

Title	Studies on Novel, Sterically Overcrowded Arylbis (9-anthryl) methyl Cations and Related Compounds
Author(s)	西前, 祐一
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45643
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について〈/a〉をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

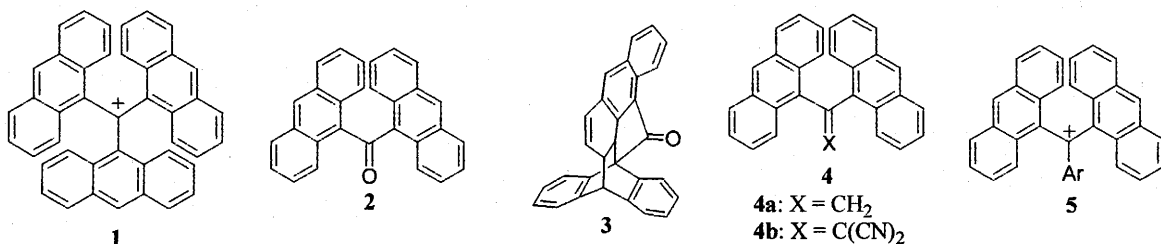
氏名	にし まえ ゆう いち 西 前 祐 一
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 18927 号
学位授与年月日	平成 16 年 6 月 17 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Studies on Novel, Sterically Overcrowded Arylbis (9-anthryl) methyl Cations and Related Compounds (立体的に過密なアリールビス(9-アントリル)メチルカチオン類とその関連化合物に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 小田 雅司 (副査) 教授 中筋 一弘 教授 加藤 修雄

論文内容の要旨

立体的に込み合ったトリアリールメチルカチオンは、構造だけでなく過密構造に関わる物性に興味もたれているが、合成が困難なためにほとんど例がない。わずかな例として、トリナフチルメチルカチオン類が挙げられるが、これらは容易な分子内環化反応のために、速度論的に不安定であった。トリス(9-アントリル)メチルカチオン **1** は一層込み合っているが、そのような分子内環化が起こりにくいので、合成できればより安定な化学種として期待できる。これまでに、**1** のみならず二枚以上のアントリル基が近接した化合物についても全て未知であり、合成法を開発し、それらの構造および物性を明らかにすることを目的として、本研究を開始した(第1章)。

これらの合成には、理論上、ビス(9-アントリル)ケトン **2** が有力な合成中間体として期待されたが、容易な電子移動反応およびカルボニル基周辺の立体障害のために、カルボニル基上での反応は困難であった。**2** の唯一の反応例として知られる分子内[4+2]光付加体 **3** ではカルボニル基上での反応が可能なおよび熱により **2** を再生することを見出し、本研究展開の道が開けた。さらに、**2** の改良合成法を開発するとともに、脱水素反応により **3** を高歪み、蛍光性のアントラセン構造に変換できることが明らかとなった(第2章)。

光付加体 **3** に Peterson 反応を適用後、熱開環反応により、比較的単純な構造ながら未知であった 1,1-ビス(9-アントリル)エチレン **4a** の合成に成功した。また、そのジシアノエチレン誘導体 **4b** も、マロノニトリルの縮合、続く熱開環反応により合成でき、その構造を X 線結晶構造解析によって明らかにすることができた。**4b** において、分子の込み合いは、二枚のアントリル基がほぼ直交することによって緩和されているが、エチレン結合も少しねじれている。



る(第3章)。

一方、光付加体3にアリアルリチウムを作用させると1-および2-ナフチル付加体を含む5種のアルコール体が好収率で得られた。しかし、9-アントリルリチウムとは、立体障害が大きすぎるためか付加反応が進行しなかった。得られたアルコール体の熱による開環反応は期待したようには進まず複雑な混合物を与えたが、アルコール体に室温でトリフルオロ酢酸を作用させると、カチオンの生成とともに開環反応が進行し、目的とするカチオン5(5種類)がクリーンに生成することが見出された。カチオン5は溶液中室温で安定であり、最大の特徴は、炭化水素アリアルカチオンであるにもかかわらず、電子スペクトルにおいて近赤外部に強い吸収を有することである(第4章)。

論文審査の結果の要旨

アントラセンは3枚のベンゼン環が直線状に縮環した芳香族炭化水素で、その特異な構造・物性から既に数多くの機能性物質の開発研究に使われているが、なお多大の利用余地がある。

本研究は、立体的過密構造のため合成が困難で、未知であった一連のアリアルビス(9-アントリル)メチルカチオン類とその類縁化合物を初めて合成し、それらの構造と興味深い物性を明らかにしている。まず初めに、合成法を検討してアイデアに満ちた方法を開発した。次いで、この方法を利用して1,1-ビス(9-アントリル)エチレンとその誘導体の合成を行い、それらの構造と物性を明らかにした。さらに、5種類のアリアルビス(9-アントリル)メチルカチオン類の合成にも成功した。これらのカチオン種の物性上の最大の特長は、炭化水素メチルカチオンでありながら、近赤外領域に強い吸収を有することである。理論計算も含めた考察から、特異な長波長吸収に分子内ホモ共役が重要な役割を果たしていることを提唱している。

これらの結果は、過密アントラセン誘導体の化学のみならず広く構造および物性有機化学の発展にも重要な貢献をなすもので、博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。