The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ホモ芳香族カルベンおよびビニルカルベンの構造と反応性に関する研究
Author(s)	奥村, 和央
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32063
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

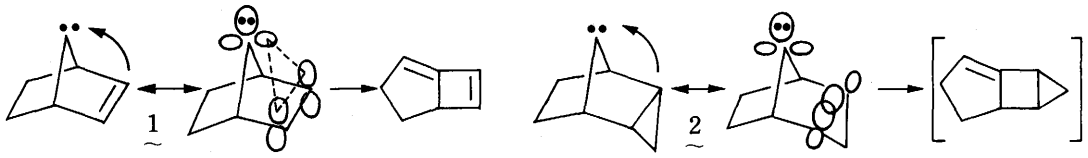
【54】

氏名・(本籍)	奥村和央（おくむらかずお）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 4306 号
学位授与の日付	昭和53年3月25日
学位授与の要件	基礎工学研究科 化学系 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**ホモ芳香族カルベンおよびビニルカルベンの構造と反応性に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 中崎 昌雄 (副査) 教授 結城 平明 教授 大塚齊之助 助教授 村橋 俊一

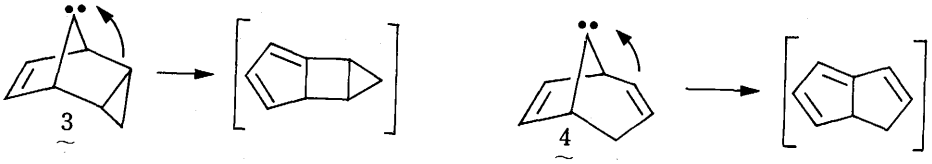
論文内容の要旨

有機化学で最も基礎的な反応中間体のカルベンは，今日では物理化学のみならず高歪化合物への活用など有機合成化学にとっても重要な中間体となっている。平面芳香族カルベンでは構成しるπ電子系によって，σ軌道に電子対が入ったσ^2の状態やp軌道に電子対の入ったp^2の状態をとり，それぞれσ軌道の電子対による親核性や空のp軌道による親電子性を示す。本研究は，このような平面芳香族カルベンの電子構造と反応性の関係をホモ芳香族系に拡張することができるかどうかを検討し，ビニルカルベンとの関連を明らかにするため行ったものである。

二価炭素の空のp軌道が関与するホモ共役の期待される系とし，2π電子系のカルベン(1)および(2)は，二価炭素の空のp軌道と二重結合のp軌道あるいは三員環のWalsh軌道がホモ共役し，その

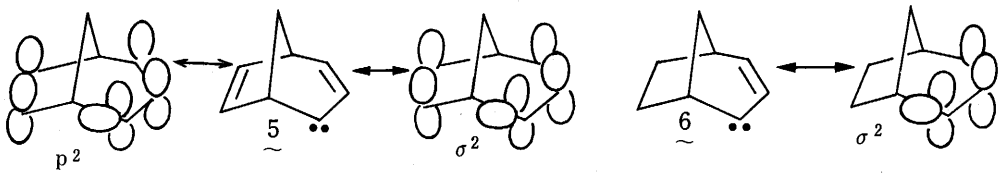


結果分子内転移反応を行うことを明らかにした。このホモ共役の強さを定量的に評価するためカルベン(3)および(4)を検討し，二価炭素の空のp軌道と二重結合のp軌道あるいは三員環のWalsh軌道と



の重なりの程度が反応性を支配することを明らかにした。

次に二価炭素の充足したp軌道が関与するホモ共役の期待される系としてカルベン(5)を検討した。



置換スチレンに対する相対的反応性を調べた所，求核性($\rho=0.25$)を示した。カルベン(5)は一重項状態であり，σ^2の電子構造のσ軌道かp²の電子構造のp²軌道がオレフィンのπ^*と相互作用したことになる。そこでこの点を明確にするためカルベン(6)を検討した結果，6はσ^2の電子構造の求核性を示した。従って5はσ^2の電子構造がオレフィンと反応したことになり，ホモ芳香族性による安定化の寄与はσ軌道からp軌道へ電子対を昇位するのに十分でないことが明らかになった。

論文の審査結果の要旨

本論文はカルベンの反応性に及ぼすホモ芳香族性の寄与を解明したものである。二価炭素のカルベンには空のp軌道と二電子の入ったσ軌道がある。空のp軌道がホモ共役系に含まれるカルベンとして7－ノルボルネニリデンおよびendo－トリミクロ〔3.2.1.0^{2,4}〕オクター8－イリデンを生成させ，ここでは二価炭素の空のp軌道と二重結合のp軌道，または三員環のWalsh軌道がホモ共役して2π電子系を形成し安定化していて，これが反応性を支配することを明らかにした。さらにトリシクロ〔3.2.1.0^{2,4}〕オクター6－エン－8－イリデン，およびビシクロ〔3.2.1.〕オクター2,6－ジエン－8－イリデンを発生させ，その反応性を検討し，ホモ共役の大きさはこれら軌道の重なりに支配されることを明らかにした。次にビシクロ〔3.2.1〕オクター2－エン－4－イリデンの反応を調べた結果，ビニルカルベンが求核性を示すことを始めて見い出した。これとビシクロ〔3 2,1〕オクター2,6－ジエン－4－イリデンが同様な反応性を示すことから，ビニルカルベンの特性を示すのは，p軌道がホモ共役に含まれる場合σ－p軌道への昇位エネルギーよりホモ共役による安定化エネルギーが小さいからであることを明らかにした。

以上の成果は，カルベンの電子構造と化学反応性の関係を解明したものであり，工学博士の学位を授与するに値するものと認める。