



Title	積層型ヘテロファンの合成と性質
Author(s)	溝上, 恵彬
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31115
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

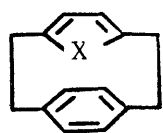
The University of Osaka

[17]

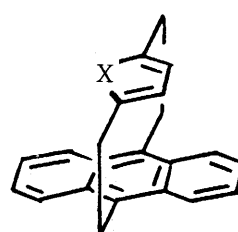
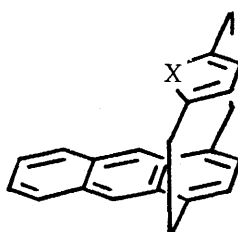
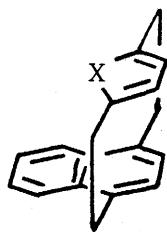
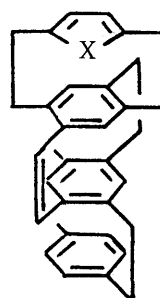
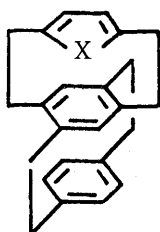
氏名・(本籍)	みぞ 溝	がみ 上	しげ 恵	よし 彬
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	3049	号	
学位授与の日付	昭和49年3月25日			
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	積層型ヘテロファンの合成と性質			
論文審査委員	(主査) 教授 三角 荘一			
	(副査) 教授 中川 正澄 教授 村田 一郎			

論文内容の要旨

序) 芳香環が分子内で積み重なった化合物は積層化合物と呼ばれ、 π 電子非結合相互作用研究のモデル化合物となっている。ベンゼン環同志が積み重なった積層化合物の研究例は、数多く知られ、その π 電子渡環相互作用に対する知見が、十分得られている。しかし、ベンゼンより芳香族性の低い、フラン、チオフェンなどのヘテロ芳香環を含む積層化合物の研究例は少なく、その π 電子渡環相互作用は明らかではない。そこで、本研究では、積層化合物研究の一環として、フラン、チオフェンなどのヘテロ芳香環を含む各種積層化合物を合成し、その物性の検討を行なった。



X=O, or S,



これらは、すべて芳香環が、メチレン鎖で環状に固定されているため、芳香環同志に強い渡環相互作用が期待される。合成法は、1.6 Hofmann脱離に基づく、交差縮合反応法を用いた。

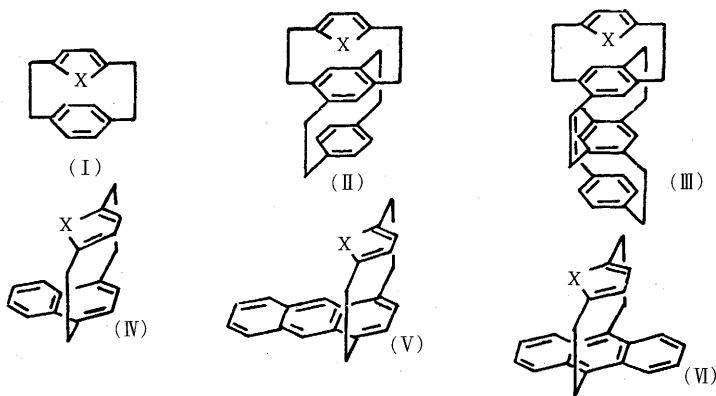
結果と考察) NMR spectral data から、ヘテロ芳香環の環電流による shielding effect は、ベンゼン、チオフェン、フランの順に低下することが示された。又、チオフェン環は常温で固定され、高温にしても反転する傾向を全く示さなかったのに対し、フラン環は、常温ですばやく内部反転をし、低温で固定されることがわかった。温度可変 NMR 測定から、フラン環の反転活性化エネルギーが見い出され、層が増す程、分子全体の歪みが増すにもかかわらず、活性化エネルギーは、低くなっていくことが明らかになった。電子スペクトルの測定から、ヘテロ環の π 電子渡環相互作用について知見が得られた。すなわち、[2.2] シクロファン系にチオフェン環を組み入れると、その渡環相互作用は、パラ架橋ベンゼン環と同程度になり、フラン環を組み入れると、メタ架橋ベンゼン環と同程度になる、という興味ある事実が見い出された。

このチオフェンとフランの渡環相互作用の差異は、相対するベンゼン環との π 電子の重なり方の程度の違いが反映されたものと結論した。又、相互作用の類似性から、ヘテロ芳香環の長波長吸収帯の遷移モーメントの方向についても考察を加えた。

積層型ヘテロファン-TCNE-complexes の最長波長吸収帯の吸収極大の考察から、ヘテロ環の渡環電子移動は、一方通行であると推論した。すなわち、ヘテロ環からベンゼン環への渡環電子移動は起りやすいが、逆にベンゼン環からヘテロ環への電子移動は、ほとんど起らないものと、考えられる。これは、 π 電子雲の重なり方の差異と、ヘテロ芳香環の方が、イオン化ポテンシャルが低いという事実に基づいて説明される。

論文の審査結果の要旨

芳香環が分子内で層状に積み重なった化合物は積層化合物と呼ばれ、 π 電子非結合相互作用の研究に適したモデル化合物である。しかしヘテロ芳香環を含む積層化合物の系統的な相互作用の研究例はない。本論文はフラン、チオフェンなどのヘテロ芳香環を含む積層化合物 (I~VI) の合成と π 電子の相互作用に関するものである。



合成はすべて相当する第四級アンモニウム塩基の1,6-ホフマン脱離交差縮合法、続くカラムクロマトグラフィー分離により行なった。NMRスペクトルよりそれらの積層ヘテロファンにおけるヘテロ芳香環の立体配座の知見を、また電子スペクトルとTCNE錯体のスペクトルを検討することにより π 電子系の相互作用におけるヘテロ環の差異について重要な知見を得ることができた。すなわち両ヘテロ芳香環の配座が相互作用に重要な寄与をしており、多層化とともに、ヘテロ環の特性が減少し、顕著な π 電子相互作用効果が表われることを明らかにした。更にTCNE錯体の電子スペクトルを多層化に伴う相互作用の増大と渡環電子移動の方向などによりよく説明されることが示された。

以上溝上君の研究は分子間相互作用のモデルとして積層ヘテロファンの芳香核 π 電子系の渡環相互作用について重要な知見を得たものであり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。