



Title	芳香核を末端基とするジアリールポリインの合成ならびに電子スペクトル
Author(s)	中筋, 一弘
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24565
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

博士學位論文

芳香核を末端基とするジアリールポリイン
の合成ならびに電子スペクトル

中 筋 一 弘

芳香核を末端基とするジアリールポリイン の合成ならびに電子スペクトル

I	序	… 1
II	α, ω -ジアリールポリインの合成	… 6
III	α, ω -ジアリールポリインの諸性質	… 15
IV	α, ω -ジアリールポリインの電子スペクトル	… 24
V	電子スペクトルにみられる規則性	… 39
VI	実験の部	… 59

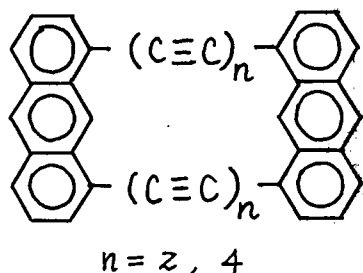
I 序

1 はじめに

構造有機化学の立場からアセチレン結合を含む有機化合物の研究が近年多数行なわれている。¹⁾ この研究分野の中で中川らは種々の鎖状、環状アセチレン化合物の合成を行ない、アセチレン結合を有する有機化合物の構造と性質との関係を、より高次に考察する一連の研究を推進している。²⁾

それらの研究の一環として、Eglinton らにより見出されたピリジン酢酸オニウムによるアセチレンの酸化的縮合反応、³⁾ を利用して、芳香核を含む共役環状アセチレン化合物の研究が行なわれた。即ち中川、秋山ら

は二個のアントラセン核を含む環状テトラアセチレン⁴⁾ (右図, $n=2$), 及び環状オクタアセチレン (右図, $n=4$)⁵⁾ を合成した。この合成に対するモデル



物質として 1,1'-ジアントリルポリインの合成が行なわれ、それらの電子スペクトルの考察

がなされた。ところで問題は電子スペクトルの吸収極大波長 (λ_{max}) のアセチレン結合の数 (n) に対する挙動である。

1) 中川正澄, 構造有機化学の立場から見たポリイン化学の進展, 化学の領域, 21, 258, 南江堂 (1967).

2) 文献1) 参照. 個々の文献についてはその引用文献参照のこと.

3) G. Eglinton, A. R. Galbraith, *Chem. and Ind.*, 1956, 737; *J. Chem. Soc.*, 1959, 889.

4) S. Akiyama, S. Misumi, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 1293 (1960).

5) *Idem.*, *ibid.*, 35, 1829 (1962).

というのは従来の $\lambda_{\max} \propto n$ という関係でなく以外にも、 $\lambda \propto n^2$ なる関係を有していることが見出されたのである。⁶⁾ 更に 9,9'-ジアントリルポリインも合成されこれも、 $\lambda \propto n^2$ なる関係を有することが見出された。⁷⁾

本研究の直接の発端はここにあったがこのような研究、即ち有機化合物における長い共役系化合物に対する合成的研究及び理論的研究は古くから多くの研究者により行なわれてきている。⁸⁾ そして吸収波長 ($\lambda_{\max}$) や、吸収強度 ($\epsilon_{\max}$) は不飽和結合の数 (n)、末端基の形、溶媒の種類等と密接な関係のあることが知られている。ここで長い共役系化合物の長さと電子スペクトルとの関係について簡単にまとめどこに問題が生じたのかについて論じる。

2. 二つの規則性と結合交替

今問題の対象としている化合物というのは二重結合又は三重結合が規則的に増加する一連の直鎖状共役系化合物である。これらの化合物の中で共役系の長さが増加すると、 $\lambda_{\max}$ が規則的に長波長側へ移動する系列が多数見出されている。この $\lambda_{\max}$ の n に対する挙動の仕方がいわゆる規則性と呼ばれていて実験事実よりこれまでに主に二種類に分類されている。

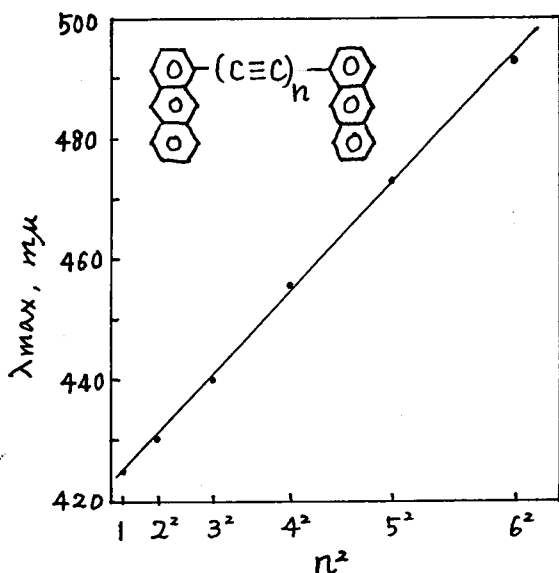


図 1. 1,1'-ジアントリルポリインの電子スペクトルにおける λ と n^2 の直線関係

- 6) S. Akiyama, M. Nakagawa, *Tetrahedron Letters*, 1964, 719; S. Akiyama, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 340 (1967).
 7) 中川正澄, 秋山修三, 日本化学会第18年会 (1965).

その二つの規則性というのは収束型と非収束型である。⁸⁾

収束型というのは n が増加するにつれ $\lambda_{\max}(\mu)$ の長波長側への移動が小さくなり, n が充分大きくなるとある極限値に収束する傾向を持つ型である。典型的な例としては $\lambda^2 \propto n$ の規則性がある。この型に属する化合物はポリエン, その他がある。

非収束型というのはほぼ n に比例して $\lambda_{\max}$ がレッドシフト ($\lambda \propto n$) し, n が大きくなっても有限の値に収束する傾向を示さない型である。この型に属する化合物はいわゆる電荷共鳴系化合物である。

この二つの規則性は共鳴理論, 分子軌道法及び自由電子の方法等によって多数の理論的検討がなされている。^{9~12)} *
そして規則性と鎖状π電子系の電子構造についても興味深い考察がなされており, このことが不飽和結合と一重結合との間の結合交替の問題と関連し種々の議論がなされてきた。¹³⁾

3 新しい規則性と問題点

このように規則性としては主に二種類に分類されていたが, 鎖状ポリイン化合物の規則性はポリエンと同様, 収束型として取扱われてきた。¹⁴⁾ またジフェニルポリインは, 1950年代の

8) 中川正澄, 秋山修三, 化学の領域, 増刊77号「分光化学 '66」, 115 南江堂 (1966)。

9) H. Kuhn, J. Chem. Phys., 17, 1198 (1949)。

10) J. R. Platt, J. Chem. Phys., 25, 80 (1956)。

11) 大鹿譲, 日本物理学会誌, 13, 495 (1958)。

12) S. F. Mason, Quart. Revs., 15, 344 (1961)。

* 9)~12) の他多数の研究がなされているのでそれぞれの引用文献参照。

13) オV章で少し議論する。

14) オV章参照

じめに日,¹⁵⁾ 独,¹⁶⁾ 英,¹⁷⁾ でそれぞれ全く別個に異なる研究目標から合成がなされたが¹⁾, 規則性としては収束型である, $\lambda^2 \propto n$ なる直線関係が与えられていた。¹⁷⁾ 他にジアリールポリイン系列の合成がなされていなかったこともあって, この問題は長らく放置されてきた。このような背景の中で 1960年代になって先に述べた如く, 1,1'-ジアントリルポリインで $\lambda \propto n^2$ という意外な関係が見出されたのである。これは単純に考えるとポリイン系列が収束型に属するとされてきた事と矛盾している。このような新しい規則性が見出されたことは末端基である芳香核がポリイン発色団に影響を与えるためと考えられる。

結局, 従来一系列のみしか合成されていなかったこと, また理論的にも取扱いが複雑であるため¹⁰⁾末端基が規則性に及ぼす影響はこのような観点からは問題にされていなかった。そこで著者らは種々の芳香核を末端基としてもつジアリールポリインの合成を行い, その合成法を確立し($n=1\sim6$), 電子スペクトルを測定して末端基が規則性にどのように影響するのかを検討した結果, 電子スペクトルにおいて極めて興味ある事実を見出した。¹⁸⁾ その後も, この研究は続けられ 秋山らによって合成されたジア

15) 中川正澄, *Proc. Japan Acad.*, 26 (10), 38, 43 (1950); 日化, 72, 561, 563 (1951); 中川正澄, 乾利成, 中村啓秀, 日化, 72, 993 (1951); 中川正澄, 中村啓秀, 日化, 73, 141 (1952).

16) H.H. Schlubach, V. Franzen, *Ann.*, 572, 116 (1951); 573, 105, 110 (1951).

17) J.B. Armitage, N. Entwistle, E.R.H. Jones, W.C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1954, 147.

18) S. Akiyama, K. Nakasuji, K. Akashi, M. Nakagawa, *Tetrahedron Letters*, 1968, 1121.

リールポリイン系列として先に述べたニ系列のジアントリルポリインも含め次の12系列に及んでいる。

1,1'- ジアントリル ポリイン	-----	I_n	
9,9'- ジアントリル ポリイン	-----	II_n	
1,1'- ジヒレニル ポリイン	-----	III_n	19)
2,2'- ジヒレニル ポリイン	-----	IV_n	26)
6,6'- ジクリセニル ポリイン	-----	V_n	20)
2,2'- ジフェナントリル ポリイン	-----	$VIII_n$	19)
3,3'- ジフェナントリルポリイン	-----	VII_n	21)
9,9'- ジフェナントリルポリイン	-----	VI_n	21)
1,1'- ジナフチル ポリイン	-----	IX_n	22,23)
2,2'- ジナフチル ポリイン	-----	X_n	23)
2,2'- ジフルオレニルポリイン	-----	XI_n	24)
ビス-(4-ビフェニル)ポリイン	-----	XII_n	25)

次の第二章で著者が直接合成に関与したジアリールポリインの合成について述べる。 $(IV_n, IX_n, X_n, XI_n, XII_n)$ 。

そしてすでに秋山らによって合成されたポリイン系列の電子スペクトルについても併せ考え、第四章に於て論ずることとした。

- 19) 中川正澄, 秋山修三, 日本化学会 第22年会 (1969).
 20) 中川正澄, 秋山修三, 未発表.
 21) 中川正澄, 秋山修三, 日本化学会 第21年会 (1968).
 22) 中川正澄, 秋山修三, 明石和子, 日本化学会 第19年会 (1966).
 23) 中川正澄, 秋山修三, 中筋一弘, 日本化学会 第20年会 (1967).
 24) 中川正澄, 秋山修三, 中筋一弘, 日本化学会 第23年会 (1970).
 25) 中川正澄, 秋山修三, 中筋一弘, 日本化学会 第21年会 (1968).
 26) 中川正澄, 秋山修三, 中筋一弘, 未発表.

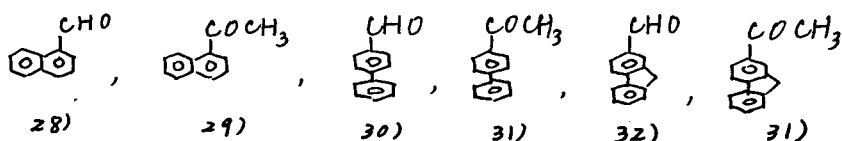
II α, ω -ジアリールポリインの合成

1 はじめに

α, ω -ジアリールポリイン系列の合成経路を次ページにまとめた。^{*} 合成の基本方針としては、同一系列内においてはできるだけ共通の出発物質を用いる事ができる合成経路をえらんだ。また末端基に依らずにどの系列にも適用できる合成法を採用するようにした。その結果モノアセチレンからヘキサインまでのポリイン系列の合成に、現在のところ最適と考えられる合成経路を確立した。²⁷⁾

次に主に著者が直接合成に関与した二系列のナフテル(IX_n, X_n)及びビフェニル(XII_n), フルオレニル(XT_n), ピレニル(IV_n)系列の合成について簡単に説明する。

まず共通の出発物質としてはホルミル体, または アセチル体である。



芳香核にホルミル基を直接導入して合成できない, α -ホルミルナフタリン及び α -ホルミルピレンは次の経路で合成した。



27) ポリイン合成の発展を歴史的観点からまとめたものとしては, 参考文献1) を参照のこと。

28) S.J. Angyal, J.R. Tetaz, J.G. Wilson, *Org. Synth.*, Vol. 30, p67 (1950).

29) G. Baddeley, *Brit.*, 591, 610, Aug. 22 (1947); *C.A.* 42, 1320e (1948).

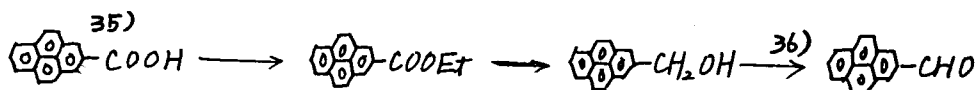
30) D.H. Hey, *J. Chem. Soc.*, 1931, 2476.

31) M.M. Dashewskii, E.M. Shamis, *Ukr. Khim. Zh.*, 30(9), 938 (1964); *C.A.* 62, 6443 (1965).

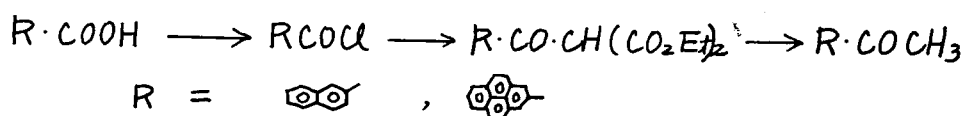
32) A. Rieche, H. Gross, E. Höft, *Chem. Ber.*, 93, 88 (1960).

33) 有機合成化学協会編, "有機化合物合成法才15集", 85, 技報堂 (1964).

^{*} 12ページから14ページ。



またアセチル体においても直接導入できない場合は次の経路にわたる。即ちいわゆるマロン酸エステル合成法により、酸塩化物より合成したシルマロン酸を脱カルボキシルする方法である。³⁷⁾



次にこれらの原料を用いて行なった合成も $n=1$ から順に説明する。

2 モノアセチレンの合成

ナフチル誘導体の場合にはビスヒドラゾン(2)を黄色酸化水銀によって酸化する方法³⁸⁾(経路A)によりモノアセチレン(3)を好収率で得た。その他の置換基の場合にはベタイン(9)を熱分解する分子内 Wittig 反応³⁹⁾(経路B)により(3)を好収率で得た。というのはこれらの場合、ビスヒドラゾンの前駆物質である α-ジケトン(4)の合成が困難かまたはビスヒドラゾン(2)の合成のさい、モノヒドラゾンが難溶性のため析出し(2)を得るのが困難であったからである。

34) E.B. Hereshberg, J. Cason, *Org. Synth.*, Coll. Vol. III, 627 (1955).

35) H. Vollmann, H. Becker, M. Correll, H. Streeck, *Ann.*, **531**, 1 (1937).

36) 反応条件は次の文献にわたる。J. R. Holum, *J. Org. Chem.*, **26**, 4814 (1961).

37) 反応条件は次の文献にわたる。S. Akiyama, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **23**, 1291 (1960).

38) 日本化学会編, “実験化学講座” 19巻有機化合物の合成 I, 49, 丸善(1957).

39) S. T. D. Gough, S. Trippett, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 302; *idem.*, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2333; G. Märkl, *Chem. Ber.*, **94**, 3005 (1961).

からである。⁴⁰⁾ 経路Bのバタイン(9)はホスホニウム塩(6)に塩基を作用させ生じるホスホラン(7)に1モルの酸塩化物(8)を反応させることにより容易に得られた。この方法は通常の方法では合成困難な対称及び非対称モノアセチレンの合成にきわめて有効な経路であって、中川、秋山らがアントラセン、フェナントレン核等をもつ系についてモノアセチレン合成で好結果を得たのである。著者はその反応条件に従った。

3 フルオレニル系列(XT_n)の問題点

次にジインからヘキサインまでの合成について説明する前にフルオレニル系列の合成上の問題点を述べる。ジインからヘキサインまで経路Dを除いていずれもアルデヒドが共通の出発物質でありこれから一段階又は二段階経てグリコールとしこれを塩化チオニルピリジンによりクロル化する。ついでポリインへと導いたが、この三重結合生成の最終段階はクロル化物を塩基によって脱塩酸化反応するいわゆる共役脱離反応を使用した。そしてこの場合の塩基としては最も一般的に用いられている液体アンモニア中のナトリウムアミドを採用した。通常はこの塩基を使用することにより好結果を得た。しかしフルオレニル系の場合、ナトリウムアミドに対してフルオレンのメチレン橋が安定でないため目的物生成の収率がかなり低下する。このためナトリウムアミドより弱いと考えられる塩基で反応条件を検討した。その結果アルコキシド($NaOC_2H_5$, KOC_2H_5 , $NaOCH_3$, $KOCH_3$)を採用することにより好結果を得てこの問題は解決できた。しかしエチニル体(15a)⁴¹⁾の合成に対しては現在ところ好収率を与える塩基を見出すことができていない。即ちナトリウムアミドは

40) 1-アフル誘導体の場合、ビスヒドラゾンに単離した残渣を後処理することによりモノヒドラゾンが単離精製され分析、IRにより確認された(文献22)。またビフェニル系の場合、反応はモノヒドラゾンの段階以上進行しなかった。

41) H. Tani, F. Toda, K. Matsumiya, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 391 (1963)

塩基として強すぎ、アルコキッド等による通常の条件ではクロル化物の回収に終わった。

4 ジインの合成

経路 C も D によった。経路 C はアルデヒド(10)にアセチレンのビスグリニャール化物⁴²⁾を作用させて得られるアセチレングリコール(11)を塩化チオニル-ピリジンでクロル化してつづいて脱塩酸化してジイン(13)を得る方法である。経路 D はエチニル体(15)を Eglinton 法³⁾による酸化的二分子縮合により 13 を得る方法である。エチニル体(15)はアセチル体(14)を五塩リンでクロル化後液相中のナトリウムアミドにより処理して好収率で得られた。エチニル体(15)が容易に合成できる場合は D 法の方が便利であろう。⁴³⁾

5 トリインの合成

ナフチル、ビフェニル系は液相中のモノリチウムアセチリドにより、またフルオレニル、ピレニル系はアセチレンのモノグリニャール化物⁴⁴⁾によりそれぞれアルデヒド(10)をエチニル化してアセチレンアルコール(16)とし、これを Glaser 法⁴⁵⁾により酸化的二分子縮合せしめジイングリコール(17)に変えクロル化し、脱塩酸化してトリイン(19)を合成した。17 合成において 1-ナフチル系の Hay の方法を使用した。⁴⁶⁾

42) P. Mildner, B.C.L. Weedon, J. Chem. Soc., 1953, 3294.

43) 1-ナフチル系は両経路により、2-ナフチル、2-フルオレニル系は C 法により 4-ビフェニル、2-ピレニル系は D 法によりそれぞれ合成した。

44) E.R.H. Jones, L.L. Skatteböl, M.C. Whiting, J. Chem. Soc., 1956, 4765; Org. Synth., Vol. 39, p. 56 (1959).

45) C. Glaser, Ber., 2, 422 (1869); Ann., 154, 137 (1870).

46) A.S. Hay, J. Org. Chem., 27, 3320 (1962).

6 テトラインの合成

アルデヒド(10)にプロパルギルアルコールのビスグリニャール化物を作用させグリコール(20)を得、クロル化、脱塩酸化してブタジニール体(22)へ変換した。22は室温ではかなり不安定で一部を除き単離して精製することなく、22の石油ベンジン等の溶液をアルミナの柱を使って濾過して次の反応、即ち Eglinton 法により酸化縮合してテトライン(23)を得た。

ニフナフチル系とビフェニル系では22を無色の針状晶として単離して分析による確認を行った。

7 ペンタインの合成

主に経路GとHの二通りの合成法があるが著者はほとんどH法に従った。まずG法を説明する。アルデヒド(10)をブタジニル化してジイン・カルビノール(24)とし Glaser 法によりカップリングしてテトライン・グリコール(25)とした。つづいてクロル化、脱塩酸化してペンタイン(27)を得る方法である。しかるにこの経路は不安定な24, 25, 及び26を経由するため、これらの中間化合物の単離精製確認は著しく困難である。ビフェニル、フルオレニル系ではこの経路で合成を試みたが成功しなかった。⁴⁷⁾

一方H法は中間物質の確認と行なうことができG法より確実な方法である。この経路を説明するとエチニール体(15)をグリニャール化後、*N,N*-ジメチルアミド^{ホルム}と作用させてアセチレン・アルデヒド(28)とし⁴⁸⁾、次いでエチニル化してペンタジイン・オール(29)に変え、Glaser 法でカップリングしてテトライン・グリコール(30)とする。これをクロル化、脱塩酸化してペンタイン(27)を得る方法である。G法で合成に失敗したビフェニル系はこの経路で好結果を得た。フルオレニル系はエチニール体(15d)の合成に問題があったためまだ試していない。

47) 1-アントリル, 2-フェナントリル系では秋山らがG法によりペンタインを合成した。

48) E.R.H. Jones, L. Skattebøl, M.C. Whiting, J. Chem. Soc., 1958, 1054.

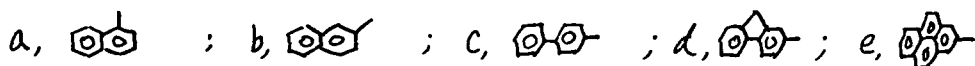
29 から 30 へのカップリングは Hay の方法も試みたが Glaser 法の方が好結果を与えた。また 30 のクロル化の条件は通常室温もしくは、氷冷下でははげしき極度に収率が低下する。このため更に温度を下げて行なう必要があった。即ち寒剤、又はドライアイス-エタノール浴で -30°C 以下で行った。更に生成した塩化物 (31) は極めて不安定であったので完全には単離しないで、濃縮して溶媒が充分存在している状態で次の反応を行なうか、または反応混合物を後処理せずに直ちに次の反応に用いた。このように H 法の場合、クロル化反応はかなりおだやかな条件で行なう必要があり次の脱塩酸化するときにも注意を要することがわかった。

8 ヘキサインの合成

まず I 法は アルデヒド (10) に 1,4-ペンタジーン-3-オール⁴⁹⁾ のビスグリニャール化物を反応せしめ ジイングリコール (32) を得る。次いでクロル化、脱塩酸化を行なってトリイン体 (34) とする。全ての系列を通じて 34 は極めて不安定であったので単離せずにうすいアルミナの層を通して濾過した石油ベンジン溶液を直ちに Eglinton 法によるカップリング反応せしめヘキサイン (35) を合成する。

J 法は アセチレン・アルデヒド (28) にプロパルギノールアルコールのビスグリニャール化物を作用させ、ジイングリコール (36) としこれよりヘキサインに導く方法である。著者はフルオレニル系では I 法で、他の系列では J 法でそれぞれ好結果を得た。

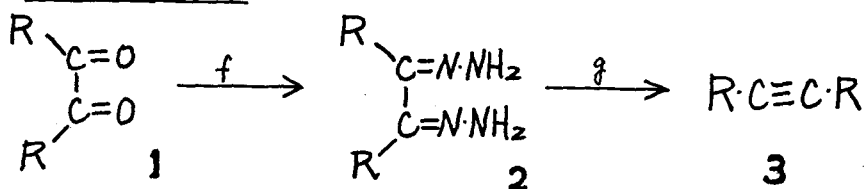
次ページに合成経路を示した。構造式に対する記号としてアラビア数字を用いた。またその数字に添字 a, b, c, d, e をつけそれぞれ次の構造に対処させた。



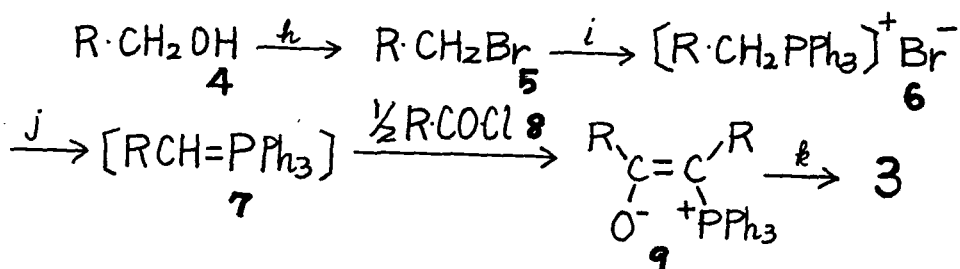
49) E. R. H. Jones, H. H. Lee, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1960, 3483.

ジアルキルポリインの合成経路

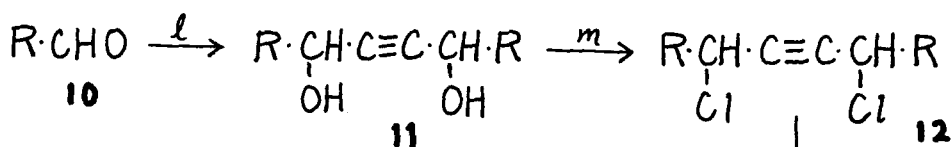
経路 A



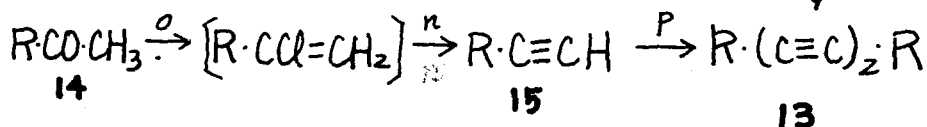
経路 B



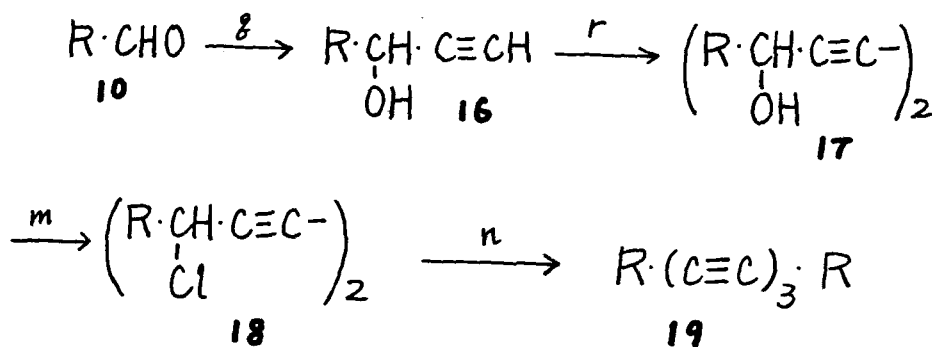
経路 C

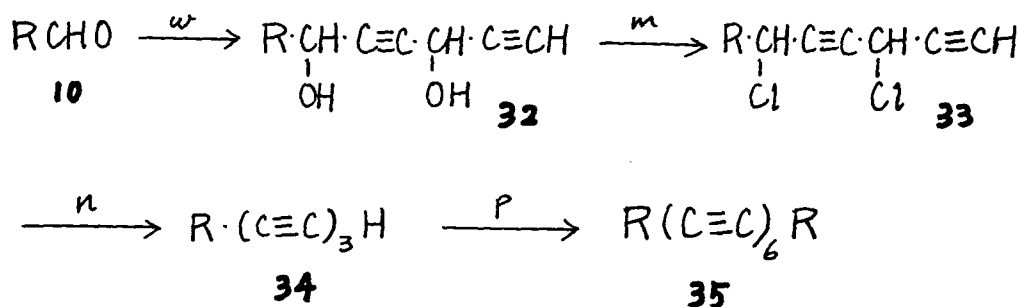
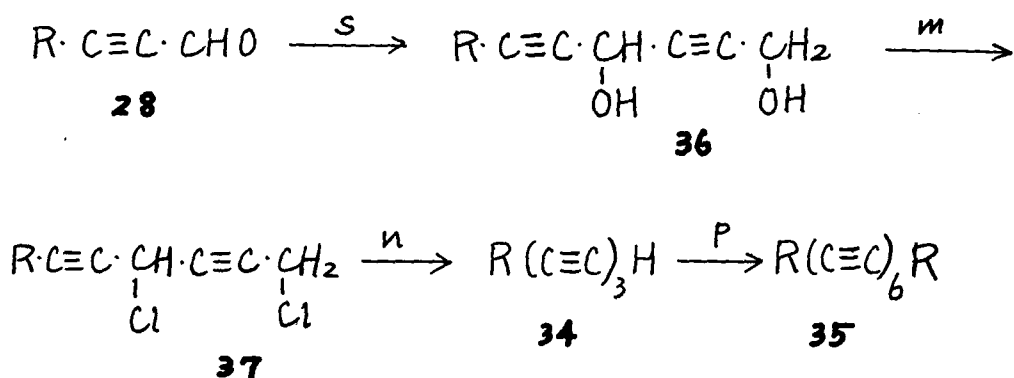


経路 D



経路 E



經路 I經路 J

f: $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, g: HgO , h: PBr_3 , i: Ph_3P , j: PhLi .
 k: 加熱, l: $\text{BrMgC} \equiv \text{CMgBr}$, m: SOCl_2 - pyridine,
 n: $\text{NaNH}_2/\text{liq NH}_3$, o: PCl_5 , p: $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ - pyridine,
 q: $\text{HC} \equiv \text{CM}$, $\text{M} = \text{Li or MgBr}$, r: $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{O}_2$,
 s: $\text{BrMgC} \equiv \text{CCH}_2\text{OMgBr}$, t: $\text{Li}(\text{C} \equiv \text{C})_2\text{H}$, u: $\text{DMF}, \text{H}_2\text{SO}_4$
 w: $\text{BrMgC} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OMgBr})\text{C} \equiv \text{CH}$.

III α, ω -ジアリールポリリンの諸性質

1 諸性質

各系列ごとに主だった性質を表に掲げた。(表1, 2).

結晶の色 : n が増す程深くなっていく傾向を示す. 大体 n が1で無色または黄色からだんだんと黄色味を増し次に赤色味を増し橙色更には赤色になるものもある. 系列によってはあまりはっきりせず, 褐色がかった色がついているものもあるが表には大体の色を示した.

融点 : 低メンバー以外はほとんどの場合融点をもたず結晶の形態を保ったまま黒化分解する. この性質はポリリンの著しい特徴の一つである. また結晶形は針状晶を有するものがあった.

安定性 : モノインからテトラインまでは室温でも安定である. ペンタイン, ヘキサインになると室温でも分解するものがある. 特にヘキサインは不安定でUVスペクトルの測定よりテトラヒドロフラン溶液中でも分解することがわかった. (1,1'-ジナフチルヘキサイン).

溶解性 : ほとんどの系列で有機溶媒に難溶である. 特にベンゼン環の数が増すほどまた系列内では n が増すほど溶解性が著しく劣ってくる. ビレニル系列及びクリセニル系列ではこのことが特に著しい. このため電子スペクトルの定量的な測定には溶媒としてトルエンを使用した. 他の系列ではテトラヒドロフランを使用した.

赤外吸収スペクトルに関しては次節で, 紫外吸収スペクトルに関しては次章で議論した.

表1. α, ω -ジアリールポリインの性質.

I _n					II _n				
n	結晶の色	Mp (分解点)	$\lambda_{max, \mu}$	log ϵ	n	結晶の色	Mp (分解点)	$\lambda_{max, \mu}$	log ϵ
1	黄色	272-273	425	4.36	1	橙	ca. 310		
2	輝黄色	289-291	430	4.46	2	橙	290-292	470	4.50
3	深黄色	ca. 270	440	4.62	3	深橙	ca. 295	479	4.66
4	黄金色	ca. 245	456	4.61	4	橙赤	ca. 265	491	4.65
5	橙色	ca. 220	473	4.61	5	赤	ca. 250	505	4.71
6	赤色	ca. 210°C	494	4.50	6	暗赤	ca. 200°C	523	4.65

III _n					IV _n				
n	結晶の色	Mp (分解点)	$\lambda_{max, \mu}$	log ϵ	n	結晶の色	Mp (dec.)	$\lambda_{max, \mu}$	log ϵ
1	黄	266	434	4.68	1	微黄	> 360		
2	黄	297-298	442	4.76	2	淡黄	> 300		
3	黄	ca. 300	454	4.79	3	黄	ca. 260-270		
4	橙黄	ca. 260	470	4.83	4	黄	ca. 180		
5	橙	ca. 215	487	4.72	5				
6	赤	ca. 200°C	507	4.73	6				

V _n					VI _n				
n	結晶の色	Mp (dec.)	$\lambda_{max, \mu}$	log ϵ	n	結晶の色	Mp (dec.)	$\lambda_{max, \mu}$	log ϵ
1	淡黄	> 330°	400	4.45	1	無	243-244	363	4.51
2	黄	> 330°	411	4.67	2	微黄	256-257	379	4.67
3	黄	ca. 295	428	4.76	3	淡黄	285-286	402	4.81
4	黄	ca. 250	449	4.70	4	黄	ca. 255	425	4.59
5	淡橙	ca. 230	471	4.63	5	橙黄	ca. 200	453	4.53
6	橙赤	ca. 150°C	495	4.53	6	橙	ca. 130°C	481	4.35

電子スペクトルの溶媒は, III_n, V_n はトルエン, 他はテトラヒドロフラン.

表 2 d, w- ジアリールポリインの性質

VII _n					VIII _n				
n	結晶の色	Mp. (dec.) °C	$\lambda_{max, nm}$	log ϵ	n	結晶の色	Mp. (dec.) °C	$\lambda_{max, nm}$	log ϵ
1	無	266-267	358	4.67	1	無	261-262	346.5	4.68
2	微黄	280-282	374	4.75	2	無	243-244	366	4.81
3	淡黄	ca. 260	397	4.74	3	微黄	ca. 270	391	4.78
4	黄	ca. 200	422	4.58	4	黄	ca. 220	417	4.65
5	橙黄	ca. 190	451	4.55	5	輝黄	ca. 200	447	4.55
6	淡橙	ca. 100	479	4.39	6	淡橙	ca. 185	476	4.35

IX _n					X _n				
n	結晶の色	Mp. (dec.) °C	$\lambda_{max, nm}$	log ϵ	n	結晶の色	Mp. (dec.) °C	$\lambda_{max, nm}$	log ϵ
1	無	129	359	4.36	1	無	288-289	336	4.59
2	輝黄	175-177	375	4.54	2	無	202-203	357	4.66
3	黄	192-193	397	4.60	3	微黄	173-174	384	4.57
4	深黄	205-207	422	4.49	4	淡黄	ca. 172	413	4.54
5	橙黄	ca. 195	452	4.42	5	黄	ca. 180	445	4.43
6	橙	ca. 175	479	4.27	6	橙黄	ca. 200	473	4.21

XI _n					XII _n				
n	結晶の色	Mp. (dec.) °C	$\lambda_{max, nm}$	log ϵ	n	結晶の色	Mp. (dec.) °C	$\lambda_{max, nm}$	log ϵ
1	無	ca. 295	358	4.83	1	無	254~257		
2	微黄	280	374	4.84	2	無	232-233	355	4.63
3	黄褐	250	397	4.79	3	微黄	ca. 250	385	4.57
4	橙黄	210	422	4.68	4	黄	ca. 240	413	4.57
5					5	黄	ca. 200	445	4.44
6	黄橙	150	481	4.42	6	橙黄	ca. 160	474	4.21

2 赤外吸収スペクトルの三重結合伸縮振動 (IR $\nu_{C\equiv C}$) と電子スペクトルの振動構造の 間隔 (UV spacing) について

赤外吸収スペクトルにおけるアセチレン結合の $\nu_{C\equiv C}$ に対応する吸収を表 3 と図 2 に示した。ジメチルポリイン及びジフェニルポリインのデータも示してあるが、これらにおいては $n=4$ の物質が最も高波数域に吸収をもつことが知られている。また吸収強度は系が長くなるにつれ増大する傾向にあることも示されている。⁵⁰⁾ 著者らの合成した種々ギアールポリインにおいてもほぼ同様のことが認められた。⁵¹⁾ グラフからよくわかる如く、 $n=3$ または $n=4$ がほぼ等しい値をもって最も高波数になっており、これより n が大きくなると減少していく傾向を示している。

次に電子スペクトルの最長波長吸収帯に著しく現われている振動微細構造の間隔⁵²⁾のデータを表 4 と図 2 に示した。

IR における 2000 cm^{-1} 付近の吸収が基底状態の $\nu_{C\equiv C}$ に対応するのに対して、この値は励起状態における三重結合部の振動が主に寄与して現われている。^{52, 53)} この値は、IR $\nu_{C\equiv C}$ と異なり、 $n=2, 3, 4$ 、での値の変動が大きく少し複雑な変化をしている。しかし $n=4$ 以上では大体単調に減少しており、この変化に興味がもたれる。

次にこれら二つのデータについて少し考察してみた。

50) 山口正雄, 林雄二, “赤外線吸収スペクトル No. 9”, 化学の領域増刊 40号, p. 109, 南江堂 (1960).

51) 強度の n に対する変化については、たとえば参考文献 6) 参照。

52) 電子スペクトルの最長端吸収極大とその手前の吸収極大との間隔を cm^{-1} 単位で表わしたものを UV spacing と略記する。

53) C. L. Cook, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1952, 2883.

表3 赤外線吸収スペクトル
ポリインの三重結合伸縮振動; IR $\nu_{C\equiv C}$

n	2	3	4	5	6	
I _n 	2140	2220	2190	2180	2160	I _n
II _n 	2115	2185	2200	2150	2120	II _n
III _n 	2125	2185	2190	2175	2145	III _n
IV _n 		2190	2195			IV _n
V _n 		2185	2190	2170	2150	V _n
VI _n 	2135	2195	2195	2175	2150	VI _n
VII _n 	2125	2190	2190	2180	2140	VII _n
VIII _n 		2200	2195	2175	2145	VIII _n
IX _n 	2130	2190	2205	2180	2155	IX _n
X _n 		2190	2185	2170	2140	X _n
XI _n 		2190	2180		2140	XI _n
XII _n 	2140	2185	2200	2180	2145	XII _n
B _n R=Ph  *1)	2141	2193	2208	2193	2166	B _n R=Ph
B _n R=-CH ₃  *2)	2210	2220	2236	2220	2206	B _n R=-CH ₃

*1) n=2~5 は参考文献 50) より, n=6 は参考文献 17) より.

表4 紫外吸収スペクトル⁵⁴⁾における
振動構造の間隔; UV spacing

	2	3	4	5	6
VI_n	2020	2000	1980	1960	1940
VII_n	2000	1980	2070	1980	1910
VIII_n	2090	2040	1990	1960	1930
IX_n	2070	2060	2010	1980	1850
X_n	2020	2040	2010	1980	1900
XI_n	2080	1990	2010		1890
XII_n	1950	2120	2030	1980	1940
$\text{B}_n, R=\text{Ph}$	2120	2100	2130	1990	1840
^{49,55)} $\text{B}_n, R=\text{OBu}$			2110	2100	2040

次ページの図2でよく分る如く IRPC=C の n に対する変化の様子は末端基が変化しても非常によく類似していてすでに述べた如く, n が3 または 4 でほぼ同じ値をとり n の前後で減少している。一方 UV spacing においては n に対する変化の様子は非常に複雑となっている。このことはこの値が主に三重結合の伸縮振動の結果現われている微細構造と考えることができるにしても他の因子もかなり関与していることを示している。また測定上の誤差も一因をなしている可能性もある。そこでこれらのデータ各々における平均値をとって見た。IRPC=C についても同様に平均をとった。これらの値を表5と図2(図の中の実線)に示した。この平均値をもとに以下議論を行った。

まずIRPECでは $n=3$, または4で最大となる。(表5より $n=3$ で 2190cm^{-1} , $n=4$ で 2190cm^{-1} .) n が5, 6と増加するにつれてそれぞれ約 20cm^{-1} ずつ減少している。UVspacingでは $n=2, 3, 4$ とほぼ同一の値をとり, n が4から5で 40cm^{-1} , 5から6で 70cm^{-1} それぞれ減少している。この減少の割合はIRPECに比べてかなり大きいといえる。IRPECにおいて $n=3$ または4で最大となる理論的説明は現在のところ明確ではない。しかしながら

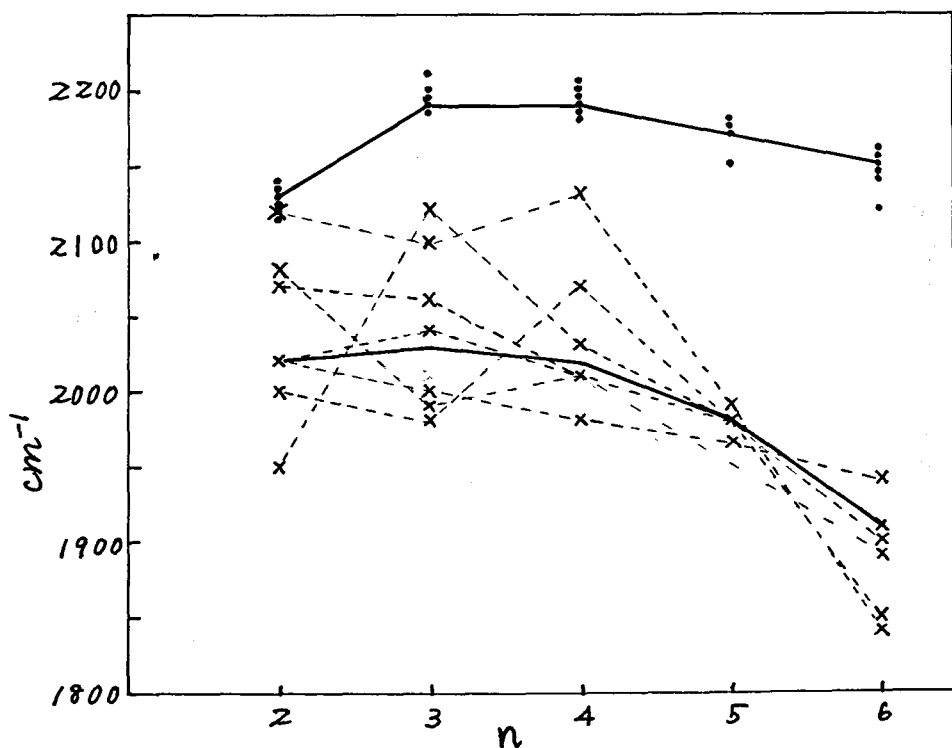


図2. IRPEC (・印) と UVspacing (×印).

54) 末端基である芳香核の大きさな系列, 即ち アントリル-, ピレニル-, フラセニル- 系列ではこの芳香核自体のもっている振動の影響のため電子スペクトルの振動構造の間隔は複雑な値となっている。このため図, 表及び議論において, UVspacingにはこれらの系列は考慮しなかった。

55) F. Bohlmann, Chem. Ber., 86, 63, 657 (1953).

UVapacingにおいても $n=3$ または 4 , が最大となっていることと
 考えに入れると, 三重結合部の結合状態 (結合次数) の変化
 よりも, 骨格自体の変化 (三重結合の数が変化すること) が主な
 要因となっていると思われる。そこで IRPC≡C と UVapacing
 の差 Δ をとって見た。差 Δ は $n=3, 4$ でかなり近い値とな
 るといえ n が増加するにつれ 増大する傾向をばり示している。
 ここでこれらの差 Δ をとるということにより 骨格自体の変化の因子
 がかなり差別されるものと仮定すると, 差 Δ の n に対する変化は
 主に不飽和結合部の結合次数の変化に対応していると考えられる。
 ということは結局 n が増加するにつれ, ポリイン結合部は励起状
 態において, 三重結合性 (不飽和結合性) の減少を伴っており,
 不飽和結合と単結合の区別がなくなっていく, 即ち結合交替の減
 少を伴っているということである。このことは構造式と関連させて
 考えてみると励起状態においてクムレン型のイオン構造の寄与が
 n の増加と共に増大していることと対応させて考えることができ
 る。^{*1)} このことをクムレン化合物と比較すると興味ある問題もで

表5 IRPC≡C と UVapacing の平均値 (cm^{-1} 単位)。
 (ジフェニル系, ジアルキル系は考慮しなかった。)

n	2	3	4	5	6
IRPC≡C の平均	2130	2190	2190	2170	2150
UVapacing の平均	2020	2030	2020	1980	1910
差 Δ	110	160	170	190	240

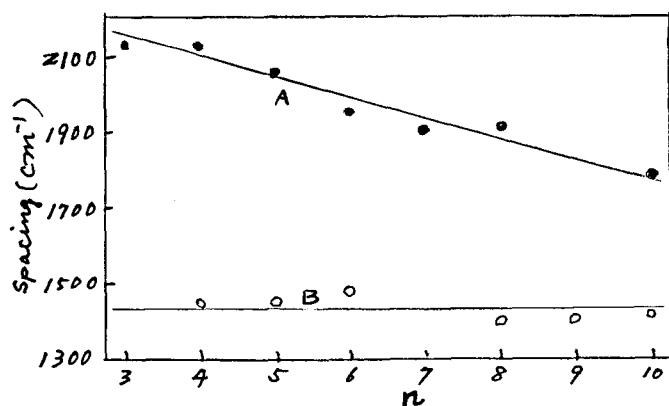
るが, クムレン化合物が比較的安定な長い結合をもった
 化合物の合成がなされておらず ポリインとの比較はできない。

また Jones らは ジーオーブチルポリインの研究で $n=8, 10$ のもの
 を合成し この系列の電子スペクトルの強度の強い吸収帯について振
 動構造の間の n に対する変化を同に示している。⁴⁹⁾

*1) もちろん他の励起構造も考慮する必要がある。

これは著者らの合成したジアリーノポリインの平均値のグラフとかなりよく類似している。さらにポリエン系列の $UV\text{spacing}$ のデータもプロットしているが、ポリイン系列の $UV\text{spacing}$ は n に対して、大きな変化はしていない。このこともポリインの電子状態の特徴を示す一つのデータである。

以上、ポリインの励起状態における π -電子は基底状態におけるよりもかなり非局在化しており結合交替の減少を伴っていると考えられる。且つ n の増加につれ非局在化の度合が大きくなり結合交替の減少の度合も大きくなると考えられる。しかしこのようなこと及び、基底状態において n の増加による減少がどのくらいかということをはっきりと結論することは今後に残された問題である。



ポリイン(A)とポリエン(B)の $UV\text{spacing}$
(参考文献 49)より。

IV α, ω -ジアリールポリインの 電子スペクトル

1 はじめに

合成の部で述べた 5 系列のポリインの電子スペクトルについて各系列内の特徴について述べ、また各系列間の比較も行ないたい。種々の論文、参考書をもとにして定性的な議論を行なった。

個々の系列について議論する前に各系列に共通している特徴を次に簡単にまとめた。

- i) 各系列とも n が小さいところ、特に $n=1$ においては、末端基自身の吸収帯の特徴をあまりくささないで、それがレッドシフトしたと考えられるスペクトルを示す。また n の小さいところでは末端基の寄与が大きい（むしろ逆に芳香核を主体にして考える必要がある。）各系列の $\lambda_{\max}$ にかぎりの差がある。
- ii) n が増加するにつれポリイン結合部が主たる寄与をするため長波長部吸収帯はポリイン結合に特有の振動微細構造が極めて顕著になり、かつ巾広い領域を占めるようになる。そして各系列の $\lambda_{\max}$ は互いに接近していく。
- iii) 長波長部吸収帯はいずれも末端基である芳香核のいわゆる 1L_a 帯とアセチレン発色団が相互作用した吸収帯と考えられる。^{*}

次に各系列における末端基の吸収帯を中心に個々の系列について議論し、その後ポリイン結合部を中心に電子スペクトルについて議論する。

^{*} 1L_b 帯に対応する吸収帯は、普通かくされているが、2,2'-ジフテルアセチレンでは 1L_a 帯に相当する吸収の長波長側に肩として出現しており、またフルオレニル系 ($n=1$) では 1L_b に対応すると考えられる吸収が極大をもってはっきり存在している。くわしくは、4 節参照。

2 1,1'-ジナフチル-, 及び 2,2'-ジナフチルポリイン の電子スペクトル

ナフタリンは $200\text{ m}\mu$ より長波長側に主に三つの吸収帯をもっている。
ナフタリンに置換基のつ
いた場合の電子スペクトル

はこれらの吸収帯の分極
の方向を考慮して定性的
に解釈されている。⁵⁶⁾
即ち1位の置換基は短
軸方向に分極した遷移と

表6 ナフタリンの吸収帯⁵⁶⁾

Plattの命名	Clar.	分極の 方向	λ_{max} $\text{m}\mu$	$\log \epsilon$
'A $\rightarrow$ 'B _b	β	長軸	221	4.98
'A $\rightarrow$ 'L _a	ρ	短軸	286	3.62
'A $\rightarrow$ 'L _b	α	長軸	312	2.48

の相互作用が大きく、この方向に分極した遷移と π -置換の場合より大きな
程度でレッドシフトさせる。 π -置換は逆に長軸方向に分極した
遷移とより大きくレッドシフトさせる。 結局 'L_b, 'B_b 吸収帯は π 位
に置換基を持つ場合に大きな影響をうけ、一方 'L_a 帯は1位に置
換基を持つ場合に大きな影響をうける。 以下ジナフチルポリインにつ
いて定性的に考察した。

表7 ジナフチルポリイン (IX_n, X_n) における
吸収帯は長波長部
吸収帯と短波長部
吸収帯に大きく分け
ることができ。

まず長波長部吸収
帯はナフタリン核の
'L_a 帯とポリイン発

表7 ジナフチルポリイン (IX_n, X_n) における
最長波長部吸収帯とその差 (Δ) (単位は $\text{m}\mu$)。

n	1	2	3	4	5	6
IX _n	359	375	397	422	452	479
X _n	336	357	384	413	445	473
Δ	23	18	13	9	7	6

色団が相互作用した吸収帯と帰属できる。 実際表7, にも示し
て如く各 n について 1,1'-ナフチル系 (IX_n) の方が長波長側に吸収
をもつ。 しかしその差は n の増加につれて減少しており末端基の寄与

56) H.H. Jaffé, M. Orchin, "Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy", John Wiley and Sons Inc. (1962).

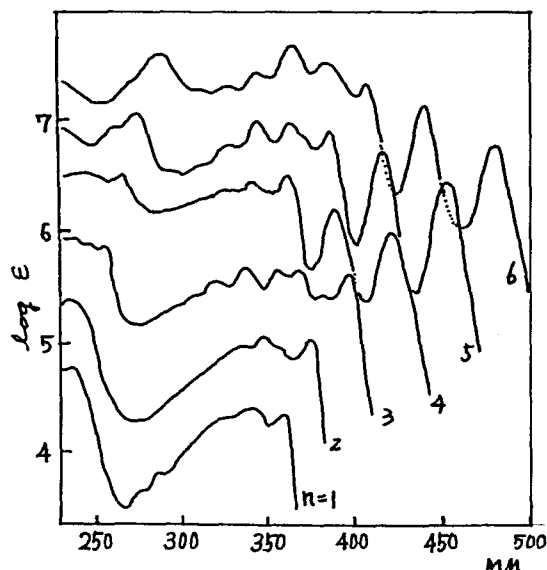


図3 1,1'-ジナフテルポリイン(TX_n)の電子スペクトル。(溶媒:テトラヒドロフラン)

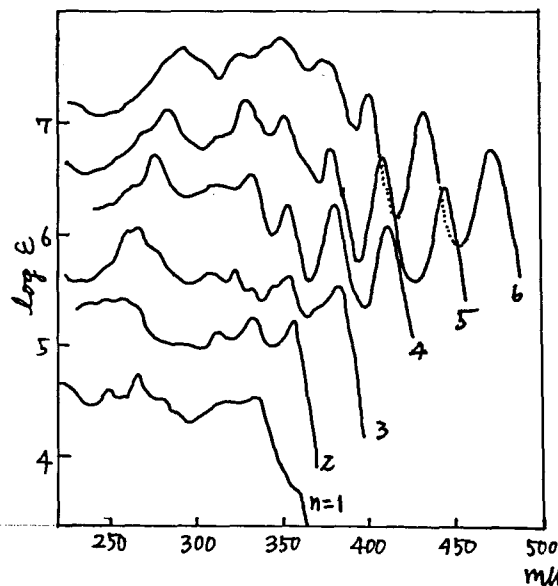


図4 2,2'-ジナフテルポリイン(X_n)の電子スペクトル。(溶媒:THF)

$\log \epsilon$ は $n=1$ を基準として 0.5 ずつ上方へスライドしてある。

が減少していくことを示している。また 2,2'-ジナフテルアセチレン(X_1)では 'L_b 帯' の関与していると考えられる吸収が長波長部吸収帯の赤色側に肩として現われている。2-置換の場合は長軸方向に遷移モーメントを持つ 'L_b 帯' との相互作用が大きいためこの吸収帯が観測できたものと考えている。二系列のジナフテルポリインで 'L_b 帯' の関与していると考えられる吸収帯が出現していたのはこの X_1 のみである。

次に約 300 mμ までの吸収帯 即ち短波長部吸収帯であるが、これは長波長部と異なり

帰属は少し困難

となるがナフタリンの 'B_b 帯' とポリイン発色団とが相互作用した吸収帯と考えることがで

表8 TX_n と X_n の短波長部吸収帯の比較 (mμ)

n	1	2	3	4	5	6
TX_n	236	234	256	265	273	286
X_n	267	264	267	276	285	292
差	31	30	11	11	12	6

きる。吸収帯の形は 2,2'-(X_n) より 1,1'-ナフテル系(TX_n)の方がナフタリン核の吸収とよく似ている。表8 に 'B_b 帯' が主に関与している

と考えられる短波長部吸収帯の $\lambda_{\max}$ を示した。二つの系列を比較すると、2,2'-ナフチル系(Xn)の方が常に長波長側に存しており、このことは'B_b帯の分極の方向を考慮すると定性的には理解できることである。長波長部吸収帯が λ の増加と共に大きくレッドシフトし且つ広い波長領域をしめるようになるのとは比べると短波長部吸収帯はあまり大きな変化はしていない。

3 ビス-(4-ビフェニル)ポリイン (XII_n) の電子スペクトル

溶液中でビフェニルのスペクトルは約247 m μ に振動構造をもたない強い吸収を示す。 $(\lambda_{\max}, 247.4 \text{ m}\mu; \epsilon, 16700; \text{溶媒, n-ヘプタン})$ ⁵⁷⁾ この吸収帯は、O-, または O'-位に置換基が導入されると短波長側へ移動しその強度も減少する。この浅色効果、淡色効果は置換基との立体障害のため、ビフェニルの二つのベンゼン環が1,1'結合を軸にねじれるためである。ところで247 m μ の吸収帯は分子の長軸方向の遷移か短軸方向の遷移か、で議論をよんだが実験的な証拠からも、ベンゼンの'L_a帯'に対応する長軸方向の遷移とされている。^{56, 57)}更にこの吸収帯の長波長側に(約270 m μ) 'L_b帯'に相当する短軸方向の遷移が確認されている。このような電子スペクトルを有するビフェニルがアセチレン結合と

57) H. Suzuki, "Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules", P.261, Academic Press Inc., (1967)

ビフェニルのX-線結晶解析によると、結晶状態ではほぼ平面構造をとっている。また気体状態ではねじれの角が約41°, 液体中では約20°とわかっている。

58) 著者の合成したジアリールポリインで振動構造が現われなかったのはこのXII₁のみである。

相互作用して図5の如き一連の電子スペクトルが得られる。
 $n=1$ ではビフェニルに特徴的な長波長部の幅広い振動構造を持った吸収帯が約70 μ

レッドシフトしたと考えられる。
 吸収を319 μ に有している。⁵⁸⁾
 そしてこの吸収の赤色側(約330 μ)にわずかに小くうかがえており吸収帯がスプリットしかけている。

$n=2$ でははっきりとこの吸収帯に振動構造が現れ
 っておりアセチレン結合の
 特徴を示しはじめている。

更に n が増加するに従い
 振動構造はより著しく
 なっていく。 $n=6$ では
 260~480 μ にわたって9
 個の極大値を有する非常

に美しい微細構造が現れている。^{*})

短波長部吸収帯 n が4までは大体210~240 μ に極大を
 っている。また $n=5, 6$ では長波長部の幅広い吸収帯と
 かなりと区別できなくなっている。この挙動は次に述べるフル
 オレン系(XIn)と非常によく似ており末端基の同じ性質の
 吸収帯の関与している吸収帯であると考えられる。強度は
 大体 $\log \epsilon$ で約4.6~4.7の値を有している。

このように短波長部吸収帯はナフチル系と同様、長波長部
 吸収帯に比べそれほど顕著な変化はしていない。

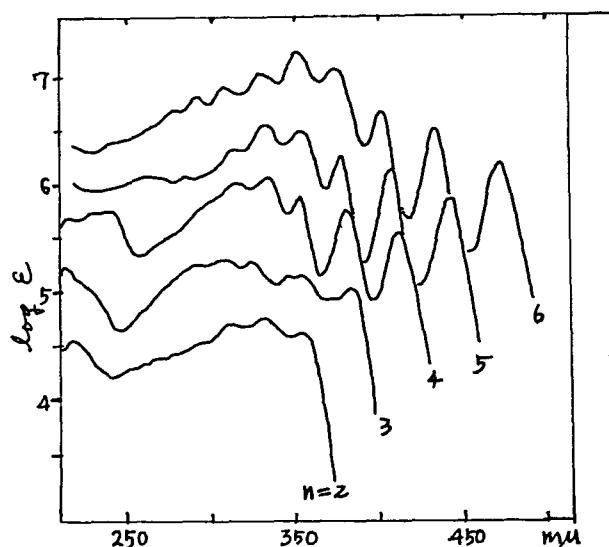


図5 ビス-(4-ビフェニル)ポリエン
 (XTn)の電子スペクトル。(溶媒, THF)
 $\log \epsilon$ は $n=2$ を基準として $\log \epsilon$ 単位で
 0.5ずつ上方にスライドしてある。

^{*}) 353 μ の λ_{max} から短波長、長波長側へそれぞれ単調に強度
 が減少している。

4 2,2'-ジフルオレニル系列 (XT_n) の電子スペクトル

フルオレンの電子スペクトルはビフェニルと異なりかなりの振動構造をもった吸収を示す。

これはよく知られている如くメチレン橋による効果で分子がほぼ平面にひそみをもって固定されているためである。^{56,57)}

また更に顕著な差はビフェニルではかくされていた 'L_b 帯に相当する吸収帯が約 300 mμ にはっきりと出現している点である。ところで 'L_a 帯に相当する吸収は 260 mμ (ε = 19,000) にありメチレン橋の影響によりビフェニルよりかなりレッドシフトしている。⁵⁷⁾ さてモノアセチレン (XT₁) では 358 mμ にアセチレンと

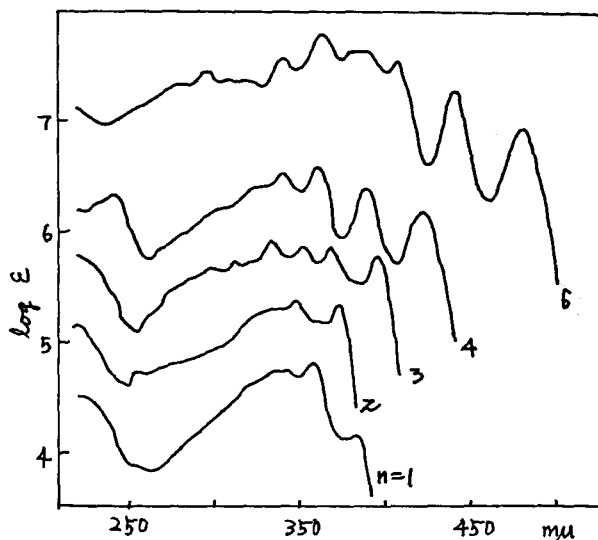


図6 2,2'-ジフルオレニルポリイン (XT_n) の電子スペクトル。(溶媒, THF.) log ε は n=1 を基準に 0.5 ずつ上方にスライドしてある。

フルオレンの 'L_a に相当する遷移が相互作用したと考えられる吸収が存し、n が増加するに従い、他のポリインと同様振動構造が顕著になって吸収帯が広がっていく。一方 'L_b 帯に対応する吸収帯が n=1 でははっきりと 383 mμ に極大として存在している。n が 2 以上ではほとんど 'L_a 帯にかくされている。

長波長部吸収帯をフルオレニル系とビフェニル系で比較すると(最長端吸収帯の λ_{max} の差) n の増加とともに Δλ_{max} は減少しており末端基の寄与が減少していくことをよく示している。

吸収位置はフルオレニル系の方が長波長側にあるが吸収帯の形はかなり類似しているといえる。最後にナフチル系の吸収位置と

比較してみると ビフェニル系 2,2'-ジナフチル系と、フルオレニル系 1,1'-ジナフチル系とほとんど同じ吸収位置を有していることがわかり、興味深いことである。

表9 電子スペクトルデーター.

n	1,1'-ジナフテルポリリンの電子スペクトルデーター. (IX _n)								$\lambda_{max}, m\mu$ (log ϵ)
1	235.5 (4.83)	273.5 (3.65)	284.5 (3.81)	322 ^s (4.31)	336 (4.40)	342 (4.41)	359 (4.36)		
2	234 (4.89)	326 ^s (4.42)	333 (4.44)	348 (4.57)	375 (4.54)				
3	235 (4.92)	244 (4.87)	255.5 (4.87)	285 ^s (3.17)	307 ^s (3.10)	317 (3.12)	336 (4.71)	355 (4.63)	367 (4.64)
4	238.5 (4.90)	265 (4.86)	286 (4.28)	324 (4.64)	340 (4.80)	361 (4.86)	389 (4.70)	422 (4.49)	
5	259.5 (4.95)	272.5 (5.09)	310 (4.61)	325 (4.74)	343 (4.96)	362 (4.94)	385 (4.85)	415 (4.69)	452 (4.42)
6	285.5 (5.11)	301 (4.79)	326 (4.80)	343 (4.93)	363 (5.16)	382 (5.00)	407 (4.83)	440 (4.62)	479 (4.27)

Solv. THF.

表10. 電子スペクトルデーター.

n	2,2'-ジナフテルポリリンの電子スペクトルデーター. (X _n)							$\lambda_{max}, m\mu$ (log ϵ)
1	257 (4.54)	267 (4.77)	317 (4.56)	336 (4.59)	358 ^s (3.89)			
2	236 (4.81)	248 (4.83)	257 (4.85)	294.5 (4.44)	312 (4.56)	333 (4.70)	357 (4.66)	
3	261 (5.06)	267 (5.09)	308 (4.67)	322 (4.69)	332 (4.53)	358 (4.64)	384 (4.57)	
4	264.5 (4.90)	276 (5.16)	311 (4.91)	332 (4.99)	354 (4.72)	381 (4.74)	413 (4.54)	
5	284.5 (5.18)	330 (5.24)	353 (5.08)	379 (4.80)	409 (4.71)	445 (4.43)		
6	292 (5.00)	327.5 (4.97)	350 (5.12)	374 (4.91)	401 (4.68)	434 (4.54)	473 (4.21)	

Solv. THF.

表11 電子スペクトルデーター.

n	ビス-(4-ピフェニル)ポリインの電子スペクトルデーター.										$\lambda_{max}, m\mu$ ($\log \epsilon$)
1											
2	217	296 ^s	313	332	355						
	(4.58)	(4.56)	(4.71)	(4.76)	(4.63)						
3	212	292	307	324	345	356	385				
	(4.75)	(4.74)	(4.83)	(4.81)	(4.67)	(4.69)	(4.57)				
4	214	230	240	314.5	332.5	353	381	413			
	(4.71)	(4.75)	(4.77)	(5.05)	(5.07)	(4.88)	(4.79)	(4.57)			
5	244	262	270	283	298	314.5	332	353	379	409	445
	(4.59)	(4.68)	(4.67)	(4.66)	(4.72)	(4.92)	(5.16)	(5.12)	(4.83)	(4.72)	(4.44)
6	ca. 210	278	291.5	306.5	330	353	375	401	434	474	
	(4.73)	(4.84)	(4.92)	(5.06)	(5.27)	(5.11)	(4.69)	(4.55)	(4.21)		

Soln. THF.

表12 電子スペクトルデーター

n	2,2'-ジフルオレニルポリインの電子スペクトルデーター.										$\lambda_{max}, m\mu$ ($\log \epsilon$)
1	229 ^s	239 ^s	255	235	341	358	383				
			(3.89)	(4.77)	(4.76)	(4.83)	(4.16)				
2	220	255		331	347	374					
				(4.81)	(4.89)	(4.84)					
3	220	240 ^s	298.5	312	322	333	352	368	397		
			(4.67)	(4.73)	(4.73)	(4.96)	(4.87)	(4.86)	(4.79)		
4	241	304 ^s	324	339	360	389	422				
	(4.84)	(4.71)	(4.90)	(5.03)	(5.08)	(4.88)	(4.68)				
6	280	295	308	322	340	363	383	407	441	481	
	(4.83)	(4.93)	(4.87)	(4.84)	(5.05)	(5.27)	(5.11)	(5.01)	(4.76)	(4.42)	

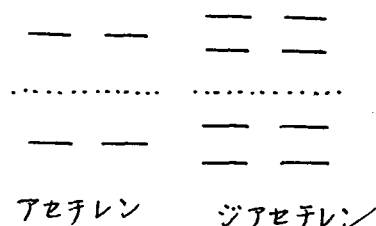
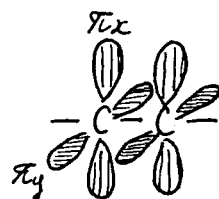
Solv. THF

Soln. THF.

6 長波長部吸収帯について

電子スペクトルも、ポリイン発色団を中心にして、定性的に考察してみたい。

三重結合には図の様に二組の π -軌道が縮退して存在している。 $(\pi_x, \pi_y \text{ 軌道})$ 。
従って最高被占軌道から最低空軌道へ遷移した励起状態 $\pi^3 \pi^*$ の電子配置は二組の電子遷移、 $\pi_x \rightarrow \pi_x^*$, $\pi_y \rightarrow \pi_y^*$ 及び $\pi_x \rightarrow \pi_y^*$, $\pi_y \rightarrow \pi_x^*$, から成る。
前者の組から Σ_u^+ , Σ_u^- , 後者の組から Δ_u の対称をもった状態が生ずる。



このことはポリインになっても本質的には変化せず、HOMO から LUMO

へ^{10,12,56,60~63)}の遷移により三つの状態が生ずる。

実測の電子スペクトルでは、普通長波長側から *weak intensity band*,^{*1)} *moderate intensity band*, *very high intensity band* の三つの吸収が観測され、それぞれ^{60,62)} $^1\Sigma_u^-$, $^1\Delta_u$, $^1\Sigma_u^+$ 状態への遷移とされている。⁶³⁾ しかし吸収帯に対するこのような帰属に対して反論もなされている。⁶³⁾ そこで便宜上吸収帯に対する記号として

60) I. G. Ross, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 973 (1952).

61) C. K. Ingold, G. W. King, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2702, 2704, 2708, 2725, 2745.

62) M. Beer, *J. Chem. Phys.*, **25**, 745.

63) J. Dale, "Chemistry of Acetylene, Chapter 1, Structure and Physical Properties of Acetylenic Compounds; The Nature of the Triple Bond.", Marcel Dekker Inc. (1969).

$^1\Sigma_u^-$ と $^1\Delta_u$ の帰属が反対であるとしている。

*1) $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^-$ は高級ポリインでは $^1\Delta_u$ 帯にかくされ観測されていない。
参考文献 (62) 参照のこと。

いわゆる長波長部の moderate intensity band を MI 吸収帯、とし短波長側 very high intensity band を VHI 吸収帯と名づけて以下の議論を行なった。

まず表14 に種々のポリインにおける MI 吸収帯と VHI 吸収帯のそれぞれの最長波長と考えられる λ_{max} (それぞれ λ_I , λ_{II}) と、これら二つの λ の比の値を示した。即ち末端基として $-CH_3$, $-C(CH_3)_3$, $-CH_2OH$, $-CH_2Cl$ 等不飽和結合を持たない置換基を有する場合、長波長部の MI 帯には、はっきりとした吸収極大を4つもった振動構造がみられる。このうち最長波長の λ_{max} を λ_I とした。そして長波長側から5つ目の λ_{max} からその強度がそれまでの λ_{max} と異って大きく増大した吸収が現われる。この強度の強い吸収帯が VHI 帯である。そしてこの5つ目の λ_{max} が VHI 帯の最長波長の λ_{max} と考えられるがこれを λ_{II} とし表に示した。そしてこの二つの λ の比をとったのが C である。($C = \lambda_I / \lambda_{II}$)

この C の値 C はポリインに不飽和結合が共役している場合、約 1.4 ~ 1.5 である。また不飽和結合が共役していない場合、値 C は減少しており約 1.1 ~ 1.4 である。ところで問題は他のジアリールポリインであるが、これらの場合末端基の寄与が大きく、VHI 帯に対応する吸収を見出すのは容易でない。しかし n が増加すると長波長部吸収帯が非常に大きな波長領域を占めるようになることから、この吸収帯の短波長側に VHI 帯に対応する吸収帯が出現しているのではないかと考えた。表15 には数例のジアリールポリインについて最長波長の吸収帯 λ_I とこれから短波長側へおきかて5つ目の λ_{max} を λ_{II} とし、その C をとったデータを示した。この C は大体 1.3 と 1.4 の間にありジフェニルポリインのそれと近い値である。このように吸収位置に関しては、この λ_{II} は他のポリインの VHI 帯の λ_{II} と同一の特徴をもちているといえる。次に強度に関して考察した。表14 から分かる如く MI 帯は、置換基の α 炭素に O, Cl のように孤立電子対を持つ原子が結合するにつれ、また不飽和結合が共役するにつれその強度を増していく。¹²⁾ 一方 VHI 帯の強度にも着目すると、MI 帯とは逆の変化を示している。

しかしMI帯の強度の増大の割合に比べるとVHI帯の強度の減少の割合はかなり小さい。二つの吸収帯にこのような特徴があるため、ジアリールポリインの長波長部吸収帯が複雑となっている。しかしジフェニルポリインにおける λ_I と λ_{II} の n に対する変化をみてみると n が増大するに従い λ_I と λ_{II} の強度の差がどんどん大きくなっていく。($n=3$ で λ_{II} が 約 2 倍, $n=4$ で 6 倍, $n=8$ で 17 倍)。また吸収帯の形も単純なポリインと類似していく。ところで他のジアリールポリインではなお末端基の影響のためジフェニルポリインほどはっきりしないが、特に末端基があまり大きくないナフテル系ビフェニル系、フルオレニル系等ではいずれも $n=6$ では λ_I から数えて5つ目の λ_{max} が長波長部吸収帯の中で最強の強度を示すようになる。ジアリールポリインにおいても n が大きくなると、単純なポリインの強度の特徴を示すようになると思われる。

結局、吸収位置と強度の考察より以上の議論を行った。

また1,1'-ジアントリルポリインでも電子スペクトルの中間領域に新たな吸収帯の出現が報告されている。著者はこの吸収帯もポリインのVHI吸収帯の隣接した吸収帯であると考えている。

以上この章のはじめに述べた如く、ジアリールポリインの電子スペクトルにおいては n が増加すると長波長部吸収帯は振動構造が著しくなり且つ中広い波長領域にわたって存在するようになる。これは単一の吸収帯ではなく、ポリイン発色団を中心にして考えるとVHI帯に相当する吸収帯が、 n が増加すると、その強度を増えつつMI帯の短波長側に出現してくるものと考えた。

表14 ポリインにおけるニワ吸収帯

$R(C\equiv C)_nR$ R	n	MI 帯 $\lambda_I, m\mu$	強度 $\epsilon \times 10^{-3}$	VHI 帯 $\lambda_{II}, m\mu$	強度 $\epsilon \times 10^{-3}$	C λ_I/λ_{II}
-CH ₃	3	306	0.12	207	135	1.48
	4	354	0.105	234	281	1.51
	5	394	0.12	260.5	352	1.51
-C(CH ₃) ₃	4	360	0.10	239.5	348	1.50
	5	394	0.156	265	442	1.49
	6	430	0.103	288.5	500	1.49
	7	453	0.29	310.5	527	1.46
	8	475.5	0.15	329.5	705	1.44
	10	513	0.10	362.5	850	1.42
 ⁸⁾	3	312	0.156	217	119	1.44
	4	350	0.138	243	276	1.44
-CH ₂ Cl ⁸⁾	3	318	0.99	219	7140	1.45
	4	365	0.70	245	202	1.49
 ⁸⁾	2	310	18.7	246	29.0	1.27
	3	354	18.5	272	59.3	1.29
	4	397	11.0	300	57.0	1.35
	2	326	31	255	40	1.28
	3	358	20	261	56	1.37
	4	397	21	306 ^s		1.30
	5	431	16	320	158	1.35
	6	460	8.8	350 ^s		1.31
	7	509	9	376	150	1.35

表15 ポリインにおける二つの吸収帯

$R(C\equiv C)_nR$ R	n	MI 帯 $\lambda_I, m\mu$	強度 $\epsilon \times 10^{-3}$	VHI 帯 $\lambda_{II}, m\mu$	強度 $\epsilon \times 10^{-3}$	C λ_I/λ_{II}
	4	422	31.1	324	44.1	1.30
	5	452	26.4	343	90.5	1.32
	6	479	18.4	363	145	1.32
	4	413	35.0	311	80.6	1.33
	5	445	26.9	330	82.2	1.35
	6	473	16.1	350	131	1.35
	3	397	61.9	298.5	47.2	1.33
	4	422	48.1	324	80.0	1.30
	6	481	26.0	363	187	1.33
	4	413	37.3	314.5	111	1.31
	5	445	27.5	332	146	1.34
	6	474	16.4	353	185	1.34

V 電子スペクトルにみられる規則性

1 従来の規則性について

ポリイン化合物における電子スペクトルの規則性を議論する前にオI章で簡単にふれたが、従来知られている二つの規則性について具体的な化合物を例示して、もう少し詳しく述べたい。まず規則性の議論の対象となる代表的な化合物を次ページに示した。これらの化合物はすべて共役系の長さが順次長くなっていく同族体と考えることができる。これら長い共役系化合物においては、共役が一単位ずつ変化するとき漸進的に物理的及び化学的性質が変化する。この中で特に電子スペクトルに興味をもたれ今までに多数の長い共役系化合物について、その分子の長さとお $\lambda_{\max}$ との間の関係について議論がなされてきた。

代表的な同族体としては、共役ポリエン (A_n , $R=H, CH_3, Ph$ 等), 共役ポリイン (B_n , $R=CH_3, o-Bu, Ph$ 等), 電荷共鳴系化合物 (C_n , D_n , E_n , F_n 等) 及び縮合多環芳香族炭化水素 等がある。⁶⁴⁾

まず Hauser らは種々のポリエンの電子スペクトルの研究より $\lambda^2 \propto n$ なる直線関係を見出し,⁶⁵⁾ Karver⁶⁶⁾ らはカロテノイド類の研究から電子スペクトルの吸収位置が、 n の増加につれて収束していくことも見出した。電子スペクトルがこのように収束型に属する化合物はこの他にも多数見出されている。たとえば B_n のポリイン系列がそうであるとした、メロシアニン [$Me_2N(CH=CH)_nCH_3$, ⁷⁴⁾ その他], シアニンのアンヒドロベース [ $C=CH(CH=CH)_nC$ , ⁶⁷⁾ その他], ポリフェニル⁶⁸⁾ 等も

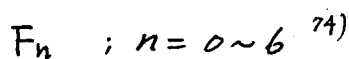
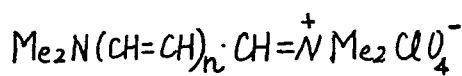
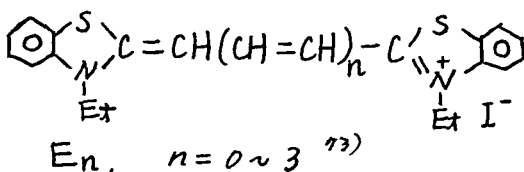
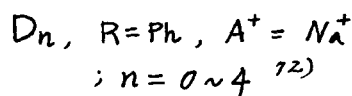
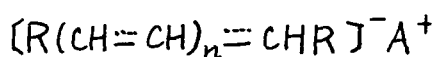
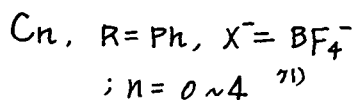
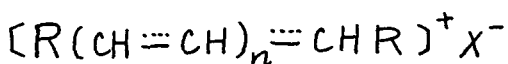
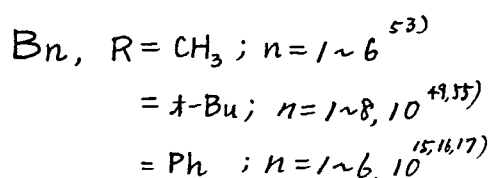
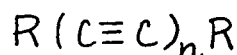
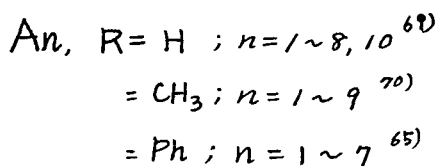
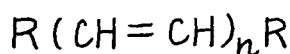
64) くわしい事は参考文献 8) 参照。

65) K.W. Hauser, R. Kuhn, A. Smakula, Z. Phys. Chem., B29, 363 (1935).

66) P. Karver, C.H. Eugster, Helv. Chim. Acta, 34, 1805 (1951).

67) L.G.S. Brooker, et al., J. Am. Chem. Soc., 63, 3192 (1941).

68) A.E. Gillam, D.H. Hey, J. Chem. Soc., 1939, 1170.



69) F. Sondheimer, D.A. Ben-Efraim, R. Wolovsky, J. Am. Chem. Soc., 83, 1675 (1961).

70) J.H.C. Naylor, M.C. Whiting, J. Chem. Soc., 1965, 3037; F. Bohlmann, H. Manhardt, Chem. Ber., 89, 1307 (1956).

71) K. Hafner, H. Pelster, Angew. Chem., 73, 342 (1961).

72) K. Hafner, K. Goliasch, Angew. Chem., 74, 118 (1962).

73) a) F.M. Hamer, N. I. Fisher, Proc. Roy. Soc. (London), A154, 703 (1936); A163, 138 (1939); b) L.G.S. Brooker, R.H. Sprague, C.P. Smyth, G. L. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 62, 1116 (1940).

74) S.S. Malhotra, M.C. Whiting, J. Chem. Soc., 1960, 3812.

$\lambda^2 \propto n$ 型ではないが著しい収束性を示す。これらの化合物の特徴はよく知られている如く、中性分子の場合は、安定な共鳴構造式は一つしかない。また、電荷をもった分子の場合でも安定な2個の共鳴構造式が同等ではないということである。

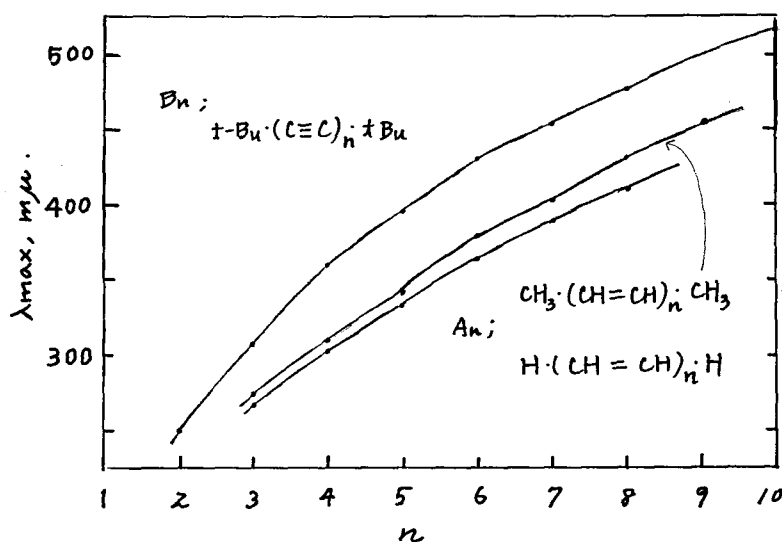


図7. 収束型の例
 $\lambda^2 \propto n$ 型

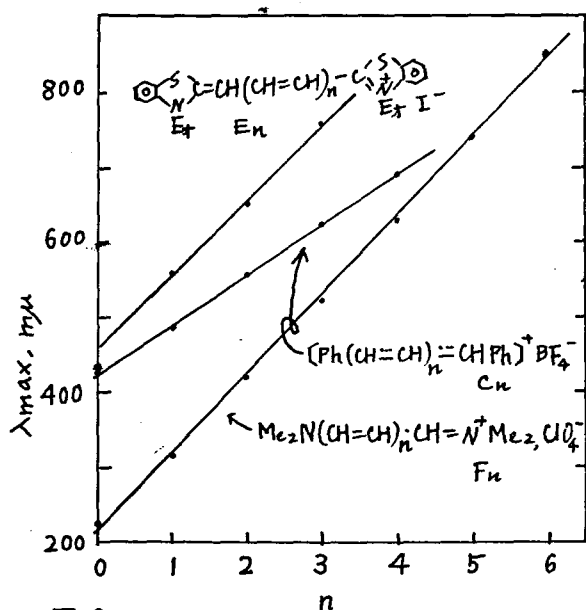


図8 非収束型の例

一方 Hamer ら、及び Brooker らによって研究されたシアニン染料, E_n は二重結合が一つ増すごとに約 100 mμ 長波長側に移動し, n が増加しても収束する傾向を示さない。これが非収束型の規則性で、この場合、近似的に $\lambda \propto n$ の直線関係と有している。この他, C_n , D_n , F_n 等も $\lambda \propto n$ 型に属する。これらの化合物の特徴はいずれもイオンで全く同等な2個の共鳴構造をもつということである。

以上電子スペクトルの規則性の分類について簡単にまとめた。

次にポリイン系列を中心に規則性の議論をした。

2 新しい規則性について

2.1 ジアリアルポリインにおける $\lambda_{\max}$ の挙動

前節の議論で結局収束型に属する化合物はポリエン等によって表される如く基底状態において一重結合と不飽和結合が1つありと区別でき、いわゆる結合交替を有している。一方非収束型に属する電荷共鳴系化合物は基底状態において一重結合と二重結合とが区別できず、結合交替はないものとされている。

ところでポリイン系列はポリエン系列と同様の規則性を有しているとされてきた。例えば Jones らはジメチルポリイン⁵³⁾及びジフェニルポリイン¹⁷⁾がポリエン系列と同様、 $\lambda^2 \propto n$ なる直線関係をもっていることを見出した。(図 9, 10, 12)

また Bohlmann はジオブチルポリイン⁵⁵⁾等が $\lambda^2 \propto n$ なる関係をもっていることを述べている。ところで著者らの合成した種々のジアリアルポリインは一見して $\lambda^2 \propto n$ なる直線関係は有していないことがわかる。(図 11)。

図 9 $\lambda^2 \propto n$ 型に属するポリイン系列の例

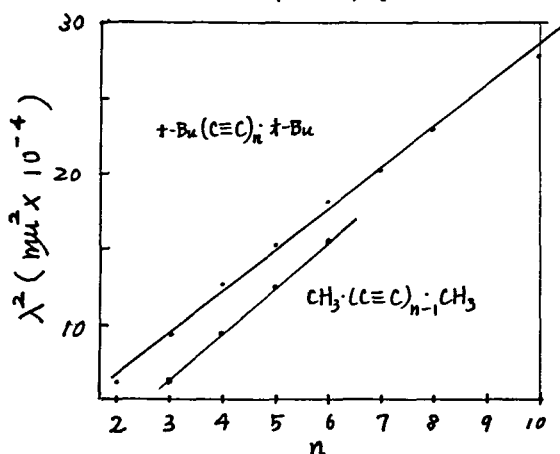


図 10 $\lambda^2 \propto n$ 型に属するポリエン系列の例

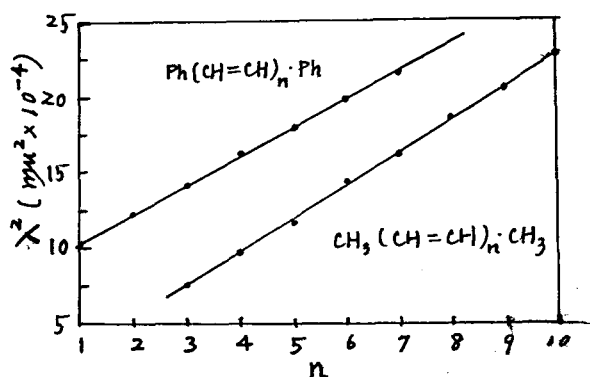
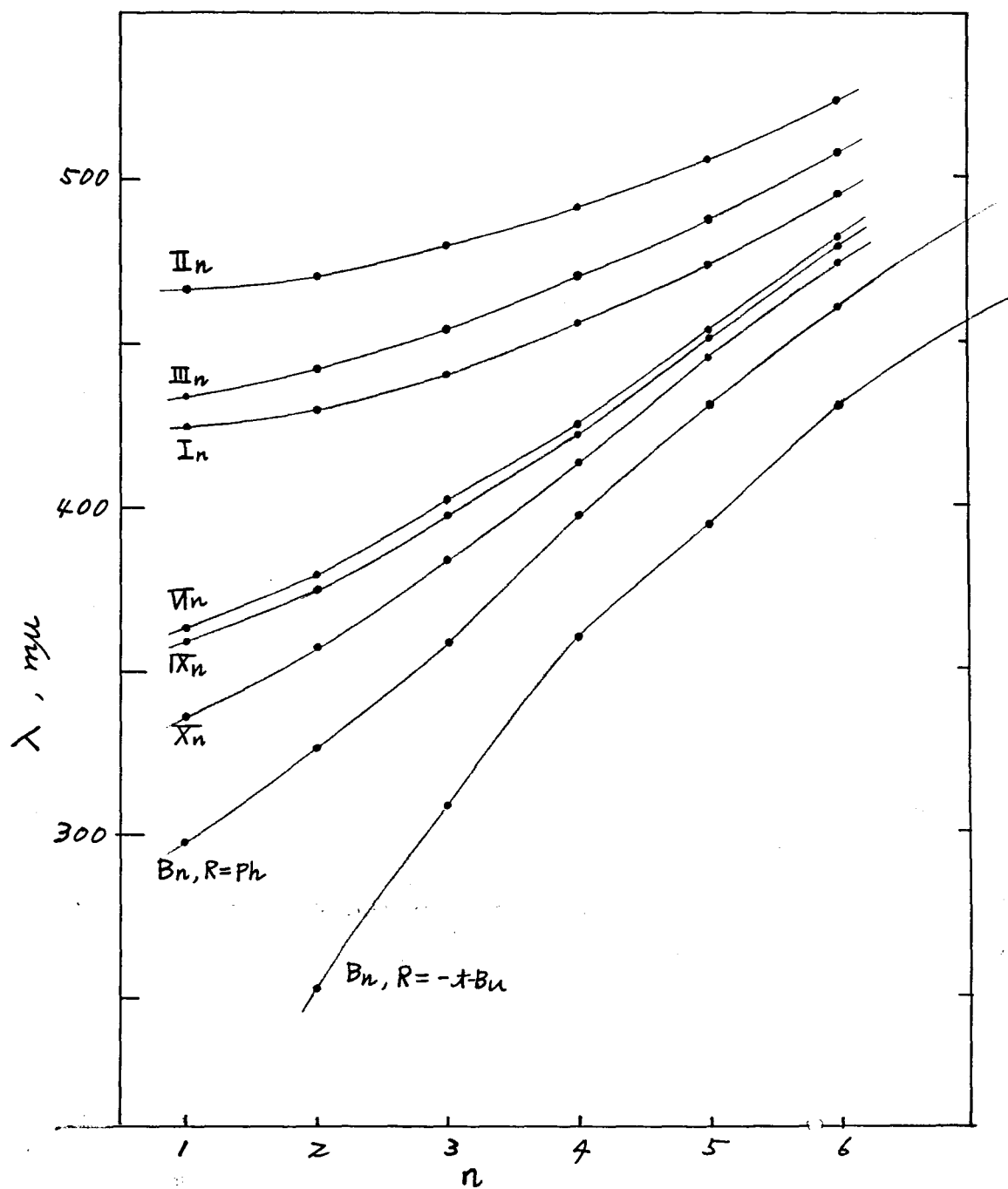


図11 ジアリールポリリンの λ_{max} と n との関係



そこでジアリールポリインにおける $\lambda_{\max}$ の挙動の特徴を調べるため、次に二、三のデータの整理を試みた。まず前ページの図 11 はジアリールポリインの代表的な系列と、アルキル基を末端基とする系列としてジ-オ-ブチルポリイン (B_n , $R = \text{O}-Bu$) を選り $\lambda_{\max}$ を n に対してプロットしたものである。ジ-オ-ブチル系列は $\lambda-n$ 座標では上に凸の曲線となっており先程述べた収束型に属している。この曲線に比べジアリールポリインは大部分が下に凸の曲線を描いており $\lambda^2 \propto n$ 型に含めることができないということがよく分る。またポリイン系列が収束型に属するという点に対して一見疑問が生じる。またジフェニルポリインについても少し検討してみた。

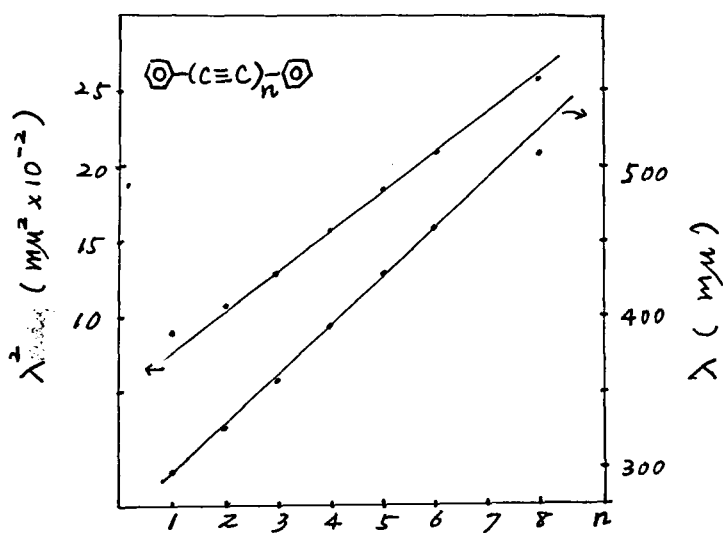


図 12 ジフェニルポリインの λ^2-n 及び $\lambda-n$ 座標のグラフ。

ジフェニルポリインは従来 $\lambda^2 \propto n$ 型とされてきた。確かに n の大きくなるにつれてこの関係式とよく一致している。しかし n が 4 以下では必ずかではあるが下に凸の曲線となっており $\lambda^2 \propto n$ と関係づけると誤差が大きくなってくる。結局 $\lambda-n$ 座標では $\lambda \propto \sqrt{n}$ 型、即ち S 字型とでも表現できる曲線を描いている。そしてこの曲線は $n=1 \sim 6$ では $\lambda \propto n$ 型とよく近似すると

とができる。この方が n の小さい値での適合は、はるかに良好である。
 $n=8$ でかなりはずれるが、これは収束へのきざしとめることができる。
 このように $\lambda-n$ 座標でグラフを描くことにより、ジアリー-ルポリインの
 λ_{max} の挙動の特徴がよくわかる。

次に更に λ_{max} の挙動を別のグラフで示した。

n が増加するに伴い λ_{max} がどれだけ長波長側に移動するかを
 調べたのが 図 13, 14, 15 と表 16 である。 ($\Delta\lambda_{n,n-1} = \lambda_{max,n} - \lambda_{max,n-1}$)
 この図では非収束型の場合 $\Delta\lambda$ は n が増加しても減少しない
 が、収束型では n が増加するにつれ $\Delta\lambda$ が減少しており二つの
 規則性の存在がよくわかる。

ジ-オ-ブチルポリインでは $\Delta\lambda_{3,2} = 54$ から $\Delta\lambda_{6,5} = 23$ と減少
 しており確かに収束型の傾向を示している。ジフェニルポリインでは $\Delta\lambda_{4,3}$
 が最大となっており先に述べた S 字型の挙動がよくわかる。アントリル、
 ピレニル系では $\Delta\lambda$ は単調に増大している。ナフチル、フェアントリル
 系では $\Delta\lambda_{5,4}$ が最大となっている。

以上二種のグラフからジアリー-ルポリインの λ_{max} の挙動の仕方、
 特徴を調べた。そしてこの λ_{max} の挙動が次に述べる新しい規則
 性も生ぜしめることになっている。

図13 代表的な電荷共鳴系化合物
非収束型の例.

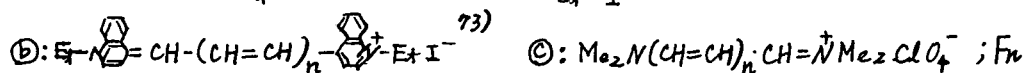
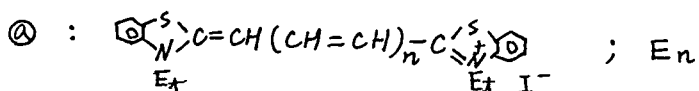
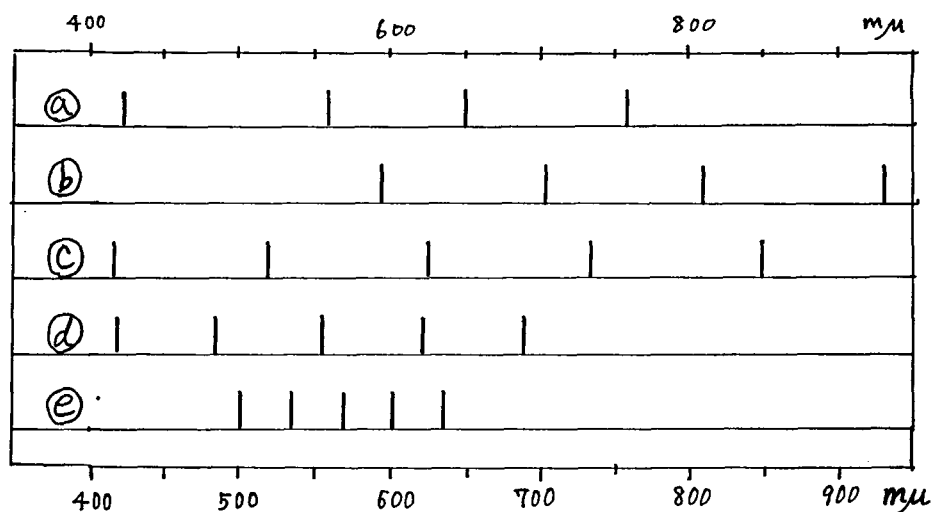


図14 収束型の代表例.

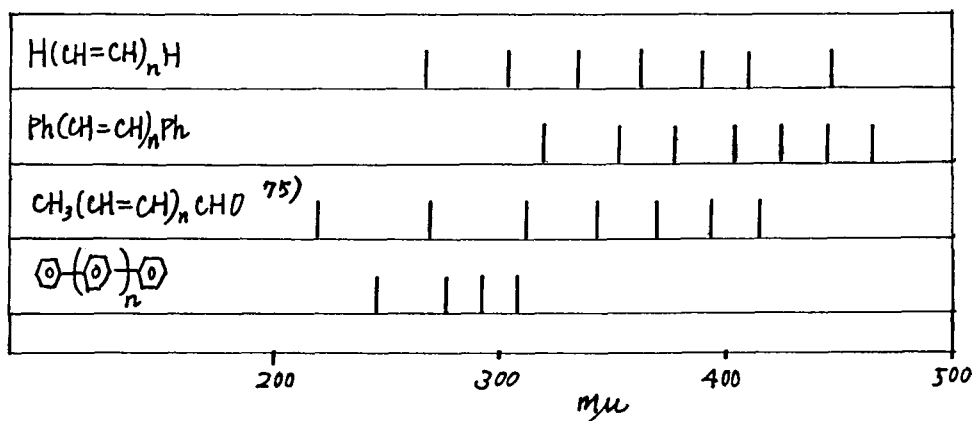


図 15 代表的なジアリールポリインの数列

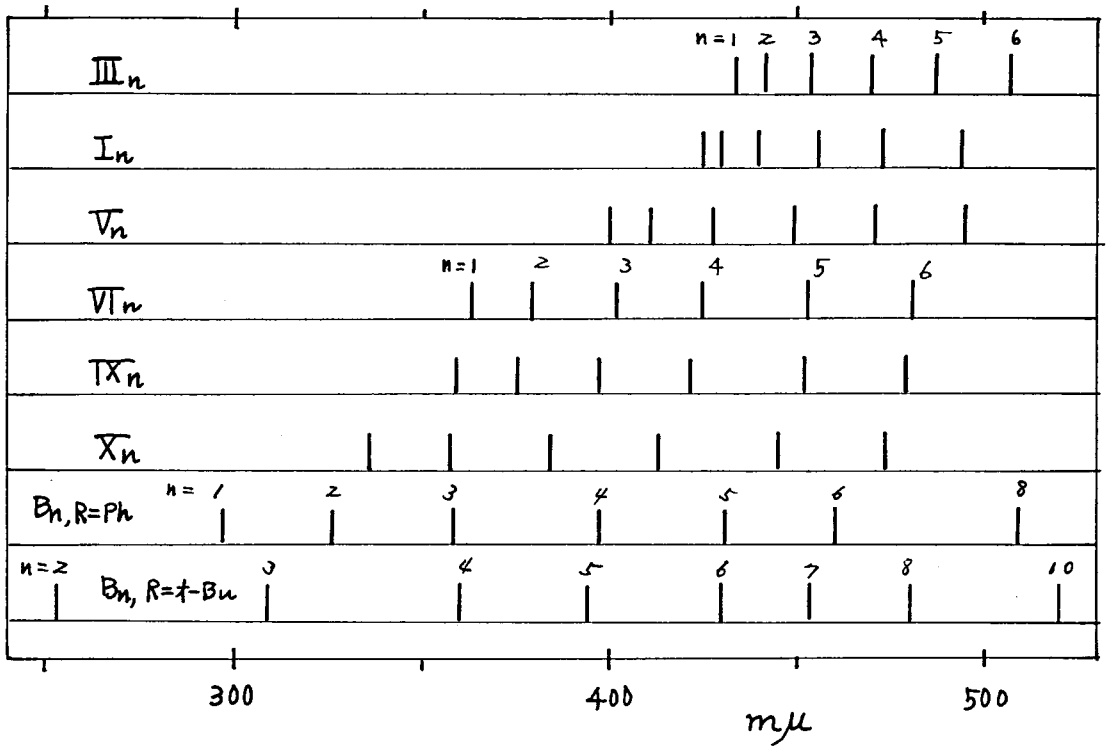


表 16

	$\Delta\lambda_{2,1}$	$\Delta\lambda_{3,2}$	$\Delta\lambda_{4,3}$	$\Delta\lambda_{5,4}$	$\Delta\lambda_{6,5}$	
I_n	5	10	16	17	19	
III_n	8	12	16	17	20	
V_n	11	17	21	22	24	
VI_n	16	23	23	28	28	
TX_n	16	22	25	30	27	
X_n	21	27	29	32	28	
$B_n, R=Ph$	29	32	39	34	29	
$B_n, R=t-Bu$		54	51	34	36	23
						$\Delta\lambda_{7,6}$

2.2 $\lambda_{\max}$ と n^x との相関: $\lambda = an^x + b$ について

これらジエリールホリイン系列の λ と n との関係式を検討したが、いずれも $\lambda \propto n^x$ 、即ち $\lambda = an^x + b$ なる経験式で、 λ と n との関係づけることができた。^{*1)} (表 17, 図 16, 17.)

b, a, x の値の持つ意味を定性的に解釈すると次の如くなる。

b は、その大きさと末端基による値の変化とを考慮すると、末端基である芳香族自身の遷移エネルギーと最も密接に関連している。このことは数式の立て方から b のとき λ の値が b となることからかなり妥当なことと思われる。とすると b の値は立体障害のないジエリールの遷移エネルギーに近似的に対応した量と考える事ができる。しかし実際にはジエリールに立体障害があるため二つの芳香族がねじれ、実測値との比較は困難である。

次に a の値は b の値と逆の挙動をしている。 n のべき数 x が 1 のときはアセチレン結合が一つ増加した時に、 $\lambda_{\max}$ がどれだけレッドシフトするかという量に対応すること考えると、かなり近似的ではあるが、その様なレッドシフトの量の一つの目安となっている。 a の値が其の末端基の変化に対してどのような変化をするかは次の如く解釈できる。末端基の共役系が大きくなるほど、その共役系にアセチレン結合が共役したことによる影響は小さくなるため、レッドシフトの度合いが小さくなる。このことと a の値が小さくなることを対応させて考えることができる。

*1) 波長を縦軸にとり、横軸の n のべき数を変換させてプロットして直線性を吟味した。その中は高々 ± 0.1 である。

76) ジフェニルホリインの b は 263。オ IV 章で述べた如くジフェニルは 247 $m\mu$, フルオレンは 260 $m\mu$ に吸収を有す。また四面構造のジフェニルには約 250 $m\mu$ に吸収を持つとされている。

77) このことは $\Delta\lambda_{2,1}$ でいえる。例えは: ジフェニル系, $a=23$, $\Delta\lambda_{2,1}=29$; Ph_n 系, $a=9.0$, $\Delta\lambda_{2,1}=16$; X_n 系, $a=15.5$, $\Delta\lambda_{2,1}=21$; In_n , $a=2$, $\Delta\lambda_{2,1}=5$ 。 b が大きくなるほどまた n のべき数が大きいほど一致が悪くなるのは当然である。

次にべき数 λ は 1 から 2 まで変化している。 λ の値が大きいという事は n の小さい値での λ の増加の程度に比べ、 n の大きい値での λ の増加の程度が大きくなっていく事を示している。即ち n が増大するにつれ λ が発散していく事を示す。

この様に n のべき数が 1 より大きな値を有している系列は現在のところこれらジアーレルポリイン系列のみであり、またポリイン共役系の末端基が変化すると べき数 λ が 1 から 2 へと漸次に変化することは非常に興味深いことである。即ちこれが今までにない新しい規則性というわけである。この事はジアーレルポリイン系列の $\lambda_{\max}$ の挙動の大きな特徴といえるが、この系列に特有な現象かどうかにも興味をもたれる。というの17このような挙動を考察するときポリイン結合部の電子状態ともこれらの問題は関連してくるからである。

表 17 λ と n^λ との直線関係

	$a \times n^\lambda + b$		
I _n	$2.0 \times n^2$	+	422
II _n	$1.65 \times n^2$	+	465
III _n	$3.8 \times n^{1.7}$	+	426
IV _n			
V _n	$5.8 \times n^{1.6}$	+	394
VI _n	$10.45 \times n^{1.4}$	+	352
VII _n	$10.8 \times n^{1.4}$	+	347
VIII _n	$13.9 \times n^{1.3}$	+	333
IX _n	$9.0 \times n^{1.5}$	+	350
X _n	$15.5 \times n^{1.3}$	+	319
XI _n	$9.0 \times n^{1.5}$	+	350
XII _n	$24.0 \times n^{1.1}$	+	304
B _n R=Ph	$33.0 \times n^{1.0}$	+	263

以上このような関係式が得られたということは結局、定性的には、 n が小さいところでは末端基の影響が大きい n が増加につれてその寄与が小さくなりポリイン発色団が主たる寄与をするようになるからである。このことは λ_{max} の挙動を見ればよくわかる。 n の小さな値では各系列の吸収位置の間にかなりの差があり末端基の寄与の大きいことを示しているが n が増加していくに従い各系列の λ_{max} がだんだんと接近し末端基の寄与がうすれていくことを示している。この末端基の寄与が微妙にジアルキルポリインの λ_{max} に影響を与え新しい規則性を生ぜしめたものと考えられる。

結局種々のジアルキルポリインにおいて λ と n との関係としては $\lambda \propto n^x$ ($1 \leq x \leq 2$)なる関係式が得られたのであるが、ポリイン系列が収束型に属するということと矛盾しているかに思えるので次にこの収束性の問題について少し考察した。 n が大きくなると末端基の寄与はだんだんと少なくなり λ_{max} は元来末端基効果のほとんどないジアルキルポリインの λ_{max} に近づいていく。このことからこの新しい関係が得られたのは末端基が微妙に影響を与える n の適当な値までで、 n が充分大きくなると実際の λ は収束してゆき $\lambda = an^x + b$ なる関係式から少しづつずれていくものと考えている。(即ち $\Delta\lambda = \lambda_{calcd.} - \lambda_{obs}$ が増大していく) このことが最も顕著に現われているのはジフェニルポリインである。すでに図12に示述べた如く、この系列は $n=6$ までは $\lambda \propto n$ なる関係を有するが更に n が大きくなるとこの関係からはずれていき、実測値は収束の傾向を示しS字型の曲線を描きジアルキルポリインと同様収束型に属する。そして結局他のジアルキルポリインの場合も λ_{max} の挙動は、 λ を縦軸、 n を横軸にとった場合 n の適当な値まで下に凸のグラフが得られ $\lambda \propto n^x$ ($1 \leq x$)と非常によく相関関係得られるが、 n が充分大きくなるとこれらの系列において上に凸の曲線となりS字型の曲線が得られるものと考えている。そして収束性に関しては何ら矛盾は生じないのである。

図16 ジアリールポリインにおける λ と n^x との直線関係

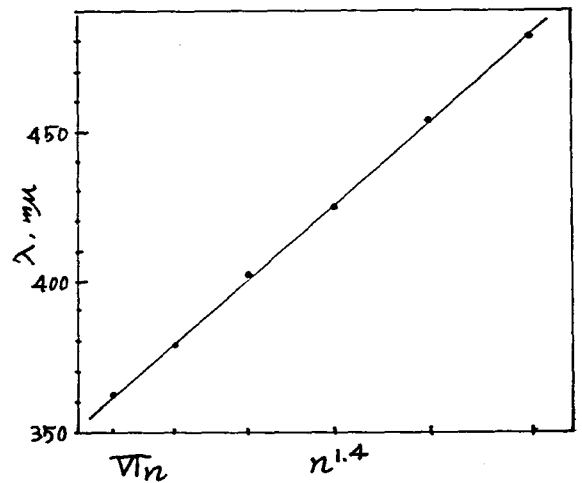
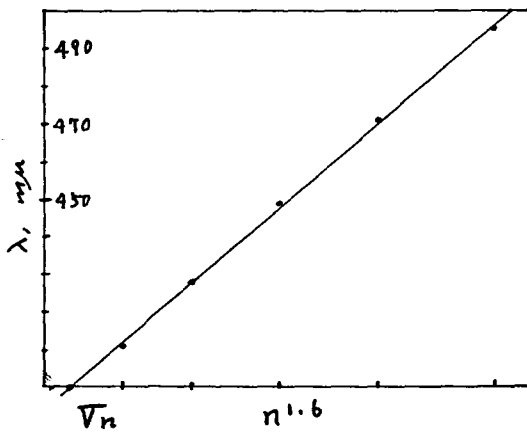
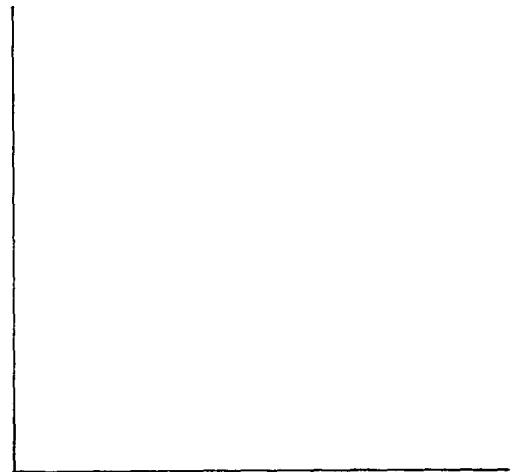
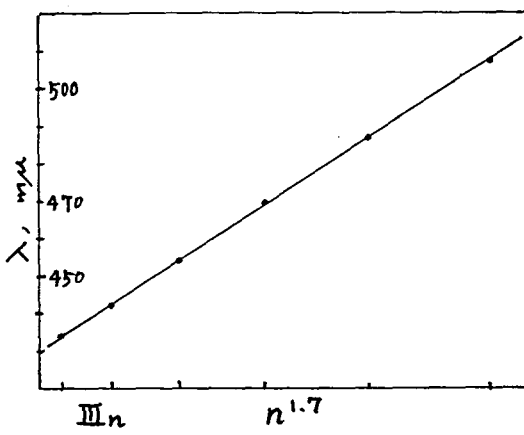
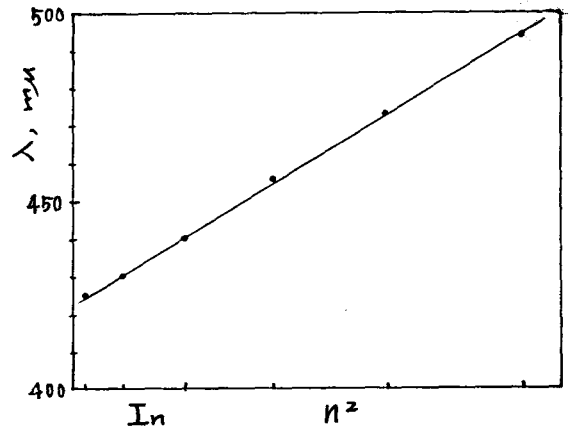
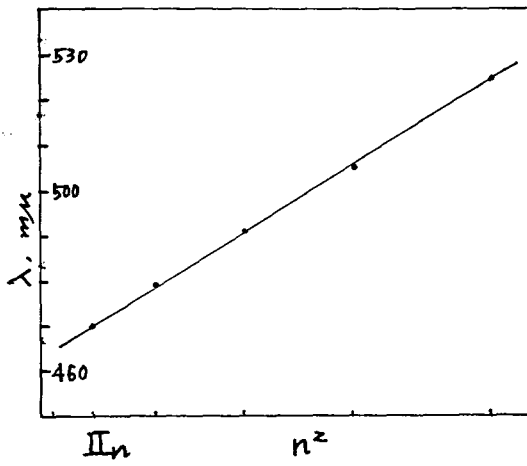
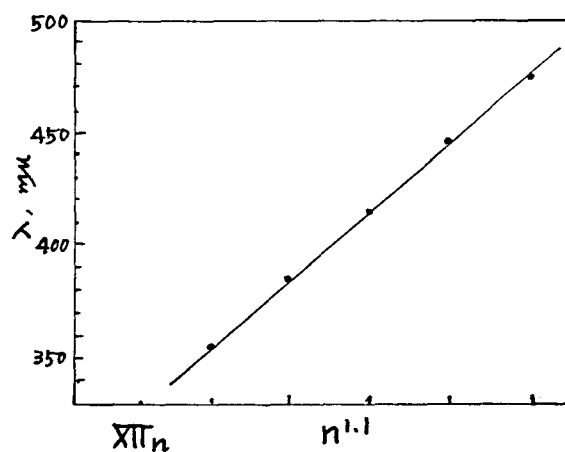
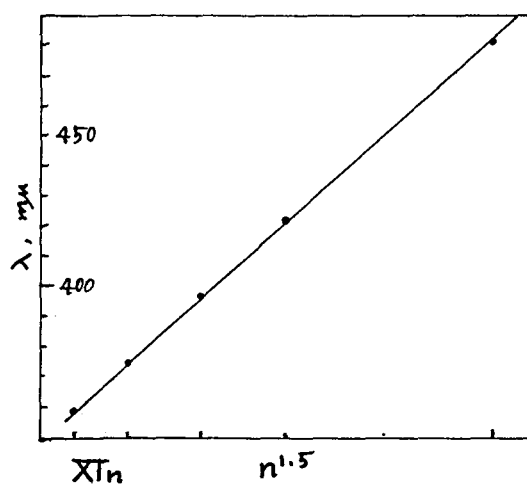
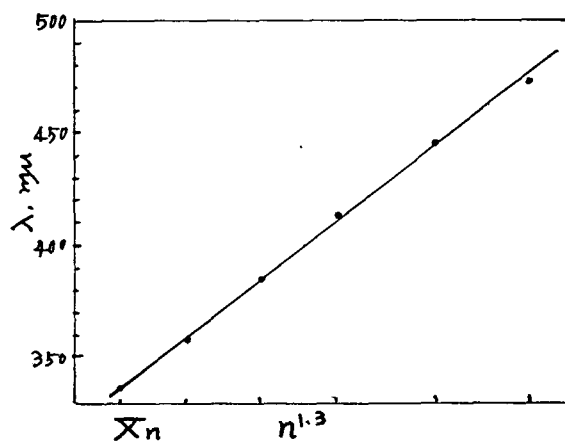
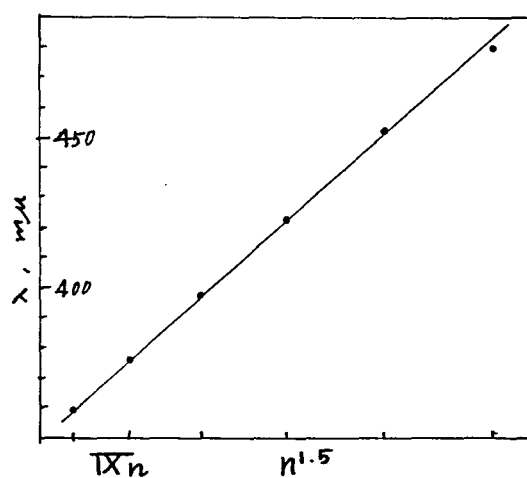
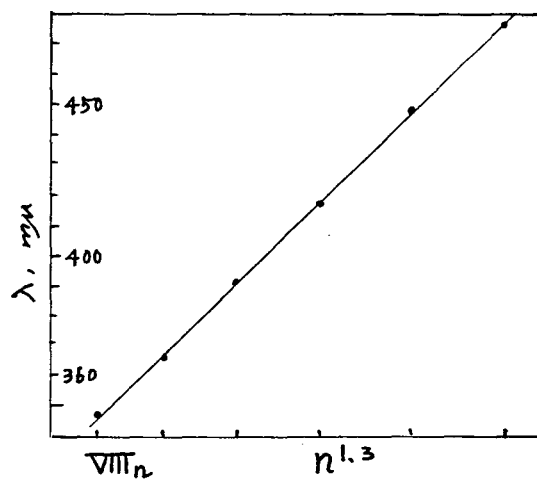
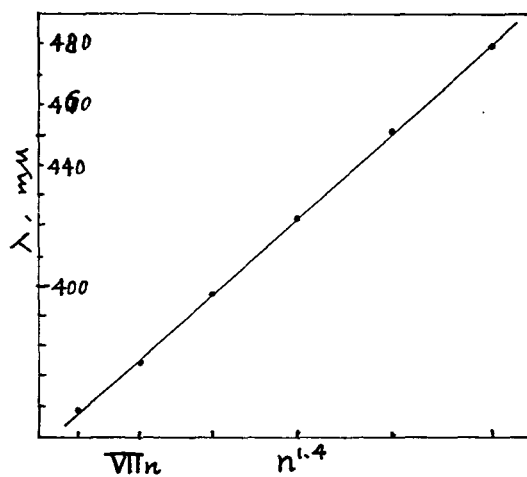


図 17 ジアリアルホロインにおける λ と n^x との直線関係



$\lambda = an^2 + b$ による計算値と実測値との比較

	n	計算値	実測値	差		計算値	実測値	差		計算値	実測値	差
I_n	1	424	425	-1	VI_n	363	363	0	XI_n	359	358	1
	2	430	430	0		380	379	1		375	374	1
	3	440	440	0		401	402	-1		397	397	0
	4	454	456	-2		425	425	0		422	422	0
	5	472	473	-1		452	453	-1		451		
	6	494	494	0		481	481	0		482	481	1
II_n	1	467	(467)	(0)	VII_n	358	358	0	XII_n	328		
	2	472	470	2		376	374	2		355	355	0
	3	480	479	1		397	397	0		384	385	-1
	4	491	491	0		422	422	0		414	413	1
	5	506	505	1		450	451	-1		445	445	0
	6	524	523	1		480	479	1		476	474	2
III_n	1	430	431	-1	$VIII_n$	347	346.5	0.5	IX_n	296	297	-1
	2	438	438	0		367	366	1		329	326	3
	3	451	451	0		391	391	0		362	358	4
	4	466	467	-1		417	417	0		395	397	-2
	5	485	485	0		446	447	-1		428	431	-3
	6	506	506	0		476	476	0		461	461	0
IV_n	1				IX_n	359	359	0				
	2					375	375	0				
	3					397	397	0				
	4					422	422	0				
	5					451	452	-1				
	6					482	479	3				
V_n	1	400	400	0	X_n	335	336	-1				
	2	412	411	1		357	357	0				
	3	428	428	0		384	384	0				
	4	447	449	-2		413	413	0				
	5	470	471	-1		446	445	1				
	6	496	495	1		478	473	5				

(注) III_n の実測値の溶媒はテトラヒドロフラン。

補足 I. 規則性と結合交替^{1), 76)}について.

最長波長部の吸収に関してフェニルアセチレンはスチレンより短波長側に吸収を示す。このことに対し三重結合のπ電子が二重結合のそれよりも強く局在化しているため、ベンゼン環との共役がより小さいからであるという一時的定性的な考え方がなされている。⁵⁶⁾

事実これらの化合物のいずれもジフェニルポリインとジフェニルポリエンとも比較してもその小さいところ ($n \leq 4$) では前者の方が短波長に吸収を示す。しかし $n \geq 5$ においては吸収位置は逆転している。ところで末端基効果が非常に小さいと考えられるジアルキルポリインとジアルキルポリエンとも比較してみると、その最長波長吸収帯は前者即ちポリインの方が常に長波長側に吸収を有している。このことは単純なポリインとポリエンの大きな特徴の一つである。ジフェニルポリイン、ジフェニルポリエンの電子スペクトルを定性的に考えるとき末端基であるフェニル基を一種の置換基と考えると n が増加するに従いポリイン系列とポリエン系列で、置換基との相互作用の仕方に相違があることを意味する。定性的に次のような一つの解釈ができる。即ち最長波長吸収帯に関してポリイン発色団自体はポリエン発色団より長波長側に吸収を示す。しかし末端基に芳香核を有する混合系の場合には、 λ_{max} は末端基との相互作用の度合に大きく左右される。そして一つはポリイン発色団の末端基との相互作用がポリエン発色団のそれよりもかなり小さいこと、更に両系列とも n が小さいほど末端基の寄与の度合が大きいため波長の移動が大きい、この二つのため n の小さいところでは単純なポリエン、ポリインと異なりジアルキルポリエンが長波長に吸収をもつ。そして n が大きくなると芳香核をもつ系列の単純な系列からつづればだんだんと小さくなる。このためジアルキルポリインが長波長に吸収を示すようになる。このことを次のような解釈を

76) 最近の総説としては、例として、中島敏編、「分子科学講座3、分子軌道論」共立出版(1966)。

行なうこともできる。というのは、 n が大きくなるにつれポリイン発色団の π 電子がだんだんと非局在化しやすくなるからであるという解釈である。もちろんこのような解釈と直接接結ばつけることにはかなり疑問もあり、更に他の観点からの検討も大いに必要であるとはいえ、オミズで述べたことと矛盾はしない。即ち n が増加するにつれポリイン結合が非局在化したクムレン型の π 構造の寄与が大きくなっていくということである。

このことは結合交替の問題と関連する。

ここで西本⁷⁷⁾が行なった興味ある計算を中心に結合交替に関して簡単に説明したい。従来ポリエンの電子スペクトルの理論的説明には Kuhn⁹⁾以来二重結合と一重結合の結合交替を考慮する必要があった。事実このことを考慮することによりポリエンの電子スペクトルの波長の収束性が満足に説明されるようになった。例えば Kuhn は自由電子の方法を使用して理論的計算を行ない、このとき π 電子のポテンシャル場として本質的に二つの考え方を適用した。一つは二重結合と一重結合とに結合交替がないとしてポテンシャル場を一定とする。もう一つは結合交替を考慮した結果ポテンシャル場を $\sin$ 曲線で近似する。この結果前者はいわゆる非収束型に属する電荷共役系化合物に対して満足な結果を与え、後者は非対称シアン、ポリエン等に適用され成功をおさめた。また Platt は VB 法的な観点から結合交替を決定することにより鎖状共役系化合物における収束性について論じている。¹⁰⁾ その他近似を高める理論的研究もかなり行なわれている。⁷⁸⁾

ところで西本もこのことを考慮して簡単な Hückel MO 計算を行ない興味ある結果を報告している。即ち三重結合、一重結合に対す

77) K. Nishimoto, S. Akiyama, M. Nakagawa, R. Fujishiro, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2320 (1966).

78) 参考文献 11, 76) の引用文献参照。

3 共鳴積分 β に対し次の四種類の仮定をし、1,1'-ジアントリルポリリンの電子スペクトルの計算を行っている。

$$\text{I. } \beta_{c \equiv c} = \beta_{c-c} = 1.0\beta$$

$$\text{II. } \beta_{c \equiv c} = 1.1\beta, \quad \beta_{c-c} = 0.9\beta$$

$$\text{III. } \beta_{c \equiv c} = 1.2\beta, \quad \beta_{c-c} = 0.8\beta$$

$$\text{IV. } \beta_{c \equiv c} = \left(1 + \frac{1}{n+4}\right)\beta, \quad \beta_{c-c} = \left(1 - \frac{1}{n+4}\right)\beta$$

I はいわゆる結合交替を考慮しない近似, II はポリエン類で好結果を与えた近似, III は II の結合交替を大きく考慮した近似であるがいずれも実験のスペクトルを説明できない。ところが IV の近似, 即ち β がアセチレン結合の数 n により変化し n が増加すると三重結合部の多重結合性が減少し、一重結合は多重結合性が増すと仮定した計算では実験のスペクトルと非常に良好な一致を見た。この結果はアセチレン結合の増加に伴い分子の基底状態におけるクムレン型のイオン構造の寄与が増大を意味すると考えられる。この計算は近似がかかり合っており、また n がかなり大きくなってくると問題がでてくるとはいえ、実験のスペクトルと非常によく一致しており、またポリリン結合の電子状態を定性的に考察する場合に一つの考え方を示していることからかなり興味深い結果である。

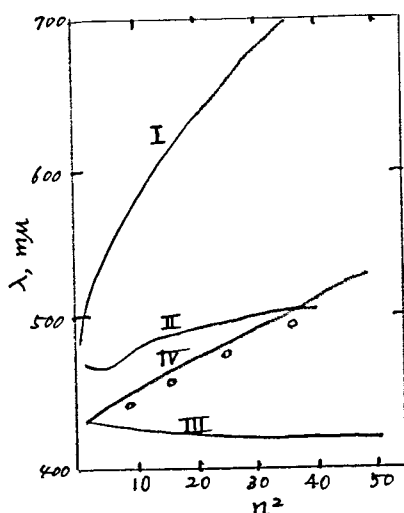


図18. {文献72}より。

そろそろはっきりと結論するには更に近似を高めるために理論的検討が必要であろう。そして比較的簡単な分子構造をもつポリリン発色団自体の更に高次の理論的研究がなされること、また種々のジアリールポリリンの実験データがかなりそろっている今日、ポリリン発色団と他の分子との相互作用に関して更に研究がなされること、そしてポリリン結合の本質がよりくわしく且つ平明に明らかにされることが望まれる。そして $n=6$ までとはいえジアリールポリリンの新しい規則性 (λ と n^2 との直線関係) が更に理論的に解明されることが望まれる。

補足Ⅱ ジアリールポリインの収束性について

Maron¹²⁾の総説を参考にして ジアリールポリインの収束性を簡単に説明する。補足Ⅰで述べた如く鎖状共役系化合物に対する理論的説明の一つに自由電子模型がある。これを用いて Kuhn は例えばポリエンのような収束型の分子に対しては次のような式を与えた。⁹⁾

$$\nu = \nu_2 \left(1 - \frac{1}{N}\right) + \frac{h(N+1)}{8mL^2} \quad \dots\dots(1)$$

L : 共役系の長さ, N : π 電子の数

この式によれば $N \rightarrow \infty$ のとき ν_2 を極限値に収束する。

この式はまた近似的に次のような式に変換されている。

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \nu_2 + \left(\frac{3 \cdot 10^5}{r^2} - \nu_2 \right) / N' \quad \dots\dots(2)$$

r : 平均の結合距離($\text{\AA}$) , N' : 有効 π 電子数

(2)式は結局遷移エネルギー ν が近似的に $1/N'$ のみの関数となることを意味する。そしてこの式を使って種々鎖状共役系化合物に対する興味ある考察がなされている。この中で ジオブチルポリインは ν と $1/n+1$ との間により直線関係がある。(n は不飽和結合の数)。ジアリールポリインについても $1/n+1$ に対してプロットして見たのが図である。 $1/n+1$ に対してプロットすることに理論的な意味がないとはいえず、ジアリールポリインもまた、ジアルキルポリインと同様収束するということがよくわかる。また収束値もジアルキルポリインのそれに近づいていく傾向をはっきりと示しており n が大きくなると末端基の影響がなくなっていくことをよく示している。

グラフから ジオブチルポリインに対する関係式を求め、これを基礎にして 二、三のジアリールポリインに対しても経験式を求めた。

$$\nu_n^0 = 1.15 \cdot 10^4 + 8.35 \cdot 10^4 \frac{1}{n+1} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\frac{\nu_n^0 - \nu_n^R}{\nu_1^0 - \nu_1^R} = \frac{2 - 0.3 \nu_1^R}{3n - 5}, \quad (3 \leq n) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$n=2 \text{ に対しては } \frac{\nu_2^0 - \nu_2^R}{\nu_1^0 - \nu_1^R} = 0.74 - 0.087 \cdot \nu_1^R \quad \dots\dots\dots (5)$$

$n=1$ はいづれも実測値を代入.

ν_n^0 : ジオブチルポリイソプレンの遷移エネルギー (cm^{-1})

ν_n^R : ジアリルポリイソプレンの遷移エネルギー (cm^{-1})

表 18 (3), (4), (5) 式による計算値と実測値の例.

	I_n		IX_n		$B_n, R=Ph$		$B_n, R=\alpha-Bu$	
	計算値	実測値	計算値	実測値	計算値	実測値	計算値	実測値
1		2.35		2.79		3.38	5.33	
2	2.33	2.33	2.67	2.67	3.06	3.04	3.93	3.96
3	2.28	2.27	2.50	2.52	2.76	2.76	3.24	3.24
4	2.27	2.19	2.40	2.37	2.55	2.53	2.82	2.78
5	2.15	2.11	2.24	2.21	2.35	2.34	2.54	2.54
6	2.04	2.02	2.11	2.09	2.19	2.17	2.34	2.33
8					1.99	1.97	2.08	2.05
10							1.91	1.90

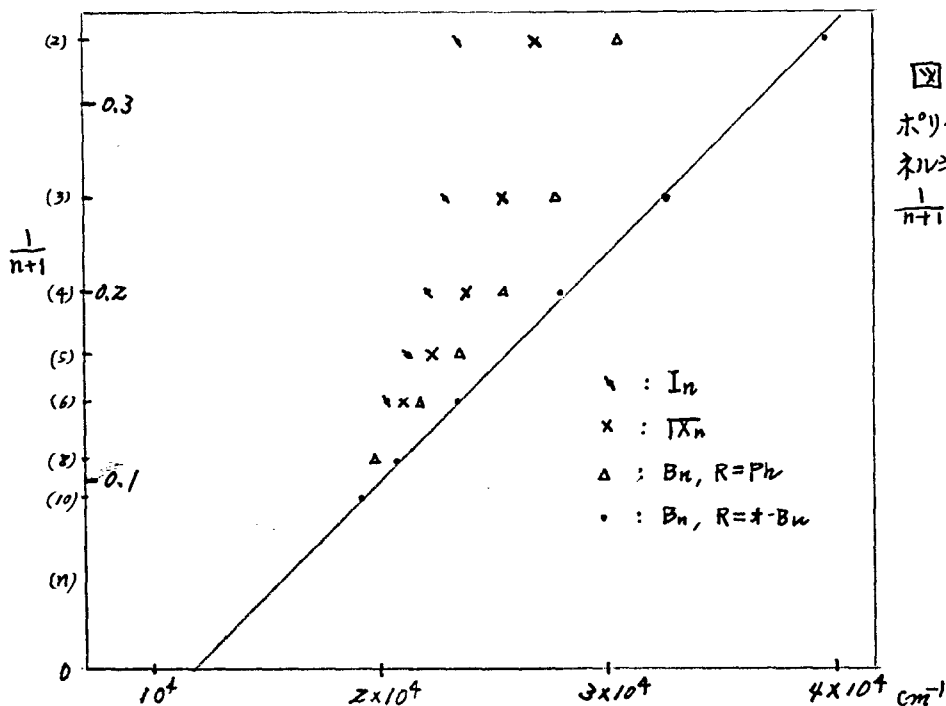


図 19

ポリイソプレンの遷移エネルギー (cm^{-1}) と $\frac{1}{n+1}$ との関係.

VI 実験の部

a. 1,1'-ジナフチル系列の合成 TX_n

1. 1,1'-ジナフチルアセチレン (TX₁) の合成

1.1 1,1'-ナフチルジヒドラゾン (2^a)

1,1'-ジナフチル^m (1a, 3.10g, 0.01 mol), 80% ヒドラジン
ヒドラト (3.10g, 0.05 mol) 及び n-プロパノール (80 ml) の混合
物を 43.5 時間還流する。氷冷後吸引濾過し少量のメタノールで
洗うと無色の粉末状結晶 1.15g, mp 270~275°C (分解), が得られ
母液と共に 2 日還流すると 0.50g えられた。合計収率 49%。

分析値 : C, 78.25 ; H, 5.31 ; N, 16.14

C₂₂H₁₈N₄ としての計算値 : C, 78.08 ; H, 5.36 ; N, 16.56 %

1.2 1,1'-ジナフチルモノヒドラゾン

ジヒドラゾンと濾過した濾液を減圧濃縮すると、モノヒドラゾンが
無色立方晶として 0.35g (11%), mp 173~175°C えられた。

分析値 : C, 81.12 ; H, 5.06 ; N, 8.69

C₂₂H₁₆N₂O としての計算値 : C, 81.46 ; H, 4.97 ; N, 8.64 %

1.3. 1,1'-ジナフチルアセチレン (TX₁)

ジヒドラゾン (2a, 1.52g, 4.5 mmol), 黄色酸化水銀 (4.0g,
18 mmol), 硫酸ナトリウム (0.9g), 水酸化カルウム末 (0.8g) 及び
トルエン (200 ml) の混合物を 3.5 時間還流する。自然濾過後減
圧濃縮してうす茶色をおびた針状晶 1.03g (82%) を得た。

mp. 120~126°C ベンゼンにとかしアルナ (10g) の層を通し、留出液
を濃縮すると無色の針状晶 0.99g (79%) が得られる。mp. 127-8°C.⁸⁰⁾

79) M. Gomberg, W. E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc., 50, 2762 (1928).

80) Beilstein, Bd. V, p 735, に 1,1'-ジナフチルアセチレンとして mp 225°C
と記載されているが、これは E, Z-異性体の融点である。

※ アラビア数字の添字, a, b, c, d, e については P. 11 参照。

メタノールから2回再結晶したものは mp. 129°C

分析値 : C, 95.00 ; H, 5.04

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$ との計算値 : C, 94.93 ; H, 5.07 %

2. 1,1'-ジナフテルジーン (TX₂) の合成

2.1 1,4-ジ(1-ナフテル)-1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン (11a)

アルデヒド (10a, 6.20 g, 0.04 mol) の THF^{*} (30 ml) 溶液に アセチレンジマグネシウムブロマイド [Mg, 1.92 g (0.08 g atom), エチルブロマイド, 8.72 g (0.08 mol) の] のベンゼン-THF (60 ml) 溶液に氷冷下に滴下 (15 分) し室温で一夜かきまぜる。逐剂で冷却し、塩化アンモニウム飽和水溶液を加えて分液し、水層をエーテル抽出、有機層を合わせて硫酸マグネシウムで乾燥する。減圧で濃縮し少量のベンゼンを加えてよくかくしてから吸引濾過し少量のベンゼンで洗うと 4.80 g (71 %) の無色結晶がえられた。ベンゼンから2回再結晶したものは mp. $186.5 \sim 187.5^{\circ}\text{C}$ 。

分析値 : C, 85.61 ; H, 5.38

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2$ との計算値 : C, 85.18 ; H, 5.36 %

赤外吸収スペクトル (ヌジール) : $3300 \sim 3400$ (O-H), 1010 (C-O) cm^{-1} 。

2.2 1,1'-ジナフテルジーン (TX₂)

ジクロライド (12a) の生成

グリコール (11a, 1.01 g, 3 mmol), ヒリジン (0.95 g, 0.012 mol) の THF (10 ml) 溶液を 0°C に冷却しておき、かきまぜつつ塩化チオニル (1.40 g, 0.012 mol) の THF (3 ml) 溶液を滴下 (30 分) する。1 時間かけて 40°C まで上げ更に 1 時間かきまぜる。氷冷し氷を加え、ベンゼン抽出、水、重曹水で洗い、硫酸マグネシウムで乾燥し減圧で濃縮すると黄褐色結晶 1.00 g (90 %) がえられる。精製セグに次の反応を行う。

12a の脱塩酸化

上のクロライド物の THF (7 ml) 溶液にナトリウムアミド [ナトリウム, 0.7 g (0.03 g atom)] の液体アンモニア (50 ml) の氷浴液に -70°C でかきまぜつつ 5 分間で滴下し、4 時間かきまぜる。塩化アンモニウム (2.5 g) を

* 以下においてテトラヒドロフランを THF と略記する。

アンモニアを気化し去ってからベンゼン 250 ml を数回に分けて用い、溶出し、50 ml に減圧濃縮してアルミナ (15 g) の層を通す。減圧濃縮すると黄色結晶 0.28 g 得た。mp. 171 ~ 175°C. 11a より 31% の収率。ベンゼンから 2 回再結晶したものは 175 ~ 177°C. [文献値 mp. 171°C³¹⁾].

分析値 : C, 95.32 ; H, 4.89

C₂₄H₁₄ としての計算値 : C, 95.33 ; H, 4.67 %

1-エチルナフタリン (15a) の酸化的縮合による TX₂ の合成

1-エチルナフタリン (15a, 0.86 g, 0.0057 mol) のエリジン (8 ml) 及びメタノール (0.5 ml) の溶液に酢酸サニ銅・1水和物 (3 g) を加え一夜 30°C にてかきまぜることによりほぼ定量的収率でえられた。ベンゼンから 3 回、アセトンで 1 回再結晶したものは mp 175 ~ 177°C.

分析値 : C, 95.42 ; H, 4.79

C₂₄H₁₄ としての計算値 : C, 95.33 ; H, 4.67 %

3. 1,1'-ジナフチルトリイン (TX₃) の合成

3.1 1-(1-ナフチル)-2-プロピオン-1-オール (16a)

リチウムアセチリド [リチウム, 7.45 g (1.08 g atom) あり] の液 (1.2 l) 溶液にアルデヒド (10a, 56 g, 0.06 mol) の THF (300 ml) 溶液を -70°C で加え (30 分), -60 ~ -65°C に 28 時間かきまぜる。塩化リチウム 0.6 g を加えアンモニアを気化し去って、有機層を分離し残渣をベンゼンで溶出し合わせて減圧濃縮する。粘り赤色油状物がえられるがすぐ結晶化する。ベンゼン-シクロヘキサン (2:5) を用いてほぐし、吸引濾過し同じ溶媒で洗う。うす茶色粉末状結晶 45.4 g (69%) 得た。ベンゼン-シクロヘキサンから 5 回再結晶したものは無色針状晶。mp 61 ~ 63°C.

分析値 : C, 85.68 ; H, 5.37

C₁₀H₁₀O としての計算値 : C, 85.69 ; H, 5.53 %

3.2 1,6-ジ(1-ナフチル)-1,6-ジエトキシ-2,4-ヘキサジーン (17a)

エチルカルビニール (16a, 6.90 g, 0.038 mol) のアセトン (50 ml) 溶液に N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン (0.22 g, 0.002 mol) 及び塩化オ-銅 (0.19 g, 0.002 mol) を加え酸素気流下に室温で 2 時間, 40°C で 4 時間かきまぜる。減圧濃縮して得た油状物を THF (100 ml) にとか

31) V. Frignard, H. Perrichon, Ann. chim., 5, 5 (1926).

しこれにベンゼン(25 ml)加えてから飽和食塩水, 希硫酸, 飽和食塩水, 炭酸水素ナトリウム水溶液で洗い, 硫酸マグネシウムで乾燥する。減圧で濃縮しベンゼン(30 ml)を加えて放置しておくに結晶化する。吸引濾過し少量のベンゼンで洗うと褐色結晶 5.76 g (80%)を得た。ベンゼンから5回さらにエタール-ベンゼンから2回再結晶したものは, 無色の微細針状晶 mp. $156 \sim 176^{\circ}\text{C}$ ⁸²⁾

分析値 : C, 85.89 ; H, 4.97

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2$ としての計算値 : C, 86.16 ; H, 5.01 %

16aの赤外吸収スペクトル(ヌジヨール): $3200 \sim 3300$ (O-H), 3300 ($\equiv\text{C-H}$), 2100 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1060 (C-O) cm^{-1} .

17aの赤外吸収スペクトル(ヌジヨール): $3200 \sim 3300$ (O-H), 1065 (C-O) cm^{-1} .

3.3 1,1'-ジナフテルトリイン (IX₃)

ジクロリド(18a)の生成

グリコール(17a, 1.09 g, 3 mmol)及びヒンジン(0.71 g, 9 mmol)のTHF(10 ml)溶液に塩化テオニル(1.07 g, 9 mmol)のTHF(3 ml)溶液を0°Cで, かきまぜつつ滴下する(30分)。室温で1時間, 40°Cで30分かきまぜた後, 氷片を加えベンゼン抽出する。水, 炭酸水素ナトリウム水溶液, 水で洗い乾燥し減圧濃縮すると黒褐色油状物を得た。すぐに次の反応を行った。

18aの脱塩酸化

ナトリウムアミド[ナトリウム, 0.41 g (0.018 g atom)より]の溶液(50 ml)を氷浴に-70°Cで上のクロリド物のTHF(10 ml)溶液を滴下する(5分)。1時間かきまぜた後塩化アンモニウム(2 g)を加え, アンモニアを気化してから石油ベンジンで抽出する。(計300 ml)。減圧で濃縮すると黄色結晶 0.26 g (17a から27%)を得た。mp. $191 \sim 193^{\circ}\text{C}$ 。ベンゼン溶液をうすいアルミナの層を通し得た結晶をアセトン

82) 岩井一成, 此岸卓男, 薬学雑誌, 72, 505 (1958): 岩井らはアルテヒド(10a)とジアセチレンクビスリチウム塩より合成し, mp 169°C と mp 182°C の二種の結晶を単離している。著者らはメソ体, ラセミ体の混合物のまゝ次の反応を行った。

から2回再結晶したものが黄色針状晶 mp $192 \sim 193^\circ\text{C}$.

分析値 : C, 95.56 ; H, 4.30

$\text{C}_{26}\text{H}_{14}$ としての計算値 : C, 95.68 ; H, 4.32 %.

4. 1,1'-ジナフテルテトライン (IX₄) の合成

4.1 1-(1-ナフテル)エ-ブテン-1,4-ジオール (20a)

エチルマグネシウムブロミド〔マグネシウム, 9.60g (0.40 g atom), エチルブロミド, 43.9g (0.40 mol)〕より THF (150 ml) 溶液へ, プロパルギンアルコール (11.20g, 0.2 mol) の THF (30 ml) 溶液を氷水攪拌下に加えて (30分) 1時間還流する. 氷冷後 アルデヒド (10a, 15.60g, 0.1 mol) の THF (80 ml) 溶液を加え, 20°C で一夜かき混ぜる. 1.5時間還流してから 4規定硫酸 (100 ml) を加え, エーテル抽出する. 飽和食塩水, 炭酸水素ナトリウム水溶液で洗い硫酸マグネシウムで乾燥する. 減圧濃縮し暗赤色油状物を得た. 放置しておくに結晶化し, 少量のベンゼン-シクロヘキサン (2:1) を用いてよくほぐしてから吸引ろ過し, 同じ溶媒 (1:1) で同じ操作をくり返す. 微黄色微細立方晶 14.20g (67%). mp $120 \sim 123^\circ\text{C}$. ベンゼンから4回再結晶して無色針状晶. mp $125 \sim 126^\circ\text{C}$. 分析値 : C, 78.97 ; H, 5.70

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$ としての計算値 : C, 79.22 ; H, 5.70 %

赤外吸収スペクトル (KBr錠剤) : $3200 \sim 3300$ (O-H), 1020 (C-O) cm^{-1} .

4.2 1-ブタジニルナフタリン (22a)

ジクロリド (21a) の生成

グリコール (20a, 4.24g, 0.02 mol), エリジン (4.80g, 0.06 mol) の THF (50 ml) 溶液を氷冷, これに塩化チオニル (7.20g, 0.06 mol) の THF (10 ml) 溶液を滴下する (30分). 1時間かけて 40°C まで上げ, 30分かき混ぜる. 氷冷し氷を加えてエーテル抽出し水, 炭酸水素ナトリウム水溶液で洗い, 乾燥, 減圧濃縮し直ちに次の反応を行った.

21a の脱塩酸化

ナトリウムアミド〔ナトリウム, 0.5g (0.152 g atom)〕の液窒素 (150 ml) 中に液に -70°C でエチルクロロ酢酸の THF (10 ml) 溶液を加えて (5分) 1.5時間かき混ぜる. 塩化アンモニウム 9.0g を加え, アンモニアを気化し去ってから減圧で溶媒を除き, 石油エーテル (400 ml) を用いて

溶出す。150 ml に減圧濃縮しアルミナ(5g)の層を通し得られた淡黄色液を減圧濃縮し黄色リン片状結晶 1.39g (40%) 得た。石油エーテル溶液をアルミナ(4g)の層を通し留出液をドライアイスエタノール油で冷却して微黄色リン片状結晶を得た。mp 44~45°C. かなり不安定ですぐに褐変し、有機溶媒に不溶となる。

Cu 塩は橙黄色, Ag 塩は淡黄色。

分析値 : C, 95.11 ; H, 4.55

C₁₄H₁₈ としての計算値 : C, 95.42 ; H, 4.58 %

赤外吸収スペクトル(ヌジヨール); 3200 (≡C-H), 2190, 2205 (C≡C),
紫外吸収スペクトル: 330 mμ (log ε = 4.30), 326 (4.28),
309 (4.31), 297 (4.10), 259 (3.58), 232. 溶媒 n-ヘキサン

4.3 1,1'-ジナフテルテトライン (TX4)

ジセチレン(22a, 0.50g, 2.8 mmol) のピリジン(20 ml) 溶液に酢酸オニウム水和物(4.0g)を加え 45°C で 1 時間かきまぜた後、室温で一夜かきまぜる。冷却後吸引濾過し少量のメタノール、水で洗い緑色をおびた黄色針状結晶を 0.37g (77%) 得た。mp. 約 200°C (分解)。ピリジン層からさらに 0.07g 得た。ベンゼン溶液をうすいアルミナの層を通し濃縮して得た結晶をアセトンから 2 回再結晶すると黄色針状結晶がえられた。mp 205~206°C (分解)

分析値 : C, 95.70 ; H, 4.04

C₂₈H₁₄ としての計算値 : C, 95.75 ; H, 4.03 %

5. 1,1'-ジナフテルペンタイン (TX5) の合成

5.1 1-エチルナフタリン (15a)

1-アセチルナフタリン(134g, 0.79 mol) を無水ベンゼン(250 ml) に溶かし、五塩化リン(168g, 0.81 mol) を加える。15 分間の反応がおさまった後、徐々に加熱して 1.5 時間還流する。反応混合物を氷にあり水層をベンゼンで抽出、有機層を合わせて水、水酸化ナトリウム水溶液で洗い乾燥する。溶媒を減圧濃縮した後、減圧蒸留した。1-(α-クロロエニル)-ナフタリン, 141.3g (95%) 得た。b.p. 113~114°C / 3 mm.

分析値 : C, 76.33%, H, 4.79; Cl, 19.02

C₁₂H₉Cl としての計算値 : C, 76.40; H, 4.81; Cl, 18.79 %

得たクロリド (75.5g, 0.40 mol) の無水エーテル (100 ml) 溶液をナトリウムアミド (ナトリウム, 33g (1.44 g atom) の) 液安けん炭く液 (1.2 l) に -70°C で滴下 (1 時間) し, 2.5 時間かきまぜる。アンモニアを気化し, 石油ベンジン (350 ml) を加え -40°C 以下で塩化アンモニウム飽和水溶液を加える。水層を石油ベンジンで抽出有機層を合わせ乾燥する。減圧濃縮の後, 減圧蒸留して 15a を得た。56.3g (92%)。b.p. $76\sim 77^{\circ}\text{C}/0.1\text{mm}$ 。〔文献値: b.p. $143^{\circ}\text{C}/25\text{mm}$.⁸³⁾; b.p. $45^{\circ}\text{C}/0.25\text{mm}$.⁸⁴⁾; b.p. $92^{\circ}\text{C}/4\text{mm}$.⁸⁵⁾〕。

分析値 : C, 94.78 ; H, 5.30

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ としての計算値: C, 94.70 ; H, 5.30 %。

紫外吸収スペクトル: λ_{max} (log ϵ). 310 (3.95), 306 (3.94), 296 (4.10) 284.5 (3.97), 228.5 (4.69) 溶媒, n-ヘキサン。

5.2 3-(1-ナフチル)-プロパ-2-イナ-1 (28a)

エチルマグネシウムブロミド (マグネシウム, 10.8g (0.44 g atom), エチルブロミド, 57.8g (0.53 mol) の) の THF (300 ml) 溶液を氷冷下, かきまぜつつ 1-エチルナフタリン (15a, 56g, 0.37 mol) の THF (100 ml) 溶液を滴下する。反応混合物を 1 時間還流する。これを寒剤で冷却, かきまぜつつ, N,N'-ジメチルホルムアミド (84 ml) の THF (100 ml) 溶液を一度に加える。そのまゝ 30 分かきまぜ, 更に 30°C で 2 時間かきまぜる。この反応混合物を冷い 5% 硫酸 (2 l) に, はげしくかきまぜつつ加える。一度かきまぜた後, ベンゼン抽出し, 水, アルカリ水溶液で洗い乾燥し溶媒を除去し粘稠な油状物を得た。シクロヘキサン: エーテル (2:1) に溶かし冷却し析出した結晶を冷所で吸引濾過し少量の溶媒で洗って, 35g (52%) の結晶を得た。b.p. 100。更に再結晶を 2 回行って無色針状晶を得た。mp. $20.5\sim 21.5^{\circ}\text{C}$ 。〔文献値: b.p. $85\sim 86^{\circ}\text{C}/0.5\text{mm}$. 〕

分析値 : C, 86.22 ; H, 4.37

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$ としての計算値 : C, 86.65 ; H, 4.48 %。

83) R. E. Atkinson, R. E. Curtis, D. M. Jones, J. A. Taylor, Chem. Comm., 1967, 718.

84) idem., J. Chem. Soc., (C), 1969, 2173.

85) D. Bertin, Ann. chim., 8, 296 (1953)

この28aは少量の蒸留に問題ないが、大量の蒸留に際して爆発が起ったので注意を要する。

5.3 1-(1-ナフチル)-1,4-ペンタジーン-3-オール (29a)

エチルマグネシウムブロミド〔マグネシウム, 1.07g (0.057 g atom), エチルブロミド, 6.6g (0.06 mol) より〕のTHF (100 ml) 溶液を氷冷, かきまぜつつ, アルデヒド (28a, 4.68g, 0.026 mol) のTHF (30 ml) 溶液を滴下する。そのまゝ1時間かきまぜ, 徐々に室温にもどし一夜かきまぜる。寒剤で冷却下, 塩化アンモニウム飽和水溶液を加え, ベンゼン抽出, 乾燥濃縮して結晶を得た。ベンゼンにとかしアルバシ (10g) の層を通し, 濾媒を除き, メタノールにとかし活性炭処理した後, ベンゼン:石油エーテル (1:3) で再結晶し3g (56%) の結晶を得た。更に再結晶したものは, mp. 86~87°C.

分析値 : C, 87.09; H, 4.85

$C_{15}H_{10}O$ としての計算値 : C, 87.35; H, 4.89%.

赤外吸収スペクトル (KBr錠剤): 3280 ($\equiv C-H$), 2100, 2220 ($C\equiv C$)
1015 ($C-O$) cm^{-1} .

5.4 1,10-ジ(1-ナフチル)-1,4,6,9-テカテトライン-3,8-ジオール (30a)

ジエチル (29a, 1.03g, 5 mmol) のメタノール (15 ml) 溶液と, 塩化銅 (0.1g, 1 mmol), 塩化アンモニウム (0.075g, 1.4 mmol) 濃塩酸1滴と混合し, 酸素压下, 32°C で4時間かきまぜる。(酸素の吸収がとまる。) 無機物を吸引濾過し濾媒を減圧濃縮しエーテルを加える。1,2規定塩酸で洗い, 次に水, 炭酸水素ナトリウム水溶液, 水で洗い, 乾燥し減圧濃縮して得た結晶をベンゼンで再結晶して0.80g (80%) の結晶を得た。ベンゼンで3回再結晶すると mp 165°C (分解)。

分析値 : C, 87.34; H, 4.42

$C_{30}H_{18}O_2$ としての計算値 : C, 87.78; H, 4.42%.

赤外吸収スペクトル (KBr錠剤): 3100~3300 ($\equiv C-H$, $O-H$),
2220 ($C\equiv C$), 1005 ($C-O$) cm^{-1} .

55 1,1'-ジナフチルヘンタイン (IX5)

ジクロリド(31a)の生成

グリコール(30a, 0.62g, 0.0015mol), ヒリジン(0.36g, 4.5mmol)のTHF(10ml)溶液を寒剤で冷却, かき混ぜつつ塩化チオニル(0.54g, 4.5mmol)のTHF(10ml)溶液を滴下する(20分). このとき冷却下に1時間かき混ぜた後 氷を加え, 有機層を水, 炭酸ナトリウム水溶液で洗い乾燥する. 溶媒を減圧濃縮し約10mlの溶液とし直ちに次の反応を行った.

31aの脱塩酸化

ナトリウムアミド〔ナトリウム, 0.20g (0.0087g atom) あり〕の液安(30ml)のケンドーク液に -70°C で上のクロル化物を滴下(5分)する. 1時間かき混ぜた後 塩化アンモニウム(1g)を加えアンモニアを気化し去ってから石油ベンジンで溶出する. 減圧濃縮して得た結晶をベンゼンにとかしアルデナ(6g)の層を通し(2回行った)橙黄色の結晶114mg (30a あり 20%)を得た. ベンゼンで2回再結晶したもののmp 約 195° (分解) 分析値 : C, 96.14 ; H, 3.81

$\text{C}_{30}\text{H}_{14}$ としての計算値 : C, 96.23 ; H, 3.77 %

6. 1,1'-ジナフチルヘキサイン (IX6) の合成

6.1 1-(1-ナフチル)-1,4-ヘキサジン-3,6-ジオール (36a)

エチルマグネシウムブロミド〔マグネシウム, 9.60g (0.40g atom), エチルブロミド, 43.9g (0.40mol) あり〕のTHF(150ml)溶液に, 30°C 以下でプロパルギルアルコール(11.20g, 0.2mol)のTHF(30ml)溶液を滴下し(30分)1時間還流する. 寒剤で冷却し, かき混ぜつつアルデヒド(28a, 18g, 0.1mol)のTHF(80ml)溶液を滴下し, 徐々に室温にもどし, 一夜かき混ぜる. 氷水で冷却下, 塩化アンモニウム飽和水溶液を加え, 有機層をデカントして分ける. 水層にベンゼンを加え同様にデカントで分ける. このようにしてベンゼン抽出後, ベンゼンで振って完全に抽出をする. 有機層を乾燥し溶媒を留去して得た結晶をベンゼンで再結晶した. 15.6g (66%). ベンゼンと少量のエタールで3回再結晶したもののmp $113 \sim 114^{\circ}\text{C}$.

分析値 : C, 80.93 ; H, 5.14

$C_{16}H_{12}O_2$ 227 の計算値 : C, 81.34 ; H, 5.12 %

赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤) : 3100 ~ 3400 (O-H), 2200 ($C\equiv C$),
1025 (C-O) cm^{-1} .

6.2 1-(1-ナフチル)-1,3,5-ヘキサトリイン (34a)

ジクロリド (37a) の生成

グリコール (36a, 2.04 g, 0.0086 mol), ピリジン (2.06 g, 0.026 mol) の THF (25 ml) 溶液を寒剤で冷却し, かきまぜつつ 塩化チオニル (3.1 g, 0.026 mol) の THF (10 ml) 溶液を滴下し (30 分) 徐々に室温にかどし, 40°C で 30 分かきまぜる. 氷冷下, 氷を加えベンゼン抽出, 水, 炭酸水素ナトリウム水溶液で洗い乾燥した後, 減圧で 10 ml に濃縮し直ちに脱塩酸化する.

37a の脱塩酸化

ナトリウムアミド [Na, 1.2 g (0.052 g atom) あり] の液安 (50 ml) を 1 分ほど液に -70°C で上のクロル化物を滴下する (5 分). 1.5 時間かきまぜた後 塩化アンモニウム (3.6 g) を加え石油ベンジン (120 ml) を加える. アンモニアを気化してから有機層を濾過し残渣を更に石油ベンジンで抽出する. 有機層を約 200 ml に減圧濃縮しアルミタ (3.5 g) の層を通し, 無色の溶液を得た. このヘキサトリイン (34a) はきわめて不安定であるため, 単離せずこの石油ベンジン溶液をそのまゝ次の反応に用いた.

紫外吸収スペクトル (濃度未知) : λ_{max} (m μ) : 350, 329, 308
および 296. 溶媒, 石油ベンジン.

6.3 1,1'-ジナフチルヘキサイン (IXb)

酢酸銅・1水和物 (3 g) とピリジン (15 ml) を室温でかきまぜつつ, 上のヘキサトリインの石油ベンジン溶液を約 30 ml 加えた後減圧で石油ベンジンを留去する. 更に石油ベンジン溶液を同量加え減圧濃縮する. このようにして 34a を単離することなく酢酸銅, ピリジンと混合する. 40°C で 1 時間かきまぜ, 寒剤で冷却し吸引濾過. 少量の冷ピリジンで洗う. 水で無機物を洗い得た茶褐色結晶をベンゼンにとかしアルミタの層を通し, 溶媒を留去して橙色結晶 118 mg 得た. (36a より 14 %).
ベンゼンで再結晶すると mp 約 175°C (分解).

分析値 : C, 96.15 ; H, 5.54
 $C_{32}H_{14}$ としての計算値 : C, 96.46 ; H, 5.54 %

b. 2,2'-ジナフチル系列の合成: X_n

1. 2,2'-ジナフチルアセチレン (X_1) の合成

1.1 2,2'-ナフチルジヒドラゾン (2b)

2,2'-ジナフチル (1b, 3.1, 0.01 mol) より 2a の場合と全く同様に行った。粗結晶 2.80 g (80%)。 (この場合モノヒドラゾンの単離は試みなかった)。ベンゼンで再結晶して mp 187~188°C。

分析値 : C, 77.86 ; H, 5.46 ; N, 16.51

$C_{22}H_{18}N_4$ としての計算値 : C, 78.08 ; H, 5.36 ; N, 16.56 %。

1.2 2,2'-ジナフチルアセチレン (X_1)

TX_1 の合成と全く同様に行って淡黄色粗結晶 0.95 g (77%) 得た。ベンゼン-エタール, ベンゼンで再結晶して無色針状晶 mp 228~229°C
 [文献値 : mp 225°C⁸⁶⁾]。分析値 : C, 94.55 ; H, 5.30
 $C_{22}H_{14}$ としての計算値 : C, 94.93 ; H, 5.37 %。

2. 2,2'-ジナフチルジイン (X_2) の合成

2.1 1,4-ジ(2-ナフチル)-1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン (11b)

2-ナフトアルデヒド (10b, 6.20 g, 0.04 mol) より 11a 合成と同様に行って黄褐色結晶 5.3 g (85%) 得た。ベンゼン-エタールで3回再結晶して mp 159~160°C。無色粉末状晶。

分析値 : C, 85.33 ; H, 5.41

$C_{24}H_{18}O_2$ としての計算値 : C, 85.18 ; H, 5.36 %。

IR (KBr 錠剤) : 3100~3400 (O-H), 1000 (C-O) cm^{-1} 。

2.2 2,2'-ジナフチルジイン (X_2)

グリコール (11b, 1.0 g, 3 mmol) より TX_2 合成と同様に行って X_2 E 297 mg (33%) 得た。ベンゼン溶液とトルシタの層を通しベンゼンで2回再結晶したものは無色微細リン片状晶 mp 202~203°C。

分析値 : C, 95.44 ; H, 4.75

$C_{24}H_{14}$ としての計算値 : C, 95.33 ; H, 4.67 %。

86) J. Grabowsky, Ber., 11, 298 (1878)。

3. Z, Z'-ジナフテルトリイン (X₃) の合成

3.1 1-(Z-ナフテル)-Z-プロピン-1-オール (16b)

アルデヒド (10b, 12.5g, 0.08mol) より 16a 合成と同様に行って粗結晶 7.7g (52%) 得た. mp 58 ~ 62°C.

IR (KBr錠剤): 3300 ~ 3400 (O-H), 3290 (≡C-H), 2110 (C≡C), 1015 (C-O) cm⁻¹.

3.2 1,6-ジ(Z-ナフテル)-1,6-ジヒドロキシ-Z,4-ヘキサジーン (17b)

エチルカルビトール (16b, 4.6g, 0.025mol), 塩化オ-銅 (0.5g, 0.005mol), 塩化アンモニウム (0.375g, 0.007mol), メタノール (75ml) 及び濃塩酸 3 滴を室温で酸素圧下, 9 時間かきまぜる. 無機物を吸引濾過し, メタノールで洗い有機層を合わせ減圧濃縮した後, エーテルと少量の THF にとかし規定塩酸を加え無機物を完全にとかす. 有機層を水洗, 乾燥し溶媒を留去して結晶 4.1g (90%) 得た. ベンゼン-エタノールより 3 回再結晶して mp 170° (分解を伴う). 無色粒状結晶.

分析値: C, 86.28 ; H, 5.20

C₂₆H₁₈O₂ としての計算値: C, 86.16 ; H, 5.01 %.

IR (KBr錠剤): 3200 ~ 3400 (O-H), 1010 (C-O) cm⁻¹.

3.3 Z, Z'-ジナフテルトリイン (X₃)

ジクロリド (18b) の生成

グリコール (17b, 1.09g, 0.003mol), ポリジン (0.71g, 0.009mol) の THF (15ml) 溶液に塩化チオニル (1.07g, 0.009mol) の THF (5ml) 溶液を, 寒剤で冷却, かきまぜつつ滴下する. 1 時間後室温にもどし, 更に 1 時間かきまぜた後氷冷下氷を加え, 18a 合成のときと同様の後処理を行った.

18b の脱塩酸化

IX₃ 合成と同様に行って粗結晶 246mg (17b より 25%) を得た. アセトンで 4 回再結晶し mp 173 ~ 174°C の微黄色針状晶.

分析値: C, 95.40 ; H, 4.42

C₂₆H₁₄ としての計算値: C, 95.68 ; H, 4.32 %.

4. 2,2'-ジナフテルテトライン (X₄) の合成

4.1 1-(2-ナフチル)-2-ブチン-1,4-ジオール (20b)

20a と同様に行った。2-ナフトアルデヒド (10b, 10g, 0.064 mol) より 20b を 9.7g (71%) 得た。ベンゼンで3回再結晶したものは無色リン片状結晶。mp 74~75°C。分析値: C, 78.91; H, 5.68

$C_{14}H_{12}O_2$ としての計算値: C, 79.22; H, 5.70 %

IR (KBr 錠剤): 3100~3300 (O-H), 1005 (C-O) cm^{-1} .

4.2 2-ブタジニルナフタリン (22b)

22a 合成と同様に行った。ブタジール (20b, 8.0g, 0.038 mol) より 22b を 2.4g (36%) 得た。石油エーテルで再結晶し無色針状晶。mp 58~60° (分解)。室温でかなり不安定である。

分析値: C, 95.20; H, 4.70

$C_{14}H_8$ としての計算値: C, 95.42; H, 4.58 %

IR (KBr): 3270 ($\equiv C-H$), 2200 ($C\equiv C$)

UV: $\lambda_{max}(\log \epsilon)$: 310 (4.42), 297 (4.26), 265.5 (4.63), 252 (4.50), 228 (4.91) $m\mu$. 溶媒: n-ヘキサン。

4.3 2,2'-ジナフテルテトライン (X₄)

22b の酸化的縮合。

ジアセチレン (22b, 1.3g, 7.4 mmol) より X₄ 合成と同様に行って、粗結晶 680 mg (53%) 得た。アセトン-ベンゼンで2回、アセトンで1回、再結晶したものは淡黄色粉末状晶。mp 172°C (分解)。

分析値: C, 95.90; H, 4.07

$C_{28}H_{14}$ としての計算値: C, 95.97; H, 4.03 %

5. 2,2'-ジナフテルペンタイン (X₅) の合成

5.1 2-アセチルナフタレン (14b)

エトキシマグネシオマロネート [マグネシウム, 44.3g (1.7 g atom), ジエチルマロネート, 315.4g (1.7 mol), 無水エタノール, 156.4g (3.4 mol) 及び無水ベンゼン (500 ml) より調製し、過剰のエタノールはベンゼンと共に蒸留で除く。] に 2-ナフトイックアシッドクロリド (190g, 1 mol) のベンゼン (500 ml) 溶液を 20°C 以下で滴下する。3.5 時間還流した後、冷却し濃硫酸 (50 ml) を水 (350 ml) でうすめた酸を滴下する。有機層を水洗、乾燥し、

溶媒を減圧留去し粗ケトマロネートを得た。これにプロピオン酸(500 ml)濃硫酸(5 ml)を加え徐々に温度を上げ2時間還流する。更に4規定硫酸(500 ml)を加え6時間還流する。水を加え二層とし、ベンゼン抽出、希酸性ソーダ水、水で洗い乾し、溶媒を留去して減圧蒸留した。128 g (75%) b.p. 120~123°C/3 mm. mp. 52~54°C. [文献値: mp. 53°C⁸⁷⁾]

5.2 Z-エチルナフタリン (15b)

15a合成と同様に、Z-アセチルナフタリン(14b, 68 g, 0.4 mol)より15bを32 g (52%)得た。無色粉末 mp 40.5~41.5°C.

分析値 : C, 94.82 ; H, 5.41

$C_{12}H_{10}$ としての計算値 : C, 94.70 ; H, 5.30 %.

UV. $\lambda_{max}(\log \epsilon), m\mu$: 331(2.34), 326(2.34), 324(2.36), 316(2.56)
296.5(3.83), 285(4.00), 275(3.91), 266, 255, 249, 243, 235, 233, 225.

5.3 3-(Z-ナフチル)-フロブ-Z-イナール (28b)

Z-エチルナフタリン(15b, 30 g, 0.198 mol)より、28a合成と同様に行って28bを25 g (70%)得た。シクロヘキサン-エーテル(Z:1)より再結晶して無色リン片状晶 mp. 52~53°C. 分析値 : C, 86.77 ; H, 4.50

$C_{13}H_{10}O$ としての計算値 : C, 86.65 ; H, 4.48 %.

5.4 1-(Z-ナフチル)-1,4-ペンタジイン-3-オール (29b)

29a合成と同様に行った。アルデヒド(28b, 9.4 g, 0.052 mol)より29bを7.0 g (65%)得た。ベンゼン-シクロヘキサンで再結晶して mp 91~92°Cの粉末状晶を得た。分析値 : C, 87.25 ; H, 4.93

$C_{15}H_{10}O$ としての計算値 : C, 87.35 ; H, 4.89 %.

IR (KBr錠剤): 3290($\equiv C-H$), 2110, 2230($C\equiv C$), 1000~1040($C-O$) cm^{-1} .

5.5 1,10-ジ(Z-ナフチル)-1,4,6,9-テカテトライン-3,8-ジオール (30b)

ジインオール(29b, 3.1 g, 0.015 mol)より30a合成と同様に行って30bを1.4 g (45%)得た。ベンゼンで3回再結晶して mp. 150°C(分解)。微細針状晶。

87) T. Immediata, A.R. Day, J. Org. Chem., 5, 516 (1940).

分析値 : C, 87.91 ; H, 4.60

$C_{30}H_{18}O_2$ としての計算値 : C, 87.78 ; H, 4.42 %.

IR (KBr 錠剤) : 3200~3300 (O-H), 2220 ($C\equiv C$), 1000~1030 (C-O) cm^{-1} .

5.6 2,2'-ジナフチルペンタイン (X₅)

IX₅ 合成と同様に行った。グリコール (30b, 0.5g, 1.2mmol) より 110mg (22%)。ベンゼンで2回再結晶して黄色針状晶。mp 180° (分解)。分析値 : C, 96.27 ; H, 3.82。 $C_{30}H_{14}$ としての計算値 : C, 96.23 ; H, 3.77 %.

6. 2,2'-ジナフチルヘキサイン (X₆) の合成

6.1 1-(2-ナフチル)-1,4-ヘキサジーン-3,6-ジオール (36b)

36a 合成と同様に行った。アルテヒド (28b, 8.0g, 0.044mol) より 6.0g (58%) 得た。ベンゼン-エタールで再結晶し微細針状晶。mp 126~127°C.

分析値 : C, 81.45 ; H, 5.15

$C_{16}H_{12}O_2$ としての計算値 : C, 81.24 ; H, 5.12 %.

IR (KBr) : 3200~3400 (O-H, $\equiv C-H$), 2220 ($C\equiv C$), 1010~1035 (C-O) cm^{-1} .

6.2 1-(2-ナフチル)-1,3,5-ヘキサトリン (34b)

34a 合成と同様に行った。これも不安定なため単離せずに直ちに次の反応を行った。使用したグリコール (36b) は 2.7g (0.0112mol)。

UV (濃度未知) : $\lambda_{max, min} (\log \epsilon)$: 339, 318, 296, 285.

溶媒石油ベンジン。

6.3 2,2'-ジナフチルヘキサイン (X₆)

IX₆ 合成と同様に トリン (34b) を酸化的縮合して X₆ を 120mg (36b より 11%) 得た。

ベンゼンで3回再結晶して橙黄色針状晶。mp 200°C (分解)。

分析値 : C, 96.25 ; H, 3.51

$C_{32}H_{14}$ としての計算値 : C, 96.46 ; H, 3.54 %.

C. ビス-(4-ビフェニル)ポリイン系列 (XII_n) の合成

1. ビス-(4-ビフェニル)アセチレン (XII_1) の合成

2. ビス-(4-ビフェニル)ジイン (XII_2) の合成

2.1 4-エチニルビフェニル (15c) の酸化的縮合

4-エチニルビフェニル⁴¹⁾ (15c, 840 mg, 5.7 mmol), 酢酸オニウム・銅・1水和物 (3g), ピリジン (15 ml), メタノール (1 ml) を室温で一晩かき混ぜる。寒剤で冷却し吸引濾過して、水、エタノールで洗うと無色の針状結晶を 750 mg (90%) 得た。ベンゼンで3回再結晶したものは mp. 232 ~ 233°C. [文献値 mp. 232°C.⁴¹⁾_(dec.)] 分析値 : C, 94.48 ; H, 5.15

$C_{28}H_{18}$ としての計算値 : C, 94.88 ; H, 5.12 %.

3. ビス-(4-ビフェニル)トリイン (XII_3) の合成

3.1 1-(4-ビフェニル)-2-プロピン-1-オール (16c)

リチウムアセチド [リチウム, 0.83 g (0.12 g atom) より] の液体アンモニア (200 ml) 溶液に アルデヒド (10c, 7.3 g, 0.04 mol) の THF (50 ml) 溶液を -60°C 以下で滴下し (15分), -60°C で1時間, $-50 \sim -55^\circ\text{C}$ で2.5時間かき混ぜる。溶液の沸点近くで3時間, 更に $-50 \sim -55^\circ\text{C}$ で15時間かき混ぜた。 -70°C に冷し塩化アンモニウム (4g) の水溶液を加えて気化し、塩化アンモニウム飽和水溶液を加えて二層とする。水層をエーテル抽出し有機層を合わせ乾燥する。溶媒を留去したのをベンゼン・シクロヘキサンの再結晶し褐色結晶 6.7 g (80%) 得た。

ベンゼン・シクロヘキサンの再結晶を3回行くと無色の粉末結晶となる。

mp. 118 ~ 120°C. 分析値 : C, 85.85 ; H, 5.88

$C_{15}H_{12}O$ としての計算値 : C, 86.51 ; H, 5.81 %.

IR (KBr 錠剤) : 3300 ~ 3400 (O-H), 3290 ($\equiv\text{C-H}$), 2090 ($\text{C}\equiv\text{C}$),

1025 (C-O) cm^{-1} .

3.2 1,6-ビス(4-ビフェニル)-1,6-ジヒドロキシ-2,4-ヘキサジイン (17c)

エチニルカルビノール (16c, 3.1 g, 0.015 mol), 塩化オニウム (0.3 g, 3 mmol), 塩化アンモニウム (0.23 g, 4.2 mmol), メタノール 20 ml 及び濃塩酸 1 滴を酸素圧下, 室温で2時間かき混ぜる。濃塩酸を滴加し2時間かき混ぜる。17b 合成のときと同様の後処理をして粗結晶を得た。これ

をベンゼン-エタノールで再結晶した。2.1g (66%)。再結晶を数回行ったものは、淡褐色粉末状晶 mp. 215~217°C.

分析値 : C, 86.30 ; H, 5.49

$C_{30}H_{22}O_2$ との計算値 : C, 86.93 ; H, 5.35

IR (KBr 錠剤): 3350~3450 (O-H), 1005 (C-O) cm^{-1} .

3.3 ヒス-(4-ヒフェニリル) トリイン (XIII₃)

ジクロリド (18c) の生成

グリコール (17c, 0.83g, 2 mmol), ヒンジン (0.48g, 6 mmol) の THF (10 ml) 溶液に塩化チオニル (0.72g, 6 mmol) の THF (5 ml) 溶液を、寒剤で冷却下、かき混ぜつつ滴下する。そのまゝ 1 時間かき混ぜた後、この反応混合物を次の反応に使用した。

18c の脱塩酸化

ナトリウムアミド [ナトリウム, 0.4g (0.018 g atom) より] の溶液 (50 ml) を氷浴に -70°C で上の反応混合物を加える。2 時間かき混ぜた後塩化アンモニウム (3g) を加え、アンモニアを気化して去ってから水を加え吸引濾過し少量のエタノール、ベンゼンで洗うと茶褐色結晶が得られる。このベンゼン溶液をうすいアルミナ (6g) の層を通し溶媒を除くと黄色結晶 190 mg (25%) 得た。ベンゼンで 2 回再結晶したものは、微黄色粉末状晶。mp. 250° (分解)。分析値 : C, 94.74 ; H, 4.83

$C_{30}H_{18}$ との計算値 : C, 95.21 ; H, 4.79 %.

4. ヒス-(4-ヒフェニリル) テトライン (XIII₄) の合成

4.1 1-(4-ヒフェニリル)-2-ブテン-1,4-ジオール (20c)

20a 合成のときと同様の方法で、プロパルギルアルコールのヒスグリニマー化物を調製する。[エチルブロミド, 25g (0.23 mol), マグネシウム, 4.6g (0.192 g atom), プロパルギルアルコール, 5.4g (0.096 mol) 及び THF, 120 ml より]。これを氷で冷却し、かき混ぜつつアルテヒド (10c, 10g, 0.055 mol) の THF (30 ml) 溶液を滴下し、一夜室温にたかき混ぜる。4 規定硫酸を加え二層とし THF 層を分離後、水層をベンゼンで抽出する。有機層を合わせ、食塩水、炭酸水素ナトリウム水溶液、水で洗い乾燥する。溶媒を留去し、得られた茶褐色結晶をエタノールにとかし活性炭処理した後、ベンゼン-エタノールで再結晶

分析値 : C, 95.90 ; H, 4.48

C₃₂H₁₈ としての計算値 : C, 95.49 ; H, 4.51 %.

5. ビス-(4-ビフェニリル)ペンタイン (XII5) の合成

5.1 3-(4-ビフェニリル)-プロポ-2-イ-ル (28c).

エチルマグネシウムブロミド [マグネシウム, 2.92 g (0.12 g atom), エチル
ブロミド, 15.8 g (0.15 mol) より] の THF (70 ml) 溶液を氷冷しおきお
ける。これに 4-エチニルビフェニル (15 c, 17.8 g, 0.1 mol) を滴下す。
(20 分)。室温で 1 時間おきおせ 0.5 時間還流した後寒剤で冷却し
N,N-ジメチルホルムアミド (23 ml) の THF (40 ml) 溶液を一度に加えて
徐々に室温にわとし, 6 時間おきおせした後反応混合物を 5% 硫酸
(700 ml) へはげしくかきまぜつつ加える。一夜おきおせした後ベンゼン
抽出, 水, 炭酸水素ナトリウム水溶液で洗い乾燥する。溶媒を留去
して黄色結晶を得これを石油エーテルと少量のベンゼンで再結晶した。
12.3 g (60%)。mp. 75 ~ 78°C.

5.2 1-(4-ビフェニリル)-1,4-ペンタジイン-3-オール (29c)

エチルマグネシウムブロミド [マグネシウム, 2.13 g (0.088 mol), エチル
ブロミド, 11.43 g (0.105 mol) より] の THF (100 ml) 溶液と アルティド
(28 c, 7.22 g, 0.035 mol) の THF (50 ml) 溶液より 29a 合成と
同様の方法で得た 29c の粗結晶をエタノールに溶かし活性炭処理し
ベンゼン-石油ベンジンで再結晶して 5.6 g (69%) 得た。mp 100 ~
103°C. ベンゼン-石油ベンジンで 2 回再結晶したものは mp 107 ~ 109°C

分析値 : C, 87.85 ; H, 5.19 , C₁₇H₁₂O としての計算値;
C; 87.90 ; H, 5.21 %.

5.3 1,10-ジ(4-ビフェニリル)-1,4,6,9-テカテトライン-3,8-ジオ-ル 30c

ジインオール (29 c, 4.64 g, 0.02 mol), 塩化サ-銅 (0.40 g, 0.004
mol), 塩化アンモニウム (0.30 g, 0.0056 mol), メタノ-ル (30 ml) 及び
濃塩酸 1 滴 を酸素圧下, 室温で一夜おきおせる。30a 合成と同様
の後処理をして得た粗結晶をエタノールに溶かし活性炭処理後, ベン

ベンゼン-エタノールで再結晶すると 2.8g (56%).

5.4 ビス-(4-ヒフェニリル)ペンタイン (XII5)

ジクロリド (31c) の生成

グリコール (30c, 0.69g, 1.5mmol) の THF (10ml) 溶液を -58°C に冷却し、かきまぜつつ ヒンジン (0.36g, 4.5mmol) 及び塩化チオニル (0.54g, 4.5mmol) の無水エーテル (5ml) 溶液を滴下 (20分) する。そのまゝ 30分 かきまぜた後、この反応混合物をそのまゝ次の反応に使用した。

31c の脱塩酸化

ナトリウムアミド (ナトリウム, 0.6g (0.26g atom) 入り) の液室 (60ml) けんばく液に -70°C でこの反応混合物を加える。1時間かきまぜた後、塩化アンモニウム (3g) を加えアンモニアを気化し去って、溶媒を減圧留去する。水を加え吸引濾過し、エタノール、少量のベンゼンで洗うと黒褐色固体が得られる。これをベンゼンにとかレアルミナ (10g) の層を通し、更にアルミナの層を通して得た黄色溶液を減圧濃縮して 345mg (54%) の黄色結晶を得た。ベンゼンで2回再結晶したものは黄色針状晶。mp. 200°C (分解)。

分析値 : C, 96.03 ; H, 4.42

$\text{C}_{34}\text{H}_{18}$ としての計算値 : C, 95.75 ; H, 4.25 %.

6. ビス-(4-ヒフェニリル)ヘキサインの合成 (XII6)

6.1 1-(4-ヒフェニリル)-1,4-ヘキサジーン-3,6-ジオール (36c)

プロパルギルアルコールのビスグリニマー化物 [マグネシウム, 2.88g (0.12g atom), エチルフロリド, 15.7g (0.144mol) 及びプロパルギルアルコール, 3.36g (0.06mol), THF, 75ml 入り 36a 合成のときと同様に調製する] を寒剤で冷却し、かきまぜつつ アルデヒド (28c, 8.24g, 0.04mol) の THF (20ml) 溶液を滴下し、3時間で室温にむとし、一夜かきまぜる。氷水で冷却下、塩化アンモニウム飽和水溶液を加え二層と水層とエーテルで抽出する。有機層を食塩水で洗い乾燥して溶媒を留去して得た結晶をベンゼン-エタノールで再結晶し淡黄色結晶 9.0g (85%) 得た。ベンゼンで2回再結晶したものは無色針状晶 mp. $115-117^{\circ}\text{C}$ 。

分析値 : C, 82.40 ; H, 5.51

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$ としての計算値 : C, 82.42 ; H, 5.38 %.

IR (KBr 錠剤): $3200 \sim 3300$ (O-H), 2220 (C $\equiv$ C),
 1020 (C-O) cm^{-1} .

6.2 1-(4-ヒフェニル)-1,3,5-ヘキサトリイン (34c)

ジクロリド (37c) の生成

グリコール (36c, 2.36g, 9mmol) の THF (15ml) 溶液を -40°C に冷却し、塩化チオニル (3.12g, 27mmol) 及びピリジン (2.13g, 27mmol) の無水エーテル (7ml) 溶液をかき混ぜつつ滴下し (30分), そのまま 30分, 更に室温で 1時間かき混ぜる. この反応混合物を直ちに次の反応に使用した.

37c の脱塩酸化

ナトリウムアミド [Na, 2.0g (90mg atom) 5リ] の液相 (150ml) へんだく液に -70°C で エタノール化物を加える. 1時間かき混ぜた後 塩化アンモニウム (7g) を加えてアンモニアを気化してから 溶媒を減圧で留去し石油ベンジン (800ml) で溶出する. これを 200ml に減圧濃縮しアルミナ (15g) の層を通し無色の留出液を得た. 34c はきわめて不安定であったため単離せずこの石油ベンジン溶液を次の反応に用いた.

UV (濃度未知), $\lambda_{\text{max}}, m\mu$: 338, 317, 300 (石油ベンジン中).

6.3 ビス-(4-ヒフェニル)ヘキサリン (XIIb)

34c の酸化的縮合

ヘキサトリイン (34c) を単離することなく, 溶媒である石油ベンジンをエタノールにかえる. この 34c のエタノール溶液を 酢酸オキ銅 1水和物 (15g) のピリジン (100ml) 溶液に加えた後 エタノールを減圧で留去する. これを 50°C で 2時間かき混ぜた後 ピリジンを減圧で留去する. ベンゼンを加えて減圧留去しピリジンを完全に追出す. 得られた黒褐色結晶をベンゼンにとりアルミナ (10g) の層を通し, 減圧濃縮して黄褐色結晶 180mg (9%) 得た. アルミナの層を通した後再結晶する操作を 2度, 手早く行って橙黄色針状晶 mp. 160°C (分解) を得た.

分析値 : C, 95.68 ; H, 4.50

$\text{C}_{36}\text{H}_{18}$ としての計算値 : C, 95.97 ; H, 4.03 % .

d. 2,2'-ジフルオレニルポリイン系列 (XT_n) の合成

1. 2,2'-ジフルオレニルアセチレン (XT₁) の合成

2. 2,2'-ジフルオレニルジイン (XT₂) の合成

2.1 1,4-ジ(2-フルオレニル)-1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン (11d)

アルデヒド (10d, 5.4g, 0.028 mol) の THF (30 ml) 溶液と アセチレンジマグネシウムブロミド〔マグネシウム, 1.9g (0.08 g atom), エチルブロミド, 10.7g (0.096 mol) より〕の ベンゼン-THF (約 1:1, 100 ml) 溶液より 11a 合成のときと同様にして 赤褐色の油状物がまじった固体を粗生成物として得た。これより ベンゼン, エタノールに難溶性の 淡褐色粉末を 2.2g, 易溶性結晶を 1.3g 得た。合計して 3.5g (60%)。難溶性の結晶を THF から 2 回再結して 淡黄色リン片状晶を得た。mp 236~238°C.

分析値 : C, 86.58 ; H, 5.33 %.

C₃₀H₂₂O₂ としての計算値 : C, 86.93 ; H, 5.32 %.

IR (KBr): 980, 1005 (C-O), 3250~3350 (O-H) cm⁻¹.

2.2 2,2'-ジフルオレニルジイン (XT₂) の合成

ジクロリド (12d) の生成

グリコール (11d, 310mg, 0.75 mmol) と ヒリジン (240mg, 3 mmol) の THF (5 ml) の溶液を 寒剤で 冷却し かきまぜる。これに 塩化オオニル (360 mg, 3 mmol) の THF (5 ml) 溶液を 滴下する。そのまゝ 1 時間, 室温で 2 時間 かきまぜる。混合物を 氷水で 冷却し 氷片を 加え 常法の後処理をする。得た 粗生成物を 精製せずに 次の反応に使用する。

12d の脱塩酸化

エタノール化物の THF (60 ml) 及び 無水エタノール (20 ml) 溶液を カリウムエトキシド〔カリウム, 0.15g (3.8 mmol, 無水エタノール, 10.5 ml より〕に 氷水で 冷却下, かきまぜつつ 滴下する。色は 黄色から 赤褐色に変化レた。室温で 2 時間 かきまぜた後 溶媒を 減圧で 濃縮し 残渣を ベンゼンで 抽出する。ベンゼン溶液を アルミナ (15g) の層を通し, せり出した 黄色抽出液を 減圧濃縮し 黄褐色結晶 180mg を得た。これを ベンゼンで 再結晶レた。(120 mg, 42%)。

アルミナ(5g)の層を通しベンゼンで再結晶することとを2回くりかえしたのを更にベンゼンで再結晶したものを微黄色針状晶, mp $280 \sim 282^\circ \text{C}$ (分解). [文献値 mp $278^\circ \text{dec.}^{41)}$ 分析値: C, 95.08; H, 4.80 %

$\text{C}_{30}\text{H}_{18}$ としての計算値: C, 95.21; H, 4.79 %.

脱塩酸化反応もナトリウムエトキシドで行ってもほとんど同じ結果を得た.

3. 2,2'-ジフルオレニルトリン(XT_3)の合成

3.1 1-(2-フルオレニル)-2-フロピン-1-オール(16d)

エチルマグネシウムフロミド〔マグネシウム(1.80g, 0.075g atom), エチルフロミド(8.20g, 0.075mol)より〕のTHF(150ml)溶液を氷冷しかき混ぜる. これにアルデヒド(10d, 5.82g, 0.03mol)のTHF(30ml)溶液を滴下する, 徐々に室温にもどし一夜かき混ぜる. 寒剤で冷却下塩化アンモニウム飽和水溶液を加え常法の後処理をした. 得た茶褐色の粗結晶をベンゼンで再結晶し, エタノールにとかれ活性炭処理をして褐色結晶 5.3g (80%) 得た. 酢酸エチルにとかれアルミナ(10g)の層を通し石油ベンジン-ベンゼンで3回再結晶して淡黄色針状晶を得た.

mp $147 \sim 149^\circ \text{C}$. 分析値: C, 87.37; H, 5.50 %

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}$ としての計算値: C, 87.24; H, 5.49 %.

IR (KBr): 1010 (C-O), 2120 (C≡C), 3260 (≡C-H), 3300 ~ 3450 (O-H) cm^{-1} .

3.2 1,6-ジ(2-フルオレニル)-1,6-ジヒドロキシ-2,4-ヘキサジン(17d)

エチルカルビトール(16d, 2.1g, 10mmol), 塩化オ-銅(200mg, 3.0mmol), 塩化アンモニウム(150mg, 2.8mmol)及び濃塩酸(1滴)を用いて17bと同様の操作を行った.(但し反は1夜行った.) 得られた粗生成物をベンゼンエタノールで再結晶した. 1.36g (62%).

精製することなく次の反応に用いた.

3.3 2,2'-ジフルオレニルトリン(XT_3)

ジフロリド(18d)の生成

グリコール(17d, 220mg, 0.5mmol), ヒリジン(160mg, 2.0mmol)のTHF(10ml)溶液を寒剤で冷却しかき混ぜつつ, 塩化チオニル(240mg, 2.0mmol)のTHF(10ml)溶液を加える. そのまま30分, 室温で2時間

かき混ぜた後 寒剤で冷却, 氷片を加しエーテルで抽出す。水, 炭酸水素ナトリウム水溶液で洗い乾燥後溶媒を留去して褐色結晶を得た。これを THF にとかり次の反応を行った。

18d の脱塩酸化

上のクロリ化物の THF (30 ml) 溶液を ナトリウムエトキシド (Na (70 mg, 3 mmol), 無水エタノール (10 ml) あり。) に 氷水で冷却, かき混ぜつつ滴下す。室温で 2 時間かき混ぜた後 溶媒を減圧留去し残渣をベンゼンで抽出す。抽出液を約 80 ml に減圧濃縮し, 少し加熱した後 アルミナ (15 g) の層を通し溶媒を留去した。得た褐色固体をベンゼンで再結晶して 120 mg (60%) の結晶を得た。

ベンゼン溶液をうすいアルミナの層を通しベンゼンで再結晶するこゝを 2 度行ったものは mp 250°C (分解) の粉末であった。

分析値 : C, 95.34 ; H, 4.47 %.

$\text{C}_{32}\text{H}_{18}$ との計算値 : C, 95.49 ; H, 4.51 %.

4. 2,2'-ジフルオレニル テトライン (XT4) の合成

4.1 1-(2-フルオレニル)-2-ブチン-1,4-ジオール (20d)

アルデヒド (10d, 6.4 g, 0.033 mol) と フロバルギルアルコールのビスグリニャール化物 (フロバルギルアルコール (3.2 g, 0.058 mol), マグネシウム (2.8 g, 0.115 g atom), エチルブロミド (15 g, 0.138 mol) 及び THF (75 ml) あり。) とから 20a の合成と同様にして 20d の粗生成物を得た。これをベンゼン-エタノールで再結晶して淡褐色結晶を 6.4 g (82%) 得た。ベンゼンと少量のエタノールからなす混合溶媒で 3 回再結晶して無色板状結晶を得た。mp 133 ~ 135°C.

分析値 : C, 81.78 ; H, 5.54 %

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$ との計算値 : C, 81.58 ; H, 5.64 %.

IR (KBr): 995, 1000, 1105 (C-O), 3100 ~ 3300 (O-H) cm^{-1} .

4.2 2-ブタジニルフルオレン (22d)

ジクロリド (21d) の生成

寒剤で冷却した グリコール (20d, 2.2 g, 0.01 mol) とピリジン (2.4 g, 0.03 mol) の THF (50 ml) 溶液にかき混ぜつつ, 塩化チオニル

(3.6g, 0.03 mol) の THF (20 ml) 溶液を滴下する。そのまま 30 分、室温で 1 時間、40°C で 1 時間 かき混ぜた後 反応混合物を約 30 ml に減圧濃縮して次の反応に使用した。

21d の脱塩酸化

上の塩化物を ナトリウムエトキシド [ナトリウム 2.1g (0.09 g atom), 無水エタノール (80 ml) より.] に寒剤で冷却下 かき混ぜつつ滴下し、そのまま 30 分、室温で 1 時間 かき混ぜた後 氷で冷却し、塩化アンモニウム飽和水溶液を加え 2 層とし 水層をベンゼンで抽出、有機層を合わせ乾燥後 溶媒を減圧で留去する。残渣を石油ベンジンで溶出し、これをアルミナ (30 g) の層を通すと無色の留出液が得られた。約 200 ml に濃縮 (減圧) した後 次の反応に、単離することなく用いた。

UV; $\lambda_{\max}$, μ : 324, 0.15, 0.03 (石油ベンジン中) 濃度未知。

4.3 2,2'-ジフルオレニルテトライン (XT4)

酢酸銅・水合物 (4g) 及びピリジン (15 ml) に エリジアセチレン (22d) の石油ベンジン溶液を約 50 ml 加え 減圧で石油ベンジンを留去する。更に石油ベンジン溶液を加え 減圧で留去する。このようにして エリジアセチレンのピリジン酢酸銅混合物とし 室温で 30 分、40°C で 6 時間 かき混ぜる。ピリジンを減圧留去し 水を加え吸引濾過、少量のベンゼンで洗うと やすぶさ色結晶, 190 mg (9%) 得られた。ベンゼン溶液を活性炭処理した後、ベンゼンで 2 回再結晶したものは 橙黄色柱状晶, mp 210°C (分解) 分析値 : C, 95.67; H, 4.32 %.

C₃₄H₁₈ としての計算値 : C, 95.75; H, 4.25 %.

6. 2,2'-ジフルオレニルヘキサイン (XT6) の合成

6.1 1-(2-フルオレニル)-2,5-ヘキサジーン-1,4-ジオール (32d)

エチルマグネシウムフロミド [マグネシウム (2.05g, 0.086 g atom), エチルフロミド (10.4g, 0.095 mol) より.] の THF (55 ml) 溶液に窒素気流中、かき混ぜつつ 1,4-ペンタジーン-3-オール (3.08g, 0.039 mol) の THF (65 ml) 溶液を 25°C で滴下する (20 分)。そのまま 30 分 かき混ぜた後 0°C に冷却し、アルチド (10d, 5.82g, 0.03 mol) の THF (60 ml) 溶液を滴下する。徐々に室温にもどし、1 夜かき混ぜる。更に 40°C で 20 分

かき混ぜた後寒剤で冷却し塩化アンモニウム飽和水溶液を加え二層とし水層をベンゼンで抽出、有機層を水洗乾燥する。減圧濃縮し暗赤褐油状物に少量のベンゼンを加え加熱すると4.0g (48%)の固体を得た。

mp. 約 $120 \sim 140^\circ \text{C}$. ベンゼンで2回再結晶して淡褐色粒子状結晶. mp $153 \sim 173^\circ \text{C}$. 分析値: C, 83.16; H, 5.11 %

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2$ との計算値: C, 83.20; H, 5.15 %.

IR. (KBr): 1010, 1025 (C-O), 2120 (C≡C), 3260 (≡C-H), 3250 ~ 3300 (O-H) cm^{-1} .

6.2 1-(2-フルオレニル)-1,3,5-ヘキサトリイン (34d)

ジクロリド (33d) の生成

グリコニル (32d, 550mg, 2mmol) とヒリジン (480mg, 6mmol) の THF (10ml) 溶液を寒剤で冷却し、塩化チオニル (720mg, 6mmol) の THF (8ml) 溶液を滴下する。そのまゝ1時間かき混ぜ、 30°C で1時間かき混ぜた後単離することなく、これを次の反応に使用した。

33d の脱塩酸化

上で得た反応混合物を寒剤で冷却、かき混ぜつつカリウムエトキシド [カリウム (1.2g, 30mg atom), 無水エタノール (40ml) あり。] のエタノール溶液を滴下する。そのまゝ30分、室温で30分かき混ぜた後、氷水浴で冷却し、塩化アンモニウム飽和水溶液 (5ml) を加え、溶媒を減圧濃縮する。残渣を石油ベンジンで抽出する。抽出液を約100mlに減圧濃縮し、アルミナ (20g) の層を通し、得られた淡黄色留出液を次の反応に用いた。

UV: λ_{max} , $m\mu$: 354, 325 (溶媒石油ベンジン)
(濃度は未知)。

6.3 2,2'-ジフルオレニルヘキサイン (XI6)

酢酸オニ銅・水和物 (2g) とヒリジン (10ml) に上のトリアエチレン (34d) の石油ベンジン溶液を少し加えては濃縮 (減圧) して石油ベンジンを追出すことくりかえし、溶媒を石油ベンジンからヒリジンにかえる。この反応混合物を 35°C で30分かき混ぜ室温で一晩かき混ぜた後溶媒を留去してベンゼンを加え、このベンゼンを更に留去する。ベンゼン10mlを加え氷水で冷却し

吸引濾過, 水洗して得られた茶褐色固体を 60℃ ベンゼンにとかれ
熱時に アルミナ (5g) の層を通すと 橙黄色 溶液となった。これより
橙黄色結晶 70mg (7%) を得た。(収率はグリコールをもとに)。
ベンゼンで再結晶後 ベンゼン溶液をうすい アルミナの層を通し, 更に
ベンゼンで再結晶したものは 橙黄色リン片状結晶, mp. 150°C (分解)

分析値 : C, 95.75 ; H, 9.81 %

$C_{38}H_{18}$ との計算値 : C, 96.18 ; H, 9.82 % .

e. 2,2'-ジピレニルポリイン系列 (IV_n) の合成

1. 2,2'-ジピレニルアセチレンの合成 (IV₁)

2. 2,2'-ジピレニルジインの合成 (IV₂)

2.1 2-アセチルピレン (14e)

2-カルボキシピレン (24.6g, 0.1 mol) を塩化チオニル (16ml) に 80℃
トルエン (100ml) 中で 対応する 酸クロライド にかえる。得られた 酸ク
ロライドを THF (200ml) に 熱時と かれた 溶液と エトキシマグネシオマ
ロネート [マグネシウム (2.4g, 0.1g atom), ジエチルマロネート (16.0g, 0.1
mol), 無水エタノール (10.1g, 0.2 mol) 及び 無水トルエン (100ml) 8
り 調整し, 過剰の エタノールは ベンゼンと 共沸で 留去する。] と かり 14b
の 合成と 同様の 操作を 行う。そして 粗 2-アセチルピレン (14e) を 反応
混合物中に 結晶と して 得た。この 混合物を 一夜 放置した 後 吸引濾
過し 水で 洗う。結晶を 酢酸エチルに とかれ 活性炭 処理して
黄色結晶 16.2g (66%) 得た。酢酸エチルで 更に 2回 再結晶して
淡黄色板状晶を 得た。mp 145 ~ 147°C.

分析値 : C, 88.27 ; H, 4.87 %

$C_{18}H_{12}O$ との計算値 : C, 88.50 ; H, 4.95 % .

2.2 Z-エチニルピレン (15e)

Z-アセチルピレン (14b, 15.9g, 0.065 mol), 五塩化リン (14.0g, 0.067 mol) 及び 無水ベンゼン (200 ml) を 2 時間還流した後, 反応混合物を減圧濃縮し乾燥する. これを THF (100 ml) にとかした溶液をナトリウムアミド [ナトリウム (9.2g, 0.4 g atom) より] の液安 (500 ml) けんぱく液に -70°C で滴下する. 3 時間かき混ぜた後, アンモニアを気化し去って, -30° に冷却する. これに塩化アンモニウム飽和水溶液を加えて 2 層としエーテル抽出をし有機層を乾燥する. 溶媒を留去し得た茶褐色結晶を熱いリクロロインと少量のベンゼンからなる混合溶媒にとかしアルミタ (30g) の層を通す. 溶媒を留去して無色針状晶 11.0g (75%) 得た. エタールで 2 回再結晶したものは mp $125 \sim 127^{\circ}\text{C}$.

分析値 : C, 95.53 ; H, 4.41 %.

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}$ としての計算値 : C, 95.54 ; H, 4.46 %.

2.3 Z,Z'-ジピレニルジイン (IV₂)

Z-エチニルピレン (15e, 510mg, 2.3 mmol), 酢酸オニ銅-水和物 (5.0g) 及び ピリジン (30 ml) を 55°C で 3 時間かき混ぜる. 析出した結晶を吸引濾過し, メタール, 水で洗うと淡黄色結晶 500mg (96%) が得られた. トルエンに加熱して溶かし熱時にうすいアルミタの層を通し放置して析出した結晶は微黄色針状晶.

分解点 300°C 以上.

分析値 : C, 95.91 ; H, 3.97 %.

$\text{C}_{36}\text{H}_{18}$ としての計算値 : C, 95.97 ; H, 4.03 %.

3. Z,Z'-ジピレニルトリイン (IV₃) の合成

3.1 1-(Z-ピレニル)-2-プロピン-1-オール (16e)

エチニルマグネシウムブロミド [マグネシウム (0.90g, 0.038 g atom), エチルブロミド (5.0g, 0.046 mol) より.] の THF (50 ml) 溶液を冷却下 (氷浴) にかき混ぜ, これにアルデヒド (10e, 3.45g, 0.015 mol) の THF (40 ml) 溶液を滴下する. 徐々に室温にのぼり, 一夜かき混ぜる. 常法の後処理をして得た茶褐色粗結晶をベンゼンで再結晶して 2.6g, 母液より得た固体をエタールにとかし活性炭処理し黄色結晶 1.1g 得た. 計 3.7g (96%). 四塩化炭素と少量のエタールで 3 回再結晶したものは無色の針状晶. mp $132 \sim 135^{\circ}\text{C}$.

分析値 : C, 89.06 ; H, 4.71

$C_{19}H_{12}O$ とした計算値 : C, 89.04 ; H, 4.72 %

IR(KBr): 1035(C-O), 3250($\equiv$ C-H), 3200~3350(O-H) cm^{-1} .

3.2 1,6-ジ(2-ヒロニル)-1,6-ジヒドロキシ-2,4-ヘキサジーン(17e)

エチニルカルビ-1) (16e, 770 mg, 3 mmol) のメタノール (60 ml) 溶液に塩化オ-銅 (300 mg, 4.5 mmol), 塩化アンモニウム (230 mg, 4.2 mmol), 濃塩酸 (1 滴) を加え酸素圧下室温で一夜かき混ぜる。この反応混合物に更に塩化オ-銅 (200 mg), 塩化アンモニウム (150 mg), エタノール (20 ml) とメタノール (20 ml) を加えて一夜かき混ぜた。生じた無色の沈澱を吸引濾過し、希塩酸, メタノールで洗うと無色の粉末 390 mg (47%) が得られた。(約 245°C で黒変し分解する) 有機溶媒に非常に難溶性で精製せずに次の反応を行った。

3.3 2,2'-ジヒロニルトリイン (IV3)

ジクロリド (18e) の生成

グリコ-1) (17e, 245 mg, 0.4 mmol) の THF (30 ml) 溶液を寒剤で冷却しこれに塩化チオ-1) (180 mg, 1.5 mmol) とクロリジン (120 mg, 1.5 mmol) の THF (10 ml) 溶液を滴下する。そのまゝ 30 分, 室温で 30 分かき混ぜた後溶媒を減圧留去して次の反応を行った。

18e の脱塩酸化

上のクロリド物の THF (10 ml) 溶液をナトリウムアミド [ナトリウム (140 mg, 6 mg atom) のり.] の液相 (30 ml) へんだく液に, -70°C で滴下する。30 分かき混ぜた後塩化アンモニウム (1 g) を加えアンモニアを気化し去ってから溶媒を減圧濃縮する。残渣にトルエンを加え加熱溶出することくりかえし (合計約 500 ml) その溶液を熱時にアルミタ (10 g) の層を通した後溶媒を減圧留去し 50 mg (27%) の結晶を得た。トルエンに加熱してとかれ熱時にアルミタ (10 g) の層を通し放置し析出した結晶は淡黄色微細針状晶。200°C 以上で徐々に褐変 [ca. 260~270°C で dec.]。分析値 : C, 95.93 ; H, 3.81 %

$C_{38}H_{18}$ とした計算値 : C, 96.18 ; H, 3.82 %

4. 2,2'-ジヒロニル テトライン (IV₄) の合成

4.1 1-(2-ヒロニル)-2-ブテン-1,4-ジオール (20e)

プロパルキルアルコールのビスグリニャール化物〔エチルプロピド(17.4 g, 0.16 mol), マグネシウム(3.18 g, 0.133 g atom) 及びプロパルキルアルコール(3.71 g, 0.066 mol) 〕のTHF(70 ml) 溶液とアルデヒド(10e, 5.10 g, 0.0221 mol) のTHF(70 ml) 溶液とから20a合成と同様にして20の粗結晶を得た。(但し抽出はベンゼンと少量のTHFで行った。) トルエン-エタノールで再結晶して淡黄色リン片状晶5.2 g(82%)得た。エタノールで3回再結晶すると無色リン片状晶となった。mp 183~185°C.

分析値 : C, 83.90 ; H, 4.86 %.

C₂₀H₁₄O₂の計算値 : C, 83.90 ; H, 4.93 %.

IR(KBr): 1000, 1007, 1125(C-O), 3200~3350(O-H) cm⁻¹

4.2 2-ブタジニル ヒレン (22e)

ジクロリド (21e) の生成

グリコール(20e, 2.15 g, 7.5 mmol)とヒリジン(1.54 g, 19.5 mmol)のTHF(40 ml) 溶液を寒剤で冷却下, かき混ぜつつ塩化チオニル(2.33 g, 19.5 mmol)のTHF(10 ml) 溶液を滴下し徐々に室温にもどし, 30°Cで1時間かき混ぜる。氷水浴で冷却し氷片を加えて後有機層を水, アルカリ水溶液で洗った後乾燥し溶媒を減圧留去し約10 ml とする。これを次の反応に使用した。

21e の脱塩酸化

上のクロリド(21e)を液相中のナトリウムアミド〔ナトリウム(1.3 g, 0.055 g atom), 液体アンモニア(50 ml) 〕の-70°Cで加え約3時間かき混ぜた。塩化アンモニウム(4 g)を加えアンモニアを気化し去る。更に減圧濃縮し石油ベンゼンで数回加熱溶出する。(計約1 l)これを500 mlに減圧で濃縮しうすいアルミナの層を通し無色の留出液を得た。(UV, λ_{max}, mμ: 336, 321, 306, 300, 288) この少量を使って次の反応を行った。

4.3 2,2'-ジビレニルテトライン(IV₄)

酢酸銅・水和物(4g)とピリジン(20ml)にエリジアセチレン(22e)の石油ベンジン溶液を少し加えては減圧濃縮することくりかえり 22eを単離することなく溶媒をピリジンにかえる。ピリジン(20ml), エタノール(5ml)を追加して一夜かきまぜる。溶媒を留去して水を加え、吸引ろ過する。水で充分洗い、エタノール、ベンゼンで洗うと黄色結晶 140 mg (グリコールより15%)。トルエンに加熱してとかれうすいアルミナの層に熱時通して放置すると黄色微細針状晶が得られた。ca. 180°Cで退色分解。

分析値 : C, 96.51 ; H, 3.62 %.

C₄₀H₁₈ として計算値 : C, 96.36 ; H, 3.64 %.

モ) アセチレンの合成

1. ビス-(4-ビフェニル)アセチレン(XII₁)の合成

1.1 ホスホニウム塩(6c)の合成

ブロマイド(5c)(3.9g, 0.0157 mol)をベンゼン(40ml)にとかしこれにトリフェニルホスフィン(4.1g, 0.016 mol)を加え加熱, 1夜還流した後室温にもどし析出した結晶を吸引ろ過して無色の粉末 7.4g (92%) 得た。

1.2 ベタイン(9c)の合成

ソディウムハイドライドテイスパーション(210mg, 50%含量として4.4 mmol), 5-ブタノール(330mg, 4.4 mmol), 無水ベンゼン(20ml)を60°Cで30分かき混ぜる。室温にもどしホスホニウム塩(6c, 2.24g, 4.4 mmol)の無水ベンゼン(50ml)けんぱく液に窒素気流中で加える。30分還流した後室温にもどし酸クロリド(8c)〔4-カルボキシビフェニル(400mg, 2 mmol), ピロジン(240mg), 塩化チオニル(360mg, 3 mmol), THF 15mlより〕の無水ベンゼン(25ml)溶液を加える。3時間還流したのを熱時に吸引ろ過, 濾過物を更に熱ベンゼンで抽出し吸引ろ過し, ベンゼン溶液を合わせ活性炭処理した後溶媒を留去して黄色結晶 1.1g 得た。ベンゼン-石油ベンゼンで再結晶して 850mg (70%) 得た。

1.3 モ)アセチレン(XII₁)の合成

ベタイン(9c)の熱分解

ベタイン(9c, 244mg, 0.4 mmol)を20 mmHgで約200°Cに加熱(20分間)。熱分解終了後ベンゼンで抽出しこれを用いたアルミナ層を通して後, 溶媒を留去すると無色の結晶 100mg (75%) 得られた。ベンゼンで2回再結晶したものは無色リン片状晶, mp 254~257°C。

分析値 : C, 94.68 ; H, 5.44 %

C₂₆H₁₈としての計算値 : C, 94.51 ; H, 5.49 %。

2. 2,2'-ジフルオレニルアセチレン(XI₁)の合成

2.1 ホスホニウム塩(6d)の合成

ブロマイド(5d, 2.5g, 0.0134 mol)の無水ベンゼン(40ml)溶液にトリフェニルホスフィン(3.9g, 0.0148 mol)を加え, 10時間還流する。冷却し吸引ろ過, ベンゼンで洗って淡黄色リン片状晶 6.0g (87%) 得た。

2.2 ベタイン(9d)の合成

反応は窒素気流中で行なった。

ソテリウムハイドライドテイスパーション(110 mg, 50%含量として2.3 mmol), オーフタール(170 mg, 2.3 mmol), トルエン(50 ml)を60°Cで30分かきまぜる。室温にもどしホスホニウム塩(6d, 1.17 g, 2.2 mmol)を加える。約60°Cで30分かきまぜる。室温にもどし酸クロッド(8d)〔 α -カルボキシフルオレン(210 mg, 1 mmol), ポリジン(120 mg, 1.5 mmol), 塩化テオニル(180 mg, 1.5 mmol), THF 10 mlより〕のトルエン(20 ml)溶液を滴下し1時間還流する。熱時に吸引濾過し濾過物を受にトルエンで加熱溶出し吸引濾過し母液を活性炭処理した後溶媒を留去して黄色結晶を得た。これをベンゼン石油ベンジンで再結晶して460 mg得た。(カルボン酸より72%)。

2.3 α, α' -ジフルオレニルアセチレン(XT₁)の合成。

ベタイン(9d)の熱分解。

ベタイン(9d, 254 mg, 0.4 mmol)を18 mmHgで200°Cに20分間保った。熱分解終了後ベンゼンを加え加熱してアセチレンを溶出しうすいアルミナ層を通し、減圧で濃縮して無色結晶110 mg(78%)得た。ベンゼンで2回再結晶したものはmp ca. 295°C(dec.)

分析値; C, 94.50 ; H, 5.17 %

C₂₈H₁₈ としての計算値: C, 94.88 ; H, 5.12 %。

3. α, α' -ジヒレニルアセチレン(TV₁)の合成。

フルオレニル系(XT₁)と全く同様にして合成した。

エ)アセチレン(TV₁) mp. >60°C以上。

分析値: C, 95.93 ; H, 4.29 %

C₃₄H₁₈ としての計算値: C, 95.73 ; H, 4.25 %。

以上実験の部における融点はずべて補正してゐない。

電子スペクトルは日立自記分光光度計 Eps-3 型で、赤外吸収スペクトルは日立赤外分光光度計 EPI-2 型を用いて測定した。

終りに本研究を行うにあたり終始懇篤な御指導を賜りました中川正澄教授に厚く御礼申し上げます。

種々の御教示を戴いた大阪大学理学部秋山修三博士に御礼申し上げます。新宮啓司助教授はじめ中川研究室の皆様へ感謝致します。また電子スペクトルの理論について御教示いただいた大阪市立大学西本吉助助教授に厚く感謝致します。また元素分析および赤外吸収スペクトルの測定をしていただいた諸氏へ感謝致します。