

Title	架橋部に π 電子系を組み込んだフェロセノファンの合成研究
Author(s)	清水, 巖
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34964
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

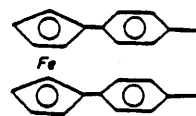
氏名・(本籍)	し 清	みず 水	いわお 巖
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	6 9 3 6	号
学位授与の日付	昭和 60 年 6 月 24 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当		
学位論文題目	架橋部に π 電子系を組み込んだフェロセノファンの合成研究		
論文審査委員	(主査) 教授 三角 莊一 (副査) 教授 村田 一郎 教授 高橋 成年		

論 文 内 容 の 要 旨

数多くのフェロセノファンが合成されているが、架橋部に π 電子系を有するフェロセノファンに関しては合成例が少なく、統一的観点からの研究はまだ行なわれていなかった。

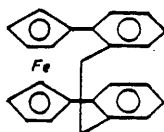
フェロセン自身、芳香族性やドナー性を有し、立体化学的にはシクロペンタジエニル環 (C_p 環) が動きうるなどの特徴を持っているので、架橋部に π 電子系を有するフェロセノファンの場合、特異な構造や物性が期待される。そこで種々のフェロセノファンを合成することにした。

1では、IRスペクトル、 1H -NMRスペクトル、電子スペクトルの測定の結果、架橋部 π 電子系間の交換反発によって、(1)ベンゼン環は歪み、(2)フェロセン部の C_p 環も平行から傾くこと、および、(3)フェロセン部分と π 電子系との共役などが観察された。

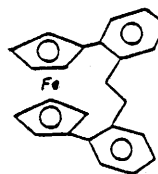


1

これに対し、2や3では C_p 環の平行からの傾きはなく、分子模型からも 1と異って分子全体の歪みは緩和されていることがわかった。

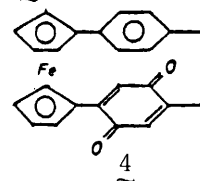


2

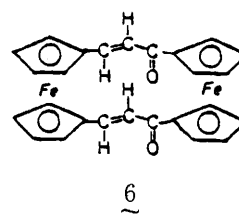
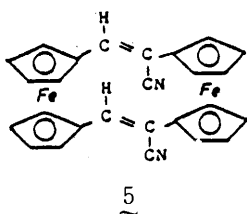


3

これまで合成されることがない電荷移動タイプのフェロセノファンとして、4を合成した。その電子スペクトル、比抵抗値、還元電位の測定により、ベンゼン環とキノン環との間の強い相互作用を確認した。

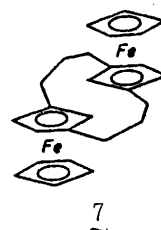


極性基（ニトリル基，カルボニル基）をもつフェロセノファン5，6の合成は，意外にもシン型のみを生むことを見出した。非結合極性基間の相互作用と考えられる。



これまで作られたことのない（1,3）置換フェロセノファン7を合成し，異常に大きな最長波長吸収のレッドシフトを見出した。その原因は分子軌道から，置換基のC_p面外変角によるものであることを明らかにした。

本論文のフェロセノファン類の合成とスペクトル研究は，他の金属アリーンスاندイッチ錯体を含むシクロファンの構造化学へも応用が期待される精緻な知見を生んだ。



論文の審査結果の要旨

清水君の研究はフェロセン分子を環の一部に含み，架橋部のπ電子系がシクロペンタジェニル環(C_p環)と共役した大環状化合物フェロセノファンの合成とその物性に関するものである。[m]，[m.n]，および[3.3]（1,3）フェロセノファンの骨格をもち，各種の不飽和系がC_p環と共役したモデル化合物を多数合成し，非環状の参照化合物との各種スペクトルの比較により構造と物性の相関性について以下に述べる興味ある知見を得た。

すなわち，架橋部不飽和系とC_p環との共役の他に，共役系間の渡環相互作用は観察されたが，共役系とフェロセン鉄のd軌道との共役は確認できなかった。また，フェロセンの2個のC_p環の平行配置からの傾きが電子スペクトルに与える効果，2個のフェロセン骨格を含む場合のフェロセン同志の相互作用，置換基のC_p面外変角についての理論的考察など，構造とπ電子相互作用が電子スペクトルに与える効果について非常に興味ある相関性を提案した。

以上清水君の研究は，上記フェロセノファンが示す低溶解性，低収率の障害を克服して多数のモデル化合物の合成に成功し，構造と物性の相関関係について示唆に富む成果を得たものである。この研究は有機金属化学および構造有機化学の両分野の発展に大きく貢献する秀れたものであり，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。