

Title	CHEMISTRY OF NON-KEKULÉ TYPE ODD-ALTERNANT AND EVEN-ALTERNANT HYDRCARBONS
Author(s)	Hara, Osamu
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/24457">https://hdl.handle.net/11094/24457</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

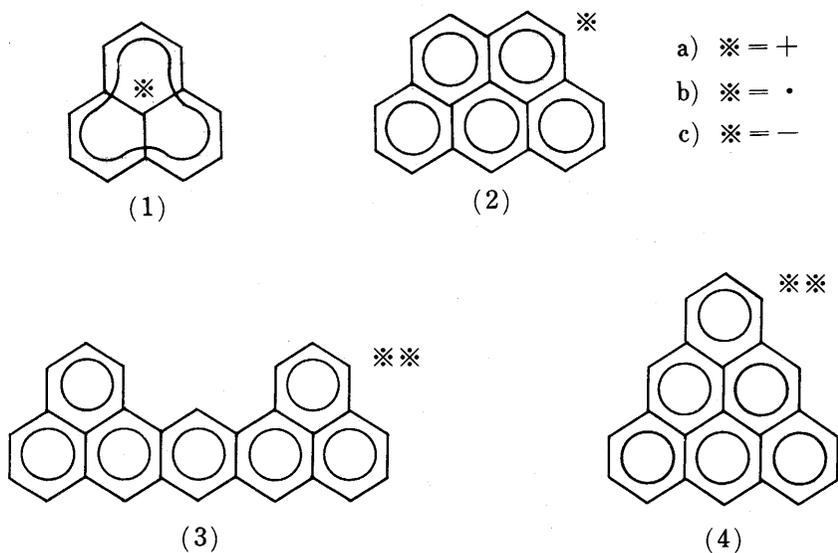
[11]

氏名・(本籍)	原 <sup>はら</sup> 修 <sup>おし</sup>
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 3862 号
学位授与の日付	昭和 52 年 3 月 25 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	非ケクレ型奇交互及び偶交互炭化水素の化学
論文審査委員	(主査) 教授 村田 一郎 (副査) 教授 中川 正澄 教授 三角 荘一

### 論 文 内 容 の 要 旨

ケクレ型共鳴構造式を書くことのできない、いわゆる非ケクレ型炭化水素は理論的な興味の下に、多くの実験的研究がなされて来た。殊にその代表例であるフェナレニル系化合物(1)に関してはそのカチオン(1a)、ラジカル(1b)、アニオン(1c)を含めて詳細な研究が行はれている。しかるにその高級ベンゾローグに関する研究例が少なく、その理論的予想の是非を実験的に確かめる事は極めて興味ある課題である。そこで筆者らは(1)同様、奇交互炭化水素でありそれ故分子軌道理論より1個の非結合性軌道の存在が予想されるベンゾ[cd]ピレニル系化合物(2)のアニオン(2c)を新たに合成し、そのカチオン(2a)と共にNMRスペクトルの解析を行い、(2a)及び(2c)の荷電の分布がHMO法の結果とよく一致する事を示した。更に上記(2)の特異な電子的性質より興味を持たれる、(2)に環外メチレン基を導入した化合物、メチレンベンゾ[cd]ピレンとその誘導体の合成を行い、その化学的及び物理的性質に関し興味ある結果を得た。

次に非ケクレ型偶交互炭化水素であり、2個の非結合性軌道の存在が予想される、ジベンジ[de;jk]ペンタセニル系化合物(3)のジカチオン(3a)、ジアニオン(3c)、及びトリアングレニルジアニオン(4c)の合成を行い、その荷電の分布がHMO法の結果とよく一致する事を明らかにした。この事は非ケクレ型炭化水素に対する単純ヒュッケル理論の正当性を実験的に証明した事になる。



### 論文の審査結果の要旨

原君は非ケクレ型交互炭化水素が星組炭素数と非星組炭素数の差に等しい数の非結合性分子軌道をもつことに着目し、種々の縮合多環状炭化水素のイオン種を合成し、これらの物理性化学性の研究によって単純ヒュッケル理論の妥当性を検討すべく研究を行った。

まずベンゾ[cd]ピレニル系について、そのカチオンおよびアニオンを合成し<sup>1</sup>H-NMRにおける各プロトンの化学シフトが炭素原子上の電荷分布と極めて良く対応し、理論の予測通り星組炭素原子にのみ電荷をもつ系であることを見出した。また種々のエキソメチレン誘導体の合成を行い、これらの化合物の反応性ならびに縮合多環状化合物への誘導に成功した。

次に二個の非結合性分子軌道をもつことが推定されていたジベンゾ[de, jk]ペンタセニル系を取り上げて合成研究を行い、イオン種としては予想通り二価のカチオンおよびアニオンが存在しうること認め、これらの分光学的な研究から $C_{2v}$ 点群に属するイオン種であり、典型的な交互炭化水素としての電荷分布をもつことを始めて実験的に立証した。

最後に $D_{3h}$ 点群に属する炭化水素として古くから理論的興味の対象となっていたトリアングレニル系を合成し、そのジアニオンを得ることに成功した。このアニオンは<sup>1</sup>H-NMRで三種のプロトンの吸収を示すのみで、四十年来の推定に対する実験的な解決を与えることができた。

これらの成果は芳香族炭化水素の化学に対して貴重な知見を加えたものであって、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。