The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	積層型メタシクロファンの化学
Author(s)	梅本, 照雄
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31547
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【4】

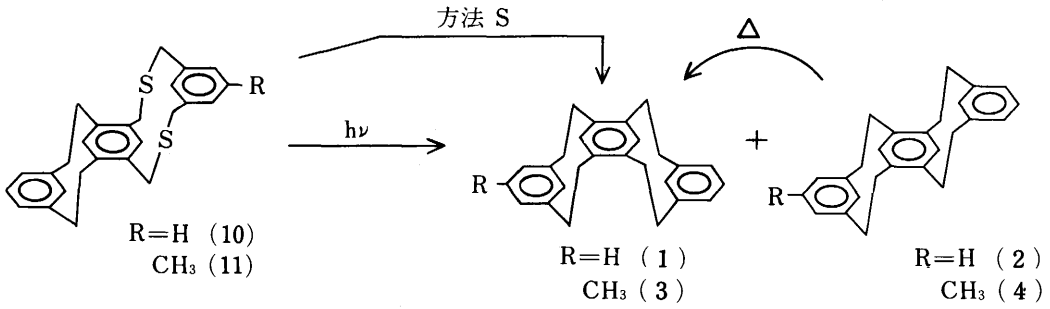
氏名・(本籍)	梅本照雄（うめもと てるお）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 3542 号
学位授与の日付	昭和51年3月25日
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**積層型メタシクロファンの化学**
論文審査委員	(主査) 教授 三角 荘一 (副査) 教授 湯川 泰秀　教授 村田 一郎

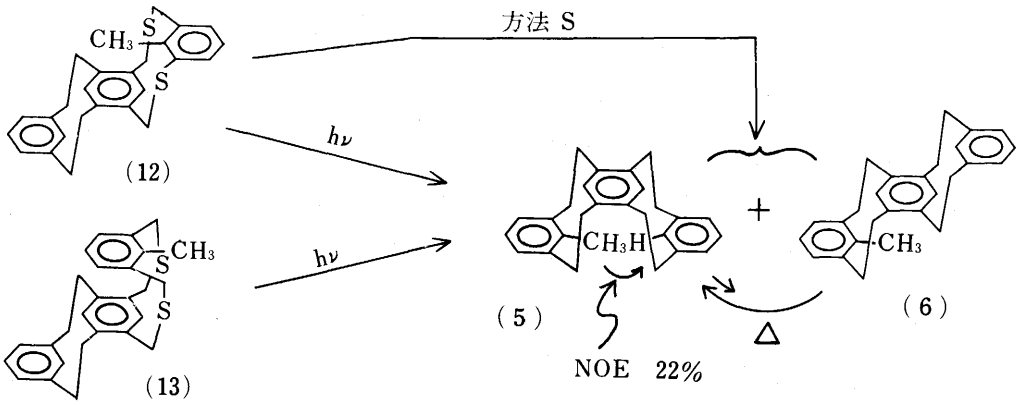
論文内容の要旨

〔2.2〕メタシンクロファンはひじょうに古く1899年にその合成が報告された。しかしそれは単なる報告にとどまりメタシクロファンが注目をあびるようになったのは1953年に発表されたX線構造解析であった。それ以来その特異な構造の故に多くの研究者の興味の対象となった。ベンゼン環をさらに積み重ねた積層型メタシクロファンはπ電子雲の積み重なりから期待される物性や種々の構造異性体の可能性から興味がある。

本研究は積層型メタシクロファンの種々の異性体(1)〜(9)の合成，物性を検討し，さらにその特異な渡環反応を使って多核縮合芳香環を含む新しい型のメタシクロファン(14)〜(18)，(25)の合成，ピレン型多核縮合芳香環(20)，(21)の合成及びピレノファン(24)，(29)，(30)の合成を行なったものである。

三層メタシクロファンの異性体とその誘導体の合成は*Stevens*転位の後*Raney Ni*脱硫反応の方法（方法S）と亜リン酸トリエチル溶媒中光脱硫反応によって行なった。





(10), (11)の光脱硫反応では二種の構造異性体が得られるが方法Sによってはただ一種の異性体しか得られない。(12), (13)の場合はどちらの方法によっても二種の異性体が得られるが方法Sの場合は(5)が圧倒的に多い。

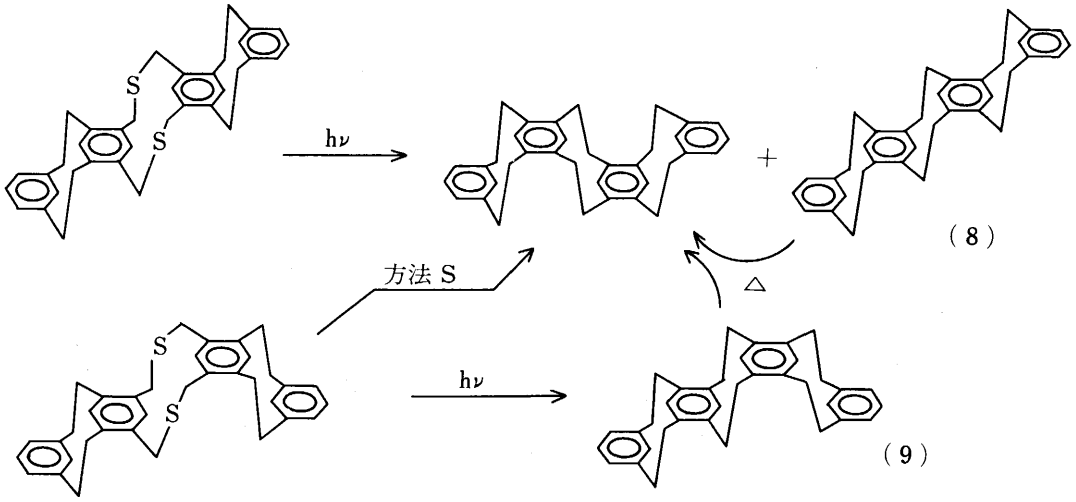
ここで興味あることに異性体間に容易な熱異性化の現象が見い出された。すなわち(2)と(4)はトルエン－d_8中100℃で3～4分後にそれぞれ(1)と(3)との1：1混合物となり約20分後に(1)と(3)にほぼ完全に異性化する。(6)は同条件下約10分後に(5)との1：1混合物となり最終的に1：17の平衡混合物となった。(5)からも同一の平衡混合化となった。分子模型の考察から(5)はメチル基と芳香族内部プロトンとの間に大きな立体反撥が予想されるにもかかわらずなお(5)のような構造異性体が熱的に安定ということは興味ある事実である。従ってそのような大きな反撥のない(1)や(3)ではもっと大きな安定性を示すはずであり熱異性化の実験もそれを支持している。

その安定差の原因は主に積層型メタシクロファンに特有の中央のベンゼン環の歪に帰因する歪エネルギーの差によるものと考えた。すなわち(1)のような構造では中央の環では舟型，一方(2)のような構造では椅子型と予想される。事実(1)の笠井らによるX線構造解析の結果中央の環は舟型をしていた。熱異性化の結果は舟型ベンゼン環の方が椅子型よりも安定ということを示しているが岩村らによるその理論的解析の結果とも一致した。また熱異性化の*Kinetics*測定により容易な異性化は(2)のような構造異性体の基定状態における不安定化によることを明らかにした。

さらに驚くべきことにその熱異性化は塩化メチレン中テトラシアノエチレン（TCNE）を加えることによって促進されるということがわかった。このことはTCNEとπ－錯体を形成することによって電子的かたよりを生ずるため環反転が起きやすくなったものと考えられる。

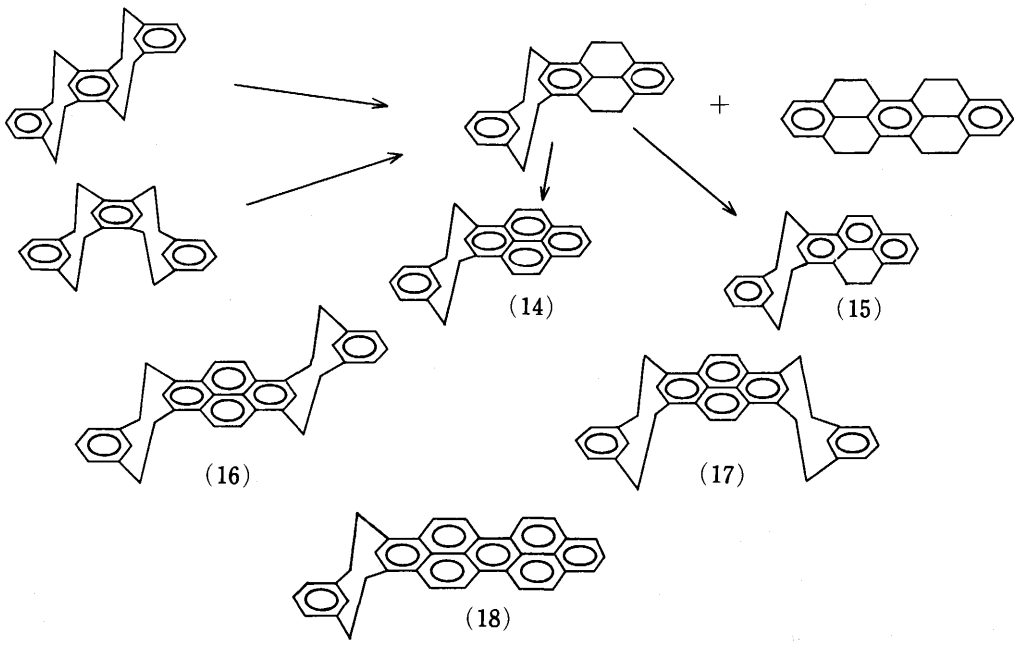
両異性体の特徴はNMRスペクトルにおいてその特異な芳香族内部プロトンのケミカルシフト値に顕著に反映している。一連の関連化合物の比較とX線構造解析の結果より異性体(1), (3), (5)において観測される大きな低磁場移動は第三のベンゼン環の異方性と立体圧縮効果によることを明らかにした。このことは核*Overhauser*効果の結果とも一致した。さらに^{13}C－NMRスペクトル，電子スペクトル，TCNE錯体吸収スペクトル，IRスペクトルに構造の特徴が観測された。

次に四層メタシクロファンの三つの異性体は次の経路で合成した。縮合反応によって生じる前駆体のジスルフィドの二つの異性体を分離しそれぞれを光脱硫反応又は方法Sで処理した。



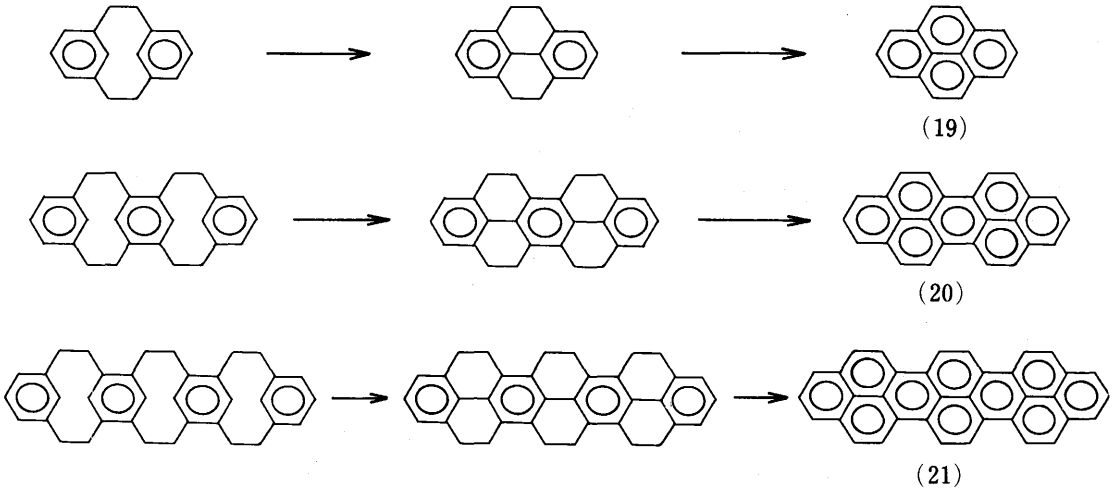
四層メタシクロファンにおいても(8)→(7), (9)→(7)の熱異性化が見られた。三層メタシクロファンの場合と同様に舟型ベンゼンが椅子型より安定であるということで説明できる。それらの NMR スペクトル解析によって積層型メタシクロファンにおいて芳香族内部プロトンのシフト値に加成性が成立することを見い出した。一連の電子スペクトル，IR スペクトルなどから構造に関する重要な知見を 与えた。

積層型メタシクロファンに求電子試薬として臭化ピリジニウム過臭化物を作用さすとメタシクロファンに特異な渡環反応が段階的に進行することを見い出した。得られた種々の渡環反応生成物を脱水素することによって一連の多核縮合芳香環を含む新しい型のメタシクロファン "*metacyclo－polynuclear carbophane*" を合成した。



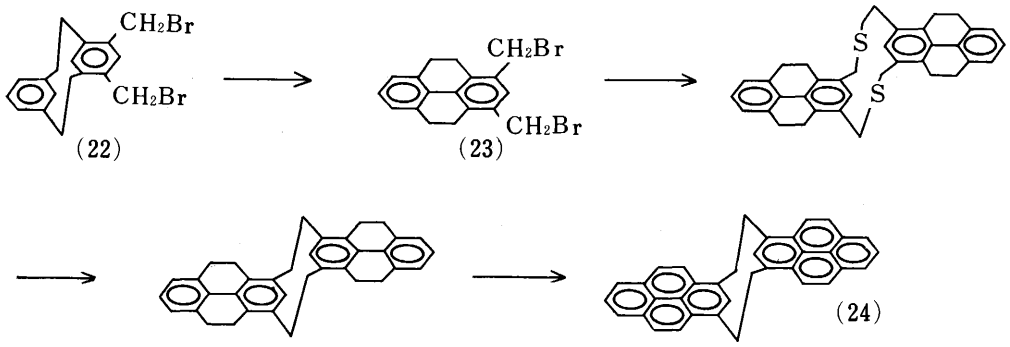
三層メタシクロファンから⒁と⒂を，四層メタシクロファンを同じく渡環反応—脱水素法によって⒃〜⒅を合成した。NMR，UV，けい光スペクトルにおいて興味あるデータを与えた。

また渡環反応—脱水素法は一連のピレン型多核縮合芳香環の合成別法として有用であることがわかった。



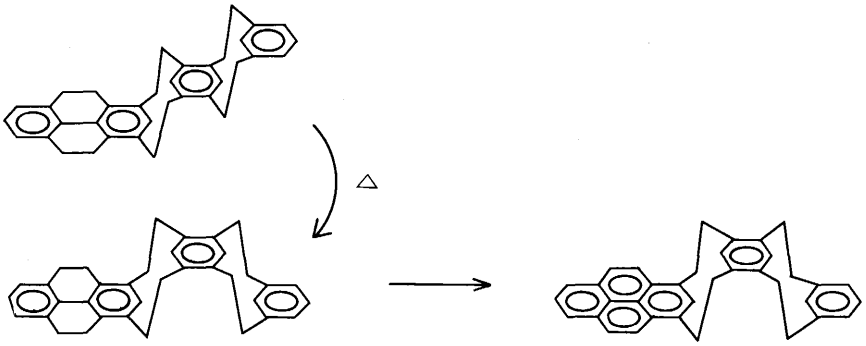
この合成法によって得られた新しい多核縮合芳香環⒇を“*teropyrene*”と命名した。電子スペクトルにおいて⒆→⒇の変化につれて規則的な長波長移動を観測した。

このようにメタシクロファンの渡環反応は縮合芳香環の合成にひじょうに役立つことがわかった。ではメタシクロファンを経て今まで切望されていながら未だ合成されていない〔2.2〕ピレノファンの合成はできないものだろうか。種々の検討の結果次の経路を採用した。



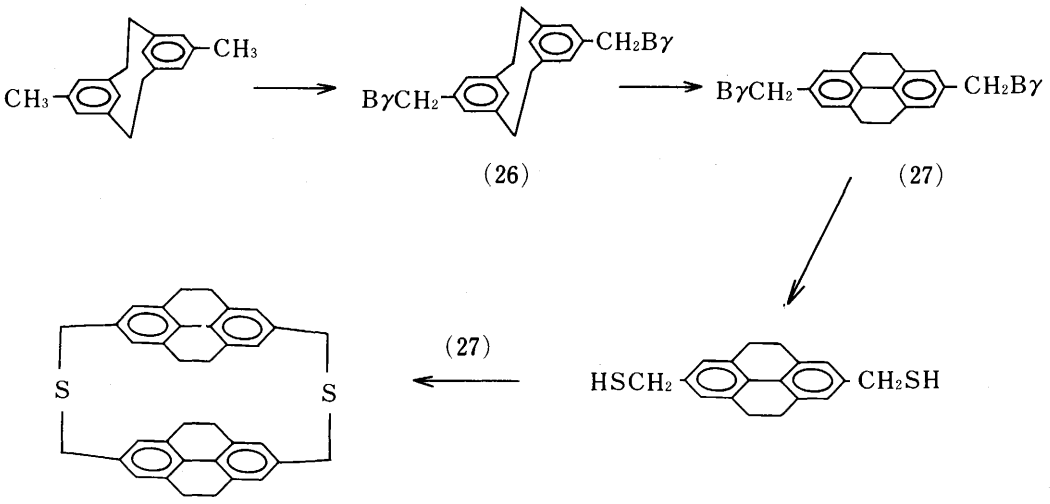
この経路は重要な段階として(22)の渡環反応を含み，官能基をもつメタシクロファンの渡環反応におけるはじめての例を提供した。これによって〔2.2〕ピレノファンとして最初の〔2.2〕(1,3)ピレノファン(24)が合成できた。(24)は無色結晶で電子スペクトルはピレンに比べ長波長移動，振動構造の消失を示した。

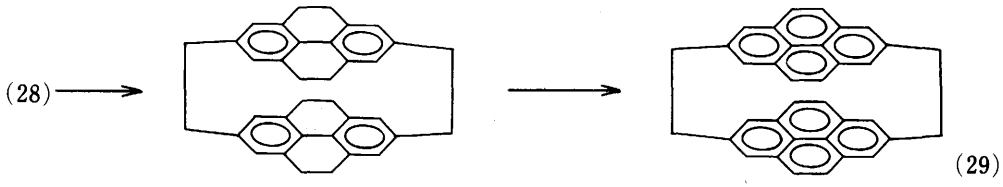
またこの経路によって異なった型の三層メタシクロピレノファン(25)の合成が可能になった。



(25)

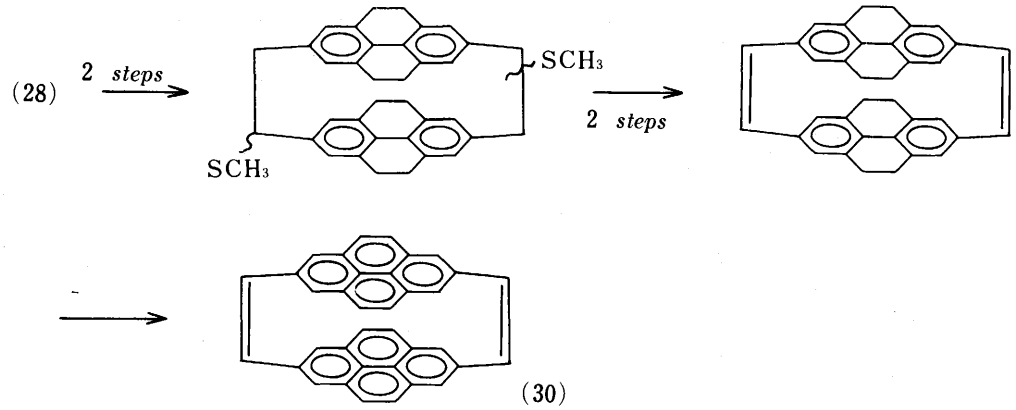
ではπ電子渡環相互作用及び*excimer*けい光研究からひじょうに重要である〔2.2〕(2,7) ピレノファン(29)の合成は可能ではないだろうか。検討の末(26)の渡環反応を鍵段階とする経路で成功した。





(29)

合成した(29)は黄色結晶で電子スペクトルは大きなπ電子渡環相互作用の存在を示唆している。さらに高ひずみ化合物である1，13—ジエン(30)の合成にも成功した。



(30)は黄色結晶でその電子スペクトルは(29)ときわめて類似しており二重結合の影響は小さい。一方NMRスペクトルにおいて芳香環とオレフィンプロトンのシフト値に逆転が観察された。

以上合成したピレノファンは最近特に注目を集めている *excimer* けい光研究のひじょうによいモデル化合物になることがわかった。

論文の審査結果の要旨

〔2.2〕メタシクロファンは芳香環の π 電子相互作用研究におけるモデル化合物として興味ある性質を持つことが知られていたが，梅本君はこの系列の多重積層化合物の合成に成功し極めて興味ある知見を得た。すなわち三層および四層〔2.2〕メタシクロファンに可能な配座異性体を全て合成し，その *nmr* スペクトル特に核 *Overhauser* 効果を元に構造異性を明らかにした。多層メタシクロファンの諸性質の中で最も興味あるものは，配座異性体間の熱異性化現象である。この異性化の速度論的研究より，梅本君はジグザグ型異性体がその他の異性体よりも安定であることを見出し，熱安定性の差は π 電子の渡環反発より生ずるベンゼン環のボート型および椅子型歪に由来するとの説を提唱した。この推論は理論的解析の結果とも一致し，また上記の配座解析も最近のX線結晶解析から確められたものであってシクロファン研究の最大のトピックスと考えられよう。

梅本君はさらに〔2.2〕メタシクロファンの特異的渡環反応を応用して，多層メタシクロファンより縮合芳香環を含むシクロファンおよびピレン型縮合芳香環の新合成法を確立した。また分子間励起二量体のけい光スペクトル研究におけるモデルとして理論面より極めて興味が持たれていた2種のピレノファンおよびその誘導体を，この渡環反応を巧みに用いることにより世界に先駆けて合成に成功し，予想通り特異な *excimer* けい光スペクトルの出現を示した。

以上の梅本君の研究はメタシクロファンの化学に新分野を開き，ベンゼン系芳香族化合物の構造化学に対する特筆すべき大きな寄与をなしたものであって，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。