

中員環脂環式エノンの不飽和位置による相対的安定性と、移動脱水素による遠隔位不飽和化

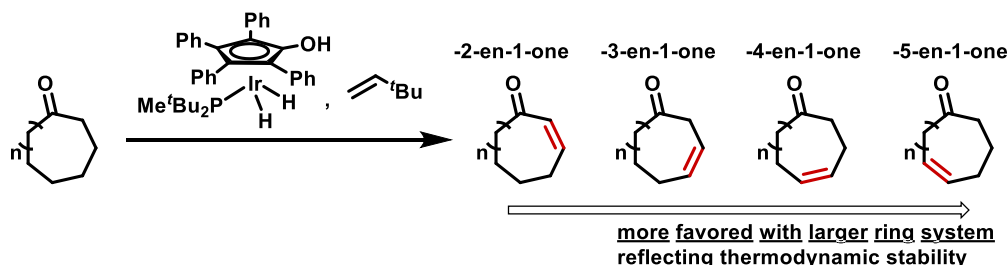
(東大院工¹) ○岩崎 恵¹・楠本 周平¹・野崎 京子¹

Relative Stability of Medium-sized Alicyclic Enones Depending on the Position of C–C Double Bonds. Unsaturation of C–C Single Bonds at Remote Positions via Transfer Dehydrogenation. (¹*Graduate School of Engineering, the University of Tokyo*) ○Megumi Iwasaki,¹ Shuhei Kusumoto,¹ Kyoko Nozaki¹

In medium-ring cyclic systems, planar alignment of two or more π -bonding systems causes unfavorable conformations. Therefore, the stabilization and preference of the conjugated system is weakened compared to the unconjugated system. In 1966, Heap and Whitham reported the interconversion of α,β -unsaturated cycloalkenone and β,γ -unsaturated cycloalkenone¹⁾. The preference of β,γ -unsaturated cycloalkenone was reported to be more pronounced with larger ring system, 80% with C8 and >99% with C9 cycloalkenone. For medium-ring unsaturated ketones, theoretical calculations suggested that structures with olefin at distal positions become more stable as the number of ring members increases. The direct access to distal unsaturated ketones reflecting thermodynamic stability has been accomplished by iridium catalyzed transfer dehydrogenation. This result contrasts with reported α,β -dehydrogenation systems whose strategies rely on the high activity of α C–H bond.

Keywords : *Medium-Sized Cyclic Compounds, Dehydrogenation*

中員環化合物では、2 つ以上の π 結合が同一平面上に整列した構造が不利となり、非共役系に対する共役系の安定化と優先性が弱まる。1966 年に Heap らは、中員環 α,β -不飽和ケトンと β,γ -不飽和ケトンの相互変換により、環員数の増加とともに β,γ -不飽和ケトンの比率が大きくなり、8 員環では 80%、9 員環では 99%が β,γ -不飽和ケトンに変換することを報告した¹⁾。本研究では、中員環不飽和ケトンでは環員数が大きくなるとより遠隔位に不飽和結合を持つ構造が安定になることを理論計算から予測した。また、イリジウム錯体を用いた中員環ケトンの移動脱水素反応による遠隔位不飽和ケトン合成を達成した。本反応では、これまでに報告されてきた官能基の α C–H 結合の高い反応性に依存した α,β -脱水素反応とは異なり、熱力学的安定性を反映した不飽和環状カルボニル化合物が得られる。



1) Heap, N.; Whitham, G. H. *J. Chem. Soc. B*, 1966, 164-170