九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Photochemical Reaction of Fluorinated [33](1,3,5)cyclophanes Toward the Synthesis of Hexaprismane Derivatives

Zhang, Hua

https://hdl.handle.net/2324/1500497

出版情報：Kyushu University, 2014, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)

（様式６－２）

氏　　名	張　華
論　文　名	Photochemical Reaction of Fluorinated [3_3](1,3,5)cyclophanes Toward the Synthesis of Hexaprismane Derivatives （ヘキサプリズマン誘導体の合成を指向したフッ素原子置換［3_3］(1, 3, 5) シクロファン類の光化学反応に関する研究）
論文調査委員	主　査　九州大学　教授　新名主　輝男 副　査　九州大学　准教授　谷　文都 副　査　九州大学　准教授　伊藤　芳雄 副　査　山口大学　教授　村藤　俊宏

論　文　審　査　の　結　果　の　要　旨

六角柱構造を有するヘキサプリズマンは、立方体構造を持つキュバンよりも高い歪エネルギーを持つ。対称性の高い美しい構造のヘキサプリズマンは昔から多くの化学者を魅了し、これまでに多数の有機化学者がその合成に挑戦して来たが、誘導体をも含めて未知の化合物である。形式的にはヘキサプリズマン骨格はベンゼン二量体の光［4+4］反応と引き続いての［2+2］反応により生成する pentacyclododecadiene の［2+2］反応により生成すると予想される。しかし、この籠型ジエンの光［2+2］反応は禁制であり、この事がヘキサプリズマン骨格の生成を困難にしている。最近、Gleiter らはキュバン前駆体である tricyclooctadiene の[2+2]光反応は、本来禁制であるが、二重結合間に二個のトリメチレン鎖を導入する事により許容になり、キュバン誘導体が生成する事を見出し、本反応の進行には短い二重結合間距離、二重結合の π 電子とトリメチレン鎖の σ 電子との結合経由軌道相互作用、並びに前駆体 tricyclooctadiene とキュバン誘導体とのより小さな歪エネルギー差が重要である事を示唆している。

２個のベンゼン環が約３Åの渡環距離で完全に重なり合った構造を有する三架橋[3_3](1,3,5)シクロファン **1** は優れたベンゼン二量体モデルと予想される。このシクロファン **1** の光化学反応については既に詳細に研究され、反応は CH_2Cl_2 中でのみ進行する事、CH_2Cl_2 への光照射(254 nm)により生成するプロトンが高い歪を有する一次光反応生成物である pentacyclododecadiene やヘキサプリズマン誘導体へ付加し、生成した炭素陽イオン種がより安定な炭素陽イオン種に転位し、最終的に水や塩化物イオンで捕捉されて二次生成物が生成するものと推測されている。

本申請者は、一次光反応生成物を単離してその構造を決める目的で、[3_3](1,3,5)シクロファン **1** のベンゼン環に 1, 3, 及び 6 個のフッ素原子を導入した F_n[3_3](1,3,5)シクロファン **2** (n=1), **3** (n=3), **4** (n=6)を合成してそれらの光反応を精査した。フッ素原子の導入により、高い歪エネルギー持つ一次光反応生成物の熱力学的安定化と化学的不活性化が期待される。フッ素原子 1 個を置換した F_1[3_3](1,3,5)シクロファン **2** の光反応では、無置換体 **1** と同様に CH_2Cl_2 中だけで反応が進行し、**1** の光反応と類似の籠型骨格を持つ二次生成物が単離され、フッ素原子 1 個だけの置換では一次光反応生成物の安定化が不十分である事が分かった。

次に、ベンゼン環の片方のみを 3 個のフッ素原子で置換した F_3[3_3](1,3,5)シクロファン **3** の光反応を精査し、光反応は CH_2Cl_2 中だけでなくシクロヘキサンやベンゼン中でも速やかに進行する事、光

源の波長も 254 nm だけでなく 300 nm でも同様な反応が進行する事を見出した。光反応生成物は高速液体クロマトグラフィー（C_{18} カラム、CH_3CN）で分離した後、各種スペクトルにより構造決定し、この化合物が pentacyclododecadiene 骨格を有する一次光反応生成物である事を明らかにした。興味深い事に、この籠型ジエンは熱に比較的に不安定で、室温でも一部がシクロファン **3** に戻り、更に温度を上げると完全に元のシクロファン **3** に戻る熱平衡状態にある事が分かった。この pentacyclododecadiene の光反応では、[2+2]反応によるヘキサプリズマン骨格形成反応ではなくシクロファン **3** へ戻る機構が優先的に起こる事が明らかになった。本申請者は次に、フッ素原子６個を置換した $F_6[3_3](1,3,5)$シクロファン **4** の光反応を行い、一次光反応生成物としてフッ素原子６個が置換した pentacyclododecadiene 誘導体を収率良く単離している。この化合物はフッ素原子３個が置換した pentacyclododecadiene 誘導体と異なり熱に安定であるが、この化合物も光照射により元のシクロファン **4** に戻る事が分かった。

本研究により、(1) 三架橋 $[3_3](1,3,5)$ シクロファン類の光反応では一次生成物として pentacyclododecadiene 誘導体（籠型ジエン）が生成するが、無置換$[3_3](1,3,5)$シクロファン **1** から誘導される籠型ジエンは、高い化学反応性を持つためにプロトン化されてより安定な二次反応生成物に変換する、(2) フッ素原子３個が置換した籠型ジエンは単離可能になるが、熱的には不安定で元のシクロファン **3** に異性化し、一方、フッ素原子６個が置換した籠型ジエンは更に熱的に安定化し、熱異性化は観測されない、(3) いずれの籠型ジエンの光反応においても、[2+2]反応よりも元のシクロファンに戻る反応が優先的に起こる事、が明らかになった。籠型ジエンよりもはるかに高い歪を持つヘキサプリズマン誘導体が一次光反応生成物として存在するのかどうか、についての情報は本実験では得られていないものの、熱安定性に優れた籠型ジエンが比較的容易に得られるようになったので、籠型ジエンの歪を更に大きくして光[2+2]反応が進行し易くする、あるいは、光反応ではなく、金属触媒反応や電子移動反応による籠型ジエンの 2 個の電子不足の二重結合の環化反応に期待が持たれる。

以上の結果は、ベンゼン二量体モデルとしての $[3_3](1,3,5)$シクロファン類の光反応機構を系統的に解明するとともに、ヘキサプリズマン誘導体の前駆体として熱的に安定な一次光反応生成物である pentacyclododecadiene 誘導体を比較的容易に合成する方法を開拓したもので、本研究は構造有機化学及び有機光化学の分野において価値のある業績と認められる。

よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。