

博士(生命科学) 鹿島 健

学位論文題名

アルキルペント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-メチルペントセンについては、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-メチルペントセンの単離、同定がなされておらず、ペントセンの互変異性化において、芳香族体であるペントセンよりも互変異性体であるジヒドロペントセンの方が、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ト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トセンを合成し、上記の実験的証明を行った。

2. アルキルペントセン類合成を目指した新規芳香族化反応

本研究では、ペントセンの互変異性化の検討に適した誘導体として、6,13-ジプロピルペントセンを設定した。この化合物は互変異性体であるジヒドロペント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-ジプロピルペント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ョードナフタレンとのカップリング反応により、ジヒドロペントセンを合成した。続いて、DDQ を 1.1 当量用いて、芳香化反応を行ったところ、目的のペントセンは生成したが、ジヒドロペントセンの分離は難しくペント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ト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トセンと過剰の DDQ との反応により DDQ-ペント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トセンを反応させる。二段階目はその付加体から DDQ を取り除く反応である。

ジヒドロペント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。ジヒドロペントセンに対して 2 当量の DDQ を作用させたところ、対応する DDQ-ペント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ビネン共存下おこなったところ定量的に反応が進行し、ペント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トセンの合成に適用した。ジプロピルジヒドロペントセンに対して、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トセンを青色の結晶として得ることに成功した。ジプロピルペントセンの構造はX線構造解析、およびNMRスペクトルにより同定した。ジプロピルペント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。他の置換パターンのアルキルペント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トセン類は、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. アルキルペント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トセンを用いて、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トセンを140°Cに加熱しても、互変異性化反応は全く観測されなかつた。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ト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 °C)。これまで芳香族化合物であるペント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つた。

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トセンの互変異性化反応では、ペント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、いずれもペントセンから反応を行つ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トセン類の合成

ペントセンは、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、無置換ペント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心の間に導入したオクタアルキルジフェニルペントセン誘導体の合成を行つた。

ジインから三環式のジルコナサイクルを調製し、続くジョ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トセン類を合成し、DDQで芳香族化反応することで、目的としたペントセン類を合成した。これらのペントセンは300°C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. ポリアルキルペントセン類のHOMO-LUMOレベル

新規ペントセン類の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-ジプロピルペントセンは、5,14-二置換ペント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トセンとほとんど変化がなかつた。このことから、フェニル基とペントセン骨格とは、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 斎藤 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が、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つたが、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、物性に興味のもたら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。