

氏名・(本籍)	ま 眞	ざき 崎	やす 康	ひろ 博
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理博第	1019	号	
学位授与年月日	昭和62年	3月	25日	
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当			
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)化学第二専攻			
学位論文題目	高歪トロピリウム化合物の合成と性質			
論文審査委員	(主査)			
	教	授	伊	東
			教	授
			向	井
			利	夫
			教	授
			高	瀬
			嘉	平
			助	教
			平	間
			正	博

論 文 目 次

第一章 序 論

第二章 [3]及び[5](2,7)トロポノフェンの合成

第三章 [n](2,7)トロポノフェン類の構造と歪

第四章 [n](2,7)トロポノフェン類の物理性及び化学性

第五章 [n](1,3)トロピリオフェン

第六章 結 語

論文内容要旨

第一章

芳香環の非隣接位間をメチレン鎖で架橋した〔n〕ファン類は、架橋鎖を短縮することによって増加する歪みの効果が端的に出現することから、歪みによる芳香環の変形と芳香族性の関係や、変形に伴う芳香環の物理性、化学性の変化といった観点から興味もたれ、近年活発な研究が行なわれている化合物である。

これ等の内、ベンゼン系〔n〕ファン類では、現在までにメタ架橋体、パラ架橋体とも5架橋〔n=5〕のものまで合成されているが、これ等はその大きな歪みにもかかわらず、依然として芳香族性を示すことが報告されている。

これに対し、一電子あたりの共鳴エネルギーが、ベンゼン系のものに比して小さいことで知られる非ベンゼン系芳香族化合物をファン構造に組み込んだ場合は、架橋による歪みの効果が、ベンゼン系ファン類に比べて、より明瞭に現われることが期待される。このような期待のもとに近年盛んに研究が行なわれているが、著者は前期課程に於て、ベンゼン系では実現されていない〔4〕架橋体2や、さらに歪みのかかったと思われる6、9を合成し、性質を検討した結果、これ等は架橋が短縮するにつれて増大する歪みにより、トロポノン環が舟形に折れ曲り、トリエン部とカルボニル基の共役が著しく減少することを明らかにした。

本研究ではさらにこの研究を進め、〔3〕(2,7)トロポノファン1とそのジメチル体12、〔5〕(2,7)トロポノファン3、複鎖型体7、10を合成し、その物性、化学性をジエチルトロポノン8と比較することによって、i)トロポノン環が炭素鎖の短縮によって増大する歪みを、どこまで受けとめうるか、ii)またどのように受けとめるか、iii)歪みによってトロポノン環の諸性質はどの様に変化するか、iv)トロピリウムではどうか、の諸点について解明した。

第二章

〔3〕トロポノファン1は、分子内に存在する大きな歪みのために不安定化していることが予想された。著者は、前期課程においてこの合成を試み、トリエンオン体17の塩基による異性化を試みたが、18が得られ1の合成には至らなかった。そこで、本研究では初めに17から18への異性化を阻止すべく、ジメチル体19の塩基処理を行なったが、目的とする異性化が起こらなかった。そこで、橋頭位に塩素原子を有する化合物の、塩基による脱塩化水素反応を検討した。既知物13から二段階で得られたクロルジエン体20に対し、テトラヒドロフラン(THF)中、 -78°C でカリウム-*t*-ブトキシド(KO-*t*-Bu)を作用させると、カルボン酸22が定量的に得られた。22の生成は、反応系内に存在した1が、後処理において生じたアルカリによって分解したことを示している。実際、PMRスペクトルにより、上記の反応の初期生成物が1であることを確かめた後、反応液を直接クロマト処理(SiO_2 , CH_2Cl_2)することにより1を30%の収率で単離することができた。同様にして21よりジメチル体12を得た。これ等は室温で酸素と反応し、また加熱によ

て変化してしまうなど、歪みによって基底状態が不安定化していることを示す。〔5〕トロポノファン $\underline{3}$ は、既知物 $\underline{14}$ のDDQ酸化によって1段階で安定な結晶として得られた。また、複鎖型体 $\underline{7}$ 、 $\underline{10}$ は、2-クロロトロポノンと1,3-シクロヘキサジエンの〔6+4〕型付加体 $\underline{15}$ 及びその還元体 $\underline{16}$ を、 $\underline{1}$ 、 $\underline{12}$ と同様に塩基処理することにより得られた。

第三章

現在までに得られた一連の2,7-架橋トロポノファン類が、架橋鎖の短縮に伴って増加する歪みにより、どのような構造変化をきたすかを検討した。 $\underline{6}$ 、 $\underline{7}$ につきX線構造解析を $\underline{1}$ 、 $\underline{3}$ 、 $\underline{4}$ 及び $\underline{8}$ についてはMNDO計算により構造を算出し、得られた構造を詳細に比較した。これ等の結果を総合すると、 $\underline{8}$ に於て平面状のトロポノン環は、架橋鎖の短縮とともに舟形に変形し、最小単鎖化合物 $\underline{1}$ では、カルボニル部が 66° 、トリエン部が 32° 、さらに $\underline{6}$ では前者が 72° 、後者が 29° 中心の4個の炭素を含んだ平面から折れ曲っている。また、これと共に橋頭位二重結合が振れ、橋頭炭素をはじめとしてすべての sp^2 炭素がピラミッド化を起し、環の非平面化によって失われた共役を、若干でも回復しようとする傾向が見られる。化合物の歪みを定性的に評価する目的で、分子力場計算を行なったところ、架橋の短縮とともに総合立体エネルギーは増加するが、これに寄与するのはトロポノン環の非平面性の増大による振れエネルギー、ことに橋頭位二重結合回りの振れによるものであることがわかった。また、各 sp^2 炭素に見られたピラミッド化は、非平面共役系における振れ歪みの解消として理解された。

第四章

前章において明らかとなった〔n〕(2,7)トロポノファン類の構造変化は、これ等の諸性質に反映されることが期待されたが、実際トリエン部とカルボニル基の共役が減少してゆくことが、種々のスペクトルに明瞭に反映された。例えば、 ^{13}C -核磁気共鳴スペクトル(CMR)では、 C_1 の化学シフトが、歪みの増加に伴って顕著な低磁場シフトを示し、 $\underline{1}$ 、 $\underline{6}$ 、 $\underline{7}$ では飽和ケトンのもとはほとんど一致する。これと共にトリエン部(C_2 、 C_3 、 C_4)は高磁場シフトする。PMRも同じ傾向を示す。唯一例外は、 $\underline{1}$ の C_2 であって $\underline{2}$ のそれよりも低磁場にあらわれる。この異常な挙動は、 $\underline{1}$ における橋頭二重結合の大きな振れ、 C_2 のピラミッド化、さらには架橋鎖のC-C結合の磁気異方性の総和であると結論された。赤外スペクトルでは、架橋の短縮と共に $\nu_{\text{C=O}}$ が高波数シフトし、 $\underline{1}$ では 1746cm^{-1} に達する。これとともに脱カルボニル反応の温度(トロポノンで 500°C)は低下し、 $\underline{1}$ では 150°C で、 $\underline{7}$ では 116°C で脱カルボニル反応は定量的に進行する。一方、電子スペクトルでも平面トロポノンの示す 240nm と 315nm 付近の大きな吸収は、トロポノン環の平面性が減少するに従い、前者は長波長側へ、後者は二つの吸収に分裂しながら短波長側へ夫々シフトし、 $\underline{2}$ では後者の吸収はほとんど見られない。しかし、 $\underline{1}$ 、 $\underline{6}$ 、 $\underline{7}$ では 320nm 付近に比較的強い吸収としてあらわれる。このような現象は、トロポノン環の非平面化に伴う最高被占軌道(HOMO)のエネルギー準位と対称性の変化によって説明できる。CNDO/S法による計算では、平面トロポノンから $\underline{2}$ まで

は同じ対称性を持つ HOMO が安定化してゆくのに対し、1 ではこれと異なり、 π 軌道に n 軌道が混った異なった対称性を持った軌道 HOMO となっている。これに対し、最低空軌道 (LUMO) は全化合物にわたって同一の対称性を持ち、しかもトロポン環の非平面性の増加に伴って不安定化すると考えられる。このような HOMO の変化は、HOMO によって規制される [4+2] 型の環状付加反応 (N-フェニル-1,2,4-トリアゾリン-3,5-ジオン) にあらわれた。即ち、5, 4 は 23 型付加体を与え、3, 2 は全く反応しない。これに対して 1, 6, 7 では 24 型付加体を与える。一方、LUMO によって規制される反応 (ジアゾメタンとの [3+2] 型双極付加反応) では 1, 6 は直ちに反応して 25 型の生成物を与えるが、他は同一条件では反応しない。従って、1, 6 における反応性は LUMO 規制によるものではなく、橋頭位二重結合に存在する歪みの解消に起因するものとして理解される。以上の様に、[n] (2,7) トロポノファン類では、架橋鎖の短縮に伴って増加する歪みにより、トロポン環は舟形に変形し、共役が減少し、橋頭位二重結合の捩れ、 sp^2 炭素のピラミッド化が起こるが、この様な構造変化は、これ等の物理性、化学性に明瞭に反映されることが明らかとなった。

第五章

トロポンが塩基性を示し、酸性溶媒中ではヒドロキシトロピリウム塩 26 として存在することは、種々のスペクトルより明らかである。そこで、架橋によって非平面化したトロポン環が、酸性溶媒中においてどの様な挙動を示すかを、CMR を用いて検討した。トリフルオロ酢酸中では、平面トロポン 5, 8 の C_1 は、中性の場合と比較して高磁場シフトし、トリエン部 (C_2, C_3, C_4) は低磁場シフトする。このことは、酸-塩基平衡混合物中において、非局在化イオン 28 の寄与が最も大きいことを示しているが、トロポン環が非平面化した 2, 3, 4 では、 C_1 は 5, 8 とは逆に低磁場シフトする。トリエン部も低磁場シフトするが、その度合は $4 > 3 > 2$ の順に減少する。このことは、架橋による歪みが増加するにつれて、トロポンの塩基性が減少すること、すなわち非局在化イオン 28 が不安定化してゆくことを示すものであって、平衡混合物中におけるイオン種には、陽電荷が局在化した 27 の寄与が増大したものと理解される。この様な傾向は、非局在化イオンに於けるトランス型二重結合の寄与の減少を物語っている。1, 6, 7 はこの条件で速やかに脱カルボニル反応を起こす。一方、強酸であるフルオロ硫酸中では、平面のものから 3 ($n=5$) まで C_1 は高磁場シフトし、トリエン部炭素は低磁場へシフトする。このことは、メタ型トロピリオファンとして 30 が最小架橋体であることを示唆する。一方、2 はこの条件において C_1 は低磁場シフトし、 C_2 は高磁場へ、 C_3, C_4 は低磁場へそれぞれシフトするという異常な挙動を示し、平衡混合物中に、カチオン種 29 の寄与があることを示唆している。この様な 2 の挙動は、

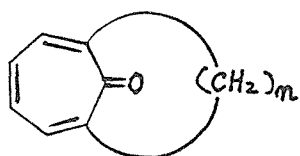
- i) 非局在化イオンに於けるトランスシクロヘプテン構造のため、このイオンが著しく不安定化されること。
- ii) 橋頭位にプロトン化することによって、歪みが解消されることで説明される。

以上の結果をふまえ、母体 [n] (1,3) トロピリオファンの合成を若干検討した。3 ~ 5 の環元

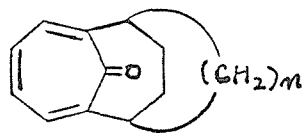
によって得られるアルコール体の脱水酸基反応を検討したが、いずれも複雑な混合物を得るのみで、目的物は得られなかった。一方、4の合成前駆体である31に対してメタノール中、ホウフッ化銀による脱 Br^\ominus 反応を行なったところ、32、33が得られた。これ等のメトキシ基、フッ素の配向は、出発物31と同一であることから、 $\text{S}_{\text{N}}1$ 型の求核置換反応が起こっていることを示している。すなわち、中間体として34の存在が示唆された。

第六章

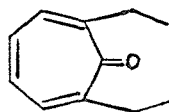
以上述べてきた結果をまとめると、2,7-架橋トロポノフェン類は、架橋鎖が縮小することによって増大する歪みにより、トロポノ環は舟形に変形し、橋頭位二重結合のねじれ、各 sp^2 炭素のピラミッド化がより顕著になってゆくことが明らかとなった。さらに、この様な構造変化は種々のスペクトル、化学的挙動に明瞭に反映され、大きく非平面化した1,6,7では、平面のものと異なった性質を示すことが明らかとなった。



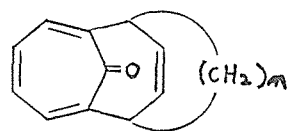
$m=3: \underline{1}$ $m=6: \underline{4}$
 $m=4: \underline{2}$ $m=9: \underline{5}$
 $m=5: \underline{3}$



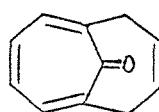
$m=1: \underline{6}$
 $m=2: \underline{7}$



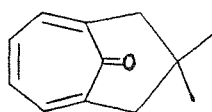
$\underline{8}$



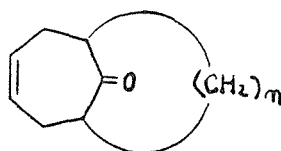
$m=1: \underline{9}$
 $m=2: \underline{10}$



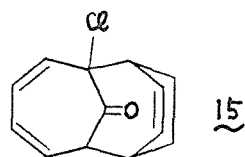
$\underline{11}$



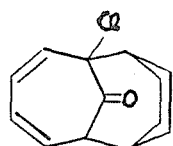
$\underline{12}$



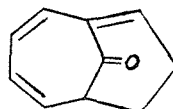
$m=3: \underline{13}$
 $m=5: \underline{14}$



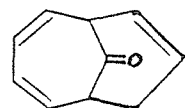
$\underline{15}$



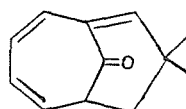
$\underline{16}$



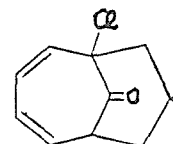
$\underline{17}$



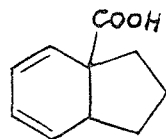
$\underline{18}$



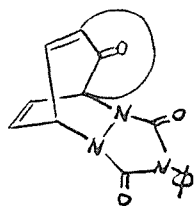
$\underline{19}$



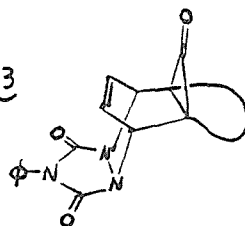
$R=H: \underline{20}$
 $R=Me: \underline{21}$



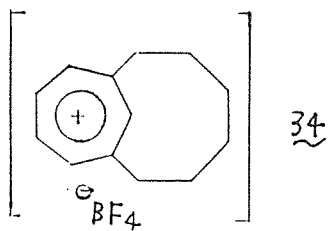
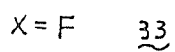
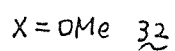
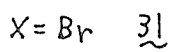
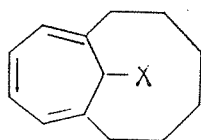
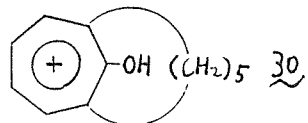
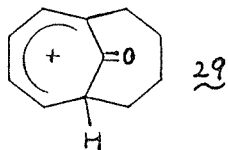
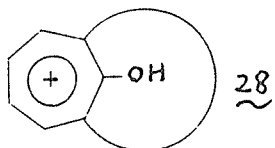
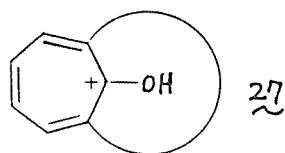
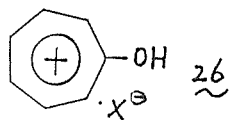
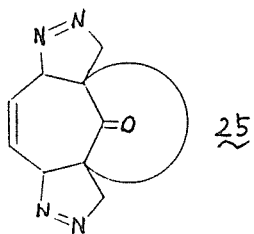
$\underline{22}$



$\underline{23}$



$\underline{24}$



論文審査の結果の要旨

芳香環を架橋した場合、どのように変形するか、また本来の性質がどのように変化するかという問題は芳香族化学に残された大きな問題の一つである。本論文は非ベンゼン系芳香族化合物の一つであるトロポンの2位と7位を架橋した[n](2,7)トロポノファンにおける上記の二点を検討したものである。

第一章でファン類の化学を概観した後、第二章に於て著者は前期課程で果し得なかった[3](2,7)トロポノファンの合成経過を述べている。種々検討の末、制御された条件の下で、クロルジエン体の塩基による脱塩化水素反応により、その合成、単離に成功した。このものは現在までに得られている最短架橋のファンである。同様にジメチル体および[5]架橋体の合成に成功した。

第三章では現在まで著者の合成した架橋長のことなる[n](2,7)トロポノファン7種について主としてトロポン環の変形の様子を検討した結果を述べている。これらの化合物についてX線結晶解析とMNDO計算によって各分子の形を求めたところ、非架橋体で平面構造をとるトロポン環は架橋の短縮と共に舟形に変形すること、歪の影響はそれのみに止まらず、橋頭位二重結合のねじれ、橋頭炭素のピラミッド化として現れることを明らかにした。さらに進んで著者は分子力場計算を行い、このような現象は各分子がトロポンの非平面化によって失われた共役安定化を幾分でも回復しようとする結果であることを示した。

著者は第四章において、これらの化合物の各種のスペクトルと化学反応を検討し、これらが上記の構造変化と対応すること、すなわちPMR, CMRスペクトルや電子スペクトルは共役の減少を、赤外スペクトルおよび熱反応は夾角の減少を示していることを明らかにした。電子スペクトルは最も歪の大きい3種の化合物で異常を示す。著者はこれが最高被占軌道(HOMO)の対称性の変化と関係することを分子軌道法(CNDO/S)による計算から明らかにすると共に、HOMOによって制御される環状付加反応の様式が変化することを確めた。

第五章に於て著者はトロポン環をプロトン化した場合に生ずる陽イオンの構造について検討した。トロポンはプロトン化によってヒドロキシトロピリウムイオンとなるが、非平面化に伴ってこのような非局在化イオンが不安定化し短架橋体では陽電荷が局在する傾向にあることがCMRスペクトルによって示された。

以上著者は一連の[n](2,7)トロポノファンの検討によってトロポン環に対する架橋の影響を浮きぼりにして芳香族化学に貢献すると共に、自らが自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示した。

よって眞崎康博提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。