

Title	4n員環を含む縮合多環状共役化合物の研究
Author(s)	川瀬, 毅
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35213
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

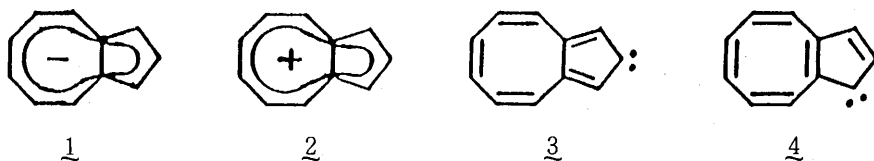
【7】

氏名・(本籍)	かわ 川	せ 瀬	たけし 毅
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	7 1 7 3	号
学位授与の日付	昭和 61 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	4 n員環を含む縮合多環状共役化合物の研究		
論文審査委員	(主査) 教授 小田 雅司 (副査) 教授 村田 一郎 教授 花房 昭静		

論 文 内 容 の 要 旨

環状共役化合物の安定性に関する重要な理論的指針であるHückel 則は単環性化合物において実証されている。しかし、縮合多環状化合物においては周辺共役系と局部共役系の共鳴寄与が複合するために、その適用性は制約を受け、なお明らかにすべき点が多い。

本研究では、この適用性に対するより深い知見を得ることを主な目的として、性質の相反する周辺共役系と局部共役系をもつ縮合多環状化合物の合成と物性を検討した。研究は主にビシクロ〔6.3.0〕ウンデカペンタエン骨格をもつ新規なイオン種 1, 2 ならびにカルベン 3, 4 について行った。

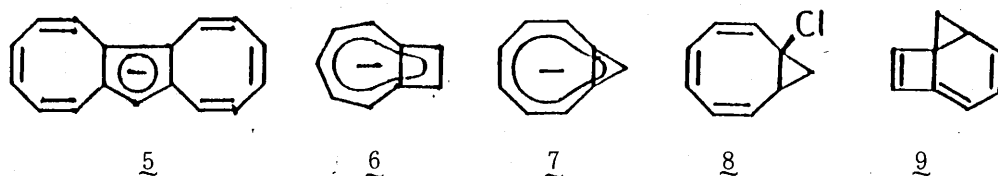


その結果は以下のようにまとめられる。

(1) 従来、 $[4n+2]\pi$ 電子を有する環状共役アニオン類は $^1\text{H-NMR}$ スペクトルで誘起環電流効果へのイオン対効果をほとんど示さないことが知られていたが、 12π 電子を有するアニオン 1 は大きなイオン対効果を示すことが見出された。この結果は 1 の周辺共役系と局部共役系の相対的寄与がイオン対によって変化することを示すとともに、反磁性環電流の誘起へのイオン対効果は小さいが、常磁性環電流の誘起へのイオン対効果は大きい、という重要な結論を示唆している。

- (2) アニオン 1 は合成中間体としても有用で、8員環を含む種々の新規な共役化合物に誘導できた。
- (3) アニオン 1 から誘導される2種のジアゾ化合物は光分解により環状カルベン 3, 4 を生成する。化学反応性や低温マトリックス中におけるESRスペクトルの結果から、3 と 4 は既知の5員環共役カルベン類と異なり、求電子的・求核的両様の性質を示す特異なカルベンである。
- (4) カルベン 3, 4 の化学反応の中間体として未知のカチオン 2 の生成が示唆されるとともに、付加反応を利用して新規な炭素骨格のアニオン 5 が得られた。

さらに、4n員環を含む他の多環共役化合物としてビシクロ〔5.2.0〕および〔6.1.0〕ノナテラエニルアニオン 6, 7 の合成も検討した。これらのアニオン類の合成には至らなかったが、鍵中間体として合成した1-クロロビシクロ〔6.1.0〕ノナトリエン 8 が熱や銀イオンなどで容易に転位することが明らかになり、その機構についても検討した。この転位反応を利用して高ひずみ化合物 9 やアニオン 6 の前駆体として有望な炭化水素が合成された。



論文の審査結果の要旨

環状共役化合物の性質に関する理論であるHückel 則の多環状共役化合物への適用性についてはなお不明確である。

川瀬君の本論文は、この点に関するより深い知見を得るため、4n員環を含む新規な多環状共役化合物の合成と物性を検討したものである。

まず、12 π 電子を有するビシクロ〔6.3.0〕ウンデカペンタエニルアニオンを初めて合成し、このアニオンが、従来知られている4n+2 π 電子系アニオンと異なり、核磁気共鳴スペクトルにおいて大きなイオン対効果を示すことを見出した。そして、この結果に対する考察から、4n π 電子系に誘起される常磁性環電流は一般的に大きなイオン対効果を示すであろうと提唱している。

次いで、このアニオンの反応性を利用して8員環を含む数種の新規な多環状共役化合物を合成している。さらに、反応生成物として得られる2種のジアゾ化合物の光分解により生成するカルベンについても詳細に研究し、これらが周辺共役系と局部共役系両方の性質を反映する特異なカルベンであると結論している。

また、異なる炭素骨格をもつ2種の2環性共役アニオンの母体化合物の合成も検討し、生成の確認には至らなかったものの、その過程において幾つかの興味ある転位反応や生成物を見出している。

以上のように川瀬君の論文は、Hückel 則の適用性のみならず理論有機化学の分野に非常に興味深い実験的知見を加えるものであり、理学博士の学位論文として価値あるものと認める。