

氏名	まつ 松	うら 浦	あきら 陽
学位(専攻分野)	博士(工学)		
学位記番号	工博第2052号		
学位授与の日付	平成13年3月23日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
研究科・専攻	工学研究科物質エネルギー化学専攻		
学位論文題目	Synthesis and Properties of Novel Cyclic $\pi$ -Conjugated Hydrocarbons with $\sigma$ - $\pi$ Interaction ( $\sigma$ - $\pi$ 相互作用をもつ環状 $\pi$ 共役系炭化水素の合成と性質)		
論文調査委員	(主査) 教授 小松 紘一	教授 竹内 賢一	教授 光藤 武明

### 論文内容の要旨

従来、環状の $\pi$ 共役電子系の性質を制御するには、 $\pi$ 系の構造の変化あるいはヘテロ原子の導入という手段がとられてきた。これに対して炭化水素のみで $\pi$ 共役系に新しい性質を与える手法として、 $\pi$ 系の周囲を剛直なビシクロ炭素骨格で取り囲むという構造修飾が考えられる。この場合、ビシクロ骨格の $\sigma$ 結合と $\pi$ 系との $\sigma$ - $\pi$ 相互作用により、 $\pi$ 電子系の最高被占有軌道は上昇し $\pi$ 電子供与性が増すのみならず、陽電荷を帯びた場合の安定性も著しく向上することが期待される。本論文はこめような構造特性をもつ一連の $\pi$ 共役炭化水素を合成し、その性質について詳細に検討したもので、序論および6章からなっている。

序論では、研究の背景とその目的、および本論文の概要が述べられている。

第1章では、剛直な $\sigma$ 骨格としてビシクロ [2.2.2] オクテンを選び、この骨格の縮環したベンゼンを一電子酸化することにより、赤色のラジカルカチオン塩を単離して、アルキル置換ベンゼンのラジカルカチオン塩として初めてX線結晶構造解析に成功している。ベンゼンラジカルカチオンは縮重電子状態をとるため Jahn-Teller 効果により、骨格がキノイドあるいはアンチキノイド型にひずむことが理論的に予測されているが、それらの間のエネルギー差が微小であるため、観測された構造は複数の Jahn-Teller 構造の平均化されたものであることを明らかにしている。

第2章では、ビシクロオクテンの縮環した多様な縮合芳香環の合成を目指して、その鍵となるベンザイン誘導体の発生と反応について検討している。これによりビシクロ骨格の縮環したピフェニレン、トリフェニレンなどの化合物を新たに合成し、ピフェニレンについては一電子酸化によりラジカルカチオン塩を単離し、初めてX線結晶構造解析によりその構造を決定している。芳香環の結合長の変化は、中性分子の最高被占有軌道の係数から予測される変化とよく一致することを理論的に明らかにしている。

第3章および第4章では、それぞれ完全にビシクロオクテンの縮環したナフタレンおよびアントラセンを新たに合成し、 $\sigma$ - $\pi$ 共役によって $\pi$ ドナー性の上昇していることを見いだしている。また、いずれも一電子酸化により安定なラジカルカチオン塩へと変換し、X線結晶構造解析によりその構造を明らかにしている。特にラジカルカチオン塩では、ビシクロ骨格のうち2p軌道と平行な $\sigma$ 結合には伸長が、また $\pi$ 系と $\alpha$ 炭素を結ぶ結合には短縮が認められ、 $\sigma$ - $\pi$ 共役がラジカルカチオンの安定化に寄与していることが実験的に実証されている。

第5章では、ビシクロオクテンよりひずみが大きく、p性の高い $\sigma$ 骨格であるビシクロ [2.1.1] ヘキセンの縮環したベンゼンの新規合成法を開発している。すなわち、2,3-ジヨードビシクロ [2.1.1] ヘキセンを新たに合成し、これをリチオ化した後、ヨウ化銅、次いで塩化第二銅を反応させることにより、ビシクロヘキセンの縮環したベンゼンを効率よく合成している。また、電気化学的測定からこの分子の最高被占有軌道が上昇していること、顕著な結合交替の結果、エポキシ化、シクロプロパン化などのオレフィン特有の反応性を示すこと、さらにこのような結合交替にもかかわらず、磁気的にはベンゼン固有の芳香族性を保っていることなどを見いだしている。

第6章では、ジョードビシクロヘキセンのリチオ化とヨウ化銅とを用いる環化四量化により、ビシクロヘキセンの縮環したシクロオクタテトラエンをオレンジ色結晶として合成することに成功し、そのX線結晶構造解析の結果から、これが完全に平面な八員環をもつ $\pi$ 共役炭化水素の初めての例であることを明らかにしている。この分子は通常知られている桶型の誘導体に比べて長波長側に可視吸収をもち、電気化学的測定から極めて低い酸化電位をもつことなどを見だし、八員環が平面構造をとることによって最高被占有軌道が上昇していること、さらに平面 $8\pi$ 電子系であるにもかかわらず、 $\sigma$ - $\pi$ 共役の結果反芳香族性は緩和されていることを明らかにしている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、周囲をとり囲む剛直なビシクロ炭素骨格の $\sigma$ 結合との間に $\sigma$ - $\pi$ 相互作用をもつ環状 $\pi$ 共役系炭化水素を新たに合成し、中性およびカチオン状態における構造ならびに電子状態について、X線結晶構造解析、NMR、理論計算などに基づいて詳細に検討した結果をまとめたもので、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 完全にビシクロ [2.2.2] オクテンの縮環したベンゼンの一電子酸化により、アルキル置換ベンゼンとしては初めてラジカルカチオン塩を単結晶として単離することに成功し、X線結晶構造解析によりその構造を明らかにした。

2. 完全にビシクロオクテンの縮環した一連の縮合芳香族炭化水素、すなわちナフタレン、ピフェニレン、およびアントラセンを初めて合成し、これらが高い $\pi$ 電子供与性をもつことを見出した。さらに、これらを安定なラジカルカチオン塩に変換して、X線結晶構造解析に初めて成功し、ビシクロ炭素骨格の結合長に基づいて $\sigma$ - $\pi$ 共役の存在を実験的に証明した。また、対応する二価カチオンにも導き、NMRによりその性質を明らかにした。

3. より大きなひずみをもつビシクロ [2.1.1] ヘキセンの縮環したベンゼンの高効率的合成法を開発し、このベンゼンが顕著な結合交替によりオレフィンのような反応性をもつこと、 $\sigma$ - $\pi$ 共役によって高い最高被占有軌道をもつこと、結合交替にもかかわらず磁気的な芳香族性は低下していないことなどを見出した。

4. 完全にビシクロヘキセンの縮環したシクロオクタテトラエンを初めて合成し、X線結晶構造解析によりこれが平面に固定された初めての8員環 $\pi$ 共役系であること、被占有軌道が著しく上昇した電子構造をもつこと、ビシクロヘキセン骨格との相互作用により $8\pi$ 電子系としての反芳香族性は緩和されていることなどを明らかにした。

以上、本論文は $\sigma$ - $\pi$ 相互作用をもつ新規炭化水素を合成しその性質を明らかにするとともに、今後の機能性 $\pi$ 共役系化合物の分子設計指針となるいくつかの新しい知見を含むもので、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成13年2月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行なった結果、合格と認めた。