



Title	芳香族性及び反芳香族性デヒドロアヌレンの研究
Author(s)	中辻, 慎一
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24450
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

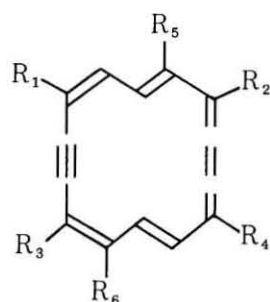
The University of Osaka

氏名・(本籍)	中 ^{なか} 辻 ^{つじ} 慎 ^{しん} 一 ^{いち}
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 3860 号
学位授与の日付	昭和52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	芳香族性及び反芳香族性デヒドロアヌレンの研究
論文審査委員	(主査) 教授 中川 正澄 (副査) 教授 村田 一郎 教授 三角 荘一

論文内容の要旨

筆者は、先ず、ベンゼンの高級類似体と見做せるビスデヒドロ[4N+2]アヌレンの基本体である、1,8-ビスデヒドロ[14]アヌレン(I)の性質につき、種々の検討を加えた。低収率ながら脱 α -ブチル基を伴った陽性置換反応の進行する事をはじめて見出し、アセチル置換体(II)の合成に成功した。また、この化合物は別の段階的な経路からも合成し、その構造を確認する事ができた。また、ベンゼン系列との対比から、アヌレン系列における位置異性体(III)の合成を行ない、他の異性体との比較検討を行なった。それらの電子スペクトルに対して更に議論を進めるため、ジメトキシ誘導体(IV)の合成を行ない、遷移モーメントの方向を予想した。

[4N] π 電子系アヌレンとしては、従来知られていた化合物は殆んど配座易動性であったため、十分な研究はなされていなかった。環内にアセチレン-クムレン結合を有するデヒドロ[4N] π 系アヌレンが合成されれば、新しい、更に系統的な知見が得られるのではないかという予想から、トリスデヒドロ[4N] π 電子系アヌレン(N=4, 5, 6)の合成を行なった。最初にトリスデヒドロ[16]アヌレン(V)の合成に成功し、NMRスペクトルにおいて強い常磁性環電流の誘起を示す事、高い配座安定性を有している事が明らかとなった。[4N+2] π 系においては、ビ



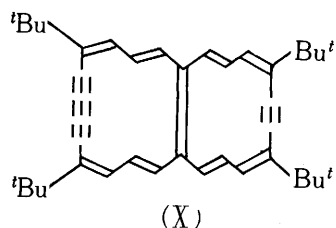
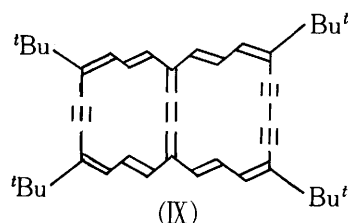
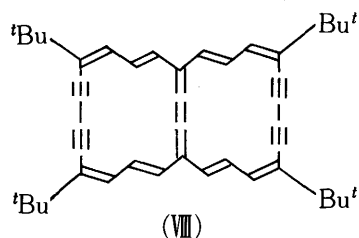
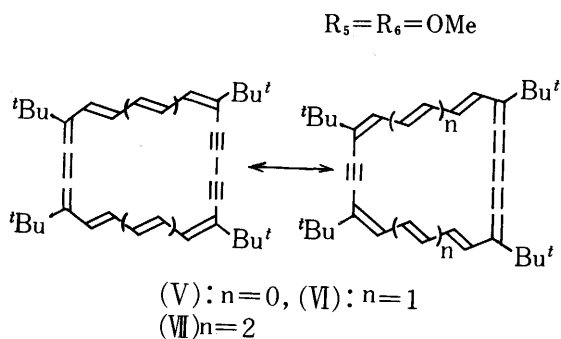
- (I): $R_1=R_2=R_3=R_4=t\text{-Bu}$
 $R_5=R_6=H$
 (II): $R_1=R_2=R_3=t\text{-Bu}$
 $R_5=R_6=H$
 $R_4=COMe$
 (III): $R_1=R_2=t\text{-Bu}$
 $R_3=R_4=Ph$
 $R_5=R_6=H$
 (IV): $R_1=R_4=t\text{-Bu}$
 $R_2=R_3=Ph$

ステヒドロ系において、環が大きくなるにつれてその反磁性環電流が減少してゆく事が当研究室において実証されているが、トリステヒドロ[20] π (VI)及び[24] π (VII)電子系アヌレンのNMRスペクトルの検討から[4N] π 電子系においても環が大きくなるにつれて、やはり常磁性環電流が著しく減少する事が明らかとなった。また、トリステヒドロ[4N] アヌレン

の ^{13}C NMRスペクトルの検討から、これらのアヌレンではブタトリエン及びジアセチレン結合を含む構造が優位を占め、かなりの結合交替が推定された。対応するビスステヒドロ[4N+2] アヌレンが ^{13}C NMRからも完全に非局在化した π 電子系の存在を示す事と対比して興味ある事実である。

ごく最近、当研究室においてナフタレンに対応する[4N+2] アヌレノ[4N+2] アヌレンの合成が行なわれ、これらがナフタレンによく対応する化合物である事がわかった。

Paratropic な[4N] アヌレン同志、あるいはdiatrotic な[4N+2] アヌレンと paratropic な[4N] アヌレンを縮環させればどういう性質が現われるかという事は、全く未知の問題として興味を持たれる。そこで、[16]・[16] (VIII), [14]・[16] (IX) (IX), [16]・[18] (X). 各アヌレノアヌレンの合成を目指し、種々経路の検討を行なった。現在までのところ、完成には到っていないが、これまでの結果をまとめて示す。



論文の審査結果の要旨

中辻君の論文は三部より成りその第一部は高度の芳香族性を持つテトラ-*t*-ブチル-1,8-ビスデ

ヒドロ[14]アヌレンにつき詳細な研究を行ったものである。すなわち先づ陽性置換反応につき検討し、特殊な条件下に脱 t -ブチル基を伴うアセチル化が起ることを見出し、生成物の構造を段階的合成により確立した。次にジ- t -ブチルジフェニル-1,8-ビスデヒドロ[14]-アヌレンの o -, m - および p -ターフェニルに相当する位置異性体の合成を行ない、ターフェニルの場合と異なり、位置異性体の性状に著しい差違のないことを示した。さらにテトラ- t -ブチルジメトキシ-1,8-ビスデヒドロ[14]アヌレンの合成を行った。以上の研究は新しい合成法により行なわれたものであって、その後のこの分野の研究の発展に寄与する所大である。

第二部は中辻君の研究の最も重要な寄与であって、巧みな反応を用いてテトラ- t -ブチルトリステヒドロ[16]-, [18]- および [20] アヌレンを合成し、これらの[4n]アヌレンが何れも高い配座安定性を持ち著しい常磁性環電流の誘起を示すことを見出したものである。配座が不安定なものが多く、系統的知見に全く欠けていた反芳香族性アヌレンにつき、本研究は初めて系統的な知見を与えたものである。[4n]アヌレンに於ても環の大きさの増加に伴って常磁性環電流が減少することが理論的に予想されていたが、中辻君の研究はこれを初めて実証したものである。トリステヒドロ[16]-アヌレンに誘起される常磁性環電流は現在知られている最強のものである。

第三部は縮環系アヌレンに関するものであって芳香族性アヌレンに反芳香族性アヌレンが縮環したとき π 電子が如何なる挙動を示すかを解明するため行なわれたものである。本研究は未だ目的化合物に到達していないが、得られた知見は今後の研究に重要な指針となるものである。

以上の中辻君の研究はアヌレンの化学、特に反芳香族性アヌレンの化学に著しい知見を加えたものであって理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。