

| | |
|--------------|---|
| Title | 1,2,3-Tri(9-anthryl)benzeneの合成と物性 |
| Author(s) | 清水, 和人 |
| Citation | 大阪大学, 2022, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.18910/87821 |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (清水 和人)

論文題名 1,2,3-Tri(9-anthryl)benzeneの合成と物性

複数の芳香環が置換基を用いて密に近接すると空間を介した軌道の重なりにより、通常の共有結合による π 共役とは異なる物性を発現する。当研究室では、アントラセンを用いてこれらが密集した化合物の合成と物性について報告している¹。本論文では、ベンゼン環上の隣接する位置に3つのアントラセンを導入して密集させた分子を設計した(図1)。既報の分子である**2**やアントラセン上に置換基(*n*-ブチル基)を導入した分子も合わせて、アントラセンの増加に伴う物性の変化の解明を目的とした。一方で、アントラセンのような嵩高い置換基を密集させるためには、生じる立体反発に起因し反応の高い活性化障壁を克服する必要があり、合成は一般に困難であるとされてきた。

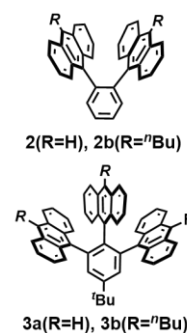
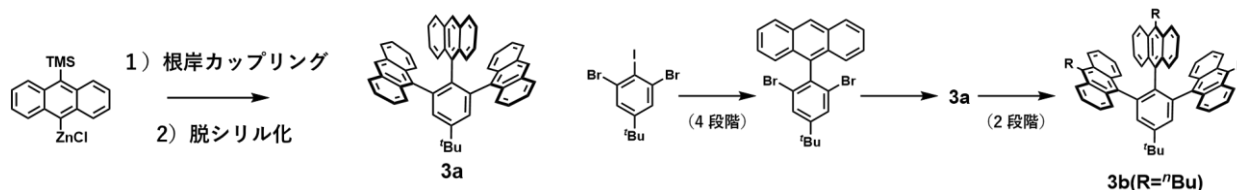


図1. 本研究の標的分子

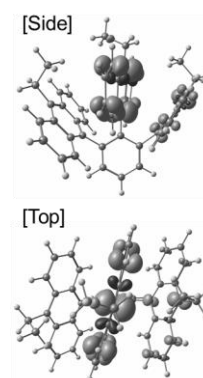
目的の分子の合成については、アントラセンの10位にTMS(トリメチルシリル)基を導入した亜鉛試薬を用いる根岸カップリング、続く脱シリル反応の2段階で9%の収率で**3a**を合成した(スキーム1. 左)。**3b**についても同様にアントラセンの10位に*n*-ブチル基を導入した亜鉛試薬を用いた根岸カップリングを試みたが、収率が極めて低く副生物との分離も困難であった。そこで、新たに位置選択的なアントラセンの導入を鍵としたスキームの開発に取り組んだ。先に中央のアントラセンを導入した化合物を用いて、両サイドに根岸カップリングで2つのアントラセンを導入し、立体反発を避けることで収率良く**3a**を合成した。**3a**のトリブロモ化を経て、*n*-ブチル基を導入して**3b**を高収率かつ純度良く合成した(スキーム1. 右)。



スキーム1. TMS基を導入した亜鉛試薬の利用(左)と位置選択的なアントラセンの導入(右)

続いて得られた分子を用いて種々の測定を行ったが、アントラセンに*n*-ブチル基を導入した分子では、分光測定において光異性化の抑制や酸化種の安定性の向上を確認したことから、より詳細な物性の調査に適していると判断した。また、アントラセンが2つから3つに増加した際の物性の変化は、1つから2つに増加した際と比較して鈍化することが分かった。

最後に、酸化種の電子状態の解明を目的として、**2b**と**3b**を一電子酸化して発生させたラジカルカチオン種を用いて測定(紫外・可視・近赤外吸収スペクトル、ESRスペクトル)と量子化学計算の結果を合わせてスピンの分布について評価した。**2b**ではスピンと電荷が2つのアントラセン間で非局在化するのに対して、**3b**では対称性の違いから中央のアントラセンに偏るが2つのアントラセンの間で非局在化することを明らかにした(図2)。

図2. スピン密度分布(U₆B97X-D/6-31G**)

Reference

1. Nishiuchi, T.; Uno, S. Y.; Hirao, Y.; Kubo, T. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2106–

論文審査の結果の要旨及び担当者

| 氏 名 (清水 和人) | | | |
|---------------|-----|-----|-------|
| | (職) | 氏 名 | |
| 論文審査担当者 | 主 査 | 教授 | 久保 孝史 |
| | 副 査 | 教授 | 奥村 光隆 |
| | 副 査 | 教授 | 深瀬 浩一 |

論文審査の結果の要旨

複数の芳香環が置換基を用いて密に近接すると空間を介した軌道の重なりにより、通常の共有結合による π 共役とは異なる物性を発現する。本博士学位論文では、ベンゼン環上の隣接する位置に3つのアントラセンを導入して密集させた分子を設計した。2つのアントラセンを導入した分子やアントラセン上に置換基(*n*-ブチル基)を導入した分子(**1**)も合わせて、アントラセンの増加に伴う物性の変化の解明を目的とした。

アントラセンのような嵩高い置換基を密集させるためには、生じる立体反発に起因した反応の高い活性化障壁を克服する必要があるとされており、合成は一般に困難であるとされてきた。目的の分子の合成については、アントラセンの10位にTMS(トリメチルシリル)基を導入した亜鉛試薬を用いる根岸カップリング、続く脱シリル反応の2段階で9%の収率で3つのアントラセンを導入した分子(**2**)を合成した。**2**については、*n*-ブチル誘導体(**3**)の単離を目指して、アントラセンの10位に*n*-ブチル基を導入した亜鉛試薬を用いた根岸カップリングも試みたが、収率が極めて低く副生物との分離も困難であった。そこで、新たに位置選択的なアントラセンの導入を鍵としたスキームの開発に取り組んだ。先に中央のアントラセンを導入した化合物を用いて、両サイドに根岸カップリングで2つのアントラセンを導入し、立体反発を避けることで収率良く**2**を合成した。**2**のトリブロモ化を経て、*n*-ブチル基を導入して**3**を高収率かつ純度良く合成することに成功した。

続いて得られた分子を用いて種々の測定を行った。アントラセンに*n*-ブチル基を導入した分子では、分光測定において光異性化の抑制や酸化種の安定性の向上を確認したことから、より詳細な物性の調査に適していると判断した。また、アントラセンが2つから3つに増加した際の物性の変化は、1つから2つに増加した際と比較して鈍化することが分かった。

最後に、酸化種の電子状態の解明を目的として、**1**と**3**を一電子酸化して発生させたラジカルカチオン種を用いて測定(紫外・可視・近赤外吸収スペクトル、ESRスペクトル)と量子化学計算の結果を合わせてスピンと電荷の分布について評価した。**1**ではスピンと電荷が2つのアントラセン間で非局在化するのに対して、**3**では対称性の違いから中央のアントラセンに偏るが2つのアントラセンの間で非局在化することを明らかにした。

これらの研究を通じて、芳香族化合物が放射状に積層した際の電荷およびスピンの広がりについて新たな知見が得られた。以上を踏まえ、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。