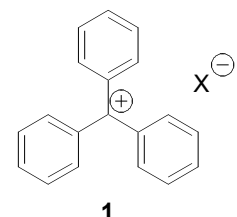


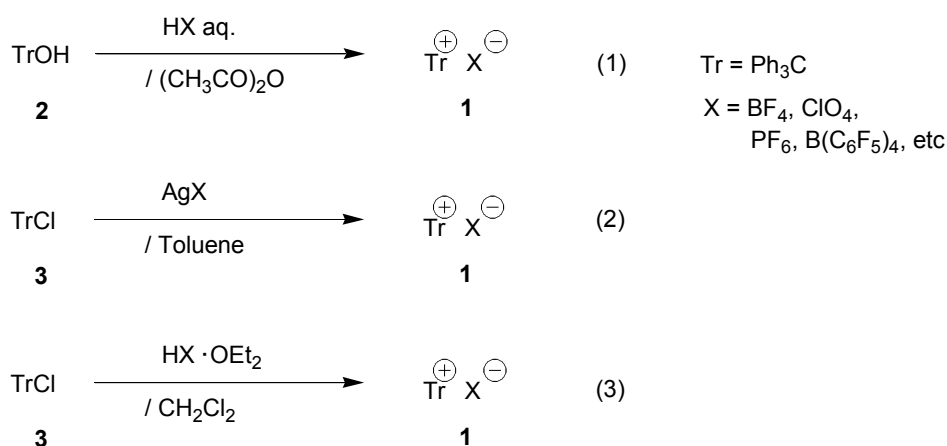
序論

トリフェニルメチルリウムイオン（トリチルカチオン）**1** は、3つのフェニル基の共鳴効果により空気中でも取り扱うことのできる安定なカルボカチオンであり、独特の鮮やかな色を呈する。そのため、トリチルカチオン類には染料としての用途が知られている⁽¹⁾。これらトリチルカチオン類の主な合成法には、トリフェ



$X = \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4, \text{etc}$

ニルメチルアルコール **2** に酸を作用させる方法（式 1）⁽²⁾、塩化トリフェニルメタン **3** に銀塩を作用させる方法（式 2）⁽²⁾、また、塩化トリフェニルメタン **3** に酸のエーテル和物を作用させる方法（式 3）⁽³⁾があり、それぞれ対応する出発物質や試剤を変えることで、芳香環上に置換基を導入したものや、対アニオンの異なるものを容易に合成できる。



有機合成化学においてトリチルカチオンは反応剤として利用されており、主に

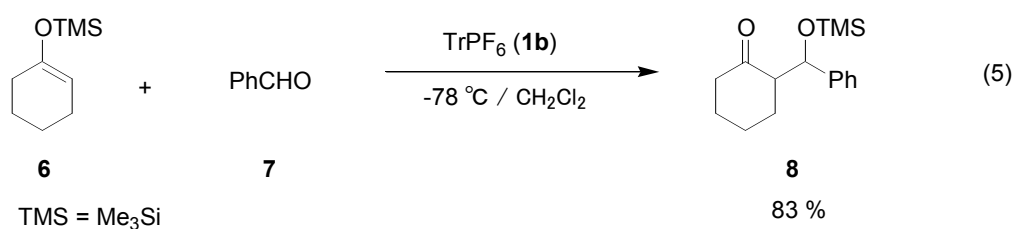
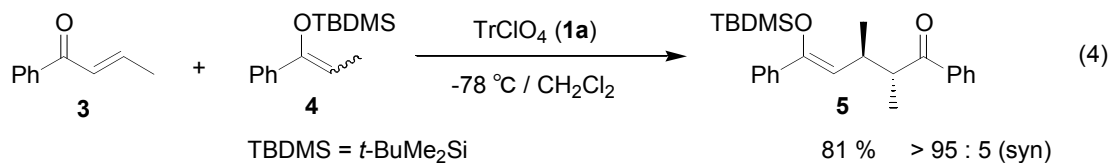
(1) ルイス酸としての利用

(2) ヒドリドやアルコキシドの捕捉剤としての利用

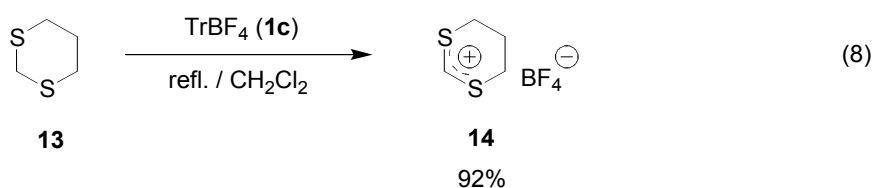
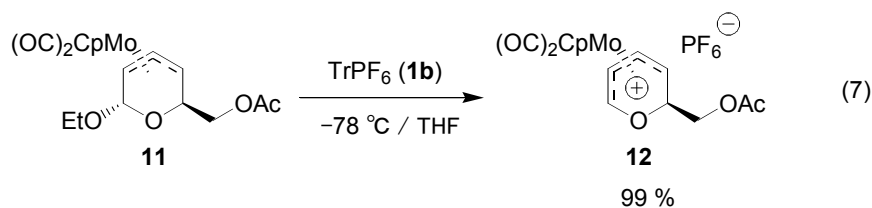
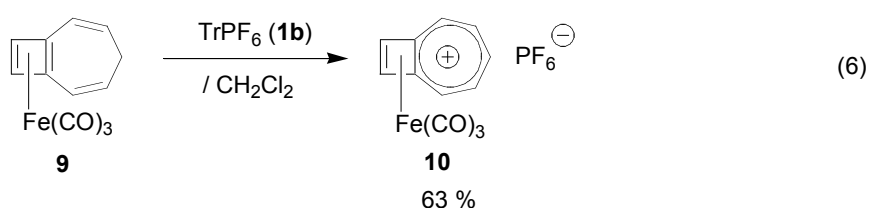
の 2 つに大別することができる。

まず(1)の例としては、トリチルカチオンを活性化剤として用いるマイケル反応⁽⁴⁾やアルドール反応⁽⁵⁾が挙げられ（式 4,5）、触媒量のトリチルカチオンでもこれらの反

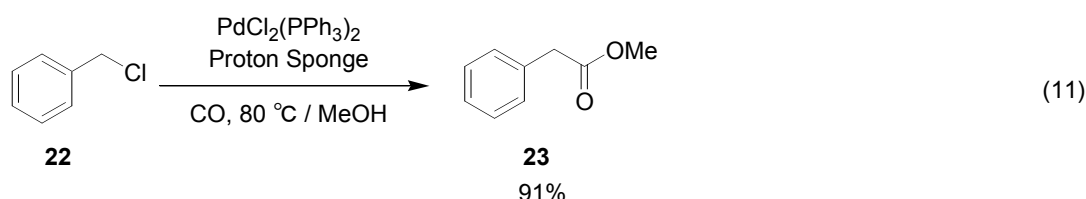
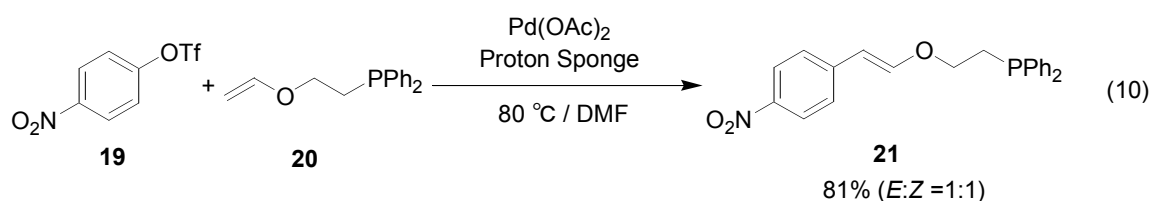
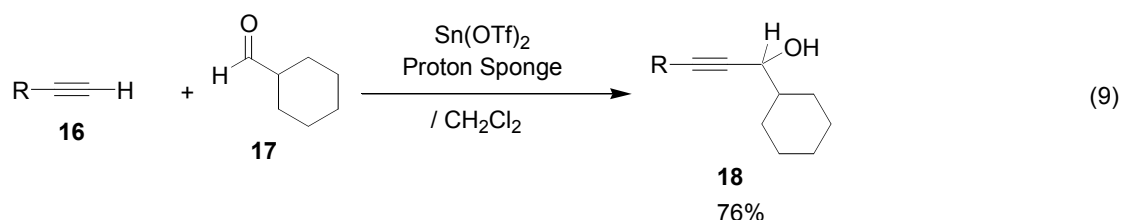
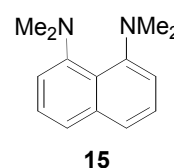
応は良好に進行する。



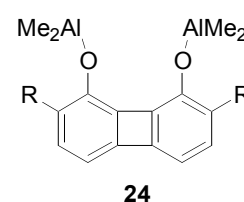
次に、(2)のヒドリドやアルコキシドを捕捉する反応^(6,7)として、下に示す例が挙げられる (式 6~8)。特に、トリチルカチオンが鉄などの遷移金属錯体からヒドリドを引き抜き、カチオン錯体を与える反応が広く知られている⁽⁶⁾。また、遷移金属錯体ばかりでなく、式 8 のように有機化合物のヒドリド引き抜き反応も知られている⁽⁸⁾。しかし、適用できる基質に制限があり、十分に活用されている反応とは言い難い。



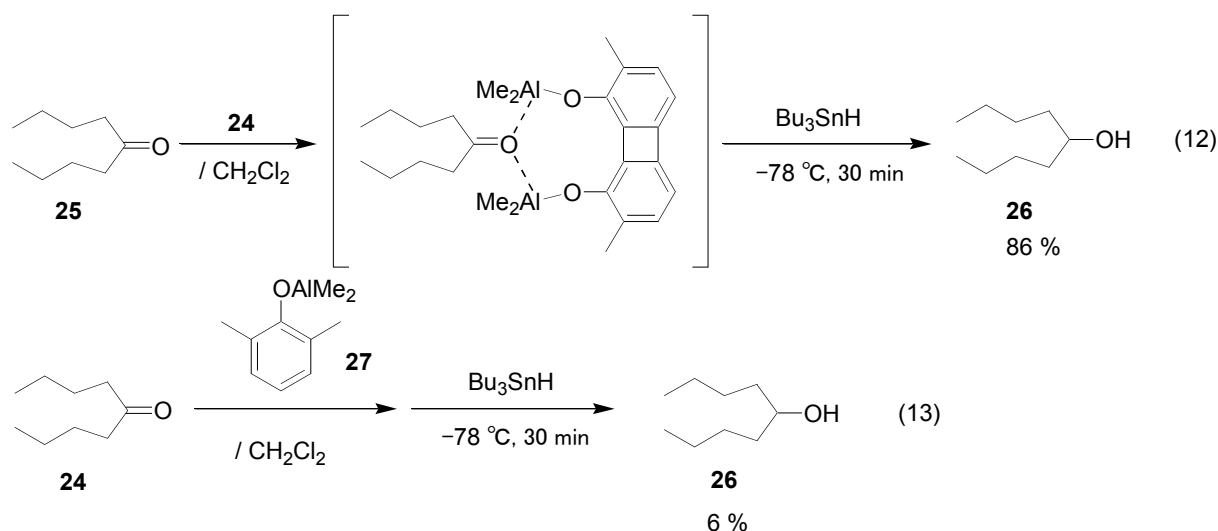
ところで、ジアミノナフタレン **15** はプロトンスポンジと呼ばれる化合物で、強い塩基として働く⁽⁹⁾。これは、2つの窒素原子の孤立電子対同士による静電的反発がプロトン化させることで和らぐため、プロトン化が容易に起こり、同時に求核力が弱いため、プロトンの良い捕捉剤として用いられる。その例として式 9~11 が挙げられ、特にアルデヒドへのアルキンの付加 (式 9)⁽¹⁰⁾やパラジウム触媒を用いてのアリル化 (式 10)⁽¹¹⁾やアルコキシカルボニル化 (式 11)⁽¹²⁾などにおいて、他の求核力のある塩基と比べて高収率で目的化合物を与えることが知られている。



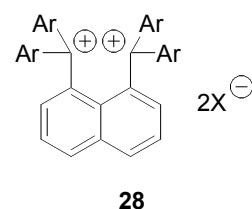
また、アルミニウムアルコキシド **24** は、近傍に固定された 2 つのルイス酸部位を同一分子内に有する 2 点配位型ルイス酸として知られている⁽¹³⁾。すなわち、ルイス酸 **24** は、カルボニル酸素の 2 つの孤立電子対に対して同時に配位することができる構造を有している。これらは、カルボニル酸素に対し通常困難とされている 2 点での配位を



することによって、一般的なルイス酸よりも強い活性化を実現している。この性質を利用した反応として、式 13 に示すケトン **25** の還元反応⁽¹³⁾が挙げられる。すなわち、通常の 1 点で配位するルイス酸 **27** を用いた場合に少量しか目的物が得られていないのに対し、2 点配位型ルイス酸 **24** を用いると、目的物が高収率で得られている。



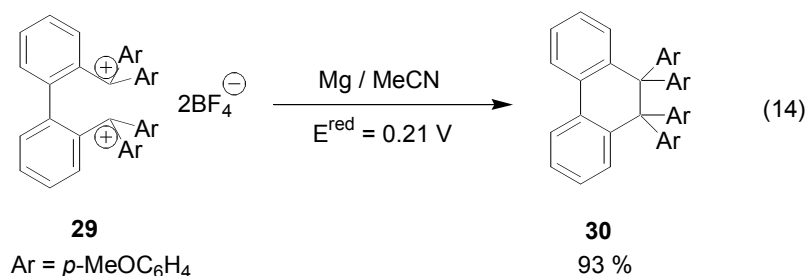
そこで、筆者は卒業研究において、上述のプロトンスポンジや 2 点配位型ルイス酸の原理に着目し、トリチルカチオンを用いる反応にこうした考え方を適用することとした。すなわち、近傍に固定された 2 つのカルボカチオンを分子内に有するジカチオン



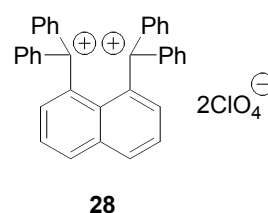
28 を設計し、この合成とこれを用いた反応の開発を目指した。このジカチオン **28** は近傍にある 2 つのカルボカチオンが 1 つのヒドリドを挟み込むように捕らえることで、これまでのトリチルカチオンよりも強力なヒドリドの捕捉剤となることが期待される。

また、隣接する位置に 2 つのトリチルカチオン部位を有する化合物を電子的に還元すると、カチオン炭素間に新たな結合を生成することが知られている⁽¹⁴⁾。すなわち、ビフェニルで架橋されたジカチオン **29** をマグネシウムで処理すると、容易に還元が起こって新たな結合が生じ、ヘキサアリールエタン **30** となる反応が進行する。しか

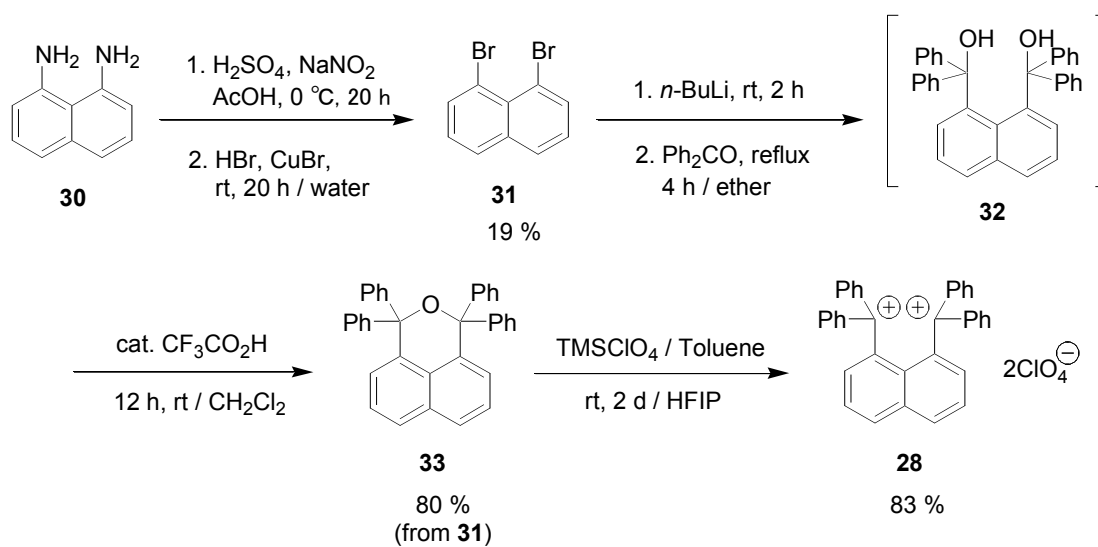
し、CV 測定からジカチオン **29** のこうした酸化力は弱く、**29** を酸化剤として反応に用いることは難しい。



これに対しジカチオン **28** では、ビフェニルの軸で回転しうるジカチオン **29** に比べカルボカチオンがより近い位置に固定されているため、その間の結合生成が起こり易くなる。つまり、**28** は容易に還元を受けると考えられ、この電子を受け取り易い性質を生かし、酸化剤としての利用も期待できる。



筆者はスキーム 1 の手順でジカチオン **28** の合成を達成した。さらに、**28** の結晶化およびその X 線結晶解析にも成功した。その調製に際しては、ジオール **32** からエーテル **33** をジカチオンの前駆体とすることで水の生成を抑え、また溶媒としてヘキサフルオロイソプロピルアルコール (HFIP) を用いることで、生成するジカチオンを安定化している。この手法により、アリール基上に電子供与性の置換基を持たないジカチオンの合成にも成功した。



Scheme 1

また、ジカチオン **28a** を用いて、ジチアンからのヒドリド引き抜きを試みたところ、予期に反してヒドリド捕捉剤としての作用は見られなかった。一方、ジカチオン **28a** の酸化剤としての利用を検討したところ、低収率ながらアニリンのカップリングが進行することを見出した。

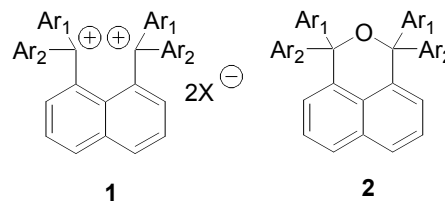
以下、得られた結果を詳細に述べる。

本論

第一節 ビス（トリアリールメチル）ジカチオン **1a-c** の合成

1-1 ジカチオン **1a-c** の前駆体の合成

序論で述べたジカチオン **1** は近傍にカチオンが固定されているため、その静電的な反発により不安定であると予想される。したがってその合成には、アリール基に電子供与性の置換基を導入することである程度カチオンの安定性を確保する必要があると考えた。そこで、まずアリール基にメチル基やメトキシ基などの電子供与基を有するジカチオンの合成を試みることにした。



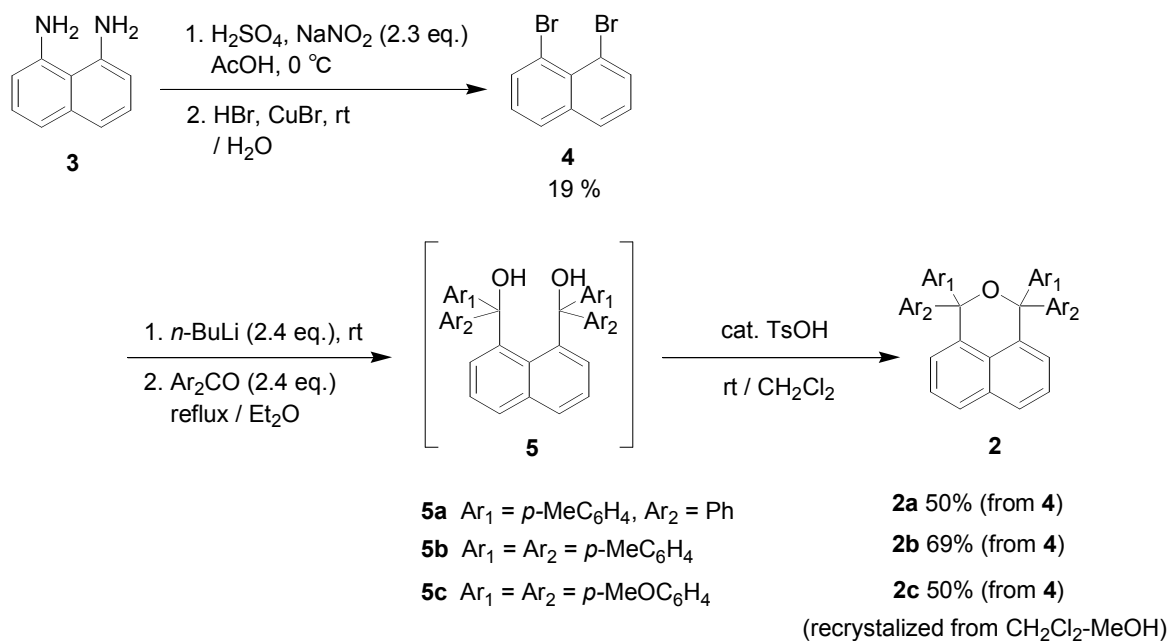
1a Ar₁ = *p*-MeC₆H₄, Ar₂ = Ph

1b Ar₁ = Ar₂ = *p*-MeC₆H₄

1c Ar₁ = Ar₂ = *p*-MeOC₆H₄

序論で述べたようにトリチルカチオンの合成法としてはトリチルアルコールに酸を作用させる方法が広く用いられている。これをジカチオンに適用すれば、ジオール **5** に酸を作用させることで目的のジカチオンが調製できることになるが、この条件では水が生成するため不安定なジカチオンの調製には適さないと思われる。そこで、カチオン発生時に水を生成しないようにジオール **5** ではなくその脱水体であるエーテル **2** を用い、これに酸を作用させる方法を選択した。

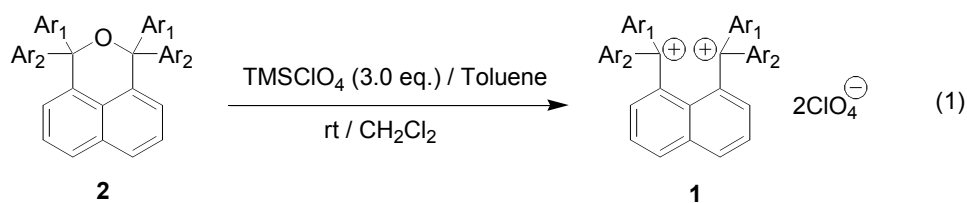
スキーム 1 の方法でジカチオンの前駆体となるエーテル **2** の合成を行った。まず、1,8-ジアミノナフタレン **3** を出発原料とし、ビスジアゾ化の後、ザンドマイヤー反応によって1,8-ジブロモナフタレン **4** を低収率ながら得ることができた⁽¹⁶⁾これを *n*-BuLi を用いてジリチオ化し、ジアリールケトンに作用させることで、ジオール **5** へと誘導した⁽¹⁷⁾。ここで、ジオール **5** は原料との分離が困難であったため、ここでの単離・精製は行わないこととし、引き続いて触媒量の *p*-トルエンスルホン酸を用いて脱水反応を行った。最後にこれを再結晶することにより、簡便な実験操作でエーテル **2** を合成することができた。



Scheme 1

1-2 ジカチオン **1a-c** の調製

塩化メチレン中、エーテル **2** に対して AgClO_4 と TMSCl から調製した TMSClO_4 のトルエン溶液を作用させることで、ジカチオン **1** の調製を試みた。(式 1, 表 1)



2a $\text{Ar}_1 = p\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}_2 = \text{Ph}$
2b $\text{Ar}_1 = \text{Ar}_2 = p\text{-MeC}_6\text{H}_4$
2c $\text{Ar}_1 = \text{Ar}_2 = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$

Table 1

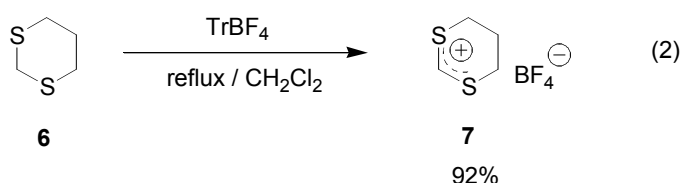
Entry	2	Comments
1	2a	薄い緑色から徐々に薄い茶色に変化
2	2b	薄い緑色から徐々に薄い茶色に変化
3	2c	濃赤色

ここで、エーテル **2a,2b** を用いた場合、初め薄い緑色を呈し、徐々に薄い茶色となっただけであったのに対し、エーテル **2c** を用いた場合には直ぐに濃い赤色を呈した。序論で述べたように、トリチルカチオンは鮮やかな色を呈するため、TMSClO₄を加えた際の色の変化はトリチルカチオンの生成を示唆している。したがってこの結果から、電子供与性の弱い置換基であるメチル基をアリール基に有するエーテル **2a,2b** からはジカチオンが生成していないものと思われる。一方、電子供与性の強い置換基であるメトキシ基を持つエーテル **2c** の場合は、ジカチオンの発生が十分に期待できる。

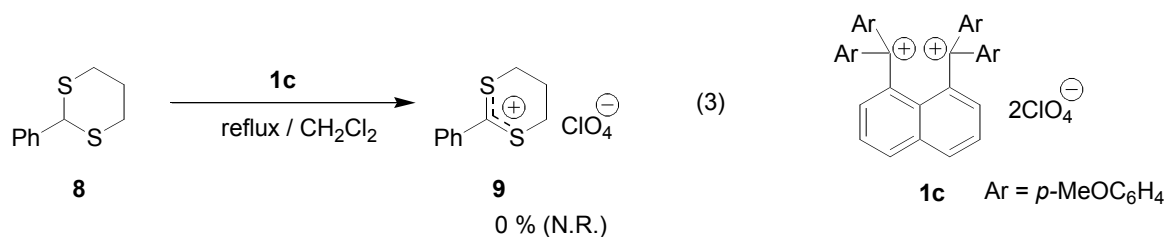
次に、エーテル **2c** をからのジカチオンの発生を確認するため、溶媒留去の後に重クロロホルムを加え、NMR 測定を試みた。しかし、得られたスペクトルからは、原料であるエーテル **2c** しか確認できなかった。この際、反応容器には不溶物が残っていたため、ジカチオン **1c** は溶媒のへ溶解度が低く固体として存在すると考えた。そこで、反応系に生じる沈殿をろ過したところ、ジカチオン **1c** の単離に成功した。また、単離したジカチオン **1c** は、重ジメチルスルホキシドを溶媒とし、¹H NMR, ¹³C NMR の測定により同定した。すなわち、¹H NMR から対称性の良い分子であることが分かり、¹³C NMR ではカルボカチオンのシグナルと考えられる 190 ppm のピークを与えたので、目的のジカチオンであると決定した。

1-3 ジカチオン **1c** を用いる反応

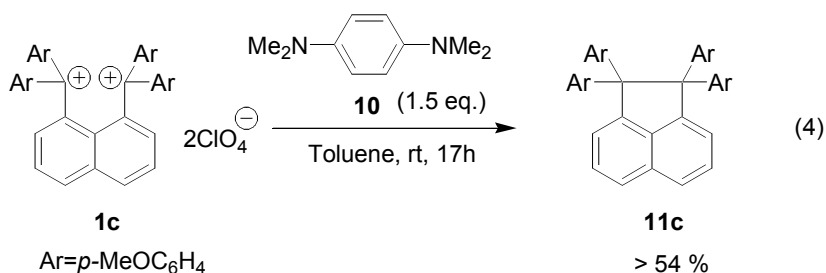
トリチルカチオンを用いる代表的な反応の一つに、ヒドリド引き抜き反応 (式 2) ⁽⁸⁾ がある。そこでまずこの反応にジカチオン **1c** を適用してみることにした。



式 2 と同様の条件下でジチアン **8** に対しジカチオン **1c** を作用させたが、予期に反して反応は全く進行せず、原料が回収されたのみであった (式 3)。

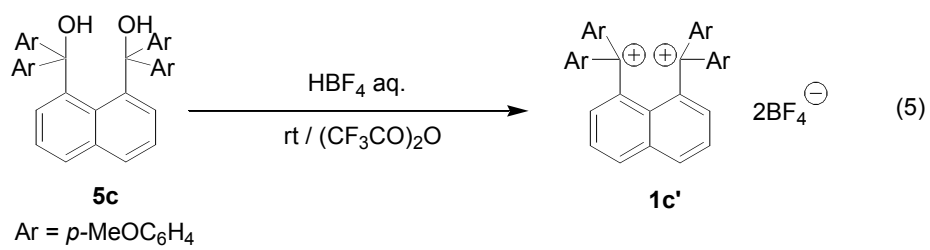


また、もう一つの狙いであるジカチオンによる酸化反応として、非常に電子豊富な化合物である *N,N,N',N'*-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン **10** と反応させた。その結果、ジカチオン **1c** は速やかに還元され、カルボカチオン間に結合を作った **11c** が得られた(式4)。
 なお、この際に **10** が酸化されて生成した化合物は現在のところ明らかではない。



しかし、*N,N'*-ジエチルアニリンにこのジカチオン **1c** を作用させた場合には反応は全く進行せず、このジカチオンがとても弱い酸化剤であることが明らかになった(式5)。

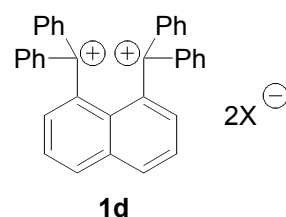
このように、ジカチオン **1c** はヒドリド捕捉剤としても酸化剤としても反応性の低いことが分かった。これは、ジカチオン **1c** のアリール基上にメトキシ基を有することで、カチオンが強く安定化されたためと考えられる。また本研究途中、最近になって同様のジカチオンの合成例が報告された(式5)⁽¹⁸⁾。しかし、このジカチオン **1c'** もアリール基上にメトキシ基を有する安定化されてもので反応性に乏しく、反応に利用するのは困難であると考えられる。そこで以下、メトキシ基のような電子供与基による安定化を受けていないジカチオンの合成を試みた。



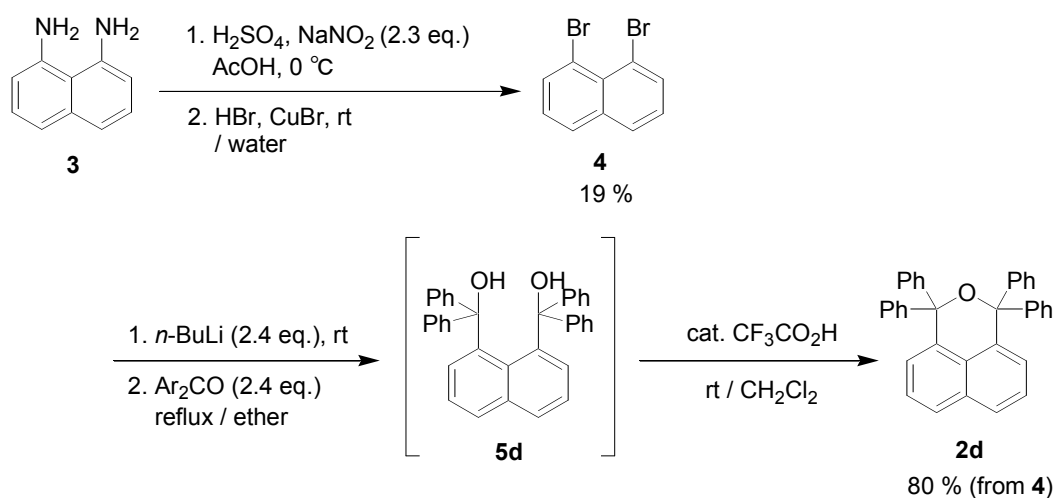
第二節 ビス（トリフェニルメチル）ジカチオン **1d** の合成

2-1 ジカチオン **1d** の前駆体の合成

前述のように、アリール基上に電子供与基を有するジカチオンは安定で調製し易い反面、反応性が低く合成反応への利用は難しい。そこで以下、電子供与性の置換基を持たないジカチオンの合成を検討した。



はじめに、ジカチオン **1d** の前駆体となるエーテル **2d** の合成を行った（スキーム 2）。まず、スキーム 1 と同様にして、ジアミノナフタレン **3** からジオール **5d** まで誘導した。その後、ジオール **5d** からエーテル **2d** への脱水反応に *p*-トルエンスルホン酸を用いたが、予期に反し環化反応は進行しなかった。そこで、*p*-トルエンスルホン酸より酸性度の高いトリフルオロ酢酸を用いて脱水を試みたところ、目的とするエーテル **2d** を高収率で得ることができた。



Scheme 2

2-2 ジカチオン **1d** の合成

上で得られたエーテル **2d** に対し、アリール基上にメトキシ基を有するジカチオン **1c** を調製した際と同様の条件下、TMSClO₄ のトルエン溶液を作用させたところ、反応液に色の変化はなく、ジカチオンは調製できなかった。そこで、生成するジカチオンを安定化する

ため、イオン化力が強く、求核性の弱い溶媒であるヘキサフルオロイソプロピルアルコール (HFIP) ⁽¹⁹⁾を用いれば、不安定なジカチオンであっても調製できるのではないかと考えた。溶媒として塩化メチレンに代えて HFIP を用いたところ、TMSClO₄を加えると反応液の色はゆっくりと濃赤色に変わり、ジカチオンの生成が強く示唆された (式 6, 表 2)。

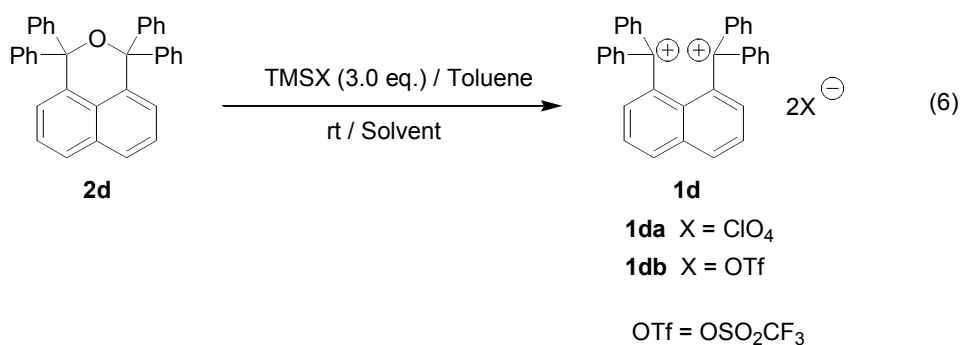


Table 2

Entry	X	Solvent	1d/%	Comments
1	ClO ₄	CH ₂ Cl ₂	0	系の色に変化なし
2	ClO ₄	HFIP	83	濃赤色
3	OTf	CH ₂ Cl ₂	0	系の色に変化なし
4	OTf	HFIP	45	濃赤色
4	BF ₄	HFIP	0	系の色に変化なし

次に、生成したジカチオン **1d** の単離法をいくつか検討したところ、ジカチオンは HFIP に良く溶けることが分かった。そこで、溶媒の大部分を留去した後、エーテルを加えることで結晶化できることを見出し、ジカチオン **1da** の単離に成功した。さらに、得られた結晶をアセトニトリル-エーテルの混合溶媒

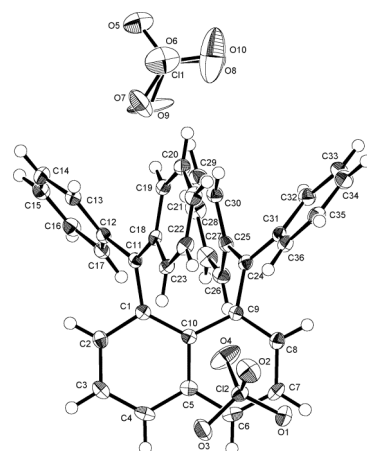


Fig. 1 ORTEP drawing of **1da**

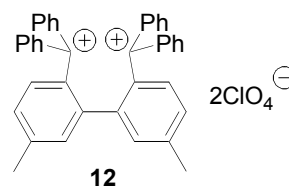
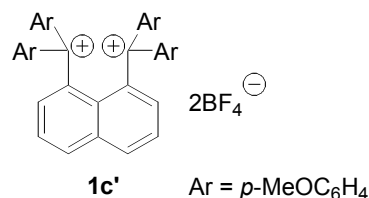
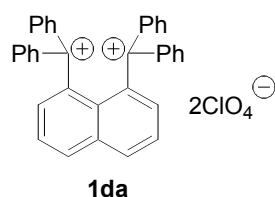
から再結晶したところ、単結晶を得ることができた。この X 線結晶解析を行うことによって、ジカチオン **1da** の構造を決定することができた (図 1)。また、 ^1H NMR から対称性の良い分子であることが分かり、 ^{13}C NMR で 208 ppm という低磁場に単一のピークが観測されたことからジカチオンであることが裏付けられた。

また、対アニオンを換えたジカチオンの合成も同様に行った。すなわち、 TMSClO_4 に換えて、 TMSOTf を用い同様の手順で反応を行ったところ、対アニオンが OTf であるジカチオン **1db** を得ることができた。これに対し、 TMSBF_4 を用いて BF_4 を対アニオンとするジカチオンも調製しようと試みたが、反応液の色に変化はなく、ジカチオンを得ることはできなかった。

これらのジカチオン **1da,1db** は電子供与基を持たないために比較的カチオンが不安定であり、反応性に富んでいると考えられる。実際、安定なジカチオン **1c** に水を作用させると、ゆっくりと反応して赤色が徐々に薄くなっていくのに対し、ジカチオン **1da,1db** に水を作用させると、速やかに赤色が消失する。また、ジカチオン **1da** の CV 測定を行ったところ、+0.13 V (vs Fc/Fc^+) に還元波が観測された。これは、アリール基にメトキシを有するジカチオン **1c'** や当研究室で合成されたビフェニル架橋されているジカチオン **12** と比べて酸化電位がかなり高く、**1da** がより強い酸化剤となることを示唆している (表 3)。

Table 3

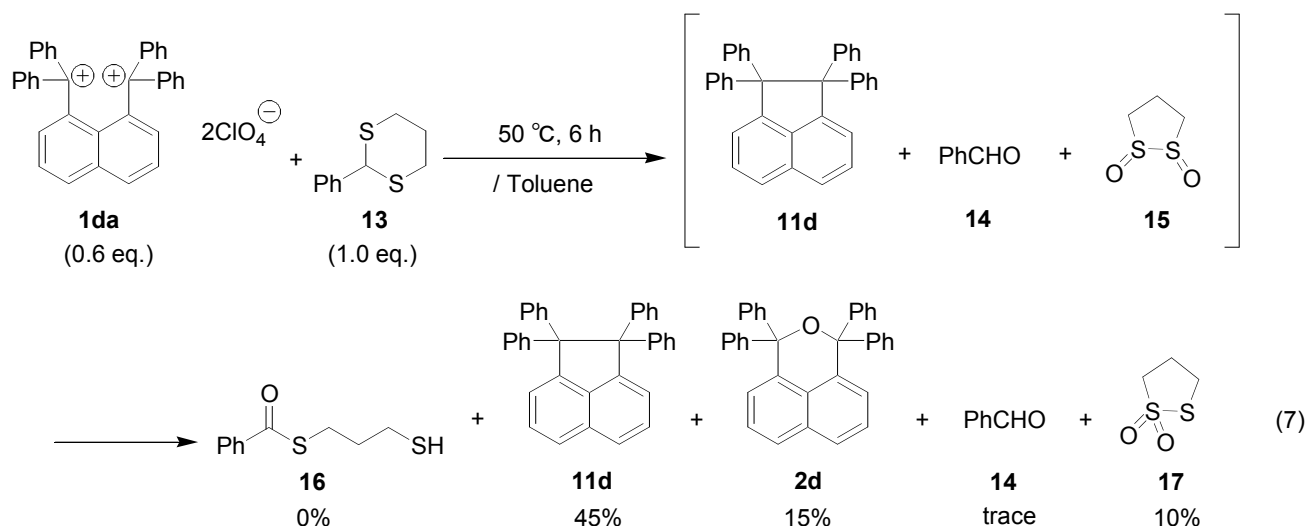
Dication	Oxidation Potential (vs Fc/Fc^+)
1da	+0.13 V
1c'	-0.17 V
12	-0.22 V



第三節 ジカチオン **1da** を用いた反応

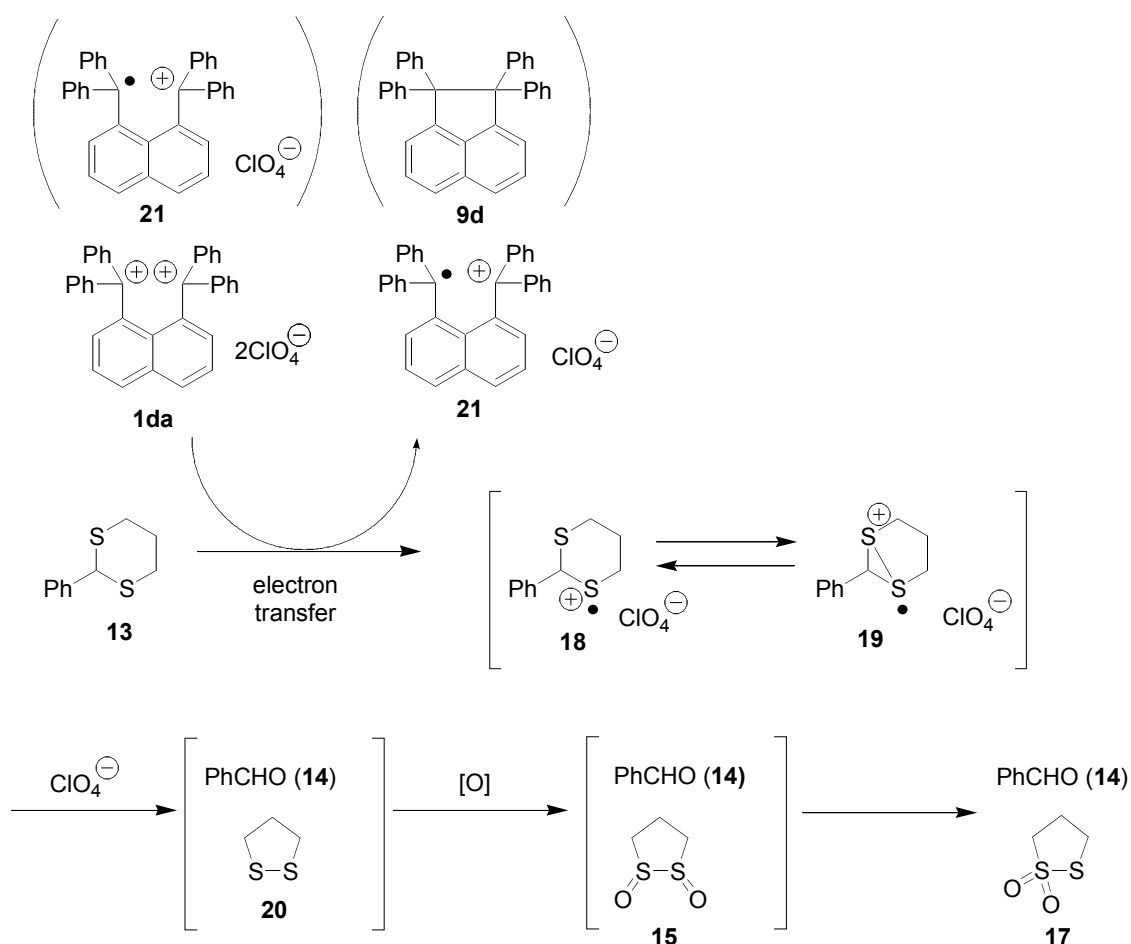
3-1 ヒドリド引き抜き反応

1-3 で述べたように、アリール基にメトキシ基を有するジカチオン **1c** を用い、ジチアンからのヒドリド引き抜き反応を行ったところ、反応は全く進行しなかった。そこで、新しく調製したジカチオン **1da** を用いて同様の反応を試みた。すなわち、式7のようにトルエン中、ジカチオン **1da** をジチアン **13** に対して作用させたところ、反応はゆっくりと進行し、初め沈殿していたジカチオンは大部分が溶解、反応液の色は緑色となり、ジチアン **13** は消失した。



しかしながら予期に反し、ジチアン **13** からヒドリドが引き抜かれて生成すると考えられるチオエステル **16** は得られず、ジカチオン **1da** が電子還元を受けて生じた **11d** の他、アルデヒド **14** とスルホン **17** が得られた。また、反応液の NMR を測定したところ、アルデヒドの存在を確認できた。ここで、酸素源は対アニオンの過塩素酸イオンしか考えられないことから、過塩素酸イオンの関与が示唆される。つまり、この反応はジカチオンによる 1 電子酸化と過塩素酸イオンによる酸素酸化を経由している機構が考えられる (スキーム 3)。すなわち、ジチアン **13** がジカチオンによって 1 電子酸化されることでカチオンラジカル **18** になり、これから硫黄原子間に相互作用が起こって結合ができ **19** となる。これが過

塩素酸イオンでさらに酸化され、アルデヒド **14** とジスルフィド **20** となるという機構である。ジスルフィド **21** はさらに酸化されてジスルホキシド **15** となり、これが単離・精製の際にスルホン **17** となったものと考えられる。なお、エーテル **2d** は残存するジカチオン **1da** に水が作用することで得られたと考えている。



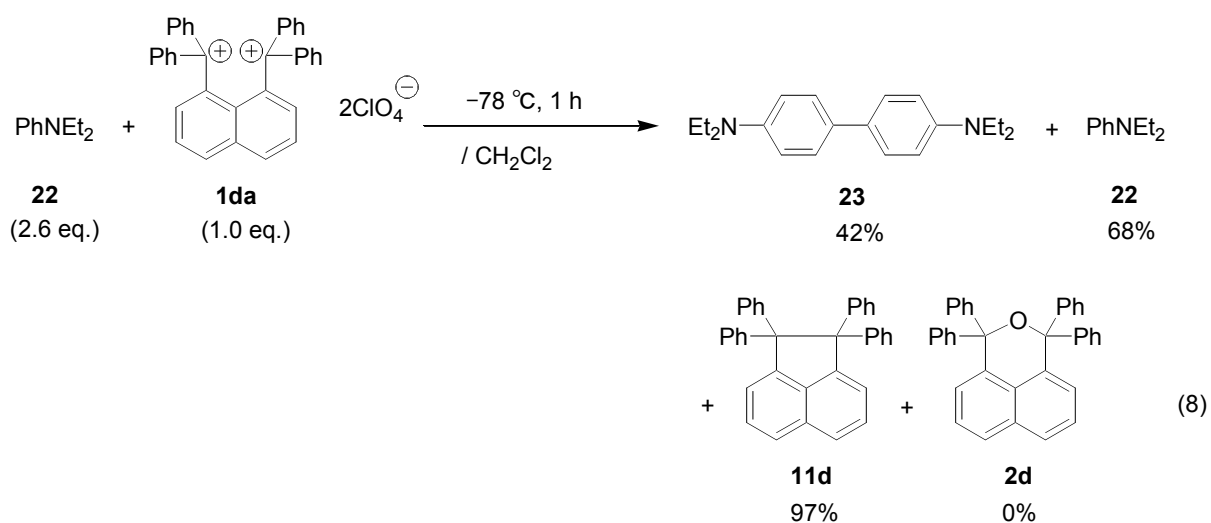
Scheme 3

以上のように、ジカチオン **1da** を用いてジチアン **13** からヒドリドを引き抜くことはできなかったが、興味深い酸化反応が進行することがわかった。今後、対アニオンを換えたジカチオンを用いて同様の反応を行うなどして、反応機構を明らかにする予定である。

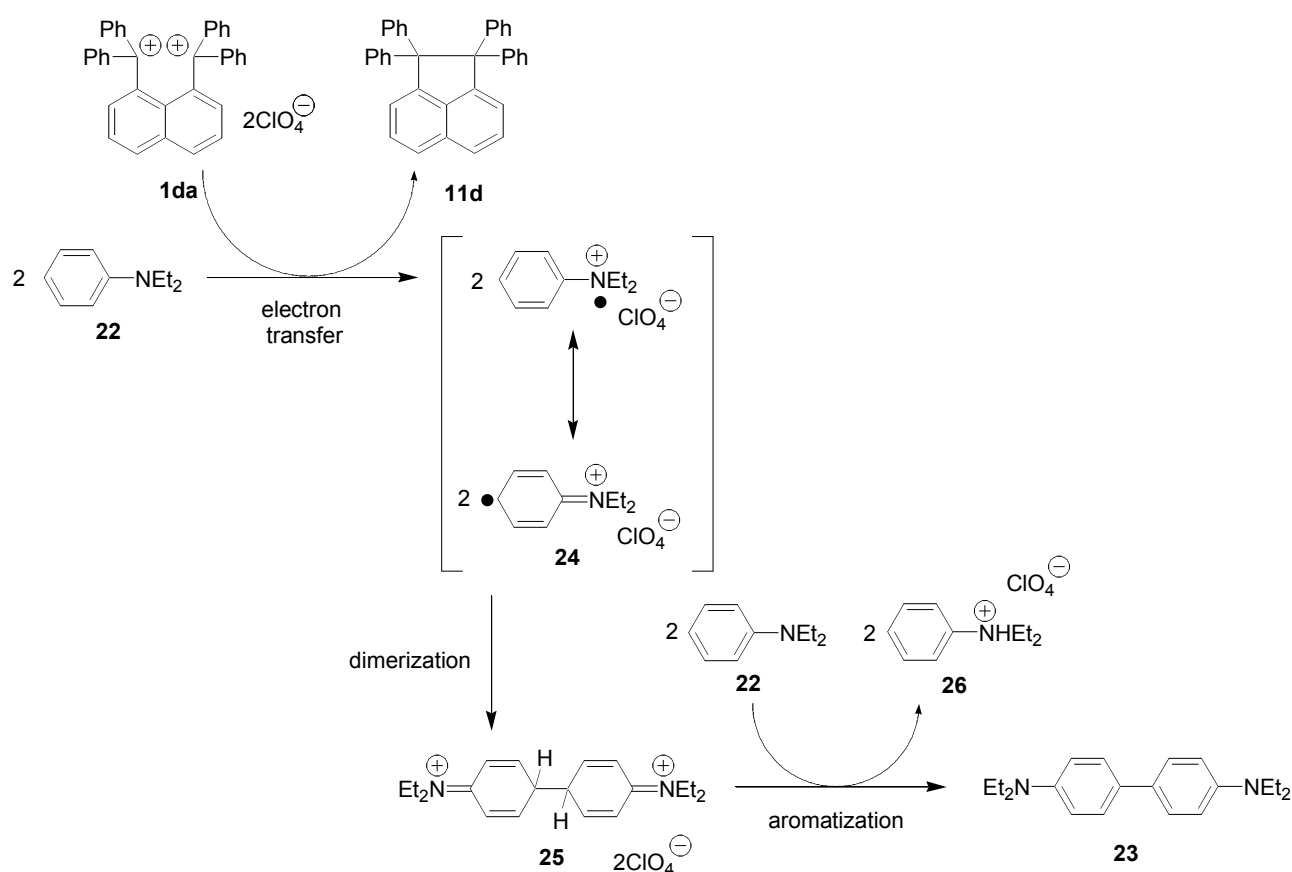
3-2 酸化反応

序論で述べたように、ジカチオン **1da** は酸化剤として働くことが期待される。そこで、

ジカチオン **1da** を *N,N'*-ジエチルアニリン(**22**)に作用させたところ、その二量体である **23** が得られた (式 8)。



この反応の機構としてスキーム 4 の経路が考えられる。すなわち、まずアニリン **22** がジカチオンにより 1 電子酸化されカチオンラジカル **24** となり、これがパラ位同士で結合を作って二量化して **25** となる。次に、系内に過剰に存在するアニリンによって **25** が脱プロトンし、芳香族化することでカップリング体 **23** が得られるというものである。以下、この反応を詳細に検討することとした。



Scheme 4

まず、溶媒の検討を行った（式 9，表 4）。その結果、塩化メチレンあるいはアセトニトリルを用いたときに、本反応が良好に進行することが分かった。これは主にジカチオンの溶解性によると思われる。なお生成物の収率は、ジカチオンが 2 電子酸化剤として働くとして、これを基準に算出した。

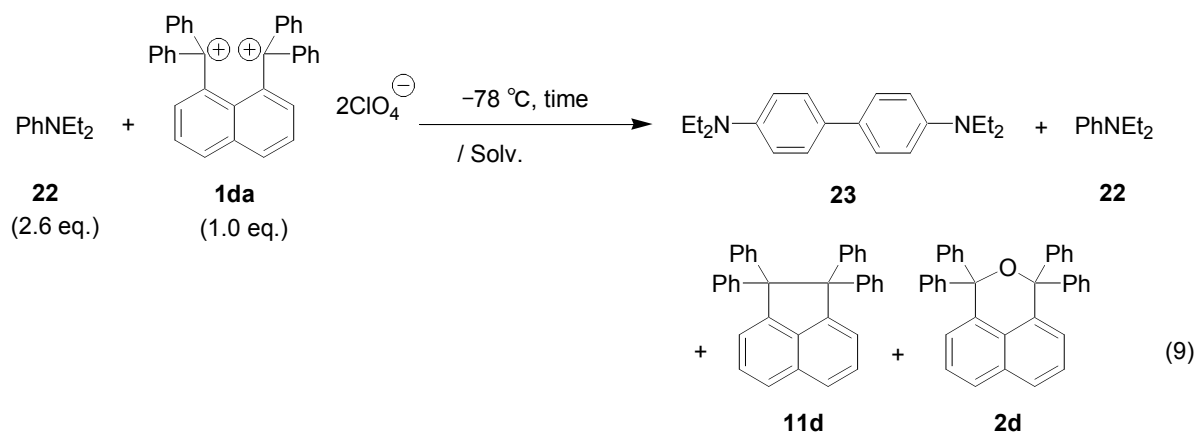
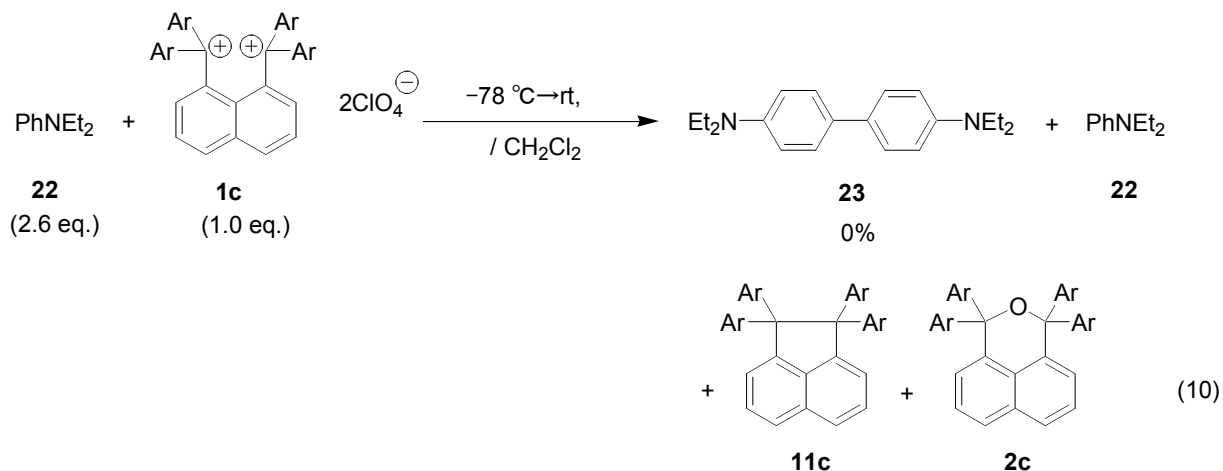


Table 4

Entry	Solv.	Time/h	23/%	22/%	11d/%	2d/%	Comments
1	CH ₂ Cl ₂	1	42	68	97	0	赤→緑→茶
2	CH ₃ CN	0.5	47	9	quant.	0	赤→緑→茶 すぐ色が変化
3*	toluene	9	Trace	139	42	28	ジカチオンはほとんど溶けていない
4*	ether	9	Trace	140	54	27	ジカチオンはほとんど溶けていない

*Reaction temperature was raised to rt.

また、前述したようにアリール基上にメトキシ基を有するジカチオン **1c** にも同様にアニリン **22** を作用させたところ、反応は全く進行しなかった (式 10)。このことから、新規に調製したジカチオン **1da** の酸化力の高さが明らかである。



次に、求核剤を添加することで、中間体と想定されるカチオンラジカル **24** の捕捉を試みた (式 11, 表 5)。捕捉剤としてシリルエノールエーテルを用いて反応を行ったが、アニリンにシリルエノールエーテルが付加した目的とする化合物 **27** は得られず、アニリン **22** とジカチオン **1da** が反応した生成物の他に、**28** からは加水分解して生じたケトン **29** が、**30** からは TMS 基が転移した生成物であるエステル **31** が生成した。

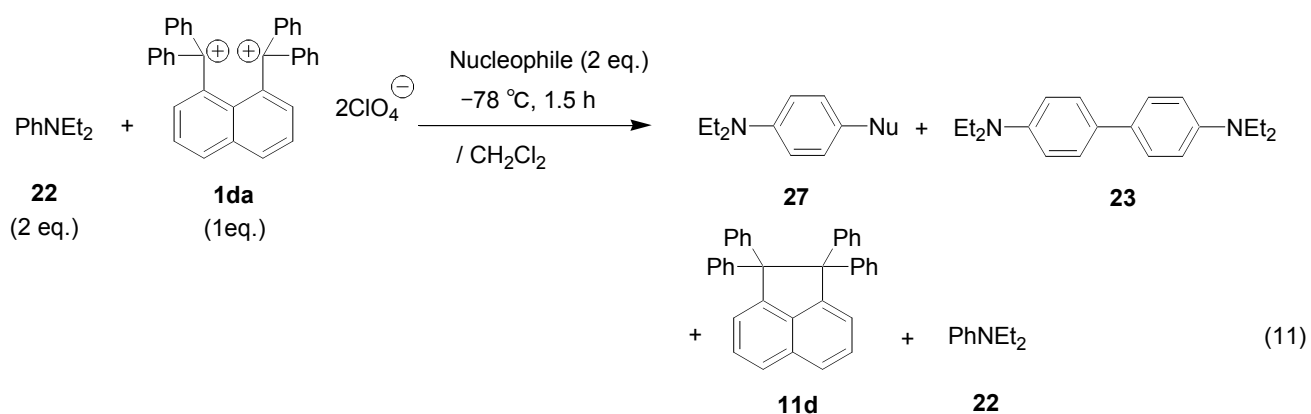
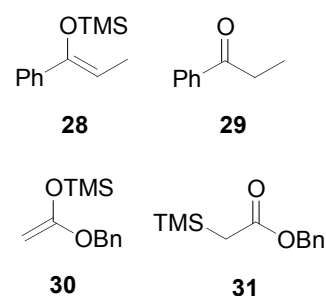


Table 5

Entry	Nucleophile	27 /%	23 /%	11d /%	22 /%	Comments
1	28	0	39	quant.	97	29 155%
2	30	0	>20	92	64	31 167%

以上のように、ジカチオン **1da** をアニリン **22** に作用させることでアニリンの二量化が進行することを見出した。今後、芳香族化に必要な塩基を添加するなどして収率の向上を試みる。また、カチオンラジカル **24** に付加する捕捉剤の検討も行う予定である。



実験の部

各種分析装置は以下に示した機種を使用した。

^1H 核磁気共鳴スペクトル (^1H NMR)

JEOL AL-400 (400MHz)

Bruker Avance500 (500 MHz)

^{13}C 核磁気共鳴スペクトル (^{13}C NMR)

JEOL AL-400 (400MHz)

Bruker Avance500 (500 MHz)

赤外吸収スペクトル (IR)

HORIBA FT-300S

JASCO FT/IR-420

高分解能質量スペクトル (HRMS)

JEOL JMS SX-102A

NMR スペクトルは、特に断らない限り ^1H NMR ではテトラメチルシラン (δ 0.00) を、 ^{13}C NMR では重クロロホルム (δ 77.0) をそれぞれ内部標準として使用した。

分取用薄層クロマトグラフィー (PTLC) には Wakogel-B5f (silica gel) を使用した。

なお、実験は特に記載しない限りアルゴン雰囲気下で行った。

1,8-ジブロモナフタレン 4

500ml 二径ナスフラスコ中、0°Cで硫酸 100ml に亜硝酸ナトリウム 10.0g を加え、0°Cに保ちながら 1,8-ジアミノナフタレン 10.0g を酢酸 100ml に溶かした溶液を 3 時間かけて滴下する。さらに 30 分攪拌した後、反応液を 200g の氷に注ぎ、これに尿素 2.0g の飽和溶液を加える。1l の三角フラスコ中、臭化銅 (I) 25.0g を臭化水素酸 (48%) 340ml に溶かし

た溶液に反応液を注ぎ、室温にて 20 時間攪拌する。これにトルエン 200ml を加えた後、セライトを用いてろ過し、そのセライトを塩化メチレンでよく洗う。このろ液より有機物を塩化メチレンで 3 回抽出し、合わせた有機相を塩化アンモニウムの飽和水溶液、飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧留去して得られる残渣をカラムクロマトグラフィー、再結晶し、薄黄色結晶の 1,8-ジブロモナフタレンを得る。収量 3.5g、収率 19%。

m.p. 105 °C. ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.22 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.77 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.90 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 119.4, 126.2, 128.8, 129.4, 135.2, 136.9. IR (neat) ν 3056, 2360, 1542, 1353, 1186, 1139, 904, 848, 808, 744 cm^{-1} . Anal. Found: C, 42.01; H, 2.27; N, 0 %. Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2$: C, 42.00, H, 2.11. 薄黄色結晶

ビス (ジフェニルメチル) エーテル **2d**

100ml 二径ナスフラスコ中、1,8-ジブロモナフタレン 2.0g (3.6mmol) をジエチルエーテル 35.0ml に溶かし、攪拌しながら室温にて n-BuLi ヘキサン溶液(2.6M,6.60ml)を滴下する。1 時間攪拌後、ベンゾフェノン 3.14g を加え、4 時間加熱還流する。塩化アンモニウムの飽和水溶液を加え、反応を停止し、反応液より有機物を酢酸エチルで 3 回抽出し、合わせた有機相を飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥する。そして、溶媒を減圧留去して得られる残渣に塩化メチレン 10ml を加え、トリフルオロ酢酸を数滴滴下し、一晚攪拌する。この反応液にメタノールを加え、析出した結晶をろ別し、表題化合物を得る。収量 2.7g、収率 80%。

m.p. 244-5 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.94 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.07-6.97 (m, 20H), 7.37 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.80 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 84.3, 124.5, 126.4, 126.5, 126.6, 126.7, 129.5, 132.9, 136.1, 146.5. IR (neat) ν 3056, 1488, 1444, 1018, 742, 694. HRMS : calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{O}$ (M^+), found 475.2067. ,白色固体

同様の操作でエーテル **2a-c** を得る。

エーテル **2a**

m.p. 187 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.21 (s, 3H) 2.24 (s, 3H), 6.76-6.80 (m, 4H), 6.89-7.08 (m, 16H), 7.36 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.79 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 20.9, 84.0, 124.8, 126.2, 126.4, 126.8, 126.9, 127.5, 127.6, 129.4, 132.8, 136.0, 136.3, 143.6, 143.7, 146.5, 146.6. IR (neat) 3055, 3022, 1508, 1446, 1184, 1016, 822, 816, 754, 700. HRMS : calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{O}$ (M^+), found 503.2371. 白色固体

エーテル **2b**

m.p. >300 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.23 (s, 12H). 6.78 (d, $J = 8.0$ Hz, 8H), 6.91 (d, $J = 8.0$ Hz, 8H), 7.35 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.8 (dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 21.0, 83.9, 124.9, 126.2, 127.6, 129.4, 136.0, 136.7, 143.8. IR (neat) ν 3024, 2918, 1508, 1219, 1184, 1012, 816, 808, 783, 773. HRMS : for $\text{C}_{40}\text{H}_{35}\text{O}$ (M^+), found 531.2687. 白色固体

エーテル **2c**

m.p. 261-2 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.70 (s, 12H), 6.54 (d, $J = 7.2$ Hz, 8H), 6.91 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 6.95 (d, $J = 7.2$ Hz, 8H), 7.36 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.78 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 55.1, 83.5, 112.3, 124.8, 126.1, 126.4, 130.5, 132.7, 137.0, 139.1, 157.9. IR (neat) ν 1608, 1508, 1250, 1219, 1174, 1036, 825, 779, 765. HRMS : calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{35}\text{O}_5$ (M^+) , found 595.2495. 白色固体

ジカチオン Ar

30ml 二径ナスフラスコにエーテル 102.6mg (0.17mmol)、トルエン 2.0ml を入れ、別途調製した TMSClO_4 のトルエン溶液(0.24M, 2.2ml, 0.53ml)を攪拌しながら室温にて加え、一晩攪拌する。反応液をろ過し、得られた固体をジエチルエーテルで洗い、黒色固体のジカチオンを得る。収量 85.1 mg、収率 64 %。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.06 (s, 12H), 6.58 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.08 (dd, J = 9.4, 2.4 Hz, 4H), 7.13 (brd, 4H), 7.51 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.64 (dd, J = 9.2, 2.4 Hz, 4H), 7.96 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 8.81 (d, J = 8.4 Hz, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 55.3, 112.2, 118.0, 126.4, 130.1, 130.5, 138.3, 142.3, 151.6, 157.9, 190.8.

還元体 Ar

30ml 二径フラスコにジカチオン 25.7mg (0.033mmol)、トルエン 2.0ml を入れ、攪拌しながら N,N,N',N'-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン 11.1mg (0.068mmol) を加える。一晩攪拌後、塩化アンモニウムの飽和水溶液を加えるによって反応停止を行う。反応液より有機物を酢酸エチルで 3 回抽出し、合わせた有機相を飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧留去して得られる残渣を、分取用薄層クロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチルが 2：1 の混合溶媒を展開溶媒として展開）で分離精製することによって、表題化合物が得られる。

ジカチオン Ph

30ml 二径ナスフラスコにエーテル 48.1mg、ヘキサフルオロイソプロパピルアルコール

2.0ml を入れ、攪拌しながら室温にて、この懸濁液に別途調製した TMSClO_4 のトルエン溶液 (0.30M, 1.0ml, 0.30mmol) を加えるとゆっくりと濃赤色となっていく。2 日攪拌後、溶媒を大部分留去し、ジエチルエーテルを加え、反応液をアルゴン雰囲気下でろ過すると表題化合物が 54.5mg 得られる。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 6.54 (brd, 2H), 6.73 (brd, 2H), 7.37 (brd, 2H), 7.42-7.59 (brd, 2H), 7.75 (brd, 2H), 7.88 (brd, 2H), 8.05 (t, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H), 8.23 (brd, 2H), 8.95 (dd, $J = 8.6, 1.4\text{ Hz}$, 2H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 127.7, 128.0, 129.7, 130.1, 131.9, 136.6, 137.5, 139.7, 144.8, 151.0, 207.6. IR (KBr) 1578, 1359, 1087, 704, 623, 541.

ジチアン

30ml 二径ナスフラスコに () のトルエン (2.0ml) 溶液を入れ、攪拌しながら 50°C にてジカチオン mg () を加える。反応液は約 9 時間で緑色となり、初めほとんど溶けていなかったジカチオンの大部分が溶ける。この反応液に炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液を加えることによって反応を停止する。有機物を酢酸エチルによって 3 回抽出し、合わせた有機相を飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧留去して得られる残渣を、分取用薄層クロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチルが 5 : 1 の混合溶媒を展開溶媒として展開) で分離精製することによって、が得られる。

還元体

m.p. 258°C . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.86-6.96 (m, 20H), 7.19 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 2H), 7.55 (t, $J = 7.8\text{ Hz}$, 2H), 7.77 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 75.1, 123.1, 123.3, 125.2, 128.0, 130.8, 131.3, 144.8, 149.8. IR (neat) ν 3055, 1585, 1490, 1438, 906, 809, 781, 727, 696. 白色固体.

スルホン

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.73 (t, $J = 6.4\text{ Hz}$, 2H), 3.43 (t, $J = 7.0\text{ Hz}$, 2H), 2.62 (m, 2H).

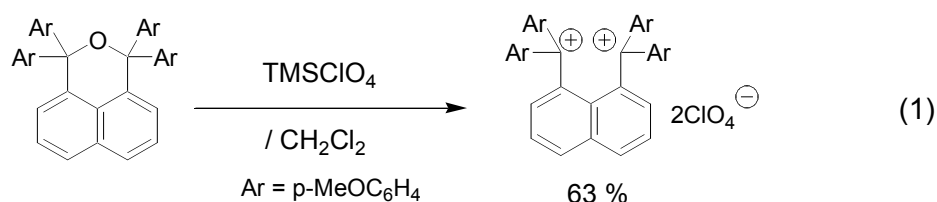
二量体

30ml 二径ナスフラスコに N,N-ジエチルアニリン 36,8mg (0.25mmol) の塩化メチレン (2.0ml) 溶液を入れ、攪拌しながら -78°C にてジカチオン 63.0mg (0.096mmol) を加える。反応液は約 30 分で緑色に、さらに約 30 分して茶色となり、この反応液に炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液を加えることによって反応を停止する。有機物を酢酸エチルによって 3 回抽出し、合わせた有機相を飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧留去して得られる残渣を、分取用薄層クロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル：クロロホルムが 10：1：10 の混合溶媒を展開溶媒として展開) で分離精製することによって、が得られる。

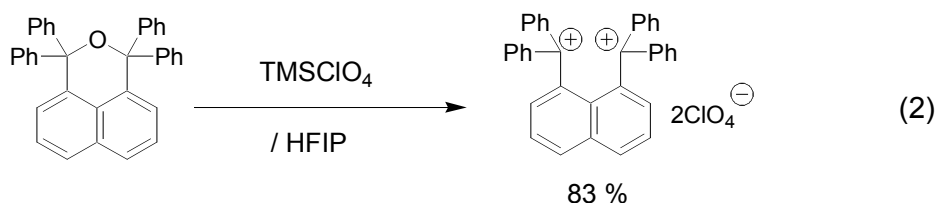
結論

本論分は、「新しいビス（トリアリールメチル）ジカチオンの合成」と題し、一章三節からなっている。筆者はナフタレンの 1,8 位にカチオン中心を有する新規なジカチオンの合成に成功し、これを用いたアニリンの酸化的カップリング反応を見出した。

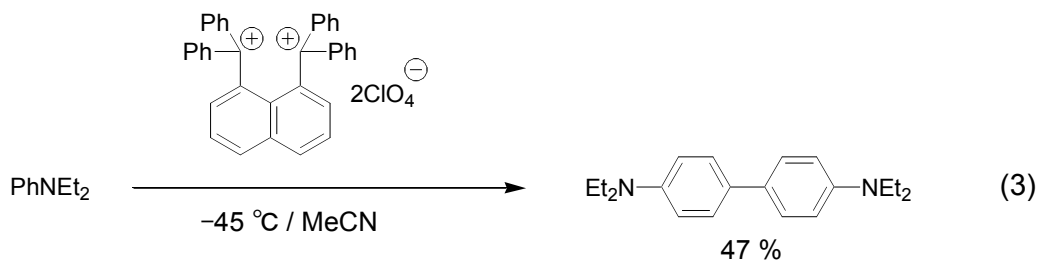
本論ではまず、アリール基上に電子供与性置換基であるメトキシ基を有し、安定化を受けているジカチオンの合成を行った（式 1）。



しかし、このジカチオンの反応性は非常に低いものであった。そこで、アリール基上に電子供与基を持たないジカチオンの合成を検討したところ、ヘキサフルオロイソプロピルアルコールを溶媒として用いることで、その合成に成功した（式 2）。



さらに、新たに調製したジカチオンを用いて種々反応を検討した結果、酸化的にアニリン誘導体のカップリング体が見られることを見出した（式 3）。今後、この反応の収率向上、及び求核剤の付加を試みる予定である。また、構造的にも興味深いこのジカチオンを用いて、新しい反応の開発を目指したいと考えている。



引用文献

- (1) D. F. Duxbury, *Chem. Rev.*, **93**, 381 (1993).
- (2) H. J. Dauben, L. R. Honnen, K. M. Harman, *J. Org. Chem.*, **25**, 1442 (1960).
- (3) G. A. Olah, J. J. Svoboda, J. A. Olah, *Synthesis*, **1972**, 544.
- (4) T. Mukaiyama, M. Tamura, S. Kobayashi, *Chem. Lett.*, **1986**, 1017.
- (5) S. Kobayashi, M. Murakami, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, **1984**, 1529.
- (6) M. B. Stringer, D. Wege, *Tetrahedron Lett.*, **18**, 65 (1977).
- (7) A. J. Pearson, M. N. I. Khar, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1407 (1985), A. J. Pearson, M. N. I. Khar, *J. Org. Chem.*, **50**, 5276 (1985).
- (8) E. J. Corey, S. W. Walinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8932 (1972).
- (9) R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Commun.*, **1968**, 723.
- (10) M. Yamaguchi, A. Hayashi, T. Minami, *J. Org. Chem.*, **56**, 4091 (1991).
- (11) D. Badone, U. Guzzi, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 3603 (1993).
- (12) F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 1485 (1992).
- (13) J. K. Stille, P. K. Wong, *J. Org. Chem.*, **40**, 532 (1975).
- (14) T. Ooi, E. Tayama, M. Takahashi, K. Maruoka, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 7403 (1997).
- (15) T. Suzuki, J. Nishida, T. Tsuji, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**, 1329 (1997), T. Suzuki, J. Nishida, T. Tsuji, *Chem. Commun.*, **1998**, 2193.
- (16) S. Vyskocil, et al., *Chem. Eur. J.*, **8**, 4633 (2002).
- (17) R. I. Letsinger, J. A. Gilpin, W. J. Vullo, *J. Org. Chem.*, **27**, 672 (1962).
- (18) W. Haudong, F. P. Gabbai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 184 (2004).
- (19) F. L. Schadt, P. V. R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 2335 (1974).

謝辞

本卒業研究を進めるにあたり、終止ご指導ご鞭撻を賜りました本学教授、奈良坂紘一先生に心から感謝致します。

また、本研究を進めるにあたり、直接ご指導頂きました本学助教授市川淳士博士、並びに、齋藤輝伸氏に心から感謝致します。

実験を進める上で数々の有益なご助言を頂きました本学助手北村充博士、本学助手山根基博士ならびに奈良坂研究室の皆様に深く感謝致します。

X線結晶解析をして頂きました本学助手狩野直和博士、CV測定機器を使わせて下さいました西原寛教授に深く感謝致します。

また、元素分析をして頂きました化学教室元素分析室の皆様をはじめとして、化学教室関係者の皆様には多岐に渡りお世話になりました。この場を借りて感謝の意を表します。

そして、今の自分を支え、形作ってくれました父彰宏、母恵子、弟朋、直に感謝いたします。また、自分を支えてくれている友人たちに感謝いたします。

平成 16 年 3 月 17 日