

氏名・(本籍)	いとうしゅんじ 伊 東 俊 司
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理 第 9 7 8 号
学位授与年月日	平 成 3 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
最終学歴	昭和62年3月 埼玉大学大学院理学研究科 (修士課程) 化学専攻修了
学位論文題目	アズレンを含む新規パイ電子系化合物の合成に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 山 本 嘉 則 教 授 浅 尾 豊 信 教 授 宮 仕 勉

論 文 目 次

序 論

第一章 1-ヒドロキシアズレン類の合成と性質

第二章 アズレンチオール類の合成と性質

第三章 アズレン類により安定化されたハイドロカーボンカルベニウムイオンの合成

第四章 (1-アズレニル)メチルカチオン類の動的性質

第五章 アズレン類とスクアリン酸による新規染料の合成

第六章 カリックスアレン, アズレン類似体の合成

第七章 ジ(1-アズレニル)ケトンおよび関連化合物の合成

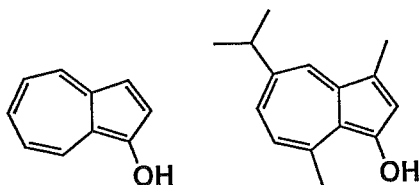
論文内容要旨

序論

アズレンはハイドロカーボンであり、ナフタレンの異性体である。アズレン環はその大きなダイポールモーメントが示すように、7員環は正電荷を5員環は負電荷を有しているが、負電荷のほとんどは1,3位に集中しており、また正電荷のほとんどは4,6,8位に集中している。著者はアズレン環の特性を利用することにより、これまで得ることのできない、特異な性質を実現することが可能になることを期待した。本研究では特にアズレン環の1,3位の特性に注目しこの位置の特性の検討とこの位置の電子供与性の利用によりこれまで他の系では得ることができなかった特異な物性の発現を目的としている。

第一章 1-ヒドロキシアズレン類の合成と性質

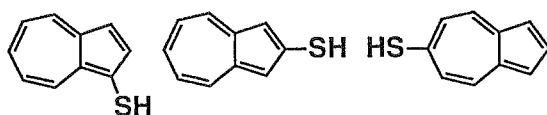
一般のカルボニル化合物ではケト-エノール互変異性は大きくケト型に片寄っている。またフェノール類となるとベンゼン環としての安定化によりもはやケト型としての寄与は極めて少なくなる。しかしながら中間的性質を有するアズレン環を用いれば両者を同時に観測することができる。実際にヒドロキシアズレン類は溶媒の極性に依存したケト-エノール互変異性を示すことが知られている。これまでヒドロキシアズレン類にはヒドロキシル基の結合位置により2位、4位、および6位の3種の異性体のみが知られていた。この章ではアズレン環の電子密度の最も高い1位にヒドロキシル基を導入した2つの1-ヒドロキシアズレン類の合成と性質について検討し、この化合物がこれまでのヒドロキシアズレン類とは異なる性質を有することを明らかにした。また3-ヒドロキシグアイアズレンからは構造上興味ある二量体が生成することが認められた。



第二章 アズレンチオール類の合成と性質

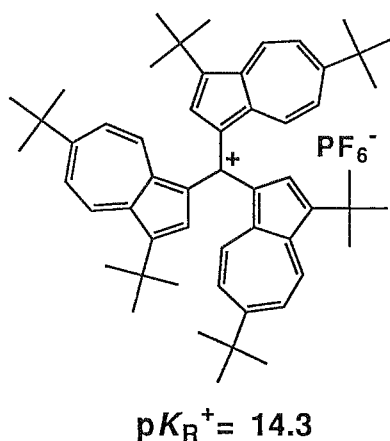
ケト-エノール互変異性の硫黄類似体に相当するチオケトン-エンチオール互変異性はエンチオール型が有利であるとされている。ヒドロキシアズレン類に対応するアズレンチオール類ではエンチオール型すなわちアズレン型が有利になることを期待した。これまでアズレンチオー

ル類はアズレン系の化合物としては基本物質であるにもかかわらずその合成についてはまったく報告されていなかった。著者はヒドロキシアズレン類の硫黄類似体であるこれまで未知であった3種のアズレンチオール類の合成と性質を検討した。1-アズレンチオールをジ(1-アズレニル)ジスルフィドの還元により、2-アズレンチオールおよび6-アズレンチオールをそれぞれ対応するヒドロキシアズレン類よりチオカルバメートを経て合成した。その結果、アズレンチオール類は予想されたように全てアズレン型としてのみ存在することを明らかにした。



第三章 アズレン類により安定化された hidrocarbonカルベニウムイオンの合成

通常、炭素および水素のみからなる hidrocarbonカルボカチオンはかなり反応性の高い化学種であり、強酸性条件下でなければ安定に存在することができない。最近いくつかの大きく安定化された hidrocarbonカルボカチオンが合成されるに至り、弱アルカリ性条件下でさえも安定に存在しうる化合物が報告されるようになった。本章ではこれまで安定な hidrocarbonカルボカチオンの合成に用いられてきた環状イオンを用いるのではなく、より安定性に欠けると予想されるカルベニウムイオンを炭化水素のみによって安定化する検討を行なった。著者は hidrocarbonカルベニウムイオンを安定化するために3つの方法を検討した。第一に炭化水素であるにもかかわらず大きな分極を有するアズレン環を利用すること、第二にカルボカチオンを σ 結合により安定化する試みであり、第三はカルボカチオンと共役する π 系との平面性を高めることによる安定化の検討である。その結果、最終的にトリス(3,6-ジ-tert-ブチル-1-アズレニル)メチルカチオンにおいて pK_R^+ 値で14.3を得ることに成功した。この化合物はトリチル塩($pK_R^+ = -6.4$)より 5.0×10^{20} 倍カチオン型が有利になっている。これはこれまで報告されている安定な hidrocarbon



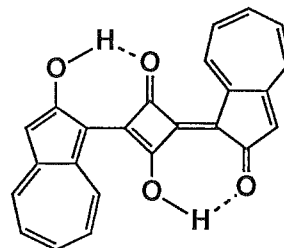
カルボカチオンよりも遥かに安定であり、強アルカリ性条件下まで安定に存在することができる超安定ヒドロカーボンカルボカチオンである。さらにこのヒドロカーボンカルボカチオンの安定化の試みをジカチオンへと発展させた。また安定ヒドロカーボンカルボカチオンからヒドロカーボンソルトを合成することにより炭素および水素のみからなる新規有機導電体の生成の可能性を認めた。

第四章 (1-アズレニル)メチルカチオン類の動的性質

中心原子に3枚のリングが結合した分子プロペラでは各リングが個々に回転するよりはむしろ3つのリングが強くカップリングした相関回転がエネルギー的に有利であることが知られている。これまで分子プロペラの相関回転は大きな立体障害を有する分子プロペラによって温度可変 NMR スペクトルによる解析が行なわれてきた。アズレン環はアズレニウムイオン構造を取ることににより1,3位に結合したメチルカチオンとの間に二重結合性を有する。この特性を利用し、それほど大きな立体障害を持たない分子プロペラにおける相関回転を温度可変 NMR スペクトルにより解析することを検討した。その結果、(1-アズレニル)メチルカチオン類においてもこれまでの分子プロペラと同様に Flip Mechanism による解析が有用であることが明らかになった。Flip Mechanism による(1-アズレニル)メチルカチオン類の相関回転の解析は、これらのカルベニウムイオンの配座異性体間の変換が立体的に有利であると考えられる Two Ring Flip よりも、立体的に不利と考えられるアズレン環とカルボカチオンが共役を保つように回転する One Ring Flip がエネルギー的に有利になることが明らかになった。すなわち(1-アズレニル)メチルカチオン類の高い安定性がカルベニウムイオンとアズレン環との共役に基づいていることが配座異性の解析からも支持された。

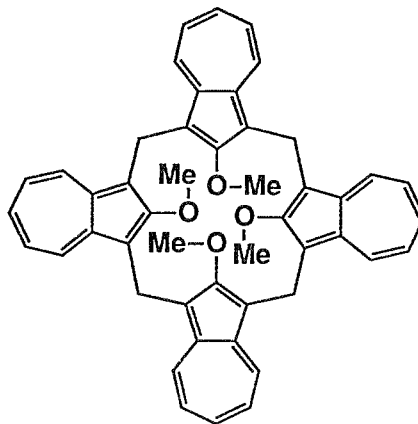
第五章 アズレン類とスクアリン酸による新規染料の合成

有機光導電体は、電子写真感光体として応用されており加工性に優れることから普及型の複写機や小型レーザープリンター等に適用されている。このような目的のための半導体レーザーの発振周波数は750nm 以上の近赤外領域にあることから近赤外領域に感度を有する多数の有機化合物が合成されるようになった。その1つにアズレン-スクアリン酸染料があるが、これまでこの種の化合物はアズレン類とスクアリン酸を直接反応させた分子内双性イオン構造を有していた。この種の化合物をヒドロキシアズレン等で合成することにより新規なケト-エノール型のアズレン-スクアリン酸染料を合成しその性質を明らかにした。



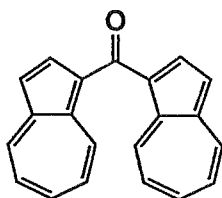
第六章 カリックスアレン、アズレン類似体の合成

4つ以上のフェノール類の2,6位をメチレン鎖により結合した環状構造を有するカリックスアレン類は最近有機合成ホスト分子として注目されている。アズレン環はフェノール類の2,6位と同様に1,3位が求電子試薬に対する反応性が高くこの反応性を利用すればカリックスアレン類と同様な環状化合物を合成することができることを期待した。アズレン環によるカリックスアレン類似体に期待される特性はアズレン環が持つ可視領域の吸収とアズレン環が縮環系であることによるホスト分子のキャビティの増加にある。本章ではアズレン類とホルミル化合物との反応性を検討し、アズレン環によるカリックスアレン類似体、[1.1.1.1](1,3)-2-メトキシアズレノファンの合成に成功した。この化合物は予想外の不安定性を有しており特に酸に対しては極めて不安定だったが、この化合物は結晶中で2分子のベンゼンを取り込み、ホスト分子として機能することが認められた。またこの化合物が1,3-Alternate構造を有することを明らかにした。



第七章 ジ(1-アズレニル)ケトンおよび関連化合物の合成

2つのアズレン環の1,1'位で挟まれたカルボニル基はケトンであるにもかかわらず、2つの高い電子供与性基に挟まれたことになり通常のケトンとは異なる性質を示すことが期待できる。本章ではベンゾフェノン、アズレン類似体ジ(1-アズレニル)ケトンおよびベンジジン、アズレン類似体ジ(1-アズレニル)ジケトンの合成法を検討し、これらの化合物のいくつかの反応性について明らかにした。



論文審査の結果の要旨

伊東俊司提出の論文は序章の他、7章で構成されている。序章ではナフタレンの異性体であるアズレンの7員環から5員環への大きな分極を利用し、これまでベンゼン系化合物では得ることのできなかつた特異な物性の発現を目指して各種の化合物の合成を行うなど本研究の目的を述べている。

第一章ではアシルオキシ体の環元によって未知の1-ヒドロキシアズレンおよび3-ヒドロキシグアイアズレンを不安定な緑色油状物として合成した。3-ヒドロキシグアイアズレンはケト型に異性化すること、および自動酸化によって共に5位で結合した興味ある2量体が得られることを見いだした。

第二章では1,2, および6-アズレンチオールをジスルフィドやチオカルバメートを経て合成し、いずれもチオケトン型ではなく、アズレン型として存在することを明らかにした。

第三章ではアズレン環により安定化されたヒドロカーボンカルベニウムイオンの合成とその安定性について述べている。1-アズレニルメチルカチオン類の合成は対応するメタン類のDDQ酸化によって行い、ヘキサフルオロリン酸塩として収率をよく得ることができた。これらカチオンの安定性を pK_R^+ 値により比較した結果、アズレン環の数および電子供与性のアルキル置換基の数が増大する程安定になり、特に3,6位に2個の *t*-ブチル基を有するトリ(1-アズレニル)メチルカチオンの pK_R^+ 値は14.3を示し、これまで知られているカチオンの中で最も高い pK_R^+ 値を有することを見いだした。

第四章では第三章で得たメチルカチオン類の動的性質を温度可変 NMR スペクトルと分子プロベラの Flip Mechanism により解析した。その結果これまで分子プロベラの配座異性では予期されていない One Ring Flip Mechanism を見いだした。

第五章では各種のアズレン類とスクアリン酸との反応で長波長部に吸収を有する染料を合成しその性質を明らかにした。

第六章ではカリックスアズレン類似体として2-メトキシアズレノファンを合成し、これがホスト分子として機能すること、およびその立体構造を明らかにした。

第七章では(1-アズレニル)ケトンおよびジ(1-アズレニル)ジケトンの合成法とそれらの反応性を検討した。

以上本論文はアズレンの特性を利用して興味ある各種の新規化合物を合成し、それらの諸性質を明らかにしたものであり、アズレンの化学に対する貢献は大きい。

これらの結果は本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって伊東俊司提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。