



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | 積層型 [2.2] メタシクロファン類及びその関連化合物に関する研究  |
| Author(s)    | 川嶋, 利英  |
| Citation     | 大阪大学, 1979, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/32180">https://hdl.handle.net/11094/32180</a>   |
| 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

|         |                                    |
|---------|------------------------------------|
| 氏名・(本籍) | 川嶋利英                               |
| 学位の種類   | 理学博士                               |
| 学位記番号   | 第 4527 号                           |
| 学位授与の日付 | 昭和 54 年 3 月 24 日                   |
| 学位授与の要件 | 理学研究科 有機化学専攻<br>学位規則第 5 条第 1 項該当   |
| 学位論文題目  | 積層型 [2.2] メタシクロファン類及びその関連化合物に関する研究 |
| 論文審査委員  | (主査) 教授 三角 荘一<br>教授 中川 正澄 教授 村田 一郎 |

### 論文内容の要旨

標題の積層型シクロファンとは、 $\pi$ 電子系が三次元的に積み重なった構造を有する化合物である。これらは近年，“novel aromatics”として多くの研究者の注目を集めているもので、 $\pi$ 電子渡環相互作用の検討や他の分野で知られる種々の現象（例えば、電荷移動錯体における分子間相互作用や、光化学におけるエキサイマー、エキサイプレックス等の諸問題）を解明するためのモデル化合物として、合成が進められている。

積層型[2.2]メタシクロファンには、3層化合物で二種、4層化合物で三種の配座異性体が存在しているが、各々の間には熱異性化現象という興味ある挙動が見い出されている。この挙動は、各積層型メタシクロファンにおけるベンゼン環の変形と相関しており、椅子型に歪んだベンゼン環が、舟型に歪んだものより不安定であることに帰因している。この様に興味ある物性を有する積層型[2.2]メタシクロファンの化学性を研究することを初めとして、近年のシクロファン化学が抱えていた幾つかの課題について検討を行なった。以下に概要を示す。

- 1) [2.2]メタ系シクロファンの一般的簡易合成法として“flash-pyrolysis 法”を開発し、メタ系シクロファンの大量合成の道を拓いた。
- 2) 2層、3層、4層の[2.2]メタシクロファン類の親電子試剤による反応の検討から、これら分子の持つ歪みと反応の関係を明らかにした。又、各反応の詳細な検討、考察により、これまでに提案されていた反応機構の誤りを見い出した。すなわち、これらメタシクロファンにおいては、架橋ipso位に試薬の攻撃を受けるという特異な反応機構が明らかとなり、更に反応の遷移状態について興味ある知見を得た。

- 3) ピリジン環を含み持つ3層〔2.2〕メタシクロファンを合成し、積層型メタシクロファンに組み込まれたピリジン環内窒素原子の挙動を検討した。
- 4) 比較的簡単に合成できる〔2.2〕シクロファンを出発原料として、非ベンゼン系芳香族化合物、アズレンを成分とする新しい二種のパラシクロアズレノファンを合成した。各種スペクトルの考察から、分子内における成分同志の重なりと、 $\pi$ 電子渡環相互作用との関係を明らかにした。
- 5) 〔2.2〕メタシクロファン類を出発原料として、重なりの異なる三種の〔2.2〕ピレノファンを合成した。各種スペクトルの考察によって、ピレンエキサイマーの立体構造がかなり限定されたものであるという、極めて注目すべき結果が得られた。

### 論文の審査結果の要旨

多層〔2.2〕メタシクロファンはベンゼン環同志の $\pi$ 電子渡環相互作用を研究する目的で合成され、階段状の特異な構造をもつことで知られる芳香環積層化合物である。

本研究は、このような積層化合物の特異な構造と物性が化学性に及ぼす効果、反応の特異性とその応用を探る目的で行われた。そのため、先ず難点の多い既知合成法を再検討した結果、新たにフラッシュ熱分解法を開発、改良し、比較的大量合成に適した簡易合成法を確立した。

次いで、親電子試剤による異常な渡環反応の機構を明らかにするため、種々の多層〔2.2〕メタシクロファン誘導体について反応を行って、従来の反応機構に誤りのあることを指摘し、ipso位攻撃による新機構を提案した。この渡環反応の合成への応用例として〔2.2〕ピレノファンの研究がある。すなわち、〔2.2〕メタシクロファン誘導体より渡環反応を用いて計4種のピレノファンを合成した。それらピレノファンのスペクトル解析により、分子間励起二量体として知られるピレンエキサイマーがかなり限定された構造をもつというきわめて注目に値する結果を得るに至った。

さらに、3層メタシクロファンのピリジンanalogである〔2.2〕メタシクロピリジノファン3種と、非ベンゼン系芳香環アズレンを含む〔2.2〕パラシクロアズレノファン2種を合成し、ベンゼン以外の芳香環の分子内重なりと $\pi$ 電子渡環相互作用との相関性を明らかにした。

以上のように、多層〔2.2〕メタシクロファン及び関連化合物の化学的性質に関する川嶋君の広汎な研究は、シクロファンまたは積層化合物の化学の進歩にきわめて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る。