

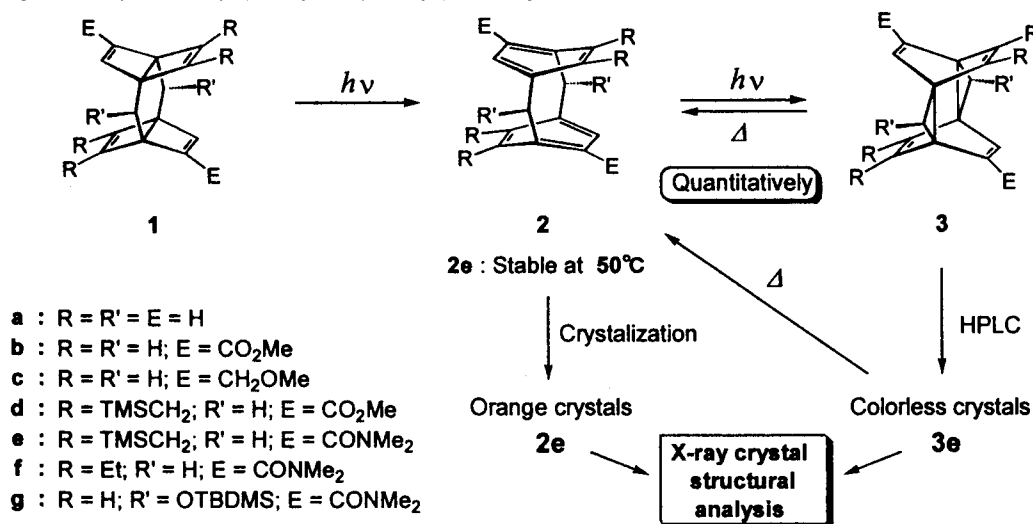
学位論文題名

[1.1] パラシクロファンの速度論的安定化と その構造、物性、反応性の解析

学位論文内容の要旨

[1.1]パラシクロファンは2つのベンゼン環がパラ位でそれぞれ1つのメチレン鎖によって連結された化合物である。そのため2つのベンゼン環は大きく歪み、著しく近接位に強制されるという特徴的な構造を有している。しかしながら1993年に当研究室で初めてその生成(2a-c)が確認されたものの、希薄溶液中-20℃以下でのみ安定に存在し、室温では速やかに消失してしまうことから、これまでその詳細な構造や物性については明らかにされていなかった。

[1.1]パラシクロファンの不安定性の主な原因は、最も大きな歪みを受ける橋頭位炭素における反応、おもにポリマー化がその主要な分解経路と考えられる。本研究では[1.1]パラシクロファンの4つの橋頭位炭素を嵩高い置換基で立体的に覆うことによって、その部位での反応を抑える速度論的安定化を検討した。



分子モデリングによる検討に基づき、ベンゼン環やメチレン鎖上に嵩高い置換基を導入した[1.1]パラシクロファン前駆体、ビスデューベンゼン体 1d-g の合成を行った。1d-g への光照射によって生成した[1.1]パラシクロファン 2d-g は、その安定性を検討したところ、2e において最も良好な結果が得られた。2e は嫌気条件下の希薄溶液中、50℃の加熱条件下でも全く減少することなく、100℃でも2時間後に約8%減少するのみという著しい安定性の増加が観察された。また、生成した[1.1]パラシクロファンは光に活性であり、二次的光反応により渡環付加生成物 3 へと容易に異性化する。しかしながら、3e は穏和な加熱条件下で、定量的に[1.1]パラシクロファン 2e を再生することがわかった。この熱的環状開環反

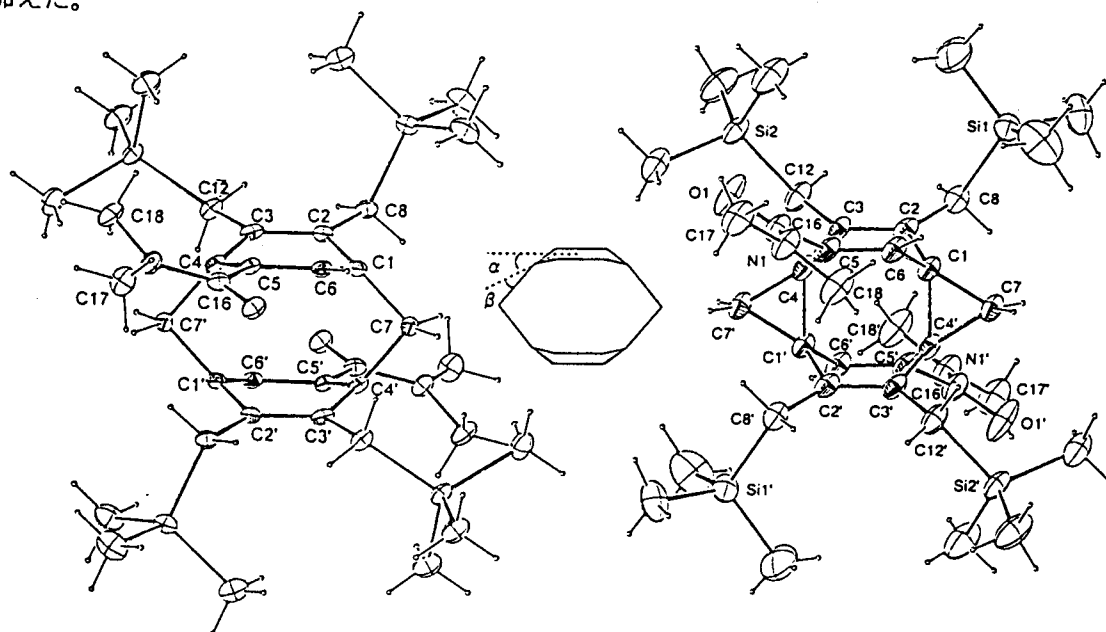
応における活性化パラメーターは、様々な温度条件下での反応追跡により、 $\Delta G^\ddagger = 24.33 \pm 0.01$ kcal/mol (30°C), $\Delta H^\ddagger = 21.1 \pm 0.8$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -10.5 \pm 2.6$ cal/K/mol と決定した。これら **2e**, **3e** は光・熱による定量的な相互変換が可能であり、その際に吸収スペクトルの著しい変化を伴うことから、光/熱によるクロミズム系と考えることができる。

3e は空気に対して安定であり、比較的容易に単離することが可能だった。その定量的な熱異性化によって、初めて純粋な状態での[1.1]パラシクロファン **2e** を得ることに成功した。**2e** は嫌気下での結晶化によって赤橙色の単結晶として単離され、X線構造解析により初めて[1.1]パラシクロファン構造の詳細を明らかにすることができた。

2e における 2 つのベンゼン環の最短面間距離は、2.376(5) Å と著しく近接している。この距離はベンゼン環の van der Waals 半径の和よりも 1.0 Å も短く、ベンゼン環間の渡環相互作用が大きいことを示している。また、これらベンゼン環は大きく折れ曲がっており、その折れ曲がり角の和 $\alpha + \beta$ は、アミド基側(52.4°)とその反対側(47.2°)において立体歪みを反映した差が認められたが、平均で $\alpha + \beta = 49.8^\circ$ に達し、これまでで最も歪んだベンゼン環の実測例であることがわかった。この値は、その不安定性のため未だ単離されていない[5]パラシクロファンに対する理論計算値 52.2° と同程度である。

2e は 550 nm に達する UV/Vis 吸収スペクトルを示すが、ベンゼン環の変形と強制された渡環相互作用という、[1.1]パラシクロファンの構造化学的特徴を反映したものである。

渡環付加生成物 **3e** の X 線構造解析を併せて行い、その構造の詳細を明らかにした。**3e** の渡環結合長は 1.601(2) Å と、通常のシクロプロパン結合長よりも 0.09 Å も長い。この著しい結合延伸は、部分構造として含まれる(これまで未知の)ベンゼン-*p,p'*-ダイマーに起因する。この効果は、従来、 π - σ - π through-bond 相互作用によるものと説明されてきたが、近年、Siegel らは、近接する二重結合間の立体的/静電的反発がより重要な要因であると提唱している。**3e** の渡環結合延伸の要因に、関連化合物との比較と理論計算によって検討を加えた。



X-ray crystal structures of **2e** (left) and **3e** (right)

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

[1.1] パラシクロファンの速度論的安定化と その構造、物性、反応性の解析

[1.1]パラシクロファンは、2つのベンゼン環が高度の変形を受け、かつ、これまでに無い近接位に強制された構造を特徴とする有機構造化学的に興味ある化合物である。7年前に著者の所属する研究室で初めて合成されたが、 -20°C 以下の溶液中でのみ安定に存在し得る単離不能の化学種であり、反応混合物のスペクトル分析によってその生成が確認されているに過ぎなかった。

著者はその不安定性の原因が歪みの集中する橋頭位炭素の高い反応性にあると考え、その位置での反応を阻害する置換基の導入による速度論的安定化をベンゼン環とメチレン側鎖の構造修飾の両面から検討し、合成に伴う難関も自ら開発した反応によって解決して高い安定を示す誘導体を得ることに成功し、X線構造解析によってその特異な構造の詳細を明らかにした。すなわち、2つのベンゼン環の最短面間距離 $2.376\text{ \AA}$ は van der Waals 半径の和より $1.0\text{ \AA}$ 以上短く、またベンゼン環の折れ曲がり角は平均して 49.6° に達していてこれまで構造解析された化合物中最大である。[1.1]パラシクロファンの特徴的な反応性として渡環付加環化がすでに知られていたが、この付加体が温和な加熱条下に[1.1]パラシクロファンに戻ることを新たに見出し、その過程の活性化パラメーターを求めて関連化合物と比較してその過程の特性を明らかにした。また、環化付加体についてもX線構造解析し、そこに見い出される単結合の異常な延伸の起因に検討を加え、従来の through-bond 相互作用とは異なる立体反発の重要性を示唆する結果を得ている。

以上のように、本論文は特異構造を有する[1.1]パラシクロファンの速度論的安定化に成功してその構造の詳細を初めて明らかにし、物性と反応性に関する知見を得て芳香族化合物の化学に新しい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。