OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	アントラセノファンの合成と性質及び積層化合物の結晶構造解析
Author(s)	豊田, 敏宏
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31555
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【21】

氏名・(本籍)	豊田敏宏 (とよだとしひろ)
学位の種類	理学博士
学位記番号	第3559号
学位授与の日付	昭和51年3月25日
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**アントラセノファンの合成と性質及び積層化合物の結晶構造解析**
論文審査委員	(主査) 教授 三角 荘一 (副査) 教授 中川 正澄 教授 笠井 暢民

論文内容の要旨

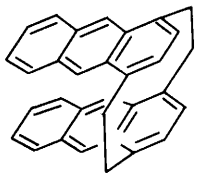
二個以上の芳香環がメチレン架橋鎖により分子内で近接して積み重ねられた積層化合物は，芳香環のπ電子相互作用の研究に十分適したものとして知られている。その代表的化合物である〔2.2〕パラシクロファンについて，渡環π電子相互作用の観点から研究が行なわれて以来，多数の積層化合物が現在迄報告されている。

著者は，広がりを持つ代表的な芳香族π系であるアントラセン核が二個のエチレン架橋で近接して積み重ねられたアントラセノファン，及び多重積層型アントラセノファンに興味を持っていた。そこで〔2.2〕アントラセノファンの三種の異性体の合成とその物性の研究を行った。しかし，得られた物性に十分な解釈を与えるには，その詳細な三次元構造が要求される。このため著者は，アントラセノファン誘導体を始めとして，数個の積層化合物のX線結晶構造解析を行い，スペクトルだけでは説明困難な幾つかの問題を解決することが出来た。

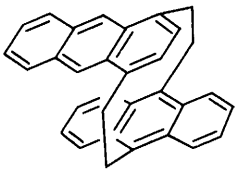
本論文は，次の二つの部に分けて論ずる。

第〔Ⅰ〕部は，アントラセノファンの合成と性質に関するものであり，第〔Ⅱ〕部は，数個の積層化合物のX線結晶構造解析について述べてある。

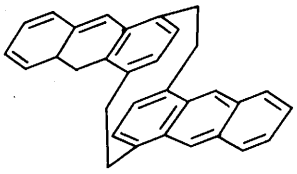
第〔Ⅰ〕部：〔2.2〕アントラセノファンの三種の異性体のうち，シン〔2.2〕(1,4)体は，その光異性体（A，下式）との間に珍しい光可逆反応を示した。更に光異性体(A)は，Woodward-Hoffmann 則に反して加熱によりシン〔2.2〕(1,4) 異性体に，それからこのシン体を経てアンチ体への異性化が起る。



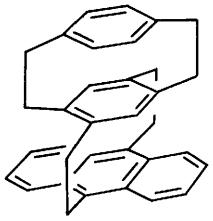
Syn[2.2](1,4)-
anthracenophane



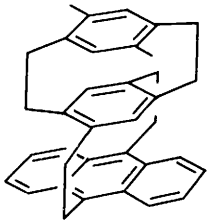
[2.2](1,4)(9,10)-
anthracenophane



Anti[2.2](1,4)-
anthracenophane



A-D-X

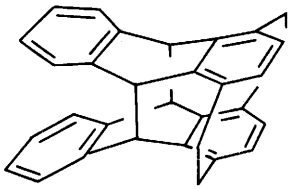


A-D-D

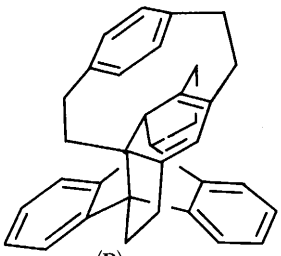
三層アントラセノファン（A－D－XとA－D－D）の合成を試みたところ，予想に反して目的物の代りに環状付加反応生成物（B，下式）が得られた。この分子内環状付加反応は，ベンゼン核が通常の条件下で親ジエン剤として作用した最初の珍しい例である。

三種の〔2.2〕アントラセノファン異性体に見られる立体化学上の差が，PMRスペクトルではシグナルの差として，又電子スペクトルに現われる差は励起子相互作用の理論の適用により説明出来た。

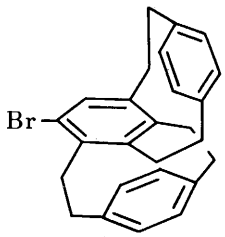
第〔Ⅱ〕部：六種の積層化合物（A～F）の構造をX線結晶構造解析により決定した。



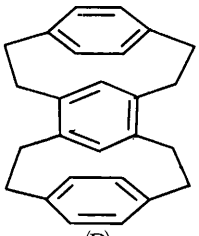
(A)



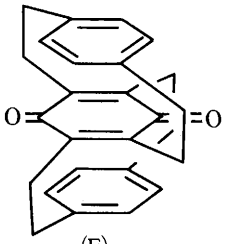
(B)



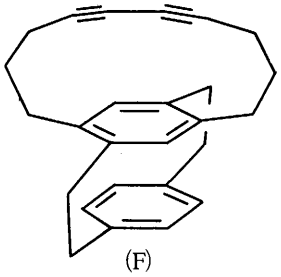
(C)



(D)



(E)



(F)

各結晶の位相決定には，化合物(C)の場合には臭素重原子法で，化合物(A)では symbolic addition 法により，化合物(B)と(E)ではプログラム MULTAN を用いて行った。又化合物(D)と(F)ではベンゼン環を剛体モデルとする vectorsearch 法により行った。これ等種々の方法の適用の結果，最後の vector search 法がこの一連の積層化合物の位相決定に於て極めて適した方法であると思われる。

このようにして得られた詳細な三次元構造により，構造とその物性の関連に明白な解釈を与えるこ

とが出来た。更に上記の結果は，結晶構造解析の手段がこの分野の化合物についても同じく重要な役割を演ずるものであることを示した。

論文の審査結果の要旨

積層化合物化学の目覚しい発展の中で，縮合芳香環を含むものは比較的研究が遅れているのであるが，縮合芳香環の分子間 *excimer* けい光スペクトル研究に有用なる知見を与える格好のモデル化合物と考えられていた。

豊田君はこの点に着目し，縮合芳香環としてアントラセン環を選び，種々のアントラセノファンをホフマン脱離法を用いて合成した。得られた[2.2]アントラセノファンの3種の異性体のうち，シン(1,4)体は極めて早い光可逆反応を示すこと，アンチ体への熱異性化など興味ある反応を観察した。また，三層アントラセノファンの合成に際し，ベンゼン環が通常の条件下で親ジエン剤として作用するという最初の珍しい反応例を見出した。

次にこれらのアントラセノファンおよび誘導体の立体構造の詳細を検討するためX線による結晶構造解析を行った。その結果シン(1,4)体およびその分子内光還状付加化合物，さらに三層アントラセノファン分子内ジエン付加化合物の詳細な構造が明らかになり，種々の物性との対応，相関関係を解明することができた。その他メタパラ混合系，ベンゾキノン系，ジアセチレン系などを含む4種の三層化合物の構造解析により立体配座とスペクトルの関連，芳香核間の π 電子雲の重なりとベンゼン環の歪み角との対比などの興味深い多くの知見を得た。さらに二層型シクロファン類に見られない椅子型および捩れ型ベンゼン環の存在をも観察した。

以上豊田君の研究はシクロファン化学における新分野の開拓と，多数の積層化合物の結晶構造解析によって，他の機器解析では解決し得ない多くの問題点を解明し得たものであって，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。