

氏名・(本籍)	ひらのたかし 平野 誉
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博1218号
学位授与年月日	平成3年3月28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	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻
学位論文題目	メチレンクワドリシクラン誘導体の光反応によるトリメチレンメタン誘導体の生成とその性質
論文審査委員	(主査) 教 授 宮 仕 勉 教 授 櫻 井 英 樹 教 授 池 上 雄 作 助 教 授 熊 谷 勉

論 文 目 次

- 第一章 緒論
- 第二章 ベンズヒドリリデンクワドリシクラン及びクワドリシクランの光反応によるトリメチレンメタン誘導体の生成とその性質
- 第三章 電子求引基置換トリメチレンメタン誘導体の生成とその性質
- 第四章 メチレンクワドリシクラン類の光反応性

論文内容要旨

第一章 結論

non-Kekulé分子は、 π 共役ビラジカルの性質を有する基本的な化合物であり、基底状態のスピン多重度の決定を含めた物理的、化学的性質の研究が盛んに行われている。代表的な non-Kekulé分子であるトリメチレンメタン (TMM) は、基本的な 4π 電子系化合物として古くから研究がなされ、基底状態三重項のビラジカル種であることが明らかにされている。また、TMMの分子間反応性は、TMM π 電子系がシクロペンタン環に組み込まれた(1)を用いて、詳しく検討がなされている。

オクシアリル (OA) は、TMMのオキサ誘導体であり、ab-initio MCSCF計算によると、TMM同様の基底状態三重項であることが示されている。OAの特徴は一重項状態も安定であり、実際には基底状態になっている可能性が高い。しかし、OAを分光学的に観測し、その物性を研究した例はない。また、同じ電子骨格を有するTMMとOAの分子間反応性を直接比較した研究もなされていない。

また、置換基導入によるTMMの性質の変化は興味深い問題である。1つのメチレン部に電子求引基の置換したTMMは、OA類似の性質を有することが期待される。すでに数例の電子求引基置換TMMについてのEPRによる検討がなされているが、化学的性質は未知であり、物性の詳細も明らかではない。

本論文は、メチレンクワドリシクラン誘導体(2)が光反応によりTMM誘導体(3)を与えることについて研究したものである。第二章では、この新しいTMM生成反応を確立すると共に、同じ分子骨格を有するTMMとOAの反応性の比較を行った結果について述べる。第三章では、電子求引基置換した(3)誘導体が、基底状態一重項になり、その分子間反応性がOA類似になることについて述べる。第四章では、1,1-ジシクロプロピルエチレン構造を有する(2)のTMM誘導体生成反応の一般化を目的として、同じ部分構造を有するホモクワドリシクラン誘導体(4)の光反応を検討した結果について述べる。

第二章 ベンズヒドリリデンクワドリシクラン及びクワドリシクランの光反応によるトリメチレンメタン誘導体の生成とその性質

(2a)をアルゴン雰囲気下にて光照射すると、二量生成物(5), (6), (7), (8)が得られた。酸素雰囲気下では、環状過酸化物(9), (10), (11)が得られた。また、アクリロニトリル存在下では付加生成物(12), (13), (14), (15)が得られた。(12)-(15)の生成比は、アクリロニトリルの濃度を変えても変化がなかった。以上の結果は、(2a)の光反応によりTMM(3a)が生成していることを示す。(1)の反応性との比較により、(3a)の分子間反応は、三重項状態から進行していることがわかる。三重項状態の(3a)は、低温マトリックス中にてEPR、吸収、発光スペクトルにより観測することができた。EPRシグナルの温度変化は、Curie則に従い、(3a)が基底状態三重項であるこ

とが明らかになった。(3a)の吸収、発光極大の位置は、既知の(16)に類似しており、(3a)の有するシクロブテン環の縮環した構造が、TMM π 電子系に大きな摂動を与えないことがわかった。この結果より、(3)誘導体は、TMMの基本的な物性研究に用いることができる。

(2b)を、(2a)同様の条件下で光照射を行っても、明確な生成物は得られなかったが、メタノール中では、付加生成物(17)と(18)が得られた。エチルビニルエーテル中では、付加生成物(19)と(20)が得られた。また、フラン中では、(21)が、シクロペンタジエン存在下では、(22)が立体及び位置特異的に得られた。以上の結果は、(2b)の光照射により、OA (3b)が生成していることを示す。(3b)の分子間反応は、オキシアリル誘導体に特徴的な反応性であり、同じ分子骨格を有するTMM (3a)とは対照的なものである。(3b)の分子間反応性は、理論計算の結果が示す分極した性質を有する一重項状態からの反応として説明することができる。低温マトリックス中の(2b)の光照射では、(3b)がEPRにより観測することができず、(3b)が基底一重項状態であることを支持する。

以上、(2a)と(2b)の光反応を検討することにより、TMM生成反応を確立すると共に、同じ分子骨格を有するTMM (3a)とOA (3b)が、対照的な分子間反応性を有することを明確に示すことに成功した。

第三章 電子求引基置換トリメチレンメタン誘導体の生成とその性質

低温マトリックス中、電子求引基の置換したクワドリシクラン誘導体(2)の光照射を行い、フェニル置換した(3a)と(3c)同様、電子求引基置換したTMM (3d), (3e), (3f)もEPRにより観測することができた。(3d)と(3e)は、Curieプロットにより、基底状態三重項であることが確認された。しかし、ジシアノ置換した(3g)は、OA (3b)同様、EPRにより観測されなかった。(2g)の光照射で(3g)が生成することは、以下に述べる溶液中の光反応結果から明らかであり、(3g)が基底状態一重項になったことを支持する結果である。

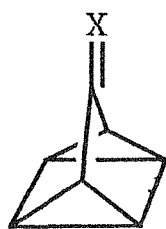
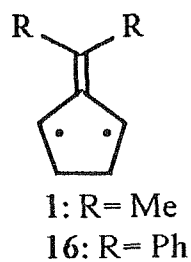
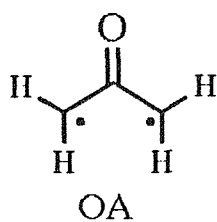
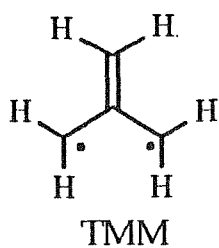
(2g)を窒素下、n-ヘキサン中にて光照射したが、異性化生成物(23), (24), (25)と共に、(26), (27)が、いずれも低収率で得られるのみであった。しかし、メタノール中では、付加生成物(28)と(29)が得られた。フラン中での光照射では、付加生成物(30)と(31)が得られ、(31)は(30)の2次反応生成物である。エチルビニルエーテル中での光照射では、付加生成物(32), (33), (34), (35), (36), (37)が得られた。また、アクリロニトリル中では、付加生成物(38), (39), (40)が得られ、アセトン増感反応では、付加生成物(41)と(42)が得られた。酸素下での光照射では、環状過酸化物(43), (44)が得られた。以上の結果は、(2g)の光反応によりTMM (3g)が生成していることを示す。(3g)のメタノール、フラン、エチルビニルエーテルとの付加反応は、OA (3b)と共通であり、分極した性質を有する一重項状態からの反応として説明することができる。(3g)のアクリロニトリルとの付加反応も、(3a)の反応とは対照的に、ニトリル基に付加し、アセトンとの付加反応同様、分極した(3g)の性質を反映している。(3g)の酸素化反応は、(3a)と共通であり、三重項状態が一重項状態に近接している可能性がある。

以上、電子求引基の置換基効果は、一重項状態と三重項状態のエネルギー関係に現れ、EPRの検討結果より、1つシアノ基を有する(3d)と(3e)及びビスメトキシカルボニル置換体(3f)までは基底状態三重項のままであるが、ジシアノ置換体(3g)はEPRで観測されず、一重項基底状態に変化した可能性が高い。(3g)の分子間反応性は、オキシアシル誘導体と共通であり、TMM π 電子系への2つのシアノ基の置換と、酸素の置換は共通の置換基効果を及ぼし、“Dipolar TMM”としての性質を有する一重項状態を与えることが明らかとなった。

第四章 メチレンクワドリシクラン類の光反応性

(2)誘導体の光反応は、C₁-C₂とC₄-C₅の結合開裂により進行する。この結合開裂の様式は、クワドリシクリルラジカル(45)が(46)を与える反応と共通である。よって、(2)の励起状態では、環外二重結合部が1, 2-ビラジカル性を持ち、(45)同様の結合開裂が進行したものと説明できる。この結合開裂を伴う(2)の光反応には、三員環 σ 結合と二重結合のp軌道の重なりが良い1, 1-ジシクロプロピルエチレン構造を有することが重要な構造的要因である。(2)誘導体の光反応によるTMM誘導体生成反応の一般化を目的として、同じ部分構造を有するホモクワドリシクラン誘導体(4)の光反応を検討した。

(4)のベンゾフェノン増感反応では、異性化生成物(47)と(48)が得られ、TMM(49)の生成を示す。室温、溶液中の(4)の直接光照射では、(4)を回収するのみであったが、低温マトリックス中では、三重項状態の(49)の生成がEPR及び吸収スペクトルにより確認された。ベンゾフェノン増感反応でも三重項状態の(49)の生成がEPRにより確認できた。以上の結果より、ホモクワドリシクラン誘導体(4)も、(2)誘導体同様にTMM誘導体(49)を与えることが明らかとなり、TMM(49)は、自由度のある構造のため二量化生成物を与えず、閉環生成物(47)と(48)を与えた。



2a: X= C(Ph)₂

2b: X= O

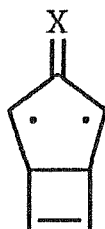
2c: X= CHPh

2d: X= C(Ph)CN

2e: X= CHCN

2f: X= C(CO₂Me)₂

2g: X= C(CN)₂



3a: X= C(Ph)₂

3b: X= O

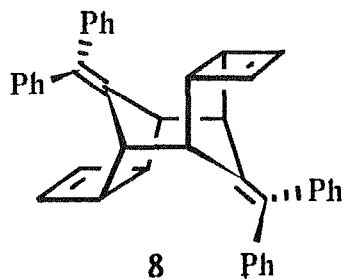
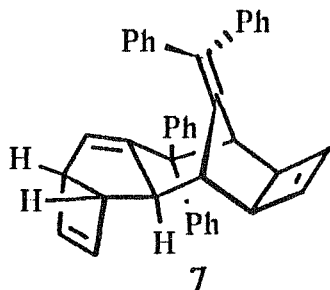
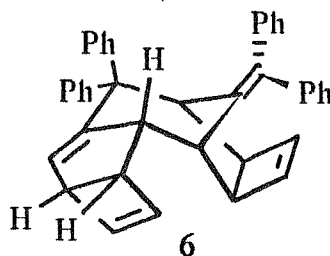
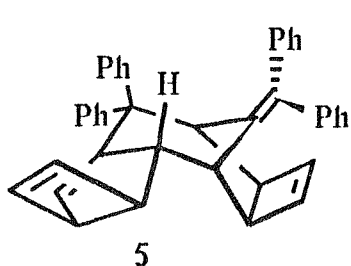
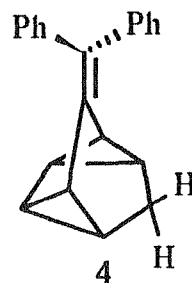
3c: X= CHPh

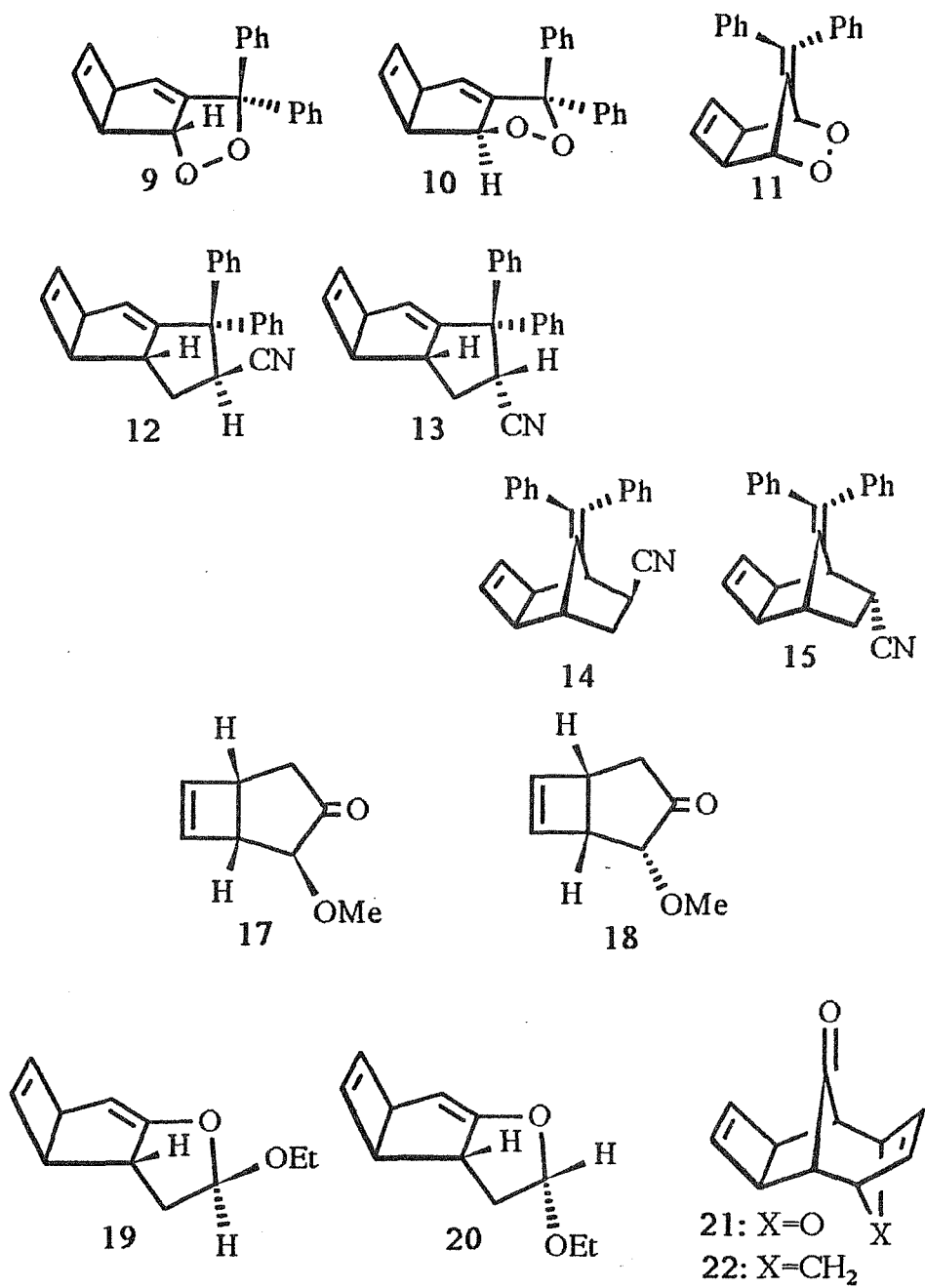
3d: X= C(Ph)CN

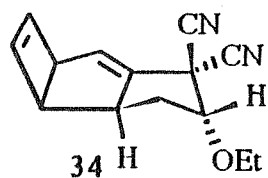
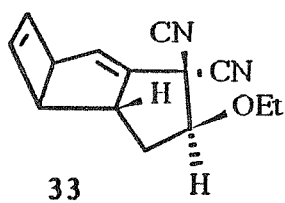
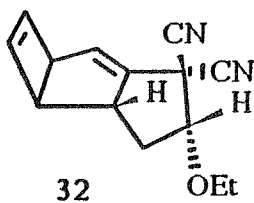
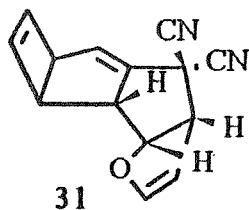
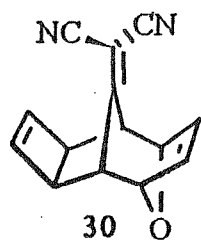
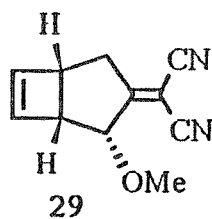
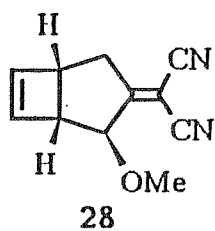
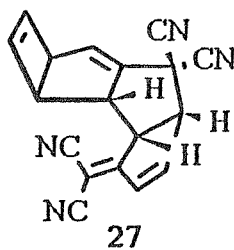
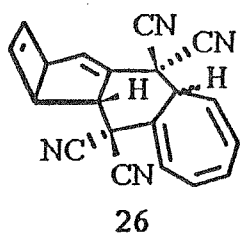
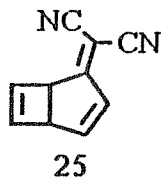
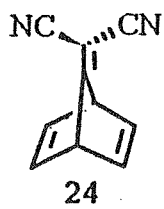
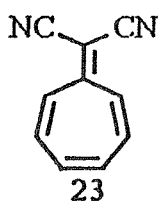
3e: X= CHCN

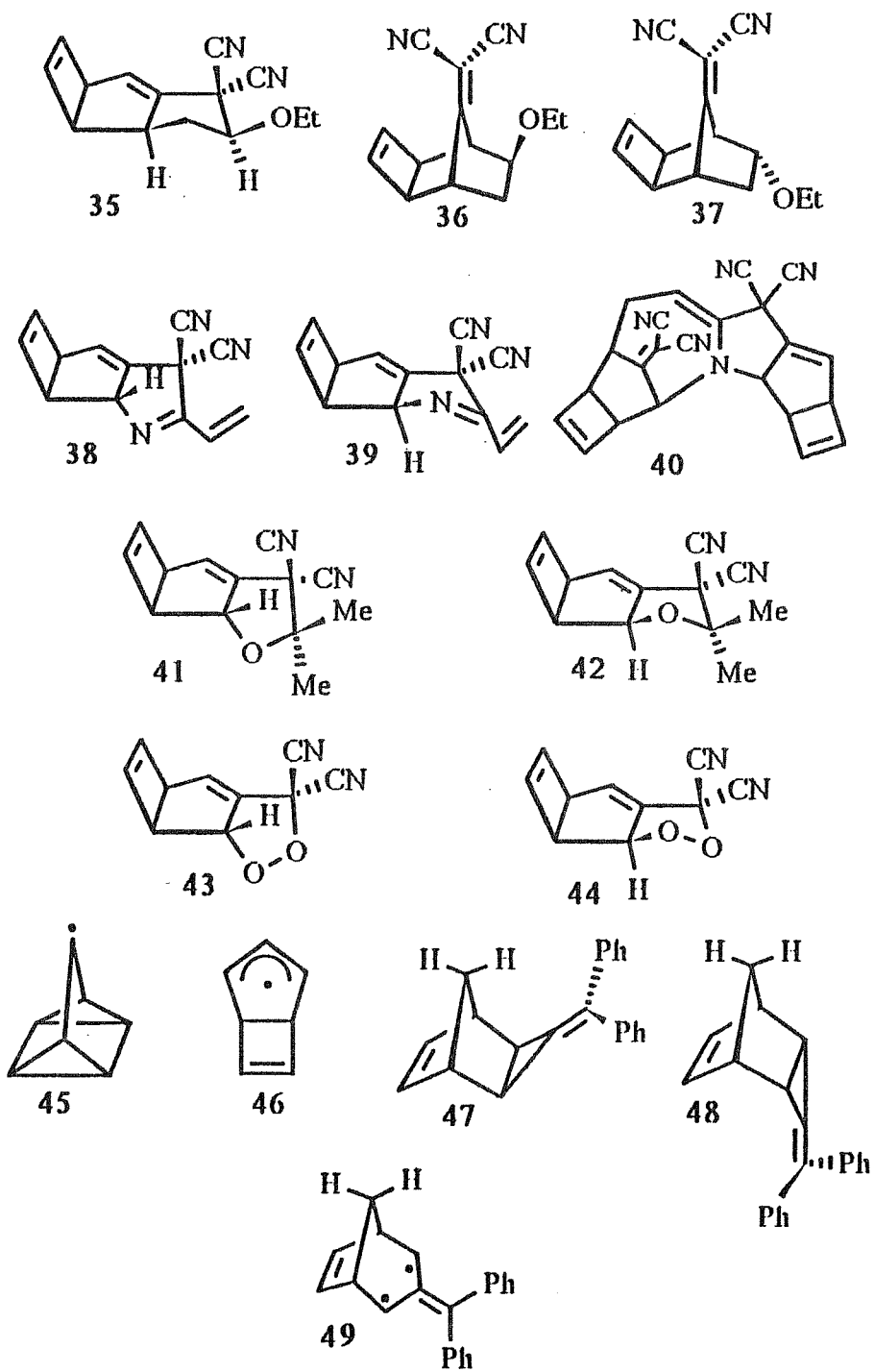
3f: X= C(CO₂Me)₂

3g: X= C(CN)₂









論文審査の結果の要旨

特異な反応性と構造を持つトリメチレンメタン (TMM) の実験的・理論的研究が盛んに行われて来たが、近年そのスピン多重度に対する置換基効果が注目を集めている。しかし予想されるスピン多重度の変化を実験的に証明する事は従来の系では困難であった。平野誉はメチレンクワドリシクラン誘導体の光反応で、TMM 誘導体が効率良く生成する事を見出し、本研究ではこの反応を利用してスピン多重度に対する置換基効果を有機化学的手法と EPR を用い系統的に検討した。

第二章ではジフェニルメチレン基を有するクワドリシクランとクワドリシクランの光反応を研究した。有機化学的実験結果からジフェニルメチレン基を有する TMM とカルボニル基を持つ TMM、すなわちオキシアリル (OA) とは反応性を異にし、前者は基底状態三重項のピラジカル、後者はイオン性の強い基底状態一重項のピラジカルと結論した。同時に ESR, 吸収および蛍光スペクトルの測定からスピン多重度の相異を証明した。

第三章では第二章の結果に基づきメチレン部のジフェニル基をカルボメトキシ基やシアノ基にかえた5種の誘導体を合成し、スピン多重度に対する置換基効果を検討した。その結果ジシアノメチレン基を有する TMM 以外はいずれもキュリー別を満足する EPR を与える基底状態三重項ピラジカルであるに対し、ジシアノメチレン基を有する TMM ではスピン多重度が逆転し、基底状態一重項になる事を実験および EPR の結果から明らかにした。

第四章では第二章、第三章の結果に基づき TMM 生成と基質構造の関係の一般化を目的としてジフェニルメチレン基を有するホモクワドリシクラン反応を検討した。その結果効率良く三重項 TMM が生成する事を EPR から確認すると共に実験的にも三重項である事を証明した。1, 1-ジシクロプロピルエチレン骨格の存在が光反応による TMM 生成の基本骨格である事が判明した。

平野誉の周到かつ詳細な計画と実験によって得られたこれらの結果は新規 TMM の生成およびスピン多重度に対する置換基効果の関点から極めて注目される結果であり有機光化学のみならず物理有機化学に大きく貢献した。

従って平野誉提出の論文は博士論文として適当であり本人が自立して研究活動を行なうに必要な高度の能力と学識を有する事を示している。よって平野誉提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。