

| | |
|--------------|---|
| Title | 三重結合と芳香核を含む環状化合物 |
| Author(s) | 安藤, 喬志 |
| Citation | 大阪大学, 1965, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/2335 |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【 5 】

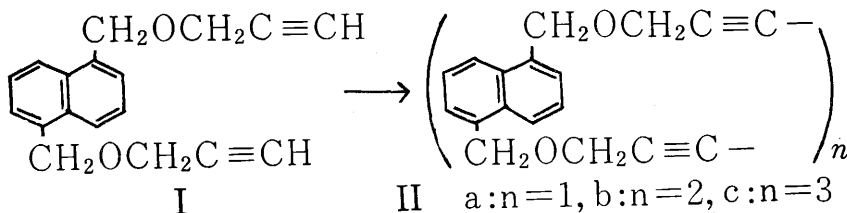
| | |
|---------|--|
| 氏名・(本籍) | 安 藤 喬 志 あん どう たか し |
| 学位の種類 | 理 学 博 士 |
| 学位記番号 | 第 6 5 1 号 |
| 学位授与の日付 | 昭 和 40 年 3 月 26 日 |
| 学位授与の要件 | 理学研究科有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当 |
| 学位論文題目 | 三重結合と芳香核を含む環状化合物 (主査) (副査) |
| 論文審査委員 | 教授 中川 正澄 教授 湯川 泰秀 教授 村橋 俊介 教授 金子 武夫 |

論 文 内 容 の 要 旨

環状アセチレン化合物の研究における興味の焦点は、1. 完全共役系、2. トランスアニユラー相互作用、3. ひずみ、の3つに大別出来る。本研究の第1部は2の、第2部は3の問題に関するものである。

第1部 三重結合と芳香核の間のトランスアニユラー淡色効果

三重結合と芳香核とを環内の相対する近接した位置にもつ環状化合物においては両者の間にトランスアニユラー相互作用が起り得る。Iの酸化的縮合を稀薄溶液で行なうとナフタリン核とジアセチレン結合とが非常に近接した位置にある環状単量体(IIa)、環状二量体(IIb)、三量体(IIc)とともに得られた。



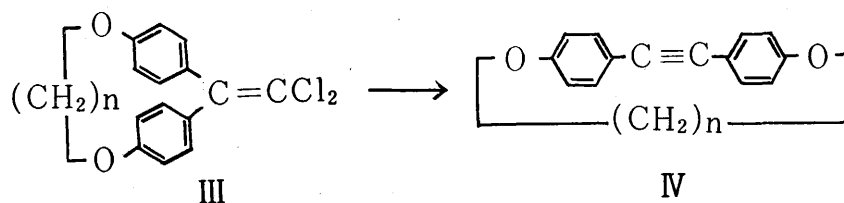
IIの紫外吸収スペクトルはほとんどナフタリン核の吸収によるものであるが、IIaのそれをIIb、IIcのそれと較べると吸収極大の波長はほとんど変化しないのに対し、同じ発色団単位の吸収強度には異常な減少が観測された。

一方天然の二重らせん構造をもつ核酸の紫外吸収が構成モノヌクレオチドの吸収の和よりも弱まっていることから、光によって励起された双極子が同一方向を向いて積み重ねられると吸収強度の減少が起るといふ淡色効果の理論が提出されている。IIaにはナフタリン核とジアセチレン結合の2つの

平行な発色団の存在が明らかで、先の現象はいわばトランスアニューラー淡色効果と言うべきものと考えられる。吸収強度の減少がナフタリン核の長軸に平行な遷移モーメントを持つ吸収帯よりも垂直な吸収帯で大きく現われた（Ⅱa/Ⅱcは前者で0.84、後方で0.65）ことも、ナフタリン核の1.5位に架橋した分子の形態からみて先の理論を裏付けたものと言える。

第2部 転位反応による *p, p'*-架橋ジフェニルアセチレン誘導体の合成とその性質

1,1-ジアリール-2,2-ジハロゲンエチレンからジフェニルアセチレン（トラン）誘導体への転位反応はよく知られているが、この際2つのベンゼン核の *p*-位を前もって架橋してから転位反応を行なわせると *p, p'*-架橋トランが生成すると考えられる。



この鎖の長さを変化させて反応経過、生成物および生ずるトランの性質に対するひずみの影響を調べた。

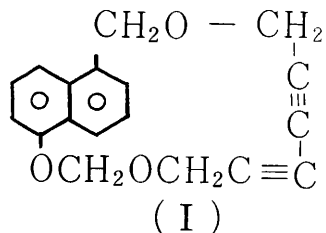
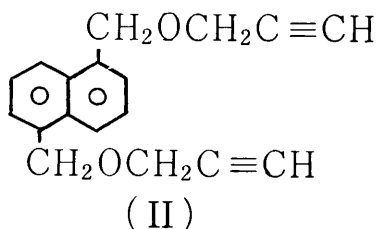
Ⅲ ($n=10, 12, 13, 14, 18$) をブチルリチウムと反応させたところ $n=14$ のときに最も反応性が高いことが分った。 $n=10$ の場合にはⅣは生成せず29%のⅢが回収されたのみで他の生成物の構造は不明であった。

Ⅳの紫外吸収スペクトルには n が減少するに従ってわずかの深色移動がみられた。吸収強度は $n=18$ のものでも非環状類似体、*p, p'*-ジブトキシフェニルアセチレンに較べて相当な濃色効果が現われ、この効果は $n=13$ で最大となる。この現象は *p, p'*-位に架橋することによって2つのベンゼン環が同一平面に固定され励起確率が増加したものと考えられる。ところが $n=12$ では再び吸収強度の減少が起り、これは架橋鎖が短かすぎるためにひずみがかかり平面性が破られているとして理解出来る。またⅣのメチレン鎖プロトンの核磁気共鳴スペクトルは特徴的で多くのプロトンが高磁場に鋭いピークを作る。これは2つのベンゼン環による正のしゃへい効果と三重結合による負のしゃへい効果が重なりあってほとんど均一な磁場が出来たためであろう。

論文の審査結果の要旨

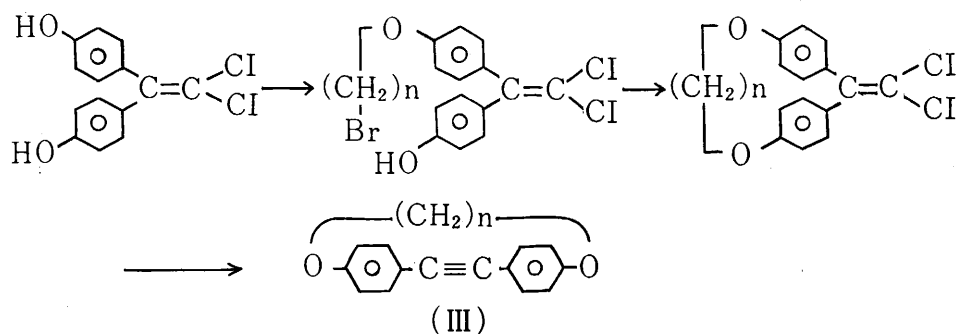
芳香核を含む環状アセチレン化合物に関する安藤君の論文は二部よりなる。第一部は三重結合と芳香核の間のトランスアニューラー相互作用に関するものであり第二部は環状アセチレンにおける環張力の性質に及ぼす影響に関するものである。

第一部において取上げた化合物はナフタリン核を含む環状ジアセチレンである。(Ⅰ)はジアミノナフタリンより誘導したジプロパルギルエーテル(Ⅱ)の分子内酸化的縮合反応によって環状二量



体、三量体とともに合成した。これらの電子スペクトルは (II) のそれと酷似していて、アセチレン結合とナフタリン核の近接から期待される π - σ 型相互作用は起っていないものと考えられる。しかし発色団単位の吸収係数は (I) においてかなりの低下が認められた。とくにナフタリンの *para*-吸収帯 (${}^1L_a \leftarrow {}^1A$, 遷移モーメントは長軸に垂直) に相当する $288\text{m}\mu$ 附近の吸収強度は三量体の65%に低下している。二重ラセン構造をもつ核酸の紫外吸収強度がこれを構成するモノヌクレオチドの吸収強度の和より減少していて、核酸を変性してらせん構造を破壊すると吸収強度が増大することが知られている。この現象は Tinoco および Rhodes によって励起双極子間の分散力に起因するものとして理論的に取扱われた。安藤君は分子模型より推定した数値を用いてジアセチレン発色団のナフタレンの吸収強度に与える影響を計算し、*para*-吸収帯において50%減少の値をえた。逆に実測値 (65%) を用いて距離と角度を計算すると、 2.46\AA (推定値 $2.12\sim 2.26\text{\AA}$) および 28° 推定値 ($21\sim 38^\circ$) を得た。分子模型が原子団の間の反撥を考慮していないことを考えるとこの結果は極めて良い一致と考えられる。生体高分子において観察されたトランスアニュラー淡色効果が分子形態の単純な低分子化合物に見出された例として興味深いものである。

本論文の第二部は極めて興味ある方法により合成した p, p' -架橋トラン誘導体の環の大きさと性質に関する研究である。すなわち下式に示したように π -ビス (オキシフェニル) シクロロエチレンをポリメチレンジブロミドで架橋後転位させることにより環状トラン (III) の合成に成功した。このよ



うな尾を引いた転位反応はその例が極めて少なくわずかに Wittig によってベンチジン転位について研究されているだけであって、興味深い結果である。安藤君はこの方法によって $n=12, 13, 14, 18$ の (III) の合成に成功した。(III) の電子スペクトルには n の減少に伴うわずかな深色移動が見られるほか、非環状類似体に比して吸収強度の増大が見られる。吸収強度の増加は $n=13$ で極大に達しその後で低下する。この事実は架橋によりベンゼン環が同一平面に固定されやすくなること、架橋基の

短い場合にはひずみにより励起確率の低下することを示している。(III)のプロトン核磁気共鳴スペクトルは極めて特徴的で、架橋基メチレンの多数のプロトンが高磁場に鋭いピークを与える。これはベンゼンによる正の、アセチレンによる負のしゃへい効果の重なりによりほとんど均一な磁場中に架橋基が存在することを示している。

以上の二部より成る安藤君の論文は多くの合成上の困難を克服して構造有機化学に興味ある新知見を加えたものであって、博士の学位論文として十分価値あるものと認める。