

氏名	荒木修喜 あら き しゅう き
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第559号
学位授与の日付	昭和53年5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	Syntheses and Reactions of Novel Fulvenes and Fulvalenes Possessing Diaminocyclopro- penylidene Moiety (ジアミノシクロプロペニリデン骨格を有する新しいフルベン およびフルバレンの合成と反応) (主査) 教授 吉田善一 教授 庄野達哉 教授 松浦輝男
論文調査委員	

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フルベンおよびフルバレンの合成と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、フルベンおよびフルバレン類の特徴と展望が述べられ、本研究で得られた成果の概要とその意義が示されている。

第1章はジアミノトリアフルベンおよびその鉄錯体の合成とその物理的、化学的性質について述べたものである。著者はジアミノメチルシクロプロペニウム塩の脱プロトン化によって、エキソ位に置換基を持たないトリアフルベンをジアミノ体の形で初めて合成することに成功している。また、量子化学的予想とよく一致して、アミノ基とトリアフルベン骨格との相互作用が強く、基底状態で極性構造の寄与の大きいこと、親電子試薬は容易にエキソ位の炭素と反応することを明らかにしている。更に著者は、ジアミノトリアフルベンの遷移金属錯体として、鉄錯体を安定に単離し、その分光学的研究から本錯体がエキソメチレン炭素と鉄原子との間に σ 結合を有する σ 錯体であることを明らかにしている。

第2章はトリアフルベンのインモニウム塩およびジアミノトリアフルベンのビニル類縁体の合成と構造について述べたものである。これらの化合物はシアニン色素と構造的に類似点が多く、有機化学的にも、実用的にも興味深い化合物である。著者はこれらの新化合物を合成し、その電子状態について検討を加えることによりこれらの化合物では、 π 電子は系全体に広く非局在化しており、ポリメチン鎖を伸長することによりその可視スペクトルにおける吸収極大は規則的に深色移動することを明らかにしている。

第3章は種々の5,6-ジアミノカリセンの合成と構造について述べたものである。著者は三員環にアミノ基を有する多数のカリセン誘導体を合成し、その分光学的研究から、カリセン骨格とアミノ基との間に強い相互作用が存在し、アミノ基がカリセン系を著しく安定化していることを見出している。また、従来未知であった五員環部が無置換の5,6-ジアミノカリセンを初めて単離することに成功し、そのスペクトルデータの解析から、この分子が基底状態で極性構造の寄与が大きく芳香族性を有することを見出してい

る。

第4章は、第3章で合成された5,6-ジアミノカリセンと親電子試薬および親ジェン試薬との反応について述べたものである。著者はジアミノカリセンが親電子試薬と反応して5員環部に置換反応を受け、種々の置換カリセンを与えることを見出している。また、親ジェン試薬であるテトラシアノエチレン、アセチレンジカルボン酸ジメチルとの反応では、従来のカリセンでみられた付加反応は起らず、ジアミノカリセンの5員環部にマイケル付加反応が起ることを見出している。これらの反応結果から、著者は5,6-ジアミノカリセンが芳香族的特性を有すると結論している。

第5章は5,6-ジアミノカリセンの種々の遷移金属錯体の合成と構造について述べたものである。著者はジアミノカリセンと種々の金属化合物との反応から、カリセンの遷移金属錯体の合成に成功し、その分光学的研究から金属はすべてカリセンの5員環部に配位していること、金属に配位することによりカリセンの極性は増大することなどを明らかにしている。とくに、Fe(II)、Co(III) 錯体はそれぞれ、フェロセンおよびコバルトセンカチオン誘導体とみなし得る化合物であることを明らかにしている。

第6章は9,10-ジアミノトリアノナフルバレンの生成と性質について述べたものである。従来未知であったトリアノナフルバレンを著者はメタノ誘導体の形で初めて合成することに成功し、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。また、その分光学的データの解析により、本化合物が基底状態で極性構造の寄与を有することを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

分子軌道論、構造解析法ならびに合成手法の発展により非ベンゼン系芳香族化合物の化学は最近著るしく進展し、現在では合成されにくいもののみが合成化学者の挑戦をうけるべく残された状態にある。本論文はこれらの電子系の内、新しいタイプのトリアフルベン、トリアペンタフルバレン、ならびにトリアノナフルバレンの合成と反応について研究した結果をまとめたもので、得られた成果の主なものは次の通りである。

1. ジアミノトリアフルベンの合成に初めて成功し、分光学的研究からその構造化学的特性を明らかにした。このトリアフルベンはエキソメチレン位で親電子試薬と容易に反応し、 I_2 により酸化され二量体を与える。ジアミノトリアフルベンの鉄錯体の合成にも成功し、その構造が σ 錯体であることを明らかにした。

2. トリアフルベンのインモニウム塩およびジアミノトリアフルベンのビニル類縁体を合成し、各種スペクトルデータから、これらの電子系では正電荷が非局在化していること、ポリメチレン鎖長と共に電子スペクトルは規則的に長波長に移動し、シアニン色素と似た性質を有することを見出した。

3. 5,6-ジアミノカリセンの合成に初めて成功した。本アミノ炭化水素は結晶では安定であるが、溶液中では極めて容易に酸素により酸化される。電子スペクトルに対する溶媒効果、 1H -NMR および ^{13}C -NMR スペクトルからジアミノカリセンは基底状態で極性構造の寄与が大きく、芳香族性を有することを明らかにした。また、親電子試薬は5員環部に置換反応を起すことから反応的にも芳香族的性質を有することを明らかにした。従来、カリセンはポリオレフィンと考えられ、TCNE やアセチレンジカルボン酸

エステルとシクロ付加するとされていたが、このジアミノカリセンはシクロ付加体でなく、マイケル付加体を与えることを明らかにした。

4. ジアミノカリセンと遷移金属との錯体を初めて合成することに成功し、その $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ および IR スペクトルから、これらの遷移金属はジアミノカリセンの5員環部に配位していること、これらの金属の配位によりジアミノカリセンの分極は $\text{W(0)} < \text{Mo(0)} < \text{Cr(0)} < \text{Rh(I)} < \text{Fe(II)} < \text{Co(III)}$ の順にさらに大きくなり、とくに Fe(II) 錯体および Co(III) 錯体ではフェロセンおよびコバルトセンカチオンとみなしうる化合物であることを明らかにした。

5. 9員環部にメチレン架橋を有するジアミノトリアナフルバレンの合成に初めて成功し、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルからその構造化学的特徴を、親電子試薬との反応からその反応特性を明らかにした。

以上を要するに、本論文はこれ迄合成が至難とされていたトリアフルベンおよびフルバレン類を初めて合成することに成功し、その構造および反応特性を明らかにすると共に、実用上興味ある化合物の合成にも成功したものであって、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文を工学博士の学位論文として価値あるものと認める。