

氏名	今 城 文 雄 いま しろ ふみ お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 450 号
学位授与の日付	昭 和 51 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	Synthetic and Physical-Organic Approach to Cyclophane Chemistry (シクロファン類の合成および物理有機化学に関する研究)
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

本論文は分子内に主として3個の芳香核を有するシクロファン類の合成ならびにこれらの化合物におけるトランスアニユラー効果等に関する物理有機化学的研究をまとめたもので、7章からなっている。

第1章序論ではシクロファン化学の展望と本研究の意義が述べられている。

第2章はトリス [2.2.2] パラキシリレンの電子スペクトルおよびこれと電子受容体との間の電荷移動スペクトルの研究について述べたものである。この研究によりトリス [2.2.2] パラキシリレンのもつ歪みのない3個のベンゼン環の間のトランスアニユラー効果が前者における吸収強度の減少ならびに後者における電荷移動錯体の平衡定数の増加として見出され、その理由につき量子化学的解釈が与えられている。

第3章はトリス [2.2.2] パラキシリレン類のフリーデル・クラフツ型アセチル化反応について述べたものである。この研究によりトリス [2.2.2] パラキシリレンの最初のアセチル化速度は p-キシレンのそれより大きく、かつ第2番目のアセチル化速度は第1番目よりも著しく小さくなることを見出し、この系におけるトランスアニユラー効果が反応の遷移状態においても顕著に認められることを明らかにしている。

第4章はトリス [2.2.2] パラキシリレンの擬ゼミナルケトンおよび類似ケトンの合成について述べたものである。本研究で著者はトリス [2.2.2] パラキシリレンの擬ゼミナルケトンでは構造的に類似したジベンゾスベロンに比しカルボニル伸縮振動の大きな高波数シフト、および分子内電荷移動吸収帯の著しい吸収強度の減少という興味ある現象を見出し、その原因について議論している。

第5章ではトリス [2.2.2] パラキシリレンの擬ゼミナルケトン誘導体（アルコール、エステル等）の合成、生成物の PMR および IR スペクトルによる立体構造の解析が述べられている。またカルボニル炭素に対向して存在するベンゼン環のトランスアニユラー効果による反応の立体特異性の大きなことが強調されている。

第6章ではトリス [2.2.2] パラキシリレンの擬ゼミナル架橋炭素上での加溶媒分解反応が記述されてい

る。著者はこの反応においてアキシアル位の加水分解反応速度がエカトリアル位のそれに比して異常に大きなことを見出し、両異性体からの反応生成物の構造とあわせて、従来 π 電子関与が効果的にみられた系よりも遠くに存在する π 電子雲によるトランスアニューラー効果が、反応性と生成物の立体化学をより大きく支配し得ることを示し、P電子間の相互作用に角度が重要であることを実験的に明らかにしている。

第7章では2, 11-ジチアトリス [3.3.2] パラシクロファン類の合成と構造が述べられている。この研究で著者は2, 11-ジチアトリス [3.3.2] パラシクロファンの芳香族水素のPMR化学シフトが、置換基の立体的大きさや温度の変化に対して従来水素結合系等の特殊な場合を除いてみられなかった程大きく変化することを見出し、その原因がベンゼン環の回転に由来することを明らかにしている。また、2, 11-ジチアトリス [3.3.2] パラシクロファンが脱硫黄反応により容易にトリス [2.2.2] パラキシリレン類を与えることを見出し、本法が物理有機化学的にまた生物有機化学的に興味ある大環状シクロファン類の簡易合成法として利用しうることを述べている。

論文審査の結果の要旨

架橋芳香族化合物、いわゆるシクロファン類は構造化学上興味ある化合物であるが、ごく最近、酵素の取り込み部位のモデルとしても有用なことが見出され、無公害合成プロセスの開発につながる高選択性反応の触媒として注目され始めた。シクロファン類における最も興味ある性質は分子内に含まれる対向ベンゼン環の間のトランスアニューラー相互作用であって、この相互作用は[2.2]パラシクロファンにおいて、最も顕著である。しかし、[2.2]パラシクロファンでは両ベンゼン環が変形しているため、正常なベンゼン環の間のトランスアニューラー効果を評価することはできない。

この論文は、正常なベンゼン環の間のトランスアニューラー相互作用を解明するため、構造的に合目的なトリス [2.2.2] パラキシリレンおよびその誘導体を合成し、スペクトルや反応に及ぼす π 電子によるトランスアニューラー効果を研究したものであって、主要な成果を要約すると次のようである。

1. 電子スペクトルの研究から、最低1重項-1重項遷移帯の振動子強度が環状のトリス [2.2.2] パラキシリレンではトランスアニューラー効果のため対応する鎖状系に比し61%に減少すること、また環状ポリパラキシリレンと電子受容体との間の電荷移動錯体の生成定数はトランスアニューラー効果のため著しく増加することを見出した。

2. 塩化アセチルと塩化アルミニウムによるトリス [2.2.2] パラキシリレンのモノアセチルは鎖状と同様容易に起こる。これに反し、ジアセチル化の速度はモノアセチル化の1/63に減少することを見出し、この原因がアセチル化ベンゼン環と第2のアセチル化を受ける対向ベンゼン環の間の電荷移動相互作用によることを明らかにした。

3. トリス [2.2.2] パラキシリレンおよびテトラキス [2.2.2.2] パラキシリレンのモノカルボン酸の分子内縮合反応により、擬ゼミナル位にカルボニル基を有するケトン（ジベンゾスベロン環をもつシクロファン）を合成し、トリス体のケトンでは各種スペクトルが異常なことを見出し、その構造特性、とくにジベンゾスベロン環におけるカルボニル基とベンゼン環の非同一平面性、カルボニル基のまわりの角歪み、対向ベンゼン環の立体配座を決定した。

4. トリス [2.2.2] パラキシリレンの擬ゼミナルエカトリアルカルビノールおよびアキシアルカルビノールのトリフレートや塩化物のジオキサン-水中での加溶媒分解反応の研究から、アキシアル体の反応速度がエカトリアル体より $10^{14.7}$ 倍も大きいこと、エカトリアル体、アキシアル体の何れから出発しても反応生成物はアキシアルアルコールのみであることを見出し、対向ベンゼン環のトランスアニュラーな π 電子関与が加溶媒分解の遷移状態にも、また生成物決定段階にも重要なことを見出した。

5. 4, 4'-ビス (クロルメチル) ビベンジルと対応するジチオールとの反応により 2, 11-ジチアトリス [3.3.2] パラシクロファンを合成した。この化合物は酵素の取り込み部位のモデルとして有用である。また、この化合物からトリス [2.2.2] パラキシリレンの簡易合成法を開発した。

以上を要するに、この論文は新しいタイプのシクロファンおよびその誘導体を合成し、基底状態、励起状態および遷移状態におよぼす正常なベンゼン環のトランスアニュラー効果を解明し、架橋芳香族化学に著るしく貢献すると共に、酵素類似反応の研究上有用な触媒の開発に貢献したものであって、学術上、実際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。