



Title	アヌレノアヌレンの研究
Author(s)	吉川, 幸宏
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24330
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

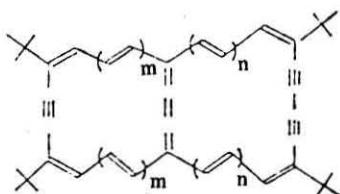
The University of Osaka

氏名・(本籍) 吉川 幸宏
 学位の種類 理学博士
 学位記番号 第5196号
 学位授与の日付 昭和56年3月25日
 学位授与の要件 理学研究科 有機化学専攻
 学位規則第5条第1項該当
 学位論文題目 アヌレノアヌレンの研究

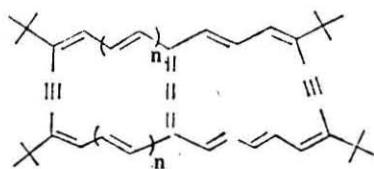
論文審査委員 (主査) 教授 村田 一郎
 (副査) 教授 三角 荘一 教授 花房 昭静 助教授 坂田 祥光

論文内容の要旨

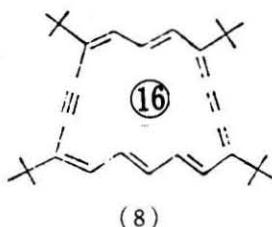
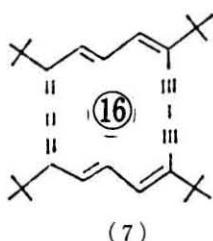
ベンゼン系芳香族化合物におけるナフタレンに対応する $[4m+2]$ アヌレノ $[4n+2]$ アヌレンは非ベンゼン系芳香族化学の分野で注目されており、当研究室において系統的研究が為されてきた。そこで、双環性アヌレノアヌレンの性質を更に明らかにする目的で、4種類の $[4m]$ アヌレノ $[4n+2]$ アヌレン



- $m=n=1$: [14] [16] (1)
 $m=1, n=2$: [14] [20] (2)
 $m=2, n=1$: [16] [18] (3)
 $m=n=2$: [18] [20] (4)



- $m=1$: [14] [16] (5)
 $m=2$: [16] [18] (6)

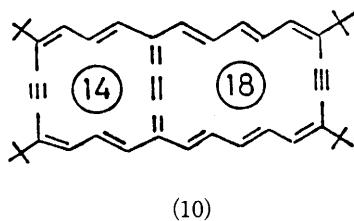
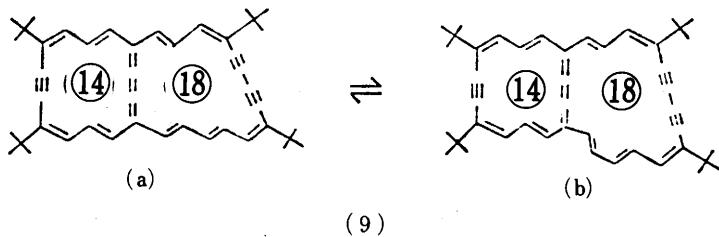


(2, 4, 5, 6)及び比較化合物(8)を合成し、その構造及び環電流効果を調べた。(1)及び(3)は当研究室において合成されている。合成した [4m] アヌレノ [4n+2] アヌレンは 4m 員環と (4n+2) 員環の夫々に強い常磁性環電流と反磁性環電流の誘起を示すことが明らかとなった。この際、いずれの場合においても母体に比べて、不安定な $4n\pi$ 電子系が固有の常磁性環電流を保持しようとするのに対し、安定な $(4n+2)\pi$ 電子系の反磁性環電流は著しく減少するという結果が得られた。[4m] アヌレノ [4n+2] アヌレンの内で、同じ [14][16] π 電子系を有する(1)と(5)を比べると、母体である [16] アヌレンの常磁性環電流の強さは、等価な Kekulé 構造の書けるビスデヒドロ [16] アヌレン(8)がトリスデヒドロ [16] アヌレン(7)より小さいのに対し、縮環系においては夫々の環の常磁性環電流の強さにそれ程差はなくなることを見出した。又、(1)と(5)の14員環部分の反磁性環電流を調べてみると、(5)においてより大きな減少が認められた。[4m] アヌレノ [4n+2] アヌレンの性質としては、次の三つの場合を考えられる。

- i) $(4n+2)\pi$ 電子系の非局在化は保たれ、 $4n\pi$ 電子系のオレフィン性が高まる。
- ii) 周辺 $4n\pi$ 電子系としての性質を示す。
- iii) 各々の $4n\pi$ 電子系、 $(4n+2)\pi$ 電子系としての性質を示す。

得られた結果はすべて iii) の場合に予想されるものと一致し、この様な縮環系の性質について一応の結論を得ることができた。

又、[4m+2] アヌレノ [4n+2] アヌレン系列に属するアヌレノアヌレンで、等価な Kekulé 構造の書けないトリスデヒドロ [18] アヌレンの縮環した(9)を合成した。(9)は図示した二種の配座異性体(9a, 9b)の混合物として得られ、(9a)と(9b)の配座変化が非常に速いことを見出した。しかしながら、(9)における反磁性環電流の強さは、対称性の良い(10)とそれ程変わらないという結論を得た。



論文の審査結果の要旨

芳香族性の問題は有機化学構造論における最も基本的な概念の一つであり、これまで単環性化合物に関しては比較的広範な研究が行われ Hückel の予言する $(4n+2)\pi$ 則の妥当性は十分に認識されるに至っている。しかしながら縮合双環性化合物については未だ不明な点が多く残されている分野である。

吉川君は従来のアヌレン化学の基盤に立って $[4m]$ アヌレノ $[4n+2]$ アヌレン系化合物のうち $m=5, n=3; m=5, n=4; m=4, n=3; m=n=4$ の 4 種類及び比較化合物としてビスデヒドロ $[16]$ アヌレンを、極めて巧みな手法を用いて収率よく合成して、その芳香族性の問題を主として 1H -NMR スペクトルの知見から詳細に検討した。この結果、 $[4m]$ アヌレノ $[4n+2]$ アヌレンは $[4m]$ 環と $[4n+2]$ 環にはそれぞれ強い常磁性及び反磁性環電流の誘起を示すことが明かになった。この際何れの場合にも $[4m]$ 系が固有の反芳香族性に由来するパラトロピシティーを保持しようとするのに反して、 $[4n+2]$ 系の芳香族性に由来するジアトロピシティーは著しく減少するという予期に反した興味ある結果が得られた。即ち $[4m]$ アヌレノ $[4n+2]$ アヌレンでは双環性系全体としての周辺 $4n\pi$ 電子系としての性質を示すのではなく、個々の $[4m]$ および $[4n+2]\pi$ 系それぞれの性質を示すことが明かとなった。

さらに二つの $[4n+2]$ 系の縮環した非対称な $[14]$ アヌレノ $[18]$ アヌレンを合成して、この分子が二種の配座異性体間の速い平衡混合物として存在することを明かにした。

以上、吉川君の研究は、従来多くの疑問が残されていた双環性アヌレンの芳香族性の問題を巧みな実験によって解決したものであって構造有機化学に対する貢献は極めて大きい。従って本論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。