

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Synthetic Studies of Dehydroannulenes   |
| Author(s)    | Iyoda, Masahiko   |
| Citation     | 大阪大学, 1974, 博士論文  |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/1241">https://hdl.handle.net/11094/1241</a> |
| rights       |   |
| Note         |   |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

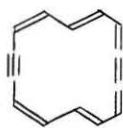
【1】

|         |  |
|---------|--|
| 氏名・(本籍) | いよだまさひこ<br>伊 興 田 正 彦   |
| 学位の種類   | 理 学 博 士  |
| 学位記番号   | 第 3033 号   |
| 学位授与の日付 | 昭 和 49 年 3 月 25 日  |
| 学位授与の要件 | 理学研究科有機化学専攻<br>学位規則第5条第1項該当  |
| 学位論文題目  | デヒドロアヌレンの合成的研究   |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教 授 中 川 正 澄<br>(副査)<br>教 授 村 田 一 郎 教 授 三 角 莊 一 助 教 授 坂 田 祥 光 |

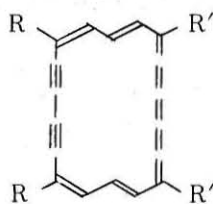
論 文 内 容 の 要 旨

非ベンゼン系芳香族化合物のうちで大環状アヌレンの化学は近年非常に発展してきている。大環状アヌレンは、それが  $(4n+2)$  個の  $\pi$  電子を有する場合にHückel則を満足し、特徴的な性質を示すことが知られている。このような性質は芳香族性として注目されてきた。そこで、このような性質を示す大環状アヌレンの物理的性質を調べる目的で、アセチレン結合とクムレン結合をその共役系の中を含むデヒドロアヌレン (III, V, VI, XI, X, XII) を合成し、その性質の検討を行った。

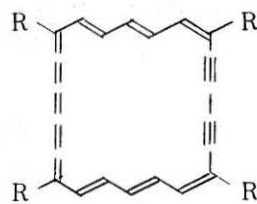
当研究を行うより以前にこのような化合物としてジデヒドロ [14] アヌレン I、および四置換テトラデヒドロ [18] アヌレン II が知られていた。I は Sondheimer によって合成され、II は中川研究室で種々の置換体が合成された。



I



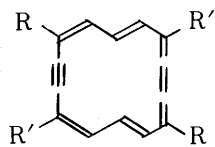
II



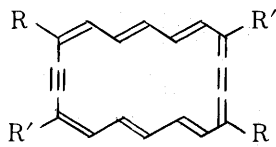
III

I、II は nmr スペクトルにおいて大きな反磁性環電流の誘起を示し、芳香族性が認められた。そこで、II のより高次の同族体である四置換テトラデヒドロ [22] アヌレン III の合成をまず試みた。合成された III は不安定な黒紫色結晶として単離され、その nmr スペクトルから大きな反磁性環電流の誘起が認められた。III の nmr スペクトルはまた他のアヌレン類に比べて高い conformational stability を示した。

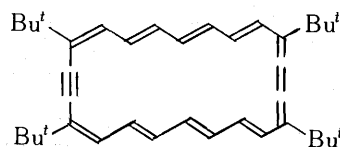
IIIの合成が行われた頃、平行してIの四置換体IVが中川研究室の福井らによって合成された。stepwiseにかなりの収率で合成された3種類の四置換ジデヒドロ [14] アヌレンは、nmrスペクトルにおいて大きな反磁性環電流の誘起を示した。



IV



V

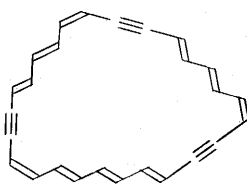


VI

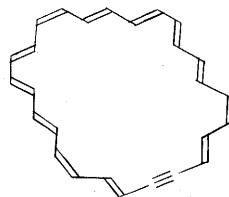
IVは他のアヌレン類に比べて非常に安定でまた分子が完全に非局在化していることがIのX線回折から知られている。ジデヒドロ [14] アヌレンはアヌレンのうちで、最も大きな芳香族性を有する化合物の1つである。そこで、この化合物と類似のmolecular geometry をしている四置換ジデヒドロ [18] アヌレンV、テトラ-*t*-ブチルジデヒドロ [18] アヌレンVIを合成し、これらの化合物の性質を調べた。Vはdiatropic (Sondheimer の定義による) であり、またかなり安定な物質である。Vの高温でのnmrスペクトルは、この化合物の大きなconformational stabilityを示した。

続いて合成されたVIは、先に合成されたIIIと比べてかなり安定で、またnmrスペクトルにおいても大きな反磁性環電流の誘起を示し、diatropicであった。ジデヒドロ [22] アヌレンVIにおいてもそのconformational stabilityは大きく、分解温度までnmrスペクトルは基本的な変化を示さなかった。

Hückelは単環性共役化合物が $(4n+2)$ 個の $\pi$ 電子を有する場合に芳香族性が現れることを理論的に示したが、最近それに対して、環を大きくしていくと芳香族性が現われなくなることが指摘されてきた。Sondheimer によって合成されたトリデヒドロ [26] アヌレンVIIは反磁性環電流の誘起を示さずatropicであり、Hückel則の適用限界が $22\pi$ 電子系と $26\pi$ 電子系の間にいることが提案されたが、ごく最近合成されたモノデヒドロ [26] アヌレンVIIはnmrスペクトルにおいて反磁性環電流の誘起を示し、diatropicであることがわかり、Hückel則の適用は $26\pi$ 電子系においても可能であることが示



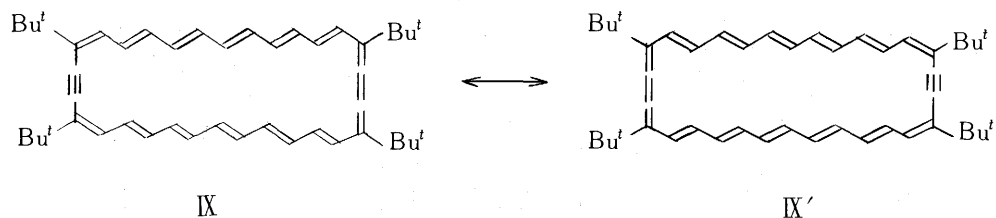
VII



VII

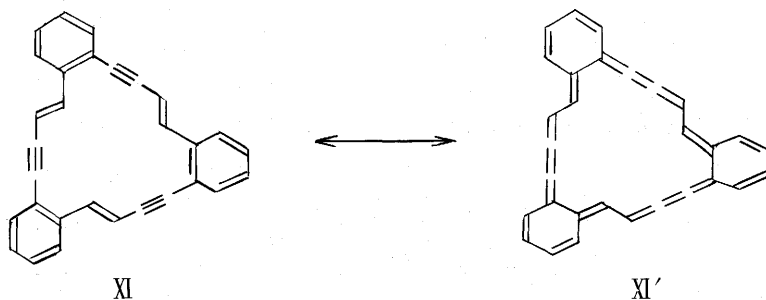
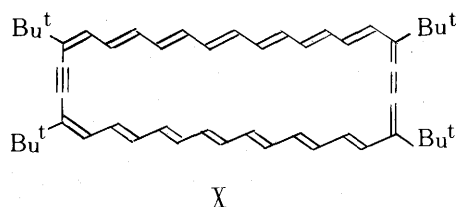
された。VIIにおいて芳香族性が現れないのは、三重結合のperturbationによって、 $\pi$ 電子が全体に非局在化しにくくなるためである。この問題をより明確にするために、アセチレン結合とブタトリエン

結合を含み、それらの等価性によって $\pi$ 電子がより非局在化しやすいアヌレン、ジデヒドロ [26] アヌレン ( $\text{IX} \leftrightarrow \text{IX}'$ )の合成を試みた。合成されたIXはあまり安定でない難溶性化合物であったが、予想

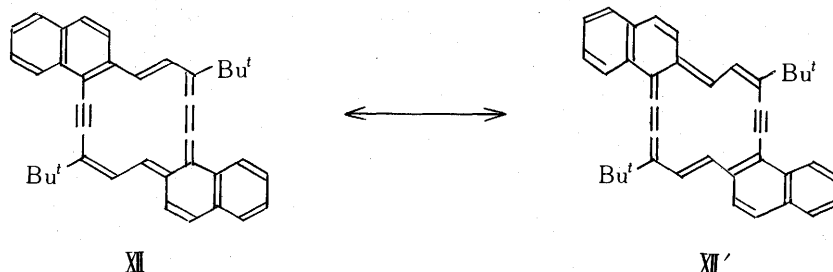


されたように、nmrスペクトルにおいて大きな環電流効果を示し、diatropicであった。

Hückel則の適用限界を検討する目的で、IV、V、VI、IXと類似のmolecular geometryを持ったより高次のデヒドロアヌレン、テトラ-*t*-ブチルジデヒドロ [30] アヌレンXの合成を行った。Xは非常に不安定で難溶性の黒紫色結晶として単離され、そのnmrスペクトルにおいては、かなりの反磁性環電流の誘起が認められた。Xは $30\pi$ 電子系の単環性共役化合物としては初めてdiatropicな性質を示した。この事実よりHückel則の適用限界は $30\pi$ 電子系以上にあることが明らかになった。



アヌレン環にベンゼン環の縮環したannulated annuleneにおいて、これまで反磁性環電流の誘起は認められなかった。これはベンゼン環の共役によって非常に大きな安定性が得られるために、アヌレン環に電子の非局在化が起らないことによる。言かえると、たとえば三角らによって合成されたXIにおいて、 $\text{XI} \leftrightarrow \text{XI}'$ の共鳴におけるXI'の構造の寄与がほとんどないということである。そこでエネルギー的に等価なKekule' 式の書けるXIIを合成し、その物理的性質の検討を行った。



合成された XII は非常に不安定で、酸素によって容易に分解する化合物であるが、低温で全ての操作を行うことにより、nmr スペクトルおよび電子スペクトルを測定することが出来た。これらのスペクトルデータは XII の構造を支持している。nmr スペクトルにおいて、XII は非常に大きな環電流効果（環内水素と環外水素の  $\tau$  値の差が 13.67ppm）を示し、diatropic な化合物である。nmr スペクトルにおける非常に大きな反磁性環電流の誘起から、XII はほぼ完全に分るが非局在化していることが予想されるが、このような例は非常に少ない。XII は非架橋で中性の annelated annulene としては、芳香族性の認められた最初の例である。

#### 論文の審査結果の要旨

環内にアセチレンならびにクムレン結合を含むジデヒドロ [14] アヌレン、テトラデヒドロ [18] アヌレンは非ベンゼン系芳香族化合物として興味ある性質を示すことが知られていたが、伊与田君はこの系列のデヒドロアヌレンの高級員の合成に成功し極めて興味ある知見をえた。すなわち置換基として主として 4 個の *t*-ブチル基をもつテトラデヒドロ [22] アヌレン、ジデヒドロ [18] アヌレン、ジデヒドロ [22] アヌレン、ジデヒドロ [26] アヌレンおよびジデヒドロ [30] アヌレンの合成に成功し、これらがかかなり高い配座安定性をもち、すべて反磁性環電流を誘起することを nmr スペクトルで示した。これらの  $14\pi$  電子系より  $30\pi$  電子系に到る一連のジデヒドロアヌレンはほぼ等しい平面性と類似の分子形態をもつと考えられるが、nmr スペクトルにおいて環内プロトンと環外プロトンの化学シフトの差は環の大きさの増加とともに減少することが示された。以上の結果は従来の理論の予想を超えて“芳香族性”の限界が  $30\pi$  電子系以上にあることを初めて示したものであると共に、理論的に予想された環の大きさの増大に伴う結合交替の増加を実証したものである。

伊与田君はさらにジデヒドロ [14] アヌレンに 2 個のナフタレンが縮環したジナフトジデヒドロ [14] アヌレンの合成を行ない、nmr スペクトルよりこの annelated annulene の 14 員環部  $\pi$  電子が annelate していない近縁のジデヒドロ [14] アヌレンと全く等しい程度に非局在化していることを示した。さらに化学的性質においては両者の間に大きな差異のあることが示された。この結果は annelated annulene の分野における特筆すべき成果である。

以上の伊与田君の研究は非ベンゼン系芳香族化合物の化学に対する大きな寄与であり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。