

<プロジェクト解説>

分析センター研究プロジェクト 特殊な π -電子系化合物の研究

代表 理学部化学科 海老根 誠 治

分析センターは化学関係の大型測定機器を集中管理して円滑な運営をはかると同時に、研究機関と測定サービス機関の両性格を兼ね備えるのが理想像であると考えられる。しかし専任教員1、技官1では直ちに理想を実現するのは難かしいので、現状は理想に向かってステップを一つずつ踏んで進んでいる、というところかと思う。研究所的性格を打ち出すために「研究実績抄録集」(分析センター所管の測定機器を使用した研究の集録)が年1回発行されているし、また3つの研究プロジェクトが編成されている。表記の研究プロジェクトはそのうちのひとつである。研究プロジェクトは、本来ならば分析センター独自の研究テーマを選ぶべきだったのであるが CACS FORUM 2巻7頁(1982年)に記載してある理由により、差し当っては成るべく多数の研究者が各自の本来の研究テーマのままでも同時に分析センターの研究プロジェクトにも参画できることが望ましいので、最大公約数的なテーマを選ぶのが妥当であると考えられた。しかしこの場合は研究プロジェクトの性格がいささか曖昧になることは免れない。以上の様な観点から表記のテーマが設定された次第である。

研究プロジェクト編成以来2年が経過した。この間に関係者の研究討論会を持つことも考えられたが、各研究者の研究は前記の「研究実績抄録集」にすべて掲載されるのでお互に研究上の動向はよく分っているし、同一学内の研究者だから各研究室が近くて相互の知識交流も個人的に容易にできるはずなので、特に研究集會を開く必要を感じなかった。研究プロジェクトを土台として「新規な芳香族化合物(主として多環系)の合成、構造および反応に関する研究」という表題のもとに科学研究費(一般研究B)を申請している。「新規な芳

香族化合物(または化学)」は Novel Aromatic Compounds(または Chemistry)の頭字をとって NAC と略記することができる。この略号は以前は Nonbenzenoid Aromatic Compounds (または Chemistry)の頭字であった。しかしその後ベンゼン系化合物にも新しい問題が起って来た(例えばベンゼンの原子価異性体とか大きな歪みのかかったベンゼン核をもつシクロファンなど)ので、旧来の「非ベンゼン系」に「新しいベンゼン系」も含めて両者を一括して研究対象とするのが好都合になって来た。この新領域の名称については、旧来の名称の一部 Non-benzenoid を Novel に改めて「Novel Aromatic Compounds(または Chemistry)」と言えよのではないか、そうすれば旧来の略号 NAC がそのまま今後も継続して使用できるから、という意見が出ている。科学研究費申請の表題は Novel の意味の NAC からとったものである。ところで本研究プロジェクトに関連して、科学研究費を貰うことこそが関係研究者に直接利益をもたらす唯一の方策であると言ってもよいのであるが、不幸にして過去2回申請して通らなかった。今回3回目の申請(昭和59年度に対する申請)を出した。その結果がどうなるかはあと7~8ヶ月経つと分かる。もし今回も通らないことが判明した時は研究代表者をより適切な方に交替して頂く所存である。

さて、研究プロジェクトの最近の研究状況の概要を各分担者に書いて貰ったので以下に紹介する。これを見れば各分担者の研究が活発に進展していることが伺われてご同慶の至りである。ところでこの概要を書いて貰う場合文章の長さを特に指定しなかったので長く書いて下さった方もごく簡単に要約された方もあって不揃いとなってしまった。

言うまでもないことながら、概要文の長短は研究量と関係ないことを断っておく。

星野正松 (理、化)、中山重蔵 (理、化) :

1, 3-ベンゾジチオール-2-イリデン骨核を有する新規 π 電子系化合物の合成
種々の 1, 3-Benzodithiol-2-ylidene carbene を三通りの方法によって発生せしめ、これと単体イオウ、セレン、及びテルルとの反応を検討した。その結果、これらのカルベンはイオウ及びセレンを効率よく取込み、対応する 2-Thioxo-及び 2-Selenoxo-1, 3-benzodithioles を収率よく与えることを明らかにした。¹⁾

また、多数の 1, 3-Dithiol-2-yl azide 類を合成し、その熱分解反応の機構を検討すると同時に本熱分解の主生成物である環状 8 π 系化合物 1, 4, 2-Dithiazine 類の熱的性質 (特に脱硫反応) について調べた。²⁾

1) J. Nakayama, H. Sugiura, and M. Hoshino, *Tetrahedron Lett.*, 2585 (1983)

2) J. Nakayama, A. Sakai, A. Tokiyama, and M. Hoshino, *Tetrahedron Lett.*, in press.

恒次丈介 (理、化) : 七員環共役ジケトン類の合成と性質

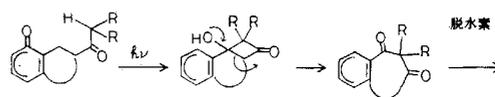
当初の予定通り、いくつかの特殊な七員環共役ジケトン類を合成し、若干の物理化学的性質を明らかにした。

Josuke Tsunetsugu, Michiko Asai, Sadao Hiruma, Yumiko Kurata, Akio Mori, Kimio Ono, Hisao Uchiyama, Masaru Sato, and Seiji Ebine, *J. C. S. Perkin Trans. 1*, 1983, 285
Josuke Tsunetsugu, Takashi Ikeda, Nahoko Suzuki, Masamichi Yaguchi, Masaru Sato, Seiji Ebine, and Kenichi Morinaga, *J. C. S. Chem. Commun.*, 1983, 29.

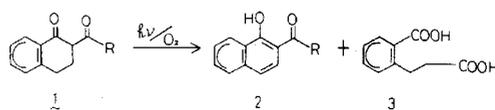
吉岡道和 (理、化) : β -ジケトン、 β -ケトエステル

の光反応

下記に示すような経路で、1, 2-Benzo-cycloalkanone の環拡大を経て、縮環した共役化合物の合成法を開発することを目的とした。



結果

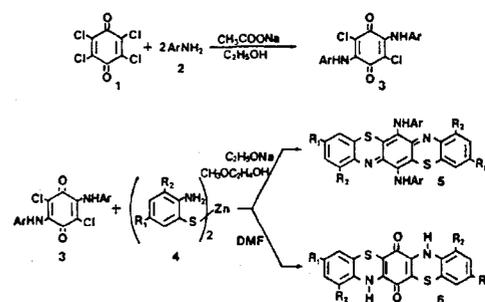


N_2 下では反応せず、 O_2 存在下において 2、3 の生成が確認された。

目的とした反応はおこらない。

西 久夫 (工、応化) : トリフェノジチアジン多置換体の合成と性質

下図のような新しい経路により一般式が 5 で表わされる複素多環化合物の多置換体 17 種 (色調: 赤紫~青; 分解点: 390~500 $^{\circ}C$) および一般式が 6 で表わされる複素多環化合物の多置換体 8 種 (色調: 青~緑; 分解点: 342~420 $^{\circ}C$) を調整し、紫外、可視スペクトルを測定した。



Hisao Nishi, Yuichi Hatada, Kiyoshi Kitahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 1482 (1983)

野平博之(工、応化)：大きな歪みを持つ環状化合物の合成とそれらの分解反応機構の解明
 大きな歪みをもつ環状化合物として、ビスメチレンシクロブタン、およびバルバラランをとりあげ、これらの分子の分子内転位反応(1および2)について、それぞれ福井氏のHOMO-LUMO相互作用の理論、およびWoodward、Hoffmann両氏の軌道対称性保存の理論に基づく考察を試みた。

そして、これらの考察を通じて、軌道相の最小変化という新しい概念の有効性の論証を試みた。



野平、日化46秋季年会、3MO6(1982、10、新潟)

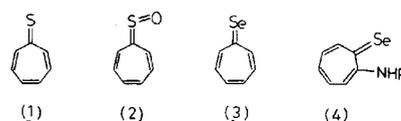
H. Nohira, 8th Canadian Symposium on Theoretical Chemistry, P1-13(1983-8, Halifax)

野平、現代化学、No 149、P 16(1983、8)

町口孝久(教養、化)：交差共役系化合物の反応解析

トロポノイドの基本骨格構造をチオカルボニル基を保持する、極めて不安定なトロポチオン(1)の高収率合成法を見出すと共に、これを結晶として単離し、その基本物性としてIR、UV-VS($\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ の帰属)、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、 pK_a 、誘電率等を明らかにした。¹⁾さらにNMRに関してはComplex signalを400 MHz装置を用いて解析し、シミュレーション解析によってその微細構造を決定し、CNDO/2法によるMO解析を行なって双極子モーメントの異常値を解析した。²⁾化学反応に関しても従来のトロポノイドでは見出されていない型の反応が判明した。³⁾また、安定に存在することが困難なスルフィニウム構造をもつ母体のトロポスルフィニウム(2)

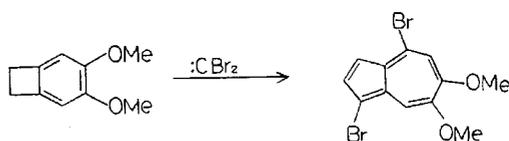
とその誘導体を安定な結晶として合成単離し、その基本物性を明らかにした。⁴⁾また、 ^{80}Se -analogueのトロポセロン(3)合成に関しては、安定なセレノケトン化合物が未だ合成されていないが、末端共役位に電子供与性基を導入することによって安定化されることを見出し、(4)の合成と単離に成功したので、その基本物性と若干の化学反応性を明らかにすることができた。⁵⁾



- 1) 町口孝久、大谷裕之、日本化学会第15回非ベンゼン系芳香族化学討論会講演要旨集、C-13、P 244(1982)
- 2) 町口孝久、大谷裕之、武政俊郎、熊倉成和、日本化学会第47春季年会講演要旨集、II、4 F-35、P 1024(1983)
- 3) 町口孝久、大谷裕之、日本化学会第46秋季年会講演予稿集、4 C-10、P 575(1982)
- 4) 町口孝久、大谷裕之、日本化学会第16回非ベンゼン系芳香族化学討論会講演要旨集、A1-21、P 93(1983)
- 5) 町口孝久、福田 寛、日本化学会第47春季年会講演要旨集、II、4 F-36、P 1025(1983)

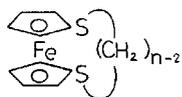
佐藤 勝(分セ)、海老根誠治(理、化)：四員環を縮環したトロポノイド化合物の合成。新規フェロセノフェンの合成と性質の研究。

a)四員環を縮環したベンゼン誘導体である4、5-ジメトキシベンゾシクロブテンへのジブロムカルベン付加によって、アズレン誘導体が得られた。



佐藤、中尾、海老根、日本化学会第47春季年会講演予稿集、II、P 1021 (1983)

b) 1, n-ジチア〔n〕フェロセノファン (n = 4~10) において、電子スペクトルの長波長シフト、 ^{13}C -NMRスペクトルで橋頭環炭素の低磁場シフトおよび他の環炭素シフト、およびCV測定で鉄原子のRedox potentialの減少がn = 7の場合に最大になる。この現象はフェロセンの鉄原子とS原子の立体電子相互作用によって説明される。

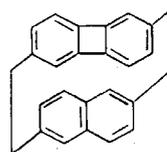


佐藤、田中、海老根、赤堀、日本化学会第46秋季年会講演予稿集、P 525 (1982)
ポリチア〔n〕フェロセノファンと金属塩と

の錯体の単離とその物性について調べた。金属として銀(II)および銅(I)塩について主に検討したが、フェロセンの鉄原子と金属イオンとの間に直接的な相互作用を示す積極的な証拠は得られなかった。

佐藤、田中、海老根、赤堀、日本化学会第49秋季年会講演予稿集、P 614 (1983)

c) ビフェニレンを含むシクロファン化合物の合成。ファン化合物形成による歪の効果がビフェニレン環に主に現われる。



佐藤、上野、海老根、日本化学会第49秋季年会講演予稿集、P 648 (1983)