



Title	クムレン結合上のカルボニウムイオンに関する研究 : アレニルおよびブタトリエニルカチオンの分子内環化反応
Author(s)	小林, 進二郎
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30517
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	小 林 進 二 郎
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 2417 号
学位授与の日付	昭和46年12月15日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	クムレン結合上のカルボニウムイオンに関する研究 —アレンルおよびブタトリエニルカチオンの分子内環化反応—
論文審査委員	(主査) 教授 中川 正澄 (副査) 教授 湯川 泰秀 教授 村田 一郎 教授 三角 荘一

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は最近注目されている二置換カルボニウムイオンの中でも、まだほとんど明らかにされていないクムレン結合上に生成するカルボニウムイオンについて、その生成および反応性を明らかにすることを目的とした。そしてアレンルカチオンおよびブタトリエニルカチオンの生成およびそれらカチオンの分子内環化反応を明らかにした。さらに加溶媒分解反応および吸着分解反応によって生成するブタトリエニルカチオンの立体構造について考察した。

1.6-位に0-メトキシアリール基が置換したヘキサジインジオールはそのメトキシ基の位置で分子内環化反応して、ビス(ベンゾフラニル)アセチレンを与えた。すなわち、ヘキサジインジオールはハロゲン化水素酸と反応して一旦ジハロヘキサテトラエンとなる。しかしこのものはその生成条件下ですみやかに加溶媒分解反応を受けてベンゾフラニルハロブタトリエンを生成した。このハロブタトリエンは80%エタノールによる加溶媒分解またはアルミナまたはシリカゲルによる吸着分解反応によってビス(ベンゾフラニル)アセチレンを与えた。

これら二段の分子内環化反応はいずれも不飽和炭素-ハロゲン結合がイオニックに開裂して活性中間体としてクムレン結合上のカルボニウムイオン-アレンルおよびブタトリエニルカチオン-を生じそれがメトキシ基の求核的攻撃をうけて環化したものであることを明らかにした。

一般に不活性と考えられている不飽和炭素-ハロゲン結合のイオニック開裂がアレンルハライドおよびブタトリエニルハライドの場合には容易に起こるのは生成したアレンルおよびブタトリエニルカチオンが大きく共鳴安定化をうけているためであり、とくに陽電荷とクムレン結合内の π 電子との相互作用はハロクムレンに特有のものである。

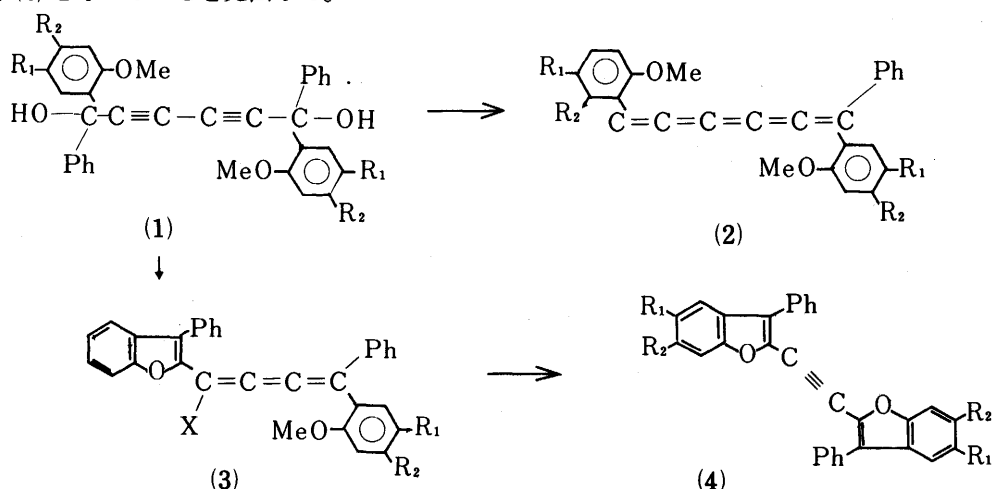
一般に二置換カルボニウムイオンは sp -混成をとった方が sp^2 -混成をとったよりも安定であると考えられている。ブタトリエニルカチオンも加溶媒分解反応によって生成すれば sp -混成した直線状構

造をしていると考えられたが、吸着分解反応によって生成したブタトリエニルカチオンは sq^2 -混成した折曲った構造をしていると考察した。折曲った構造の方が吸着剤表面との相互作用が大きいからである。

以上、カルボニウムイオンの研究の中で、ほとんど知られていなかったクムレン結合上に生成するカルボニウムイオン-アレニルおよびブタトリエニルカチオンについて、その生成および反応性を明らかにした。

論文の審査結果の要旨

小林君はヘキサジインジオール (1) にエーテル中で塩化第一スズの存在下に塩化水素を作用させると予想のごとくヘキサペンタエン誘導体 (2) を生成するが、ベンゼン-ヘキサン中ではハロゲンを含む化合物 (3) が生成し、このものはアルミナまたはシリカゲルクロマトグラフィーによりさらに変化し化合物 (4) を与えることを見出した。



同君は元素分析、NMR、UV スペクトルなどにより (3) はベンゾフランハロブタトリエン誘導体、(4) はビス(ベンゾフラン)アセチレン誘導体であることを明らかにした。(3) を80%エタノール中で加溶媒分解しても (4) が生成する。これらの反応は (1) の0-メチル基の脱離を伴う興味ある分子内閉環反応である。小林君はこの反応を電子スペクトルの時間的変化により追跡し、(1) がハロゲン化水素と反応してまずジハロヘキサテトラエン (5) を生成することを明らかにした。0-メトキシアリアル基の置換基 (R_1 , R_2) を種々変化させたときの (3) の加溶媒分解の反応速度を電子スペクトルの時間的変化から求め、置換基効果を検討した結果、(4) はハロゲン陰イオンを失ってアレニル陽イオン (6) を生成し、このものの閉環反応で (3) が生成し、(3) が再びハロゲン陰イオンを失ってブタトリエニル陽イオン (7) を経て (4) を与えるものと結論した。

以上の小林君の研究は従来知られる所の少なかったアレニルおよびブタトリエニル陽イオンについて新知見を加えたものであり、実験技術的にも優れたものである。よって本論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。