

Title	積層型 [2. 2] パラシクロファンの化学
Author(s)	堀田, 久範
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32102
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)	堀 田 久 範
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 4 2 1 7 号
学位授与の日付	昭 和 53 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 [2.2] パラ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 中川 正澄 教授 村田 一郎

論 文 内 容 の 要 旨

ベンゼン環のパラ位をエチレンで架橋し、接近させて層状に積み重ねたいわゆる積層型 [2.2] パラシクロファンは電子スペクトル等の物理的性質の研究から、多層化に伴って顕著な π 電子渡環相互作用を示すことが明らかにされている。一方これらシクロファンは架橋のメチレン鎖数が少ないことにより生ずる大きな π 電子反発のため多層化に伴ってその分子内歪が増大する。そのことは3層、4層 [2.2] パラシクロファンでは内側ベンゼン環が上下のベンゼン環からの圧縮によってtwist型にねじれ、大きくひずんでいることにより認められている。

しかし、このように興味ある積層型 [2.2] パラシクロファンの化学的性質に関する研究はまだ試みられていない。本論文の研究目的は積層型 [2.2] パラシクロファンの種々の試薬との反応を行ない、その結果を出発物の π 電子渡環相互作用並びに歪と関連づけることである。加えて、カルベン反応を通して得られる種々の型のトロピリオシクロファンにおける分子内電荷移動相互作用および積層型 [2.2] パラシクロファンオレフィン類の物理的性質について述べる。以下に研究内容を要約する。

1) 積層型 [2.2] パラシクロファンの合成は1,6-ホフマン脱離法によって行なわれているが、その収率は非常に低い。そこでこの反応の条件を種々検討して収率の向上をはかり、3層、4層 [2.2] パラシクロファンでは従来の方法に比べてそれぞれ12倍、30倍近くまで増加させることができた。この結果、燃焼熱の測定等かなりの量を必要とする物性研究も可能となった。

2) 積層型 [2.2] パラシクロファンのこれまでの物理的性質の研究の一環として2層～4層 [2.2] パラシクロファン類の ^{13}C -NMRスペクトルについて検討し、そのスペクトルにおける環電流効果や立体圧縮効果について知見を得た。中でも3層、4層 [2.2] パラシクロファンの内側ベンゼン環3

- 級炭素は上下のベンゼン環の π 電子との立体圧縮効果により4,7-ジメチル [2.2] パラシクロファンに対応する炭素原子より低磁場に移動するという注目すべき結果を得た。
- 3) 3層 [2.2] パラシクロファンを種々のフリーデルクラフツ酸 (例えば $\text{SnCl}_4\text{-HCl}$ 錯体) と処理するとメチレン架橋が二重転位するという珍しい骨格転位反応を見出し、歪解消を推進力とする反応機構を提案した。この反応により逐次合成の困難なプレーニテン骨格を有する積層型 [2.2] メタパラシクロファンを合成することができた。
 - 4) 3層 [2.2] パラシクロファンの親電子置換反応を検討した。ブロム化反応では内側芳香環に置換した生成物が、またアセチル化、ニトロ化反応では外側芳香環に置換した生成物が得られた。2層シクロファンと3層シクロファンで競争ブロム化反応を検討した結果、2層シクロファンはすべて回収され、3層シクロファンのみが反応した。3層シクロファンのこの大きな反応性の増大は中間体カチオンの安定化に帰因すると結論した。
 - 5) ズレン核を有する4,7-ジメチル、及び4,7,12,15-テトラメチル [2.2] パラシクロファンを硝酸銅-無水酢酸と反応させると、予想に反し、骨格の転位したシクロヘキサジエノン構造を有するシクロファンが主生成物として得られた。これらシクロファンの構造決定について述べ、さらにこの異常反応の機構についても考察した。
 - 6) 積層型 [2.2] パラシクロファンのトリカルボニルクロム錯体を合成し、その性質について検討を加えた。中でもIR スペクトルから配位子シクロファンにおける分子内 π 電子渡環相互作用が基底状態においても多層化に従って増大するという注目すべき結果を得た。また配位子交換反応や競争反応の研究から、配位子の反応性が多層化とともにわずかながら増大するという結果を得た。
 - 7) 多層の [2.2] シクロファンオレフィン類の最初の例として3層 [2.2] パラシクロファン-モノ、ジ、トリ、テトラエンを合成し、その性質について若干の検討を加えた。
 - 8) 非ベンゼン系シクロファンのうち、典型的な非ベンゼン系芳香族化合物として知られている比較的安定なトロピリウムイオンとベンゼンからなる積層型 [2.2] シクロファンの合成を計画した。これらシクロファンを積層型 [2.2] パラシクロファンのカルベン付加反応生成物をトリチル塩と処理することによって得ることができた。電子スペクトルの検討によってベンゼン環部からトロピリウムイオン環部への電荷移動が多層化とともに顕著に増大することを明らかにした。
 - 9) [2.2](1,4) トロピリオパラシクロファンと芳香環の重なりが異なる3種のシクロファンを合成し、それらの性質について検討したところ、重なりが最も小さい [2.2](1,3) トロピリオメタシクロファンでも大きな電荷移動相互作用を示すことがわかった。また電荷移動相互作用に対してはドナー、アクセプター間の距離と立体的な重なり方が重要であることがわかった。
 - 10) トロピリウムイオンとベンゼンの電荷移動相互作用について両環の距離の影響を調べるため、[n.n] (1,4) トロピリオパラシクロファン ($n=3,4$) を合成し、 $n=2$ のものと比較した。電子スペクトルの吸収極大位置から両芳香環の相互作用の大きさを見積ると [3.3] > [2.2] > [4.4] 系となり、両環の距離が最も接近している [2.2] 系より [3.3] 系の方が大きな相互作用を示すこ

とがわかった。

論文の審査結果の要旨

本研究は顕著な π 電子渡環相互作用と高度の歪みを併せもつ積層型 [2.2] パラシクロフェンの反応生成物の構造と物性の相関に関するものであって、架橋芳香族化学に重要な貢献をなした業績である。

多重積層 [2.2] パラシクロフェンの物性については既にかなり研究されているが、その化学的性質については全く未知であった。その理由は多層化合物合成における困難の大きさによるものである。そこで堀田君は先ず条件改良により多量合成法を確立した後、以下に述べる反応を行った。

先ずフリーデルクラフツ酸の触媒反応により、三層、四層パラシクロフェンの架橋鎖が二重転位するという特異な骨格転位を見出し、他の方法では合成困難なメタパラシクロフェンを含む生成物の構造決定を行い、また反応機構を提出した。

第二は親電子置換反応に関するものである。三層化合物の臭素化は予期に反して内部ベンゼン環に優先して起ること、競争反応の結果よりその反応速度は多層化に伴って増大することを明らかにした。またポリメチル二層化合物のニトロ化反応において骨格転位を伴った珍しいジェノン型シクロフェンの生成を観察した。その他種々の親電子置換反応による異常反応生成物の構造決定など示唆にとむ成果がみられる。

さらに、典型的非ベンゼン系芳香環として知られているトロピリウムイオンを含む二層、三層のシクロフェンを合成し、電子スペクトルより多層化に伴う分子内電荷移動相互作用の増大を明らかにした。また架橋位置の異なる各種の二層トロピリオシクロフェンおよび架橋鎖の長い [3.3] と [4.4] トロピリオパラシクロフェンを合成して、分子内電荷移動相互作用と2つの芳香環の相対配置、距離の関係についてきわめて興味深い相関関係をみいだしている。

その他三層 [2.2] パラシクロフェンオレフィン類の合成、一連の積層型 [2.2] パラシクロフェンの ^{13}C -NMRスペクトル解析、さらにそれらのクロムトリカルボニル錯体における π 電子渡環相互作用の多層化に伴う増大の観察などみるべき成果が多い。

以上、堀田君の積層型 [2.2] パラシクロフェンの化学的性質および反応生成物の物性に関する広汎な研究は、シクロフェンまたは積層化合物の化学の進歩に対して非常に重要な寄与をなしたものであり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。