

氏名・(本籍)	きた もり よういちろう 北 森 要一郎
学位の種類	博士 (理学)
学位記番号	理 第 9 9 5 号
学位授与年月日	平成 4 年 9 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
最終学歴	昭和62年 3 月 東北大学大学院理学研究科 (前期 2 年の課程) 化学第二専攻修了
学位論文題目	熱分解反応を応用したシクロペンタ [a] アズレン系化合物の合成と性質
論文審査委員	(主査) 教 授 吉 藤 正 明 教 授 宮 仕 勉 教 授 浅 尾 豊 信 助 教 授 安 並 正 文

論 文 目 次

- 第一章 緒論
- 第二章 シクロペンタ [a] アズレン類の合成と性質
- 第三章 3H-シクロペンタ [a] アズレン-3-オン類の合成と性質
- 第四章 4-ヒドロキシ-3H-シクロペンタ [a] アズレン-3-オンの合成と性質
- 第五章 フルベノ [a] アズレン類の合成と性質
- 第六章 3-メトキシカルボニル-2H-シクロヘプタ [b] フラン-2-オンと、6,6-ジメチルフルベンとの環化付加反応

論文内容要旨

第一章 緒論

アズレンの五員環部に、他の五員環が縮環して構成されるシクロペンタ [a] アズレン系化合物には、シクロペンタ [a] アズレン、シクロペンタ [a] アズレノン、フルベノ [a] アズレン等が考えられる。これらの化合物は、インデン、インデノン、ベンゾフルベン等のアズレンアナログに相当する重要な化合物であり、系全体としてどのような π 電子系を形成するのか、あるいはアズレンの五員環部に他の環が縮環することが、アズレン環にどのような影響を及ぼすのか、興味深い化合物である。これらの化合物のうち幾つかは合成されているが収率は著しく低く、性質もほとんど明かとなっていない。また当研究室での研究結果から、これらの化合物は、きわめて反応性に富む化合物であることが明かとなっている。

そこで本研究では、反応性の高い化合物の合成に有効な手段として知られている、Flash Vacuum Pyrolysis (FVP) を応用し、図1に示したシクロペンタ [a] アズレン系化合物を合成単離して、その性質を明らかにすることを目的とした。

第二章 シクロペンタ [a] アズレン類の合成と性質

アズレンに他の五員環が縮環して形成される縮合多環系化合物のうち、最も基本的な骨格を有するシクロペンタ [a] アズレン類を合成するため、目的物のシクロペンタジェン付加体(10)を合成し、これをFVPによって熱分解して、1H-(1)及び3H-シクロペンタ [a] アズレン(2)を得た(図2)。これらの化合物は、母体アズレンと類似のスペクトルデータを示し、シクロペンタジェンの縮環の効果が小さいことが示された。また、これらの化合物は、ヒュッケル分子軌道計算より予想された通り、シクロペンタジェン、及びジクロロケテンと環化付加反応することが明かとなった(図3)。さらに、1H-(1)及び3H-シクロペンタ [a] アズレン(2)のシクロペンタジェン部をメチルリチウムによってアニオン化し、これを重水でクエンチして重水素化体(1-d), (2-d)を得た。この重水素化体のNMRスペクトルに於けるメチレン部の積分値から、このアニオン化反応は、エーテル中では十分進行せず、THF中で完全に進行することが明かとなった(図4)。

第三章 3H-シクロペンタ [a] アズレン-3-オン類の合成と性質

反芳香族性を有するシクロペンタジェノンとアズレンとで構成される、3H-シクロペンタ [a] アズレン-3-オン(3)は、系全体としてどのような π 電子系を形成するのか、或いはアズレンにどのような影響が及ぶのかと言う点で興味深い化合物である。シクロペンタ [a] アズレンの場合と同様、目的化合物のシクロペンタジェン付加体(14)を熱分解の前駆体として合成し、これをFVPによって熱分解して新しい π 電子系である 3 を合成した(図5)。3H-シクロペンタ [a] アズレン-3-オン(3)は、不安定なシクロペンタジェノン骨格を避ける様な共鳴構造(E)の寄

与により、アズレン環上に結合交替が生じていることが、NMRの水素結合定数より明かとなった(図6)。また3は、NMRに於いて、アズレン部のプロトンが高磁場に吸収を示す傾向があることから、カルボニル基の分極に伴う周辺12 π 電子系の共鳴構造(G)の寄与により、常磁性環電流効果の影響を受けている分子であることが明らかになった(図7)。また3は、ヒュッケル分子軌道計算より予想される通り、最低空軌道のエネルギー準位が低い化合物であるため、溶液状態では容易に二量体(15)を経て16を与え、またシクロペンタジエンとは瞬時に環化付加反応する(図8)。CVによって測定した還元電位も、この化合物が通常の有機化合物より還元され易いことを示した。

第四章 4-ヒドロキシ-3H-シクロペンタ [a] アズレン-3-オンの合成と性質

溶媒に依存したケト-エノールの互変異性が存在することが知られているヒドロキシアズレン類を、他の共役系に組み込んで新しい π 電子系を構成した場合、ヒドロキシアズレンの互変異性はどのような影響を受けるのか、或いは系全体としてどのような性質を示すのか、きわめて興味深い。そこで、3H-シクロペンタ [a] アズレン-3-オン(3)と、4-ヒドロキシアズレンとの骨格を合わせ持つ、4-ヒドロキシ-3H-シクロペンタ [a] アズレン-3-オン(4)を、やはりそのシクロペンタジエン付加体(20)の熱分解によって合成し、その性質について考察した(図9)。得られた化合物のNMRは、通常ヒドロキシアズレンとは異なり、溶媒の違いによる変化は無く、また互変異性体が存在すれば必ず観測されるはずの吸収も無いことから、4-ヒドロキシ-3H-シクロペンタ [a] アズレン-3-オン(4)には、互変異性が存在しないことが明かとなった。また、この化合物は、ヒドロキシ基を有さない、3H-シクロペンタ [a] アズレン-3-オン(3)と同様、そのアズレン部のプロトンはNMRに於いて高磁場に吸収を示すことから、やはり12 π 電子系の共鳴構造(H)の寄与による常磁性環電流効果の影響を受けている分子であることが明かとなった(図10)。

第五章 フルベノ [a] アズレン類の合成と性質

アズレンの五員環部にフルベンが縮環して形成されるフルベノ [a] アズレンは、フルベン部が6 π 電子系を形成して安定化することが、アズレン環にどのような影響を与えるのか、或いは系全体としてどのような π 電子系を形成するのか興味深い化合物である。すでに合成されているメトキシカルボニル誘導体より目的物へ導くことはできなかったため、本研究で合成に成功したシクロペンタ [a] アズレン(1)(2)のアニオン(A)と、対応する求電子試薬との反応により、10,10-ジメチルフルベノ [2,1-a] アズレン(5)、及び10,10-ビスジメチルアミノフルベノ [2,1-a] アズレン(6)を合成した(図11)。さらに、3H-シクロペンタ [a] アズレン-3-オン(3)と、ジメチルケテンとの環化付加反応により、10,10-ジメチルフルベノ [1,2-a] アズレン(7)を合成した(図12)。得られたフルベノ [a] アズレンのうち、10,10-ジメチル体(5)(7)は、オレフィンとしての性質を有するジメチルフルベンが縮環して構成されているため、母体ア

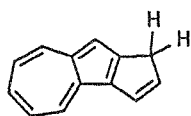
ズレンと各種スペクトルデータを比較しても特に相違はなく、縮環の効果は乏しいことを示している。さらに、10,10-ジメチルフルベノ [1,2-a] アズレン(7)のX線構造解析を行うと、フルベン部の結合距離は、通常のオレフィンと同様の結合距離であり、一方アズレン部は、ほぼ同一平面上にあって、各結合距離は典型的なアズレンの結合距離構造を示していることが明かとなった(図13)。このことから、アズレンに対する、6,6-ジメチルフルベノの縮環が与える影響は小さいことが明かとなった。一方、10,10-ビスジメチルアミノ体(6)は、①そのフルベン部のNMRが、ビスジメチルアミノフルベン自身と同様の挙動を示すこと、②ヒュッケル分子軌道計算等から、そのアズレン部にはベンゾ [a] アズレン様の結合交替が生じている可能性があること、等から、10位に電子供与性置換基が導入されたことにより、そのフルベン部が6 π 電子系を形成して芳香族性を帯び、安定化している化合物である可能性が示された。10,10-ジメチルフルベノ [2,1-a] アズレン(5)のフルベン部は、通常のフルベンと同様にアルキルリチウムと反応し、1-t-ブチル-3H-シクロペンタ [a] アズレン(23)を生じたことから、ある程度フルベンとしての性質を保持している化合物であることが明かとなった(図14)。一方、10,10-ジメチルフルベノ [1,2-a] アズレン(7)のフルベン部は、同様の反応を行っても同定可能な生成物は得られなかった(図14)。これは、反応点となる10位が、アズレン環上の最も電子密度の高い位置に近接しており、求核攻撃を受けにくいためであると考えられる。

第六章 3-メトキシカルボニル-2H-シクロヘプタ [b] フラン-2-オンと、6,6-ジメチルフルベンとの環化付加反応

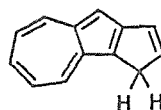
9-メトキシカルボニル-2H-シクロヘプタ [b] フラン-2-オン(24)は、アズレン環を含む縮合多環系化合物の出発物質として重要な化合物である。この化合物の反応性に関する研究の一環として、6,6-ジメチルフルベンとの環化付加反応について考察した。反応温度及び反応溶媒の極性を変えるため、キシレン、ベンゼン、エタノールの三つの溶媒を用いて環化付加反応を行うと、ベンゼン、及びエタノール中では、[4+2]付加体(26)及び、[8+2]付加体(25)が得られ、キシレン中では、[8+2]付加体(25)のみが得られた。このことから、この反応に於ける周辺選択性の支配因子は、溶媒の極性ではなく、反応温度であることが示された(図15)。キシレン中で、[4+2]付加体(24)を加熱還流すると、24と[8+2]付加体(24)が得られ、[4+2]環化付加反応が可逆反応であることが示され、溶媒の違いによる環化付加反応の周辺選択性の違いの理由が明かとなった(図16)。

以上、アズレン環を含む縮合多環系化合物のうち、基本的骨格を有するシクロペンタ [a] アズレン系化合物を、FVPによって合成し、その性質を明らかにする事に成功した。

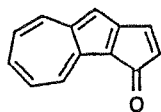
図1 シクロペンタ [a] アズレン系化合物



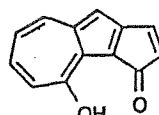
1H-シクロペンタ [a] アズレン(1)



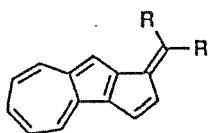
3H-シクロペンタ [a] アズレン(2)



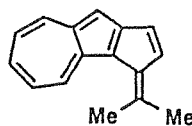
3H-シクロペンタ [a] アズレン-3-オン(3)



4-ヒドロキシ-
3H-シクロペンタ [a] アズレン-3-オン(4)



フルベノ [2,1-a]アズレン
 $\underline{5}$: R=Me, $\underline{6}$: R=NMe₂



10,10-ジメチルフルベノ [1,2-a]アズレン(7)

图 2

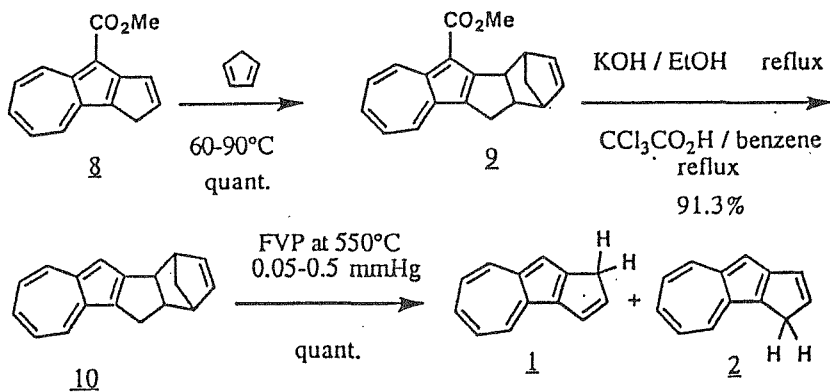


图 3

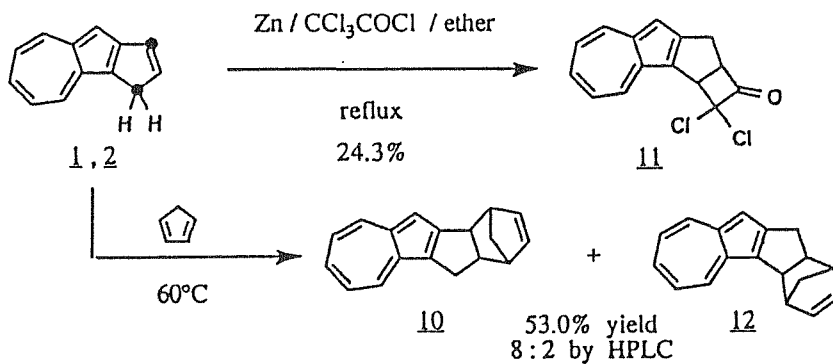


图 4

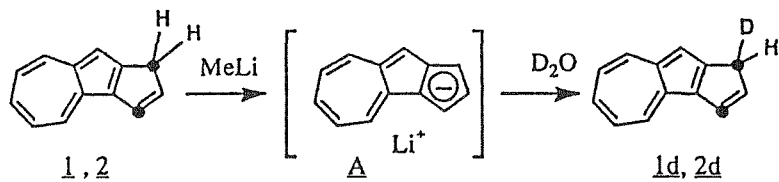


Table 1 重水素化率

Solvent	Reaction Time	D ₂ O	D content
ether	0.5 h	2.0 mol eq	0 %
ether	1.0	2.0	37
ether	2.0	excess	67
THF	1.0	2.5	100

图 5

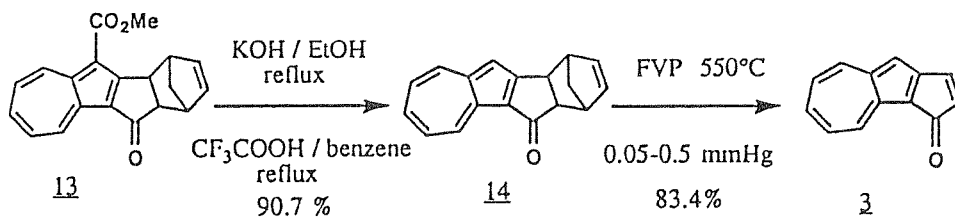


图 6

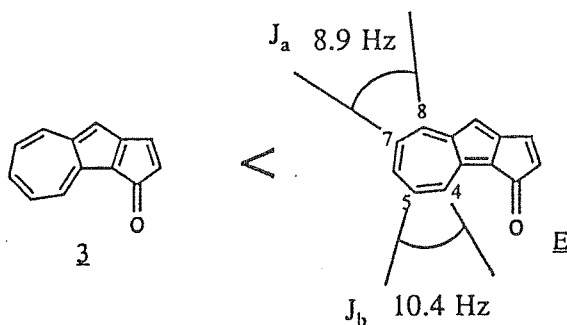


图 7

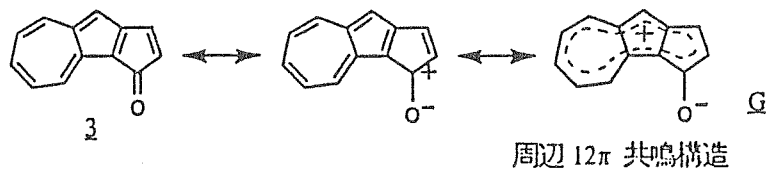


图 8

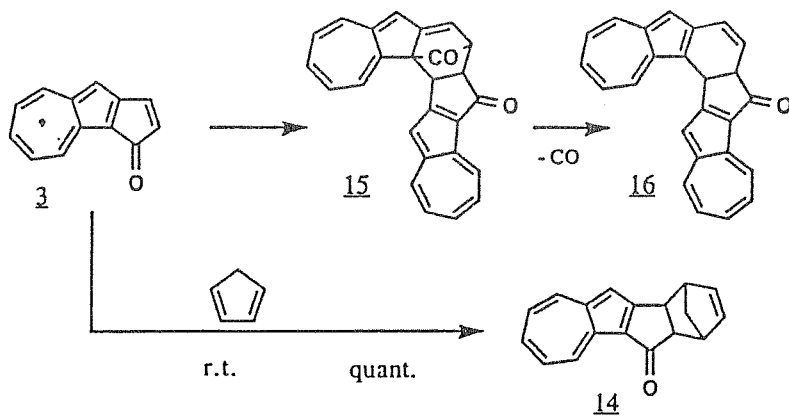


图 9

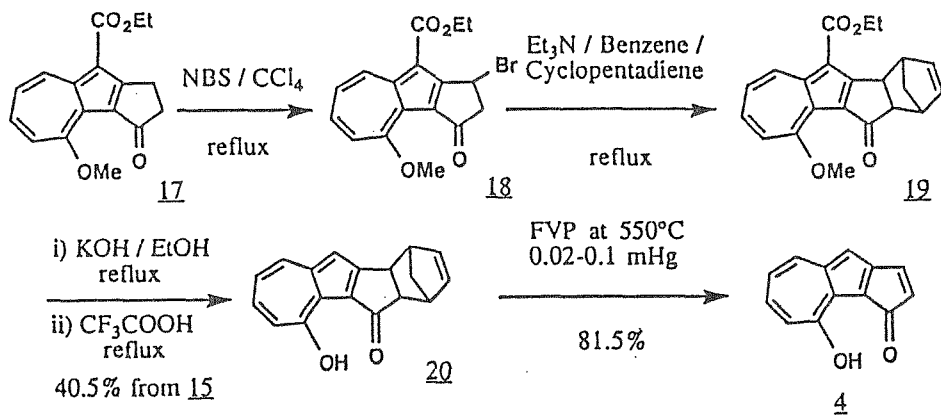


图 10

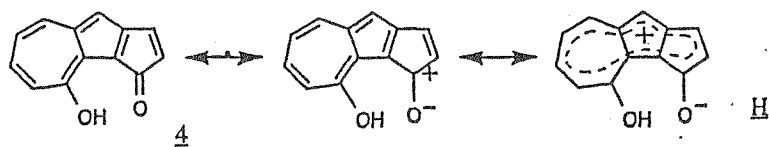


图 11

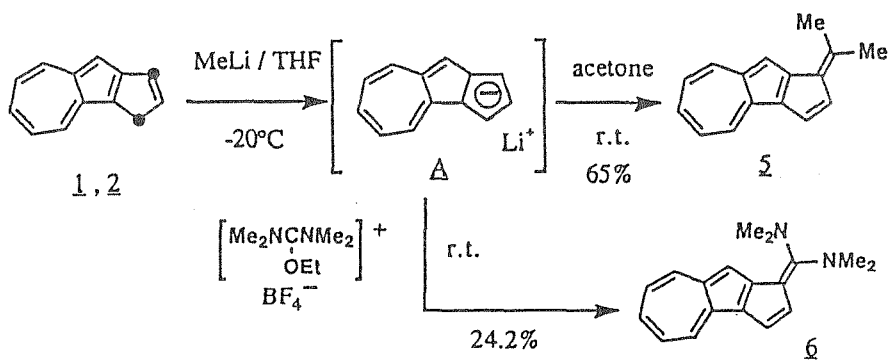


图12

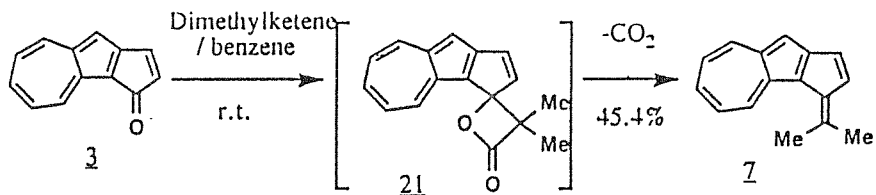


图13

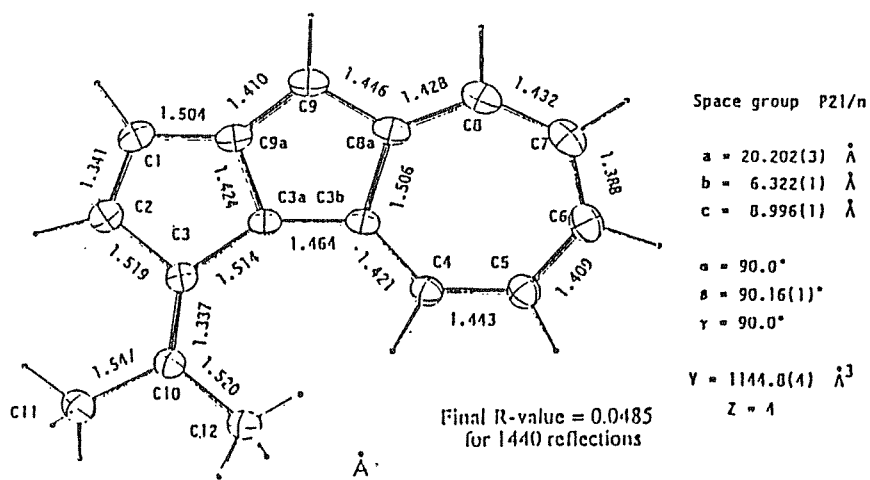


图14

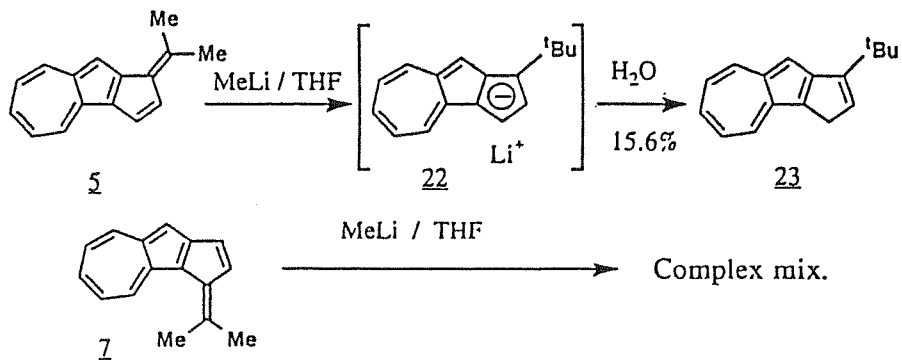


图15

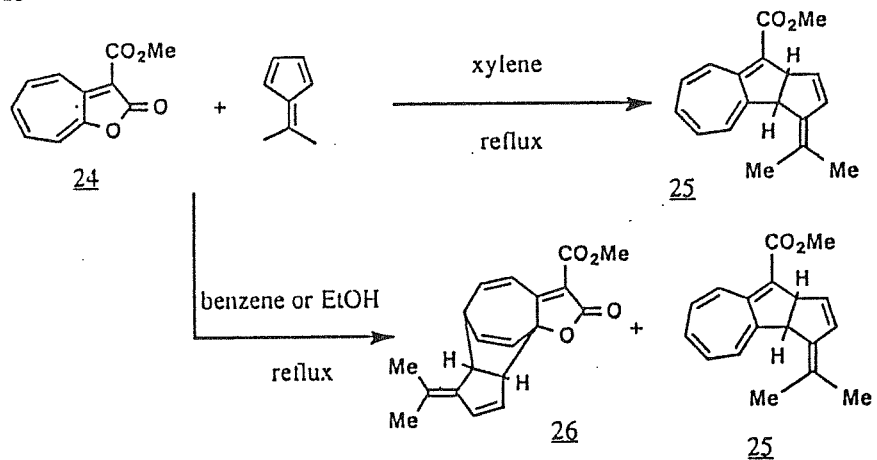
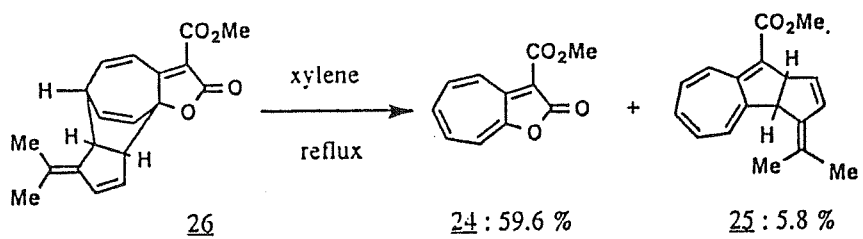


图16



論文審査の結果の要旨

北森要一郎提出の本論文は、シクロペンタ [a] アズレン系化合物の合成と性質についての研究を内容としている。

アズレンの5員環部に他の5員環が縮環して構成されるシクロペンタ [a] アズレン系化合物は、縮環の影響や、系全体としてどのような π 電子系を形成するのかという点で興味深い化合物であるが、反応性に富むために単離が困難であった。本研究では、このような化合物の合成に有効なFVP (flash vacuum pyrolysis) により、摂動の大きな置換基を有しないこれらの母体化合物を合成し、その性質を明らかにすることを目的とした。

まず、1H-および3H-シクロペンタ [a] アズレンを目的物のシクロペンタジェン付加体のFVPによって合成した。これらの化合物は、母体アズレンとほぼ同様のスペクトルを示し、縮環の効果は小さく、また、分子軌道計算により予想される環化付加反応を起こし、テトラヒドロフラン中では完全にアニオン化することが明らかになった。

次に、3H-シクロペンタ [a] アズレン-3-オンを、そのシクロペンタジェン付加体のFVPによって合成した。この化合物は、NMRの考察からシクロペンタジェノン骨格を避けるような共鳴構造の寄与によりアズレン環上に結合交替が生じていること、および周辺12 π 電子系の共鳴構造の寄与により常磁性環電流効果の影響を受けていることなどが明らかとなった。

さらに、4-ヒドロキシ-3H-シクロペンタ [a] アズレン-3-オンを合成し検討したところ、この化合物は、ヒドロキシアズレン類にみられるケト-エノールの互変異性を示さないが、常磁性環電流効果の影響を受けていることが明らかになった。

次に、本研究で合成したシクロペンタ [a] アズレンから10,10-ジメチル及び10,10-ビス(ジメチルアミノ)フルベノ [2,1-a] アズレンを、また、3H-シクロペンタ [a] アズレン-3-オンとジメチルケテンとの反応により、10,10-ジメチルフルベノアズレンをそれぞれ合成した。このうち、10,10-ジメチル体はその縮環の効果は大きくないが、10,10-ビス(ジメチルアミノ)体はフルベノ部のNMRがビス(ジメチルアミノ)フルベノ自身と同様の挙動を示し、その安定化の効果のため、アズレン部に結合交替が生じていることが分かった。

以上、本論文は、本人が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって、北森要一郎提出の論文は、博士(理学)の学位論文として合格と認める。