

| | |
|----------|------------------------|
| 氏名 | 桂 秀 樹 |
| 学位(専攻分野) | 博士 (人間・環境学) |
| 学位記番号 | 人 博 第 71 号 |
| 学位授与の日付 | 平成 11 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 | 人間・環境学研究科人間・環境学専攻 |
| 学位論文題目 | 新規複素環化合物の合成と反応ならびにその物性 |

(主査)

論文調査委員 教授 松本 澄 教授 山本行男 助教授 田村 類

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は3章からなり、有機化学的に興味ある構造のアゾメチン型イリドの静的な性質と、それらを用いる新規複素環化合物への誘導反応、及び、その生成物の動的挙動などを明らかにすることを目的として行われた研究をまとめたものである。すなわち、1) シクロインモニウムイリドのX線構造解析と分子軌道計算による推定構造との相関に関する研究、2) 新規シクラジン化合物の開発に関する研究、3) 新規長鎖状化合物の合成とその熱的挙動に関する研究について、次のように編述した。

緒言では、まず、1) について、Wittig反応の発見以来急速に発展してきたイリドの化学について、具体例を挙げつつ、分子軌道計算によるシクロインモニウムイリドの構造最適化に至る経緯を、また、2) について、芳香族性という構造有機化学上で極めて重要な概念の歴史的背景を、更に、3) について、液晶の歴史的背景や最近の研究の進歩の状況と、新規液晶材としての長鎖状化合物の分子設計と合成の方略について詳述し、本論文の研究内容の位置付けとその意義を明らかにした。第1章「シクロインモニウムイリドのX線構造解析及び分子軌道計算」においては、シクロインモニウムイリド類の理論計算による構造の再現性の検討結果を報告した。これらのイリドは有機合成化学上極めて有用且つ重要で、理論的にも興味深い化合物であるが、それらの構造と反応性の関係を明らかにすることは、有機化学における本質的な課題であり、今日の計算機化学の著しい発展を受けて、理論的計算を行い、検討し解明されなければならない重要な課題でもある。ところで、この種の構造と物性の相関に関する理論計算は、既にピリジニウム N-オキシドについては試みられているが、イリド構造を持つ化合物については未検討であり、今回、4-置換ピリジニウム ジシアノメチリドの半経験的分子軌道計算 (AM1, PM3, INDO) 法による計算を行った。その結果、イリド部位 (N^+-C^-) の炭素の部分電荷と、NMR化学シフトの実測値との間に良好な直線関係であることを見出した。また、ピリジニウム ジシアノメチリド、その4-メチル置換体と4-アセチル置換体、及びピリジニウム アセチルシアノメチリドについて、X線結晶解析を行い、得られた構造と非経験的分子軌道計算によって求められた最適化構造とが良く一致し、さらに、ピリジニウム アセチルシアノメチリドにおいては、結合距離や角度も比較的良く再現されるが、ねじれの再現には限界があることが分かった。このような計算による構造の再現にはパッキングを考慮に入れた計算方法の適用など、今後の検討が必要であると考えられるが、この他、イリド部位 (N^+-C^-) の結合距離の再現についても、非経験的分子軌道計算レベルの計算が必要であることが明らかになった。

第2章「新規シクラジン化合物の開発」においては、シクロインモニウムイリドを用いた1,3-双極性付加環化反応を鍵反応として、種々の置換基を持つピリジニウム ジシアノメチリドとベンザインとの反応を検討し、一段階で容易にこれまで例の少ない18 π 系複素芳香環化合物である1,2,3,4-ジベンゾシクル[2.2.3]アジンが得られることを明らかにし、また、PM3分子軌道計算によってこの反応の経路を解明した。さらに、生成物の2-置換シクラジンについて、サイクリックボルタンメトリーを用いて酸化電位を求め、その値について顕著な置換基効果が見られることを明らかにした。この他、

X線構造解析によって、シクラジン体がほぼ平面構造であることを明らかにし、中心原子（窒素）の塩基性や周辺環部の芳香族性などと平面構造との関係について考察している。

第3章「新規長鎖状化合物の合成とその熱的挙動」においては、長鎖アジリジン類と、活性アセチレン及び長鎖マレイミドとの $[4+2]\pi$ 付加環化反応によって長鎖状ピロール類を合成し、その熱的挙動を検討した。その結果、得られたピロール誘導体には、長鎖ポルフィリン液晶と同様に、アルキル鎖が長くなるに伴い相転移温度が下がる傾向があることを明らかにした。

実験の部においては、本論文中で行われた実験の詳細と種々の分析結果とを詳述し、本研究の結果に十分な再現性があることを明らかにした。

以上、本論文は種々の新規複素環化合物や新規長鎖状化合物の分子設計及び合成方法についての新たな側面を提示しているとともに、特異な構造のイリド分子のNMR化学シフトの測定値やX線構造解析の結果、および、それらが分子軌道計算によって再現されるという理論的なアプローチ、さらには、新規 18π 系シクラジン類の合成法と物性の検討など構造有機化学の基礎的且つ重要な知見を数多く含むものである。

論文審査の結果の要旨

本学位申請論文は3章からなり、有機化学的に興味ある構造のアゾメチン型イリドの静的な性質、イリドを用いる新規複素環化合物への誘導反応、及びその生成物の動的挙動を明らかにすることを目的として行われた研究をまとめたものであって、研究の主な成果は以下の通りである。

1) 第1章「シクロインモニウムイリドのX線構造解析及び分子軌道計算による推定構造」においては、Wittig反応の発見以来急速に発展してきたイリドの化学に着目し、シクロインモニウムイリドについてのX線構造解析と分子軌道計算による推定構造との相関に関する研究を行った。シクロインモニウムイリドは有機合成化学的にも極めて有用且つ重要であり、また、理論的にも興味深い化合物であるが、それらの構造と反応性の関係を明らかにすることは、有機化学における本質的な課題であり、今日の計算機化学の著しい発展を受けて、理論的計算を行い、検討し解明されなければならない重要な課題でもある。申請者は、まず、今回新たに種々の4-置換ピリジニウム ジシアノメチリドの半経験的分子軌道計算 (AM1, PM3, INDO) 法による計算を行い、その結果、イリド部位 (N^+-C^-) の炭素の部分電荷とNMR化学シフトの実測値との間に良好な直線関係があることを見出している。次に申請者は、ピリジニウム ジシアノメチリド、その4-メチル置換体並びに4-アセチル置換体、及びピリジニウム アセチルシアノメチリドのX線構造解析に成功している。分子軌道計算を用いたイリド部位 (N^+-C^-) の結合距離の再現については、非経験的分子軌道計算レベルでの計算が必要であって、結合距離、角度、ねじれ角が非経験的分子軌道計算によって得た最適化構造と良く一致することを明らかにしている。さらに、ピリジニウム アセチルシアノメチリドにおいては、結合距離や角度も比較的良く再現されるが、ねじれ角の再現には限界があることを見出し、このような計算による構造の再現には結晶構造におけるパッキングを考慮に入れた計算方法の適用と同時に、さらに高度な非経験的分子軌道計算法の開発など計算機化学における今後の検討が必要であることを指摘している。なお、この種のイリド構造を持つ化合物と物性との相関に関する理論計算は、これまでほとんど例を見ない。このような結果を踏まえ、申請者は第2章「新規シクラジン化合物の開発」においては、シクロインモニウムイリドを用いた1,3-双極性付加環化反応を鍵反応として、種々の置換基を持つピリジニウム ジシアノメチリドとベンザインとの反応を検討している。その結果、構造有機化学上重要な芳香族性という概念を実証するためのモデル化合物として適当な 18π 系1,2,3,4-ジベンゾシクル[2.2.3]アジンを簡便且つ1段階で得ることに初めて成功している。また、申請者は、分子軌道計算 (PM3法) によって、この反応の経路を解明している。さらに、生成物の2-置換シクラジンについて、サイクリックボルタンメトリーを用いて酸化電位を求め、その値について顕著な置換基効果が見られることをも明らかにしている。その他、X線構造解析によって、シクラジン体がほぼ平面構造であることを明らかにし、中心原子（窒素）の塩基性や周辺環部の芳香族性などと平面構造との関係を考察している。

第3章「新規長鎖状化合物の合成とその熱的挙動」においては、申請者は、新規液晶材料としての長鎖状化合物の開発を目的として、様々な合成法の方略を考察し、長鎖アジリジン類と活性アセチレン及び長鎖マレイミドとの $[4+2]\pi$ 付加

環化反応によって長鎖状ピロール類の合成を行い、得られた生成物についてその熱的挙動を検討している。その結果、得られたピロール誘導体には、長鎖ポルフィリン液晶と同様に、アルキル鎖が長くなるに伴い相転移温度が下がる傾向があるという興味ある知見を得ている。

以上のように、本研究は種々の新規複素環化合物や新規長鎖状化合物の分子設計及び合成方法についての新たな側面を提示するとともに、構造有機化学上重要な芳香族性に関する知見をも得ており学術的発展に寄与するところが少なくない。また、特異な構造を有する有機物質の動態を明らかにしたものであって動態環境論講座に於ける成果としてふさわしいものと考えられる。

よって、本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。
また平成11年2月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。