

Title	ジヘテロシクロファンの合成と構造特異性に関する研究
Author(s)	樋口, 弘行
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1385
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

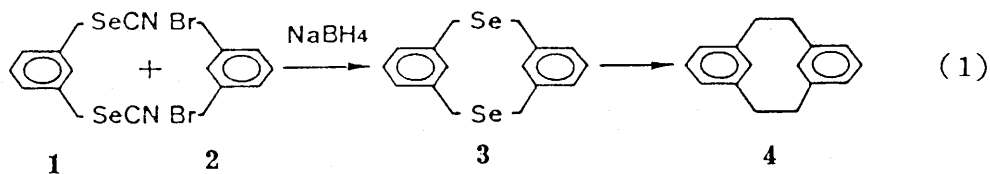
Osaka University

氏名・(本籍)	樋口 弘 行
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 6238 号
学位授与の日付	昭和 58 年 12 月 13 日
学位授与の要件	理学研究科 有機化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	ジヘテロシクロファン ¹ の合成と構造特異性に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 三角 莊一 (副査) 教授 花房 昭静 教授 村田 一郎

論 文 内 容 の 要 旨

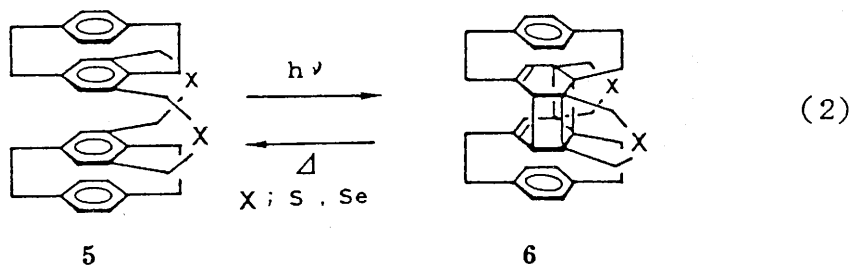
有機イオウ化合物を用いる合成手法は、シクロファン化学の著しい発展に大きく寄与して来た。このイオウと同じカルコゲン原子同族体にセレンがある。セレン系化合物は対応するイオウ系に較べて一般に反応性が高く、時として反応の制御が困難である。一方、その性質に関する情報量が十分でない点もあって有機合成面での利用については今日迄あまり注目されなかった。しかし、セレン系化合物の持つこうした高い反応性は、より温和な条件下、高収率合成法としての応用開発の可能性を強く示唆している。著者は、有機セレン化合物の熱的および光化学的性質に着目して炭素-炭素結合の新しい合成法の開発、ひいては、シクロファン¹の一般合成法の確立を目的として本研究に着手した。

ベンジル位炭素のような活性メチレン-セレン結合あるいはジセレニド類のセレン-セレン結合の多くは、熱的開裂が非常に起こり易いことを見出した。これを利用して、非環状セレニド類の気相熱分解法によりビベンジル類を初め、有用なオレフィン類の高収率合成に成功した。また、中間体環状セレニド、すなわち、セレナシクロファン²の合成には、還元的条件下でカップリング反応を行なうことにより高収率一般法を開発した(式1)。これによって、従来の方法では得られない非対称成分から成るセレナシクロファン類の合成も可能となり、収率の点でも多くの場合が対応するジチアシクロファン類合成



に優る。更にこれら環状セレンドを合成中間体とし、熱分解条件・光脱セレン化条件等を適用してシクロファン類の新しい一般合成法の確立にも成功した。

架橋鎖にイオウやセレンのヘテロ原子を含む積層型ジヘテロシクロファン $\underline{5}$ は、光脱カルコゲン原子反応により新しい型の積層シクロファンの合成を行なったところ、予想に反して高歪化合物 $\underline{6}$ へ異性化し、このものは逆に熱により元のシクロファン $\underline{5}$ を再生するという興味あるフォトクロミズムを呈することを発見した (式2)。この異性化反応は、従来の多層シクロファン類には見出されない異常反応で



あり、ベンゼンの光二量化という点でも初めて見出された例である。本異性化反応の性質を明らかにするとともに、光・熱両異性化過程に及ぼすカルコゲン原子の効果およびフォトクロミズムに関する駆動力の本質等の観点から研究を行なった。

上記異性化反応は、ボート型に歪んだベンゼン環が対面して存在することによる積層型シクロファンの構造特異性に基づくフォトクロミズムであることが明らかとなった。更に、i) ジヒドロピレン-メタシクロファン-ジェン原子価異性、ii) ジヘテロ [3.3] メタシクロファンのアンチ型-シン型配座異性、の系を取挙げ、(式2)の反応に関連して $\underline{5}$ のようなシクロファンと同様の架橋様式を導入することによる積層効果について研究を行なった。

論文審査の結果の要旨

芳香環積層化合物、いわゆるシクロファンは、グラファイト、電荷移動錯体、芳香環励起二量体などにみられる芳香環のスタッキング相互作用を検討するに適したモデルとして、三十年にわたって活発に研究されてきた。樋口君は新種の多層シクロファンの合成と物性の研究を行うため、先ず硫黄とかセレン原子を架橋鎖に含む中間体から、カルコゲン原子脱離反応による新合成法の検討から始め、その反応の多層シクロファン合成への応用を続けて行った。

既知の硫黄架橋シクロファン化学を基盤に、樋口君はセレン同族体の高い反応性を利用して、熱および光脱セレン反応により一連のビベンジル誘導体、オレフィン類の高収率一般合成法を見出した。また、この方法を環状ビスセレンドに適用することにより目的のシクロファン類の一般合成法を開発した。特に、中間体ビスセレンド合成の秀れた改良法と併せて、光脱セレン反応による方法は他の脱セレン反応および既知のすべての脱硫黄反応に比較して収率の点で優っている。

この研究中、新しい型の四層シクロファンの場合には光脱カルコゲン原子反応は起らず、予想外の高歪化合物へ異性化し、またその光異性体が逆に熱反応により元に戻るといふ、いわゆるフォトクロミズムを呈することを見出した。他の類似化合物との比較検討によりフォトクロミズムを示すための構造因子を明らかにした。この現象は従来の多層シクロファンに見られないばかりでなく、ベンゼンの光二量化という点できわめて注目に値する研究成果である。

このように樋口君の研究は、積層化合物の構造特異性について重要な知見を得たもので、その寄与するところ少なからぬものがあり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。