

学 位 論 文 題 名

アルキルペンタセン類の合成および

芳香族互変異性化反応

学位論文内容の要旨

1. はじめに

有機化合物は一般に、芳香族化することによって熱力学的に著しく安定化する。この大きな安定化効果は、芳香族求電子置換反応やキノイド構造を利用した酸化還元反応など、有機合成化学上重要な、様々な反応の核となる原理である。

ここではその例として、メチル置換芳香族化合物とその互変異性体の安定性の比較をとりあげる。例えば、トルエンとその互変異性体であるイソトルエンを比較すると、トルエンの方が 21.9 kcal/mol 安定である。実際イソトルエンが合成され、酸存在下すみやかにトルエンに異性化することが確認されている。同様にメチルナフタレン、およびアントラセンについても芳香族異性体の方が安定である。

これに対し、6-メチルペンタセンについては、これまでとは逆に、芳香族体よりも非芳香族体の方が安定であるという結果が得られている。これは、通常の芳香族安定化の概念に反する例として非常に興味深い。しかしながら、この計算結果を実証しようとする試みは報告されてはいるが、6-メチルペンタセンの単離、同定がなされておらず、ペンタセンの互変異性化において、芳香族体であるペンタセンよりも互変異性体であるジヒドロペンタセンの方が、安定であるという実験的証明は長い間不十分のままであった。

そこで本研究では、ジルコニウムを用いたペンタセン合成反応を応用して、互変異性化の検討に適したアルキル置換ペンタセンを合成し、上記の実験的証明を行った。

2. アルキルペンタセン類合成を目指した新規芳香族化反応

本研究では、ペンタセンの互変異性化の検討に適した誘導体として、6,13-ジプロピルペンタセンを設定した。この化合物は互変異性体であるジヒドロペンタセン誘導体と比較して、互変異性体の方が安定となる化合物である。そこでこの 6,13-ジプロピルペンタセンの合成に着手した。

ジイン化合物から容易に合成できる三環式ジルコナサイクルとジヨードナフタレンとのカップリング反応により、ジヒドロペンタセンを合成した。続いて、DDQ を 1.1 当量用いて、芳香化反応を行ったところ、目的のペンタセンは生成したが、ジヒドロペンタセンの分離は難しくペンタセンの単離には至らなかった。

この問題点を克服するためには、原料であるジヒドロペンタセンを完全に反応させることが必要である。そこで二段階から構成される新規芳香化反応を開発した。その一段階目はジヒドロペンタセンと過剰の DDQ との反応により DDQ-ペンタセン付加体を生成させる。これにより完全に原料であるジヒドロペンタセンを反応させる。二段階目はその付加体から DDQ を取り除く反応である。

ジヒドロペンタセンジエステルを用いてモデル反応を行い、二段階芳香化反応の条件検討を行った。ジヒドロペンタセンに対して 2 当量の DDQ を作用させたところ、対応する DDQ-ペンタセン付加体を定量的に得た。さらに二段階目の反応をテルピネン共存下おこなったところ定量的に反応が進行し、ペンタセンジエステルを与えた。

新規芳香化反応をジプロピルペンタセンの合成に適用した。ジプロピルジヒドロペンタセンに対して、2当量のDDQを反応させ、DDQ付加体を合成し、これを過剰量のテルピネン存在下で加熱することにより、目的のジプロピルペンタセンを青色の結晶として得ることに成功した。ジプロピルペンタセンの構造はX線構造解析、およびNMRスペクトルにより同定した。ジプロピルペンタセンは溶液中でも安定であり、通常の条件下では互変異性体は生成しなかった。他の置換パターンアルキルペンタセン合成も同様の手法を用いて行った。合成したアルキルペンタセン類は、いずれも熱的に安定で、通常の条件下では互変異性化は見られなかった。

3. アルキルペンタセン類の互変異性化反応

新規に合成したジプロピルペンタセンを用いて、芳香族互変異性化反応を検討した。溶液中でジプロピルペンタセンを140℃に加熱しても、互変異性化反応は全く観測されなかった。少量のBPOを加えて加熱をすると、複雑な混合物を与えるのみであった。これらに対し、触媒量のカンファースルホン酸を用いたところ反応は速やかに進行し、定量的に互変異性体を与えた。速度論解析の結果この反応は、速度がジプロピルペンタセンと酸触媒のそれぞれの濃度に依存した二次反応であった($k_2 = 1.03 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$ at 140℃)。これまで芳香族化合物であるペンタセンが互変異性体に異性化する反応は完全には証明されておらず、これが実験的に証明した最初の例となった。

この結果に対し、5,14-ジアルキル、および5,7,12,14-テトラプロピルペンタセンの互変異性化反応では、ペンタセンとその互変異性体との平衡混合物が得られた。さらに、単離した異性体で互変異性化反応を行うと、いずれもペンタセンから反応を行った場合と同じ比率の混合物を与えた。これまで芳香族互変異性化の可逆性を明確にした報告はなく、これがはじめての例である。

3. オクタアルキルジフェニルペンタセン類の合成

ペンタセンは、有機半導体として優れた性能を示すことから、機能性材料としての応用が期待されている。しかし、無置換ペンタセンは有機溶媒に対して不溶であることと、前述のような中央の環の高い反応性が、実用化における問題点となっている。そこで、溶解性向上のためにアルキル基を導入し、かつ安定性向上のためにフェニル基を中央の間に導入したオクタアルキルジフェニルペンタセン誘導体の合成を行った。

ジインから三環式のジルコナサイクルを調製し、続くジヨードナフタレンとのカップリング反応からジフェニルジヒドロペンタセン類を合成し、DDQで芳香族化反応することで、目的としたペンタセン類を合成した。これらのペンタセンは300℃付近まで加熱しても分解せず、高い安定性を有していることが分かった。

4. ポリアルキルペンタセン類のHOMO-LUMOレベル

新規ペンタセン類のHOMOおよびLUMOレベルのエネルギー準位をサイクリックボルタンメトリー、および紫外吸収スペクトル測定により測定した。6,13-ジプロピルペンタセンは、5,14-二置換ペンタセンとほぼ同じエネルギー準位を有しており、置換基位置の違いによる影響は小さいことが分かった。アルキル基の数を2、4、10個と増加するにつれて、HOMOレベルは高くなり、最大吸収波長は長波長シフトした。一方、フェニル基の効果は小さく、アルキル基を導入したペンタセンとほとんど変化がなかった。このことから、フェニル基とペンタセン骨格とは、あまりπ共役していないことが推測される。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	高 橋	保
副 査	教 授	佐 藤	美 洋
副 査	准教授	齋 藤	望
副 査	准教授	小笠原	正 道

学 位 論 文 題 名

アルキルペンタセン類の合成および 芳香族互変異性化反応

芳香族安定化は、有機合成化学上重要な様々な反応の核となる原理である。しかし、6-メチルペンタセンは、芳香族体よりも非芳香族体の方が安定であるという理論的予測が報告されていた。これは、通常の芳香族安定化の概念に反する例として非常に興味深い、実験的証明がなされていなかった。そこで本研究では、互変異性化の検討に適したアルキル置換ペンタセンを合成し、この問題の実験的証明を行った。

上述の問題解決に適したアルキルペンタセンの合成は、新規芳香化反応の開発によって達成した。これにより、アルキル基の数、および置換パターンの異なった一連の新規アルキルペンタセンの合成、および単離に成功した。これらは熱的に安定であり、通常の条件下では互変異性化は見られなかったが、酸触媒の存在下で加熱することで異性化した。これにより、ペンタセンの互変異性化では、非芳香族体のほうが安定であることが実験的に証明された。なお異性化の様子は、ペンタセンの置換様式により異なり、6,13-位にアルキル基を有するペンタセンでは定量的に互変異性体が得られるのに対し、5,14-位に置換した場合では両者の平衡混合物が得られた。以上の結果は、単離同定されたペンタセン誘導体を用いて互変異性化を観測した初めての例である。

さらに、ここで得られた知見を基に、物性に興味のもたれる新規ペンタセンの合成も行い、サイクリックボルタンメトリー、および紫外吸収スペクトル測定により、それらの性質が詳細に検討されている。

以上の内容は、有機化学の基本概念である芳香族安定化について、未解決の問題を指摘するとともにそれを実験的に解決している点で非常に興味深く、応用面でも注目されているペンタセンの性質に新たな知見をもたらす大変重要な結果である。よって著者は、北海道大学博士（生命科学）の学位を授与される資格あるものと認める。