

Title	ヘプタレン原子価異性体の合成と物性
Author(s)	若林, 成知
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/11094/52
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

【13】

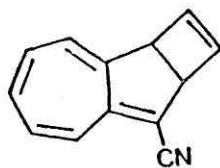
氏名・(本籍)	若 林 成 知
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 7873 号
学位授与の日付	昭 和 62 年 9 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	ヘプタレン原子価異性体の合成と物性
論文審査委員	(主査) 教 授 村 田 一 郎 (副査) 教 授 小 田 雅 司 教 授 三 角 莊 一

論 文 内 容 の 要 旨

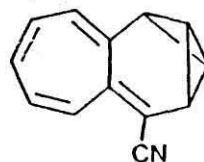
1-シアノヘプタレン(1)の2つの原子価異性体, シアノ-Dewarヘプタレン(2)及びシアノヘプタールバレン(3)を合成し, 基底及び励起状態における諸物性の検討を行った。



1



2

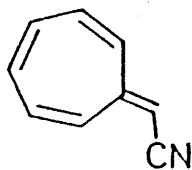


3

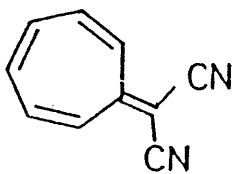
(2)及び(3)の合成は, 何れも7員環骨格の形成にジビニルシクロプロパン体のCope転位を利用して行い, それぞれ8段階, 全収率0.8%; 11段階, 全収率0.4%で達成できた。得られた(2)は, mp 99.5-100.5°Cの赤色針状晶, (3)はbp 60-75°C/0.3mmHgの赤色油状物である。

NMR, CVの解析から, (3)におけるヘプタフルベン部とビシクロブタン部間の相互作用は弱いことが判明した。

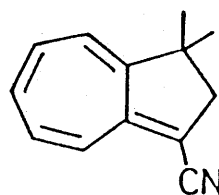
(2)及び(3)において観測された発光は, モデル化合物(4), (5), (6)を用いた検討から縮環した8-シアノヘプタフルベンに特有なKasha則に反する蛍光である。(2)の蛍光量子収率および蛍光寿命はそれぞれ 2.1×10^{-3} , 82psである。



4



5



6

(2)及び(3)は熱分解すると、何れも(1)に異性化した。その際の活性化パラメーターは以下の通りである。

$$(2) \rightarrow (1) : \Delta H^{\ddagger} = 32.3 \pm 1.3 \text{ kcal/mol}$$

$$E_a = 33.1 \pm 1.3 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = 2.0 \pm 3.2 \text{ eu}$$

$$\log A = 13.8 \pm 0.7$$

$$(3) \rightarrow (1) : \Delta H^{\ddagger} = 26.1 \pm 0.7 \text{ kcal/mol}$$

$$E_a = 27.2 \pm 0.7 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -1.3 \pm 0.9 \text{ eu}$$

$$\log A = 12.7 \pm 0.4$$

これらの値から、(2)は協奏反応により(1)に、又(3)は(2)を経由することなく、直接(1)に異性化していることが判明した。

(2)及び(3)から(1)への光異性化反応は波長依存性を示す。(2)の光異性化反応は、詳細な検討の結果、“impurity sensitization”によっても解釈できるものである。

以上の異性化反応は、従来合成困難と考えられているヘプタレン誘導体に対し、新合成ルートを提供するものである。

論文の審査結果の要旨

ベンゼン系芳香族炭化水素の原子価異性体は、ベンゼンの構造式として提案されて以来100年を経て合成が行われ、その物性並びにベンゼンへの異性化反応などが詳細に研究された。一方、非ベンゼン系芳香族化合物の化学も最近20年来急速に進歩した。この両者は全く異った分野であったが、非ベンゼン系芳香族化合物の原子価異性体の化学が、両分野を結びつける接点として重要な意味をもっている。

若林君はこの点に着目し、非ベンゼン系化合物としてヘプタレンを選び、その原子価異性体である Dewar-ヘプタレン(1)およびヘプタールバレン(2)の合成と物性、反応性について研究を行った。これらの原子価異性体は何れもひずみの大きなシクロブテン、ビスシクロブタン環をもつため、その合成は困難であったが、若林君は光オキサージ- π -メタン転位、シス-ジビニルシクロプロパンの Cope 転位反応を巧みに利用することによって(1)、(2)のシアノ誘導体の合成に成功した。何れも空気、酸に対して極め

て不安定であるが、その精製、単離を達成し、これら特異な分子の基底状態の性質を各種の分光学的データより明らかにすると共に、熱および光によるヘプタレンへの異性化反応を詳細に検討し、ベンゼン、アズレンの原子価異性体との対比を行った。また S_2 からのいわゆる anti-Kasha 蛍光、光異性化における波長依存性を明らかにし、その機構として impurity-sensitization の可能性のあることを示した。この事は従来 anti-Vavilov 光反応とされた反応も、超微量の不純物による可能性のあることを示唆するものである。

この様に、若林君の研究は特異な原子価異性体合成の道を開き、その特異な物性、反応性を明らかにしたもので、合成有機化学、物理有機化学、光化学など広い範囲に大きな貢献をしたと言える。従って理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。