

氏名	宮原英毅
	みや はら ひで き
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第298号
学位授与の日付	昭和47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	Studies on 1, 2-Dephenylcyclopropenyl Cations and 1, 2-Diphenylcyclopropenes (1, 2-ジフェニルシクロプロペニルカチオン類および1, 2-ジフェニルシクロプロペン類の研究)
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1, 2-ジフェニルシクロプロペニルカチオン類, 1, 2-ジフェニルシクロプロペン類の合成, 反応および構造に関する11章の研究ならびに総論と結論からなっている。

総論では研究の動機と背景が述べられている。第1章は3位にヘテロ置換基を有する1, 2-ジフェニルシクロプロペニルカチオンの電子スペクトルと電子状態を分子軌道法により研究した結果をまとめたもので、この研究により、シクロプロペニルカチオンとヘテロ原子との電子間相互作用を明らかにすると共に、この系で初めて分子内電荷移動吸収帯の帰属を行ない、また、基底状態での強い π 分極を指摘している。

第2章はジフェニルシクロプロペノンとルイス酸 (BF_3 , SbCl_5) との1:1錯体の合成ならびにその構造の核磁気共鳴法および赤外吸収スペクトル法による研究結果をまとめたものであり、また、第3章は第2章における構造に関する結論の正当性を基準振動の計算によって確認した研究をまとめたものである。

第4章はマスペクトルを用い、ジフェニルシクロプロペニルカチオン類の挙動、安定性、発生の容易さを置換基効果の観点から研究した結果をまとめたものである。第5章はヘテロ置換シクロプロペニルラジカルの性質、二量化反応ならびに二量体の転位反応についての研究をまとめたものであって、これらのラジカルはいずれも単離されるほど安定ではなく、二量体が単離されること、二量体の転位のしやすさは置換基のかさ高さや、金属塩の触媒作用では説明できないことが述べられている。

第6章はビス(1, 2-ジフェニルシクロプロペニル)エーテルの熱および光転位に関する研究をまとめたものである。両転位反応においては異なる反応生成物が得られており、この理由が述べられている。

第7章はジフェニルシクロプロペンの新合成法とその二量化ならびにエン反応についての研究をまとめたものである。ジフェニルシクロプロペンはその特異な電子状態と反応挙動、反応性の関係の研究上、また合成化学的応用上重要な化合物であるため、多くの研究者により合成が試みられたが成功せず、1970年 Longone らが相当するシクロプロペニルカチオンの還元により初めて合成したものである。著者はこれと独立にジフェニルシクロプロペンの簡単かつ収率のよい合成法を見出している。また、ジフェニルシク

ロプロベンの二量体およびエン反応について興味ある結果を得ている。

第8章は3位に種々の置換基を有する1, 2-ジフェニルシクロプロペン類の合成ならびにそれらとテトラサイクロンとの Diels-Alder 反応性の研究をまとめたものである。興味あることに、置換基が孤立電子対をもつ(メトキシ基の場合、反応性が著るしく低下することが見出されており、この理由は立体効果ではなく、置換基の孤立電子対とジフェニルシクロプロペンの共役 π 系との間のスピロ共役の結果、反応の遷移状態が相対的に不安定化されるためであると述べられている。また、付加の立体特異性についても第二次軌道相互作用効果が、この系では、van der Waals 相互作用の効果より大きいことが示されている。

第9章はジフェニルシクロプロペン類の過マンガン酸カリ酸化を系統的に研究した結果をまとめたものである。ジフェニルシクロプロペン類の本酸化剤による酸化においては、酸化生成物として、1, 3-ジケトンを生ずる場合のほか、3位の置換基の種類により、1, 2-ジケトンを生成する場合を見出しており、3位の置換基の電子的効果が反応の型を決めるものと解釈している。

第10章および11章は1, 2-ジフェニルシクロプロペン類とテトラサイクロンおよびs-テトラジン類との反応で得られる生成物について、原子価異性の観点から研究した結果をまとめたものである。1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサフェニルシクロヘプタトリエン類では7位に種々の置換基を入れてもノルカラジエン体は核磁気共鳴的には全くみられず、逆に1, 2, 4, 5-テトラフェニル-3, 4-ジアザノルカラジエン類においてはシクロヘプタトリエン構造に対応するジアゼピン体は全く検出されないという極めて興味ある事実が見出されている。この理由として、前者では6つのフェニル基による立体効果がシクロヘプタトリエン構造の固定化に役立つのに対し、後者では恐らくジアザ基の共役安定化効果がジアザノルカラジエン構造の安定化に役立つものと解釈している。また、両者とも極めて容易に分子内 Diels-Alder 反応を起すこと、さらに後者(ジアザノルカラジエン類)はこのほか新しい反応(分解、異性化)を起すことが見いだされている。

結論は以上の研究成果を要約したものである。

論文審査の結果の要旨

高歪小員環系は環構成原子の混成が不等価なために、特異な物理的、化学的性質が期待される電子系である。なかでもシクロプロペニルカチオンおよびシクロプロペンは高歪最小員環の代表として注目すべきものである。

著者は従来ほとんど未開の分野であった高歪三員環の化学を開拓するためにシクロプロペニルカチオンおよびシクロプロペン骨格に、その π 系に共役したフェニル基が2個存在する電子系をとりあげ、その合成、構造、反応といった広範囲にわたる独創的研究を展開した。なかでも、ジフェニルシクロプロペンの新合成法を発見した業績は内外でも高く評価されている。ジフェニルシクロプロペンは高度に歪んだ二重結合を有するため、その物理的、化学的諸性質は貴重な知見を与えるものとして長くその合成が待望されていたものであるが、1970年、初めてミシガン大学の Longone 教授と著者が独立に、相異した合成法を発見するまで夢の化合物であった。

Longone 法はジフェニルシクロプロペニルカチオンのヒドリド還元（収率79%）によるのに対し、著者の方法は1-クロル-1, 2-ジフェニルシクロプロパンをテトラヒドロフラン中カリウム第三ブトキシドで脱塩化水素する方法であって、出発体はスチレンへのフェニルクロルカルベンの付加で容易に得られる上、シス体、トランス体、両者の混合物のいずれを用いても収率は90%以上と高いので、Longone 法より優れた合成法といえる。著者は本合成法の発見を中心にいくつかの新反応を開拓すると共に、ジフェニルシクロプロパンからジフェニルシクロプロペニルカチオンの好収率合成法を開拓し、高歪三員環化学の発展に寄与した。

著者はまた、3位に種々の置換基を有する1, 2-ジフェニルシクロプロパン類を初めて合成し、これらとテトラサイクロンとの間のDiels-Alder反応の研究から、3位置換基がメトキシ基のように孤立電子対を有する場合には反応性が著しく低下することを発見し、この原因は置換基の孤立電子対とジフェニルシクロプロパンの共役 π 系との間のスピロ共役の結果、反応の遷移状態が不安定化するためであることを明らかにしている。また、本反応の立体特異性は第二次軌道相互作用の効果から好都合に解釈しうることを示した。さらに、1, 2-ジフェニルシクロプロパン類とテトラサイクロンあるいはs-トリアジン類との反応生成物の原子価異性についての研究から、前者ではシクロヘプタトリエン体で存在し、ノルカラジエン体はみられず、逆に後者では3, 4-ジアザノルカラジエン体で存在し、ジアゼピン体はみられぬという極めて興味ある現象を発見し、原子価異性に関し新知見を与えた。

また、高歪三員環化合物の電子スペクトルならびに振動スペクトル研究と両スペクトルの理論的研究から得られたいくつかの成果はこの電子系の電子状態の特異性を構造論的に明らかにしたものと評価しうる。

以上を要するに、本論文に収められた各種の新知見は現在活発な発展を遂げつつある高歪小員環化学に寄与し、将来における応用の基礎をきずいたものであって、学術上、工業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。