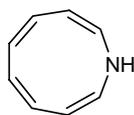


2010 年度芳香族複素環化学（伊藤正人）試験問題

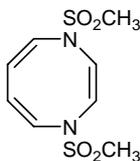
問 1 次の化合物のうち室温にて芳香族様の性質を示す化合物を全て選び記号を記しなさい。



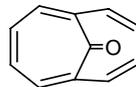
A



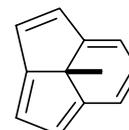
B



C

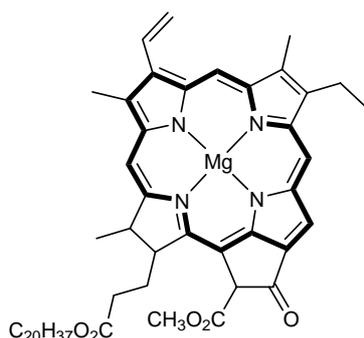


D

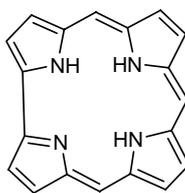


E

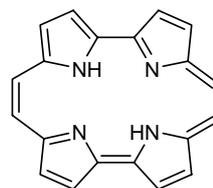
問 2 Chlorophyll a の例に従い, corrole, porphycene, hexaphyrin の芳香族性に寄与する部分を太字でなぞって図示するとともに, []内に数字を記入せよ。



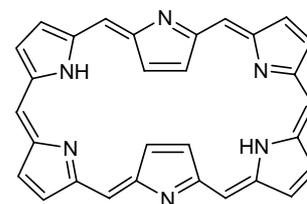
Chlorophyll a---[18] π



corrole---[] π

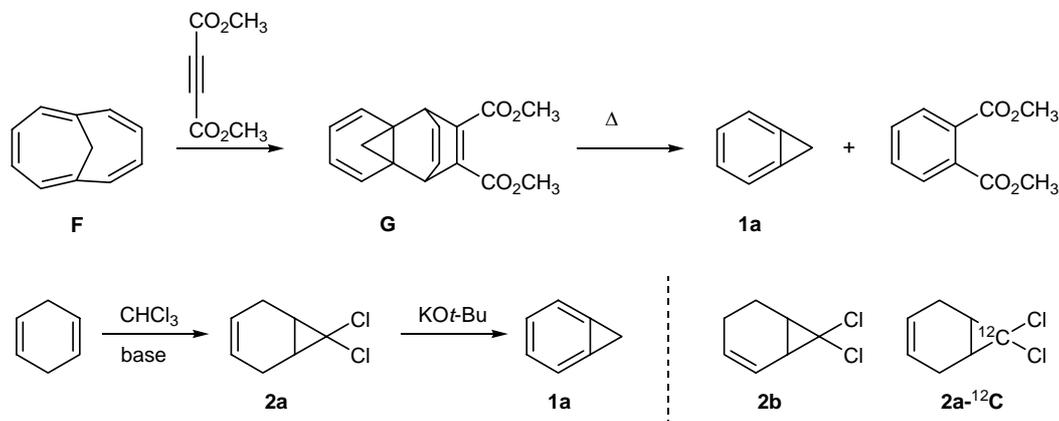


porphycene---[] π

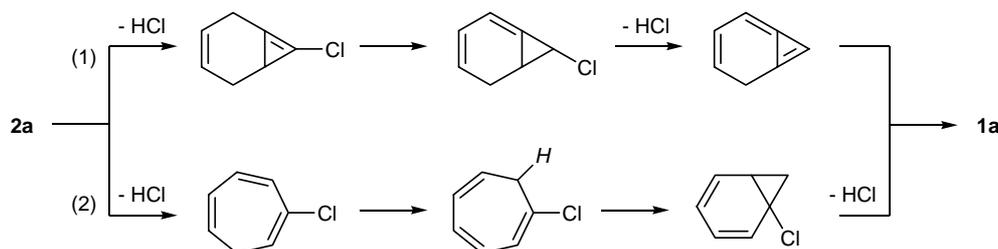


hexaphyrin---[] π

問 3 1965 年に Vogel らは化合物 F とアセチレンジカルボン酸ジメチルとの反応で得られる G を熱分解するとフタル酸ジメチルの副生を伴って benzocyclopropene (1a) が得られることを見いだした (収率 45%)。一方 Billups らは 1,4-cyclohexadiene と chloroform より容易に調製できる 7,7-dichlorobicyclo[4.1.0]hept-3-ene (2a) に対して KOt-Bu を作用させると 1a が得られることを 1971 年に報告した (収率 32 - 41%)。



Billups らは当初, 2a から 1a への変換は式(1)に示すような経路で進行することを提案したが, この論文の審査員は直ちに式(2)に示す経路で反応が進行する可能性を指摘した。



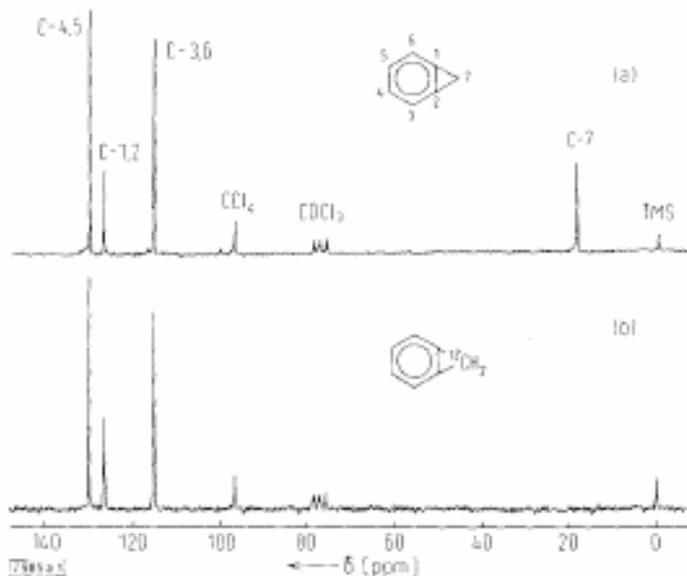
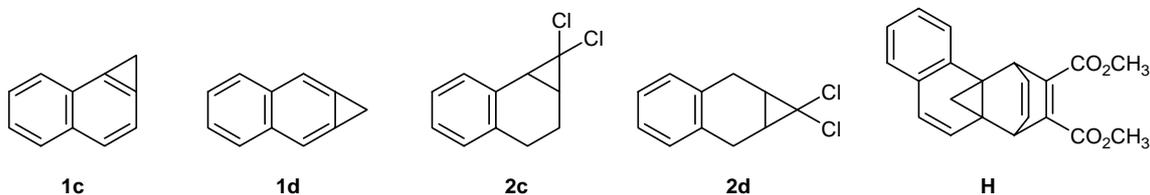


Fig. 1. PFT ^{13}C -NMR spectrum of benzocyclopropene (a) and of $[7-^{13}\text{C}]$ -benzocyclopropene (b); 4096 accumulations in each case. Concentration ca. 1.1 M in $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$ (3:2); tetramethylsilane as internal reference.

[問 3.1] 後に, **1a** の生成経路の問題に興味をもった Günther らは **1a** の $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトル (Fig. 1 上段) と別途調製した **2a**- ^{12}C より得られた化合物 **1a**- ^{12}C の $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトル (Fig.1 下段) を比較した. この結果より **1a** の生成経路を Günther らは先の式(1)と(2)のうち何れの経路であると結論付けたかを考察してその理由を記述しなさい.

[問 3.2] 後に **2a** の構造異性体である **2b** を調製して **2a** から **1a** への変換反応と同様の条件に付すと **1a** は生成するものの収率は著しく低下することが明らかとなった. **2a** から **1a** の生成経路にならって **2b** から **1a** の生成経路を図示し, 著しく収率が低下する原因を論じなさい.



[問 3.3] [問 3-1]と[問 3-2]の結果を踏まえて **1c** の合成を計画する場合, **2c** と **H** のうち合成前駆体として不適切な方を選びその理由を述べなさい.

1973 年になり Billups らは上図の **2d** を合成前駆体に用いて **1d** を得ることに成功し (収率 38%) この化合物 **1d** の性質を調べた. この化合物 **1d** は下図のような ^1H NMR スペクトルを示した. また PtO_2 を触媒として **1d** の水素添加反応を行うと $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ と $\text{C}_{11}\text{H}_{10}$ の組成の化合物が, それぞれ 86% および 14% の収率で得られた.

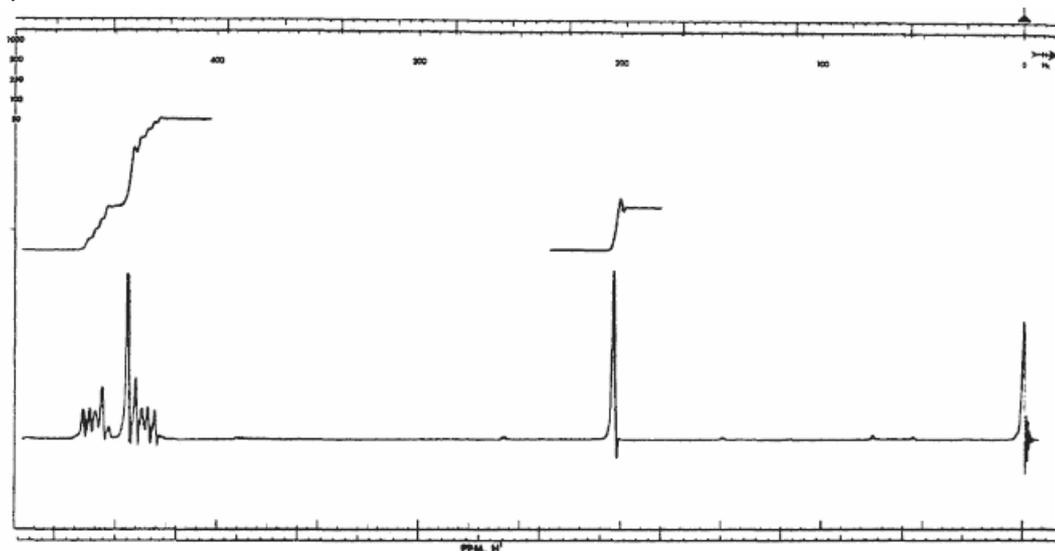


Figure 1. ^1H nmr spectrum (60 MHz) of naphtho[1,2-b]cyclopropene in CCl_4 .

[問 3.4] δ 7.4 ppm のシングレットは化合物 **1d** のどの水素のシグナルが帰属して図解せよ.

[問 3.5] 化合物 **1d** の水素添加反応の生成物 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ と $\text{C}_{11}\text{H}_{10}$ の構造をそれぞれ図示せよ.

以上