

氏名	窪田 裕大
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第2695号
学位授与の日付	平成16年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科物質分子科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Synthesis and Characterization of a Novel Delocalized Azepinium Ion (新規な非局在化アゼピニウムイオンの合成と化学的挙動)
論文審査委員	教授 木村 勝 教授 山本 啓司 助教授 佐竹 恭介

学位論文内容の要旨

本研究は、アゼピニウムの合成に取り組み、初めて NMR スペクトルで純粋な状態を捕捉し、その興味深い結果をまとめたものである。アヌレンの化学において、ベンゼン(C₆H₆)、シクロペンタジエニド(C₅H₅⁻)、トロピリウム(C₇H₇⁺)に代表される 6π電子系で Hückel 則の妥当性が完全に実証されている。ヘテロ原子を含むアヌレン(ヘテロアヌレン)にもその関心が拡大しているのが現状である。アゼピニウム(C₆H₆N⁺)は 6π電子系として芳香族性をもつことが予想され、トロピリウムの窒素類縁体およびピロールあるいはピリジンの高級員として、興味深い。しかし、これまでアゼピニウムの合成例はない。その存在はアニリンおよびフェニルアジド誘導体などにおける MS スペクトルのフラグメントピークとしての観測に限られている。これまで当研究室において、3*H*-アゼピン誘導体と臭素(Doering 法)及び Ph₃C⁺X⁻(Dauben 法)との反応を用いアゼピニウムの合成が検討されたが失敗に終わっている。ただし上述の 3*H*-アゼピン類と臭素との反応混合物にアルコールを加えると 2-アルコキシ-2*H*-アゼピン類が生成するとの報告がある。そこで、この化合物と酸との反応による脱メトキシ化の可能性に着目し、2-アルコキシ-2*H*-アゼピンからアゼピニウムの合成を試みた。

重クロロホルム中、室温で2-メトキシ-2*H*-アゼピン誘導体と過剰量の TiCl₄ とを反応させることにより、ほぼ定量的にアゼピニウム誘導体が生成することを NMR スペクトルで観測することに成功した。NMR スペクトルにより上述のアゼピニウムが非局在化した陽イオン種であることを確認した。残念なことに、これらのアゼピニウムの単離には成功していない。また、アゼピニウムとベンゼン誘導体及び複素環化合物との反応をおこなった結果、容易に Friedel-Crafts 型反応を起こすことがわかった。この結果はトロピリウムの場合とは対照的であり、アゼピニウムがトロピリウムよりも高い求電子性を有することを示唆する。

論文審査結果の要旨

本研究は、アゼピニウムイオンの合成に取り組み、初めて NMR スペクトルで純粋な状態を捕捉し、その興味深い結果をまとめたものである。アヌレンの化学において、ベンゼン(C_6H_6)、シクロペンタジエニドイオン($C_5H_5^-$)、トロピリウムイオン($C_7H_7^+$)に代表される 6π 電子系で Hückel 則の妥当性が完全に実証されている。ヘテロ原子を含むアヌレン(ヘテロアヌレン)にもその関心が拡大しているのが現状である。アゼピニウムイオン($C_6H_6N^+$)は 6π 電子系として芳香族性をもつことが予想され、トロピリウムイオンの窒素類縁体およびピロールあるいはピリジンの高級員として興味深い。しかし、これまでアゼピニウムイオンの合成例はない。その存在はアニリンおよびフェニルアジド誘導体などにおける MS スペクトルのフラグメントピークとしての観測に限られている。これまで当研究室において、*3H*-アゼピン誘導体と臭素(Doering 法)及び $Ph_3C^+X^-$ (Dauben 法)との反応を用いアゼピニウムイオンの合成が検討されたが失敗に終わっている。ただし上述の *3H*-アゼピン類と臭素との反応混合物にアルコールを加えると 2-アルコキシ-*2H*-アゼピン類が生成するとの報告がある。そこで、この化合物と酸との反応による脱メトキシ化の可能性に着目し、2-アルコキシ-*2H*-アゼピンからアゼピニウムイオンの合成を試みた。

重クロロホルム中、室温で 4,7-ジ-*tert*-ブチル-2-メトキシ-*2H*-アゼピン(**1a**)と過剰量の $TiCl_4$ とを反応させると、2,5-ジ-*tert*-ブチルアゼピニウムイオン **2a** がほぼ定量的に生成した。これを NMR スペクトルで観測することに成功し、非局在化した陽イオン種であることを明らかにした。**1a** と同じ反応条件で 4-*tert*-ブチル-2,7-ジメトキシ-*2H*-アゼピン(**1b**)もほぼ定量的に 5-*tert*-ブチル-2-メトキシアゼピニウムイオン **2b** へ変化した。残念なことに、アゼピニウムイオン **2a,b** の単離は成功しなかった。

以上の結果を審査し、学位を与えるのに充分であると認めた。