

称号及び氏名	博士（工学） 井本 充隆
学位授与の日付	平成 22 年 9 月 30 日
論文名	「Synthesis, Reactions, Absorption and Fluorescence Properties of Novel Anilines (新規アニリン類の合成と反応および吸収・蛍光特性)」
論文審査委員	主査 水野 一彦 副査 小川 昭弥 副査 白井 正充 副査 谷口 久次

論文要旨

1826 年、アニリンはインジゴを乾留したものの中から発見され、その後しばらくして、合成染料の第 1 号であるモーベインがアニリンから合成された。それ以降、アニリン類は、合成染料や顔料、樹脂、機能性樹脂、医農薬品の中間体としてだけでなく、近年では感光性材料や有機半導体をはじめとする、人類にとって重要な化学物質群として利用されている。また、アニリン類の化学は有機化学工業を飛躍的に発展させてきたばかりでなく、学術的にも有機化学を日々深化させている。そのため、有機化学研究者は新しいアニリン類とその性質に大きな関心を寄せ続けてきた。

たとえば機能性光学材料の分野では、ごく最近、長谷川らによって 9,10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセンから合成されたポリイミドフィルムが優れた青色発光材料であることが見出されている。また、藤内らは 9,10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセンや 9,10-ビス(4-アミノフェニルエチニル)アントラセンの結晶がさまざまな溶媒分子を包接することを見出し、発光色を思い通りに制御できる結晶の作製に成功しつつある。

本論文は、著者がこれまで行ってきた新規アニリン類の合成と反応および吸収・蛍光特性に関する研究成果をまとめたものであり、緒言と本論の 5 章、および結論からなっている。

緒言では、本研究の背景および本論文の概要を述べた。

第 1 章では、新しい有用なアニリン誘導体として 9,10-ビス(4-アミノフェニルエチニル)アントラセンと 9-(4-アミノフェニルエチニル)-10-(4-ニトロフェニルエチニル)アントラセン、および 1,4-ジシアノ-2-(4'-*N,N*-ジメチルアミノベンジルオキシ)メチルナフタレンの合成研究について述べた。特に、パラジウム触媒を利用した菌頭クロスカップリング反応およびシアノ化反応の条件を最適化し、これらの新しいアニリン類の効率的な合成法を確立した。

第 2 章では、1,4-ジシアノ-2-(4'-*N,N*-ジメチルアミノベンジルオキシ)メチルナフタレンおよびその誘導体の溶液中における分子内エキシプレックスと結晶状態における分子間エキシプレックスの形成について述べた。

エキシプレックス（励起錯体）の化学において、アニリン類は電子供与体として重要な研究対象である。エキシプレックスは、電子供与体と電子受容体のいずれか一方を光励起することによって生成する。この化学はこれまで、主に溶液中の挙動について詳細な研究が行われてきた。そのほとんどは、基底状態

では電荷移動相互作用はほとんどなく、励起状態ではじめて電子供与体と電子受容体との間に電荷移動相互作用が生じ、エキシプレックスを形成する系であり、特有の蛍光を示すことが多い。基底状態ですでに電荷移動相互作用のある電子供与体と電子受容体の対も励起状態でエキシプレックスを形成することがあるが、それらの多くは光励起されると完全に一電子移動してラジカルイオン対を形成してしまうため、エキシプレックスは生じない。一方、電子供与体と電子受容体をメチレン鎖などで繋いだ分子の結晶を考えると、電子供与性部位と電子受容性部位との間に電荷移動相互作用がない、あるいは弱い場合には、構造が同じ電子供与性部位同士または電子受容性部位同士が分子間でスタッキングし、これを励起してもエキシマーが形成されるのみでエキシプレックスは生じない。そこで著者は、結晶状態でもエキシプレックスを形成させるためには、強い電子供与性部位と電子受容性部位との電荷移動相互作用を利用してそれぞれを結晶格子内で効果的に組織化する必要があると考えた。ただし、あまりに強い電荷移動相互作用は、溶液の時と同様に、電子移動を招いてしまう。しかし、電子供与性部位と電子受容性部位にほどよい電荷移動相互作用を働かせてやれば、電子供与性部位と電子受容性部位を結晶内で予め組織化することができ、なおかつ光誘起電子移動反応を防げるはずである。著者は、1,4-ジシアノ-2-(4'-*N,N*-ジメチルアミノベンジルオキシ)メチルナフタレンが、溶液中では分子内エキシプレックスを形成する一方、結晶状態では *N,N*-ジメチル-*p*-トルイジン部位と 1,4-ジシアノ-2-メチルナフタレン部位を、狙い通り、予め組織化することができ、赤色の分子間電荷移動錯体を形成すると同時に、これを光励起することによって分子間エキシプレックスからの蛍光を観測することに成功した。さらに、電子供与性部位の置換基効果を検討した結果、1,4-ジシアノ-2-(4'-メトキシベンジルオキシ)メチルナフタレンが、溶液中で分子内エキシプレックス蛍光を示すだけでなく、結晶状態で高い蛍光量子収率の分子間エキシプレックス蛍光を示すことを明らかにした。

第 3 章では、9-(4-アミノフェニルエチニル)-10-(4-ニトロフェニルエチニル)アントラセンの溶液中における吸収および蛍光スペクトルのソルバトクロミズムとその分子内電荷移動相互作用について述べた。本化合物の蛍光は、分子内電荷移動した一重項励起状態から生じたものであり、顕著な溶媒効果を示した。現在、9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセンや 4-ニトロアニリンは非線形光学材料分野の重要な研究対象として注目されている。ここで、4-ニトロアニリンのように強力な電子供与性基と電子求引性基を π 共役系の両末端に導入すると、非線形光学特性が向上することが知られている。しかし、9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセンに電子供与性基と電子求引性基を導入した化合物は十分な検討がなされていない。特にアミノ基とニトロ基を有する 9-(4-アミノフェニルエチニル)-10-(4-ニトロフェニルエチニル)アントラセンは、高い非線形光学性能が期待されるにもかかわらず、これまで合成された例がない。そこで著者は、第 1 章で述べたように菌頭クロスカップリング反応を利用して、9-(4-アミノフェニルエチニル)-10-(4-ニトロフェニルエチニル)アントラセンを合成した。その非線形光学特性を評価する予備研究として、9-(4-アミノフェニルエチニル)-10-(4-ニトロフェニルエチニル)アントラセンの分子内電荷移動相互作用について検討した結果、吸収および蛍光スペクトルにおいてソルバトクロミズムが発現することを見出した。

第 4 章では、水酸化ナトリウム水溶液中におけるニトロアニリン類と水酸化物イオンとの予想外に高い芳香族求核置換反応性について述べた。ニトロ基をもつ芳香族塩素化物は芳香族求核置換反応を起こすことが知られているが、対応するアニリン類はさらに高い反応性を有することを明らかにした。Rossi らは、ニトロアニリン類が水酸化物イオンとの芳香族求核置換反応によって、対応するニトロフェノール類を与えると報告している。一般的に芳香族求核置換反応では、ハロゲン原子に比べてアミノ基は極めて脱離しにくい置換基である。これは、アミドイオンが水酸化物イオンよりはるかに強い塩基であり、なおかつニトロ基のパラ位あるいはオルト位に位置するアミノ基は共鳴エネルギーによって安定化されているからである。実際、2,4,6-トリニトロ-1-ピロリジノベンゼンのように高度に活性化されたアニリン類が辛うじて水酸化物イオンと反応して、2,4,6-トリニトロフェノールを与える。しかし著者は、4-ニトロアニリンのようなモノニトロアニリン類であっても水酸化ナトリウム水溶液中でアミノ基が水と水素結合すれば、ニトロアニリン類の共鳴安定化の寄与が低下し、水酸化物イオンとの芳香族求核置換反応においてよい脱離基になるかもしれないと考えた。種々検討を重ねた結果、4-ニトロアニリンなどのモノニトロアニリン類が水酸化ナトリウム水溶液中、定量的に対応するニトロフェノール類を与えることを見出した。これら

のモノニトロアニリン類は、1-クロロ-4-ニトロベンゼンのような芳香族ハロゲン化物よりも、穏やかな反応条件下で速やかに反応し、対応するニトロフェノール類を与えることを明らかにした。

第5章では、第4章で見出した結果を活用することにより、半導体部材である層間絶縁膜や保護膜の有用な前駆体である4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジニトロジフェニルエーテルと1,3-ビス(4-ヒドロキシ-3-ニトロフェノキシ)ベンゼンを簡便に合成する方法について述べた。

結論では、本研究で得られた結果を総括した。

審査結果の要旨

本論文は、新規アニリン類の合成と反応および吸収・蛍光特性について研究したものであり、以下の成果を得ている。

(1) 9,10-ビス(4-アミノフェニルエチニル)アントラセンおよび 9-(4-アミノフェニルエチニル)-10-(4-ニトロフェニルエチニル)アントラセンの新規な効率的合成法を開発した。また、後者の化合物の吸収および蛍光スペクトルが顕著なソルバトクロミズムを示すことを明らかにした。

(2) 1,4-ジシアノ-2-(4'-*N,N*-ジメチルアミノベンジルオキシ)メチルナフタレンは光励起すると、溶液中で典型的な分子内エキシプレックス発光を示すが、結晶中では赤褐色の分子間電荷移動錯体を形成して、光励起すると分子間でエキシプレックス発光を示すというこれまでに知られていない新しい現象を見出した。また、電子受容性部位 (1,4-ジシアノナフタレン) と電子供与性部位 (置換ベンゼン) の組み合わせが適切な場合に、結晶状態で分子間エキシプレックス発光を示すことを明らかにした。

(3) 従来ほとんど反応しないとされていた 4-ニトロアニリンが水溶液中水酸化ナトリウムと反応してニトロフェノールを効率よく与えることを明らかにした。反応はアミノ基と水との水素結合によって開始され、Meisenheimer 型中間体を經由した 6 員環遷移状態を含むアンモニア脱離機構が提案された。

さらにこの反応を応用し、半導体部材の前駆体である 4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジニトロジフェニルエーテルや 1,3-ビス(4-ヒドロキシ-3-ニトロフェノキシ)ベンゼンなどの合成法の開発に成功した。

審査委員会は、2010 年 8 月 20 日、委員全員出席のもと、申請者に論文内容の説明を行わせ、関連する諸問題について試問を行った結果、合格と判定した。本委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士 (工学) の学位を授与することを適当と認める。