

学 位 論 文 題 名

Dewar ベンゼンの骨格変換を利用した新規活性化学種の生成とその性質

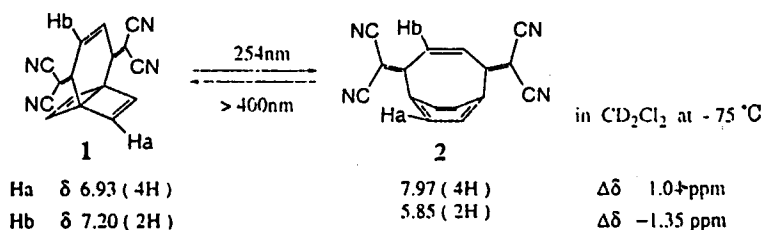
学位論文内容の要旨

I. [4] パラシクロファンの速度論的安定化と芳香族性

[4] パラシクロファンは既知化合物中最も折れ曲がったベンゼン環をもつが、その安定性は極めて低く、液体窒素温度のマトリックス単離条件下においてのみ観測可能であり、マトリックスを溶かした流動性溶媒中では -130 °C においてさえ瞬時に消失する。そのため、直接観察はUV/VISスペクトルのみで、その性質はほとんど知られていない。

理論計算によれば [4] パラシクロファンの歪みエネルギーは ~100 kcal/mol にものぼるがそのほとんどはベンゼンの橋頭位炭素に集中しており、かつその歪みは橋頭位への付加によって大部分が解消される。そのため橋頭位炭素は付加を極めて受け易く、分解経路は橋頭位炭素における分子間重合あるいは他の試薬の付加によると考えられている。そこで、橋頭位炭素を他の試剤から立体的に遮蔽する置換基の導入による [4] パラシクロファンの速度論的安定化を検討した。

種々の置換基の導入による安定化を検討した結果、2 においてもっとも良好な結果が得られ、溶液中 -50 °C 以下では十分安定に存在し得る。その結果、NMR測定が可能となった。観測された 2 の ¹H-NMRスペクトルは、1 から 2 への変換においてHaは芳香族領域への低磁場シフトを、逆にHbは高磁場シフトすることを示し、そのベンゼン環の著しい変形にもかかわらずなお反磁性環電流が維持されていることを示唆した。



芳香族性は有機化学における基本的概念の一つであり、ベンゼン環のどの程度の変形まで維持され得るものであるかは重要かつ興味ある点である。最近 Schleyerらは最も普遍性のある芳香族性の判断基準として、Diamagnetic Susceptibility Exaltation (Λ)とNucleus-Independent Chemical Shift (NICS)をあいっいで提唱している。この定義によれば、いずれの場合も大きな負の値を示す化合物が芳香族性をもつことを示し、反芳香族性化学種では正の値となる。理論計算を行いそれぞれの値を算出したところ、 Λ 値はベンゼンの -15.1 に対し -11.6、NICSはベンゼンの -9.7に対して -9.0となり、これらの磁氣的性質を判断基準とすれば 2 の系がなお芳香族性を維持していることを示唆した。また、理論計算は 2 の芳香環部における結合交替の程度が極めて小さいことを示し、この結果も比較的良好な電子の非局在化が維持されていることを支持する。

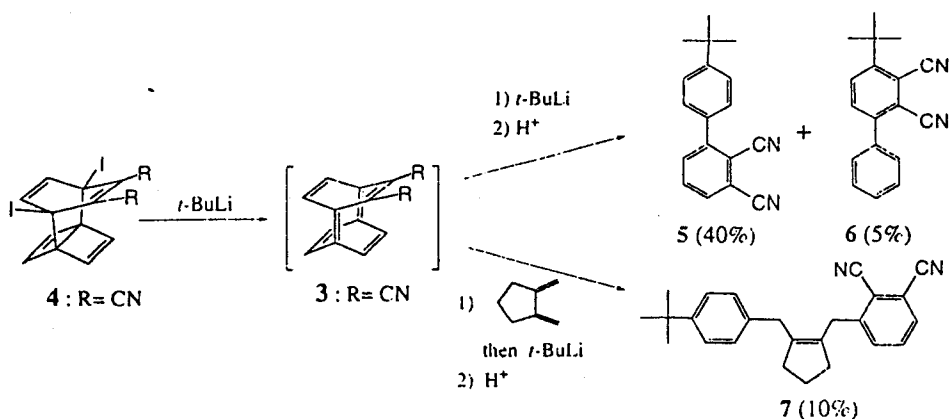
溶液を -50 °C 以上に昇温すると 2 は消失するが、その際のスペクトル変化はその原因が 1 への熱的変換であることを示した。この変換における活性化自由エネルギーは 18.3 ± 0.3 kcal/mol と見積もられた。歪みを受けたベンゼン環の対応するDewarベンゼンへの熱的異性

化の初めての観測例であり、2が安定に存在しうる高歪みベンゼン誘導体のひとつの限界を示したものといえる。

II Tricyclo[4.2.2.2^{2,5}]dodeca-1,3,5,7,9,11-hexaene 3の発生と捕捉

3は不飽和炭素のみによって構成され、かつその π 結合が特異な空間配列をしていることから長年興味をもたれている未知化合物である。3の前駆体として極めて適当な化学種と考えられる4を合成し、その還元的1,4-脱離による3の生成を検討した。

3の捕捉剤として1,2-Dimethylenecyclopentane存在下に4を*t*-BuLiによって処理したところ、反応生成物として5、6、7が得られた。5、6は生成した3の歪んだ二重結合に*t*-BuLiが付加した後に異性化した生成物として、7は二つの歪んだ二重結合の一方に1,2-Dimethylenecyclopentaneが、もう一方に*t*-BuLiが付加した後に異性化した生成物として矛盾のないものであった。この結果は4の還元的脱離によって3が生成していることを強く示唆する。



学位論文審査の要旨

主査	教授	辻	孝
副査	教授	村井	章夫
副査	教授	宮下	正昭
副査	教授	丸岡	啓二

学位論文題名

Dewar ベンゼンの骨格変換を利用した新規活性化学種の生成とその性質

Dewar ベンゼンは、70 kcal/mol に達する歪みエネルギーを有するベンゼンの結合異性体であるが、本論文ではその新しい合成法の開発と共に各種誘導体の合成を行って、Dewar ベンゼンの高い反応性を利用した新規活性化学種の生成とその性質の解析を行っている。

芳香族性は有機化学における基本的概念の一つであるが、「ベンゼン環のどの程度の構造変形まで維持され得るか」を明らかにする事が一つの課題となっている。[4] パラシクロファンは既知化合物中最も折れ曲がったベンゼン環をもつが、その安定性は極めて低く流動性溶媒中では -130℃においてさえ瞬時に消失し、その性質はほとんど知られていない。著者は、[4] パラシクロファンの歪みエネルギーがベンゼンの橋頭位炭素に集中しており、その不安定性の原因が橋頭位炭素における分子間重合あるいは他の試薬の付加によると考え、橋頭位炭素立体的に遮蔽する置換基の導入による[4] パラシクロファンの速度論的安定化を検討した。その結果、溶液中 -50℃以下では十分安定に存在し得る置換体の合成に成功し、NMR 測定と最近の芳香族性理論を取り入れた理論計算による解析を同時に行って[4] パラシクロファンではそのベンゼン環の著しい変形にもかかわらず芳香環部における結合交替の程度は極めて小さく、かなりの強度の反磁性環電流がなお維持されていることを初めて明らかにした。また、速度論的安定化の結果、当該置換体の寿命はDewar ベンゼン異性体への熱的変換反応によって規制されることを明らかにした。この結果は歪みを受けたベンゼン環の対応するDewarベンゼンへの熱的異性化の初めての観測例であり、当該化合物が安定に存在しうる高歪みベンゼン誘導体のひとつの限界を示したものと見える。

Tricyclo[4.2.2.2^{2,5}]dodeca-1,3,5,7,9,11-hexaene は、そのπ結合が特異な空間配列をとる不飽和炭素のみによって構成された未知化合物であり、構造有機化学的観点から長年興味をもたれている。著者は、Dewar ベンゼンの歪みエネルギーの解放を利用した1,4-脱離による当該化学種の生成を計画して前駆体の設計と合成を行い、捕捉剤の存在下に反応を行って付加体を単離同定し、不安定活性種としての当該化学種の生成を裏付けた。また、Dewar ベンゼンの骨格変換を利用したテレフタロイレン、ブタレン等の未知の重要活性中間体の生成法を考案し、それらの生成に検討を加えている。

以上のように、本論文は不安定活性化学種の生成と性質に新しい知見と展開をもたらしたものであり、この分野の化学に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。