

Title	X線法によって明らかにされたペルクロール (3, 4-ジメチレンシクロブテン) の二重体の異性化について
Author(s)	古崎, 昭雄
Citation	大阪大学, 1968, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29504
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

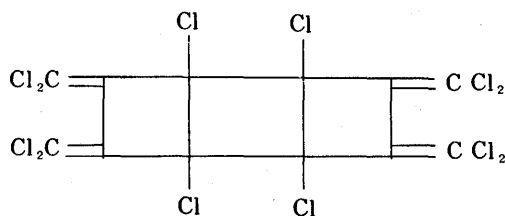
Osaka University

氏名・(本籍)	古 崎 昭 雄 ゆる さき あき お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1 4 6 2 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 3 月 28 日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文名	X線法によって明らかにされたペルクロール(3,4-ジメチレンシクロブテン)の二重体の異性化について
論文審査委員	(主査) 教授 角戸 正夫 (副査) 教授 関 集三 教授 森本 信男

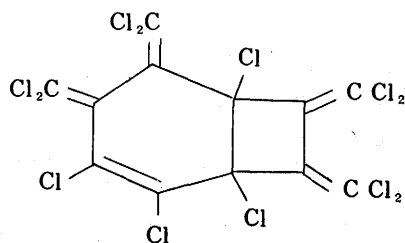
論 文 内 容 の 要 旨

大阪市立大学原子力調査研究室の藤野等は最近次の様な研究結果を報告した。ペルクロール(3,4-ジメチレンシクロブテン)を加熱すると、その二量体に相当する分子式 $C_{12}Cl_{12}$ を有する4つの物質Ⅱ, Ⅲa, Ⅲb, 及びⅣが得られる。これ等の物質の中、いずれが生成するかはその加熱温度に依存し、しかも加熱温度を次第に上げていくと、Ⅱ→Ⅲa+Ⅲb→Ⅳなる異性化が次々に起こる。

これ等4つの異性体の中、Ⅱは化学的データからその平面構造式はⅤであり、3つの四員環の結合に関しては anti-form であると考えられていた。



V



VI

ⅢaとⅢbについては、IRスペクトルが非常によく似ていることから同一の平面構造式をもっと見なされ、Ⅳが提出された。一方Ⅳについては熱反応で得られる収量が非常に悪いので、化学的に分子構造を決定することは困難と思われた。これ等4つの異性体の分子構造を決定し、次々に起こる異性化反応の機構を考察しようと試みた。

実際に結晶構造解析を行なったのはⅡとⅣ、及びⅢaの二塩化物であり、これ等の試料は全て藤野教授より提供された。ⅢaもⅢbも直接X線解析で構造を決めていないが、Ⅱ、Ⅳ及びⅢaの二塩化物

の構造と、藤野等によって提供された有機化学的な情報により、それ等の構造を一義的に推定することができた。その結果、ⅢaとⅢbの平面構造式としてはⅣは不適當であることがわかった。一方Ⅱの構造は、有機化学的に推定されたⅤに一致した。

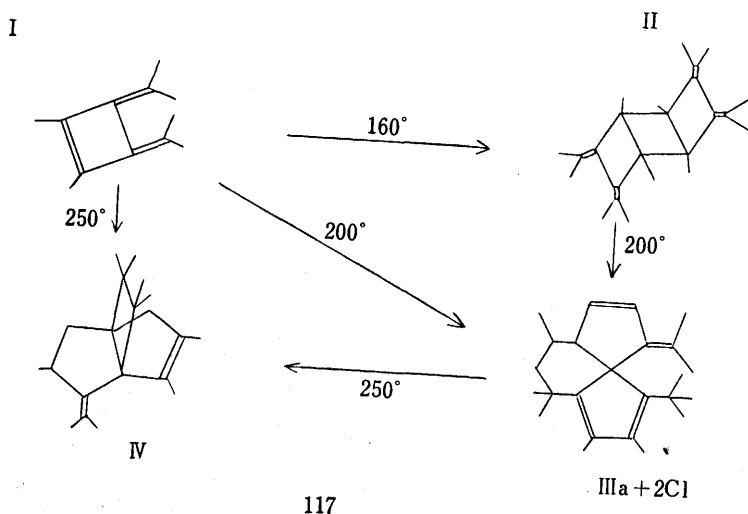
かくて得られた4つの異性体の分子構造はこれ等の間に起こる一連の異性化反応を説明することができ、Ⅲaからその二塩化物を生成する反応は塩素の1, 6-付加によって説明することができた。

論文の審査結果の要旨

本論文はペルクロール(3, 4-ジメチレンシクロブテン)の結晶状態における熱による異性化(Ⅱ, Ⅲa, Ⅲb, Ⅳ型)を、その結晶構造解析によりこれら各異性体の骨格構造を明らかにし、かつこれら相互の転移の機構について考察したものである。

Ⅱ型については、従来化学的データから予想されていた構造と一致していた。またⅢbへの異性化は四員環三つを接続する結合2本の切断であることがわかった。またⅢaからⅣへの反応はⅢaの八員環が一つの中間の再結合によって一つの四員環と二つの五員環を形成したものであることなどが、それらの反応の難異、骨格の立体的安定性などから無理なく説明することができた。

これらについては次の図に示す。



以上古崎君の論文は、全く水素を含まず、塩素のみを含む多節環状体の骨格構造を明らかにし、また熱によるその異性化の機構を明らかにしたもので、そのX線解析完成の意義と共に有機構造化学への寄与も大きいと考えられ、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。