

氏名	小西久俊 こにしひさとし
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第488号
学位授与の日付	昭和52年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科合成化学専攻
学位論文題目	NEW ASPECTS OF CHEMISTRY ON HIGHLY STRAINED THREE-MEMBERED RING SYSTEMS Syntheses, Structure and Reactions of Novel Compounds Possessing Diaminocyclopropenylidene Moiety (高歪三員環化合物の化学ジアミノシクロプロペニリデン骨格を有する新規化合物の合成, 構造および反応)
論文調査委員	(主査) 教授 吉田善一 教授 松浦輝男 教授 庄野達哉

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はジアミノシクロプロペニリデン骨格を有する新規化合物の合成, 構造および反応に関する研究をまとめたもので, 序論と6章からなっている。

序論ではヒュッケル則に従う最小員環高歪系の化学の特徴, 展望ならびに本研究の意義と得られた成果の概要を述べている。

第1章は新しい電子系, ジアミノシクロプロペノンの合成および物理的, 化学的性質について述べたものである。著者はシクロプロペニウムイオンのジアミノクロ置換体あるいはトリアミノ置換体のアルカリ加水分解により, 初めてジアミノシクロプロペノンを好収率で合成しうることを, その諸性質が尿素に酷似していることを見出している。また, その分光学的 (IR, PMR, CMR および PES) 研究により, アミノ基とシクロプロペノン骨格との相互作用が強く, 基底状態において, 双極性構造の寄与が大きなこと, アミノ基の導入によりシクロプロペノンの熱ならびに求核試薬に対する安定性が著しく増大することを明らかにしている。

第2章は新しいチオカルボニル化合物であるジアミノシクロプロペンチオンの合成, 構造および反応について述べたものである。著者はジアミノシクロプロペンチオンを初めて合成することに成功し, アミノ基とシクロプロペンチオン骨格との相互作用が非常に大きなことを分光学的方法により明らかにしている。シクロプロペノンおよびシクロプロペンチオンの分極構造の寄与に及ぼすアミノ基およびフェニル基の効果についても検討し, アミノ基とチオカルボニル基の相互作用が最も大きなことを明らかにしている。また, ジアミノシクロプロペンチオンが親電子試薬と反応し, 新規なジアミノチオシクロプロペニウムイオンを好収率で与えることを見出している。さらに, ジアミノシクロプロペンチオンの酸化によりジアミノシクロプロペニウム塩が得られることを見出している。

第3章はジアミノシクロプロペンセロンの合成と性質について述べたものである。この化合物はアヌレノンのセレン同族体として最初のものであり, この分野の研究に新たな展開がなされたことが述べられて

いる。ここに得たセロンの構造化学的データを対応するケトンやチオンのそれと比較することにより、この三者間ではセレンカルボニル基が最も π 電子の非局在化に有利であると結論している。また、メチルセレン置換シクロプロペニウム塩および関連体を合成し、シクロプロペニウムイオンの安定化に及ぼす置換基効果について議論している。

第4章はジアミノシクロプロペニリデンの生成と性質について述べたものである。著者はジアミノシクロプロペニウムイオンがジアミノシクロプロペニリデンの共役酸であるとの考えから、アルキルリシウムによる脱プロトン化反応で、初めてジアミノシクロプロペニリデンをエーテル中に安定に生じさせることに成功し、この化学種が安定なのは2 π 型構造の寄与をもつ金属カルベノイドとして存在するためとしている。また、ジアミノシクロプロペニウム骨核をもつ新しいグリニャール試薬の調製にも成功している。これらの化学種は親電子試薬と容易に反応し、1, 2-ジアミノ-3-置換シクロプロペニウムイオンを与えることを見出している。また、このカルベン種の二量体であるテトラアミノトリアフルバレンのジカチオンを合成し、その振動スペクトル解析からこのカチオンが同一平面配置をとることを明らかにしている。

第5章はジアミノシクロプロペニリデンを配位子とする中性およびカチオン型金属錯体の合成と構造について述べたものである。著者はジアミノシクロプロペニウム塩あるいはジアミノシクロプロペニリデンとHg(II), Pd(II), Pt(II) 錯体との反応により上記新型金属錯体の合成に成功し、その分光学的研究から、金属-環炭素結合は水銀錯体では σ 結合性が大きいのに反し、パラジウムおよび白金錯体では π 結合性が高いことを明らかにしている。

第6章はジアミノトリアヘプタフルバレンの生成と性質について述べたものである。著者は本化合物の溶液中での生成に初めて成功し、そのPMRスペクトルの解析により、7員環部は量子化学的予想とよく一致して、電子密度が高く、かつ結合交替が大きなこと、親電子試薬は容易に7員環部と反応することを明らかにしている。また、ジアミノトリアヘプタフルバレンジカチオンをジベンゾ体の形で初めて合成することに成功している。そのPMRおよびCMRスペクトルを関連化合物と対比することにより、シクロプロペニウム環の環電流効果、多荷電化学種の電子状態を議論している。

論文審査の結果の要旨

新しい電子構造をもつ化合物は合成化学上興味あるばかりでなく、構造、物性および反応研究上有用である。シクロプロペニリデン系は歪エネルギーが約70 Kcal/mol. と極めて大きく、環炭素回りの σ 軌道の混成状態、環炭素間 σ 結合のベント性に加え、交叉共役型 π 電子の非局在性の点から、興味ある電子系であるが、この分野の化学は殆ど未開拓であった。

本論文はジアミノシクロプロペニリデン骨格をもつ各種の新規化合物の合成、構造および物理的、化学的性質について研究したものであって、得られた主要な成果は次の通りである。

1. ジアミノシクロプロペノン類を初めて合成することに成功した。その諸性質の研究から、この化合物が高歪にもかかわらず極めて安定なこと、尿素と酷似した性質をもつことを見出し、構造化学的ならびに量子化学的研究からその理由を明らかにしている。

2. ジアミノシクロプロペノンのC=O酸素をSおよびSeで置きかえたジアミノシクロプロペンチオ

ンおよびセロンを合成した。後者はアヌレノンのセレン同族体としても最初のものである。これらのチオン類およびセロン類がそのSおよびSeの部分で親電子試薬と容易に反応し、三置換シクロプロペニウムイオンを与えることを見出し、三置換シクロプロペニウムイオンの新合成法を開拓した。さらに、ジアミノシクロプロペンチオンの硝酸酸化によりジアミノシクロプロペニウムイオンが好収率で生成することを発見した。また、構造化学的研究から、ジアミノシクロプロペノン、チオンおよびセロンでは後のものほど π 電子の非局在化が大きくなることを明らかにしている。

3. ジアミノシクロプロペニウムイオンにアルキルリシウムを反応させることにより、初めて、ジアミノシクロプロペニリデンをカルベノイドの形でエーテル中に安定に生じさせることに成功し、その構造ならびに反応化学的特徴を明らかにした。この研究をさらに発展させ、 π カチオン σ アニオン構造をもつ新しいグリニャール試薬の調製にも成功している。また、上記カルベン種からテトラアミノトリアフルバレンジカチオンを合成し、その振動スペクトル解析から、このジカチオンが同一平面構造をもつことを明らかにしている。

4. ジアミノシクロプロペニリデンを配位子とする Hg(II), Pd(II) および Pt(II) 錯体を初めて合成し、その分光学的研究から、金属-環炭素結合は水銀錯体では σ 結合性が高いのに反し、パラジウムおよび白金錯体では π 結合性を有することを明らかにした。

5. トリアヘプタフルバレンをジアミノ体の形で初めて合成することに成功し、その PMR スペクトル、親電子試薬との反応挙動ならびに量子化学的研究から、この新しいフルバレンの特徴を明らかにした。また、このジカチオンをジベンゾ体の形で合成し、PMR および CMR スペクトルからその構造化学的特性を明らかにしている。

以上を要するに、本論文はジアミノシクロプロペニリデン骨格をもつ数多くの新規化合物を合成し、その構造、物性、反応特性を明らかにし、高歪三員環化学に著るしく貢献すると共に実用上興味のもたれる化合物の開発にも貢献したものであって、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。