、化合物**13**は分子が π 共役系であるにも関わらず、この挙動を示しており、これが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であることを明らかにしている。さらに、これらの化合物(**11⁴⁺**、**12⁴⁺**と**13⁸⁺**)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を明らかにしている。

以上、本論文において、1,3-ジチオール[n]ラジアレンが示す興味深い酸化還元挙動や反応性について明らかにされており、得られた研究成果は構造有機化学、電気化学等の研究分野の発展に大きく貢献するものと考えられる。よって本論文は博士(工学)の学位論文に値する事を認める。