



Title	Bisdehydro [14] annuleneのNMRスペクトルに及ぼす置換基の影響
Author(s)	福岡, 正俊
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32104
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【4】

氏名・(本籍)	ふく 岡 正 俊
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 4010 号
学位授与の日付	昭和52年6月15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	Bisdehydro [14] annulene の NMR スペクトルに及ぼす 置換基の影響
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

NMRスペクトルにおける置換基の影響を知るために次のbisdehydro[14] annuleneを合成した。

Tetra-*p*-methoxy phenylbisdehydro[14] annulene, di-phenyl-di-*p*-methoxy phenylbisdehydro[14] annulene, di-*t*-butyl-di-*p*-methoxy phenyl-bisdehydro[14] annulene, di-*t*-butyl-di-*p*-bromophenyl bisdehydro[14] annulene, di-*t*-butyl-di-*p*-chlorophenylbisdehydro[14] annulene, di-*t*-butyl di-*p*-methyl phenyl bisdehydro[14] annulene,

これらの化合物の構造は、元素分析、赤外線吸収スペクトル、核磁気共鳴吸収スペクトル、電子スペクトル、質量スペクトルで確認されている。この化合物は、深着色の結晶で空气中、室温で安定である。 H^1 -NMRスペクトルから、これらannuleneは非常にdiatropicである。annuleneの環内・環外水素とphenyl基の H^1 -NMRの詳細な研究から、aryl置換bisdehydro[14] annuleneの H^1 -NMRは、主に、benzene環と同様にannulene環の反磁性環電流による磁気異方性に支配されていることが示された。

置換Benzeneのphenyl基の水素と類似の効果を、phey基は、annulene環外水素に及ぼす。annuleneの環内水素に対するphenyl基の置換基効果の明瞭な傾向は見い出されなかった。

Dehydroannulenに対応する annulene quinoneの合成を試みた。

論 文 の 審 査 結 果 の 要 旨

1.8-ビスデヒドロ [14] アヌレンは外部磁場により誘起される反磁性環電流のため、そのNMRスペクトルに於て環外プロトンは低磁場に、環内プロトンは著しく高磁場にシグナルを示す。しかし3, 7, 10, 14一位に置換基を導入すると総てのプロトンのシグナルが低磁場にシフトすることが中川らにより見出された。この現象は単に置換基の振動による環電流の低下では説明できない。福岡君はこの興味ある現象を解明するため各種のジ-*tert*-ブチルビス (*p*-置換フェニル) - 1.8-ビスデヒドロ [14] およびテトラキス (*p*-メトキシフェニル) -テトラキスデヒドロ [18] アヌレンを合成し、フェニル基の*p*-位置換基を変化することによるNMRスペクトルの変化を検討した。*p*-置換フェニル基のプロトンはアヌレン環に近接するものは著しい低磁場シフトを示すが、置換基の変化による化学シフトの変化の傾向は一置換ベンゼンのそれと全く同様である。したがってアヌレンの置換基として*p*-置換フェニル基が著しい共鳴効果をアヌレン環を及ぼしているとは考えられない。*p*-位置換基を電子供与性のものから電子吸引性のものへ変化したとき、アヌレン環の環外プロトンの化学シフトの変化は予想されるアヌレンの環の電子密度の変化により説明できる。しかし環内プロトンの化学シフト変化は環外プロトンのそれとは異っている。Johnson-Boveyの式により求めたフェニル基の環電流のしやへい効果は実例されるアヌレンプロトンの低磁場シフトを十分には説明しえない。一般に環内プロトンが環外プロトンに比して環電流の変化に対して かに大きな化学シフト変化を示すことを考慮し、福岡君はジアルキル-ジアリールビスデヒドロ [14] アヌレンおよびテトラキスデヒドロ [18] アヌレンのNMRスペクトルに対する置換基の影響は置換アリール基の環電流効果が主たるものであり、これに置換基の誘起効果および共鳴効果が重なったものと解釈した。

福岡君はまた現在知られる所の少ないアヌレンキノンの合成をも試みた。現在、最終目的物には到達していないが、将来の進歩に対する有効な指針となる結果をえている。

以上福岡君はアヌレンのNMRスペクトルに対する置換基の影響を明らかにし、多年の疑問に対し一応の解決を与えたのであって理学博士の学位論文として価値あるものと認める。