OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

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

博士学位論文

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

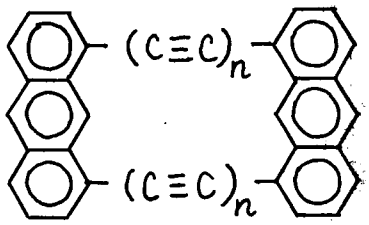
Ⅴ　電子スペクトルにみられる規則性　… 39

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第二銅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(λmax)のアセチレン結合の数(n)に対する挙動である.



n=2, 4

---

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 $\lambda^2_{max} \propto n$ 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]

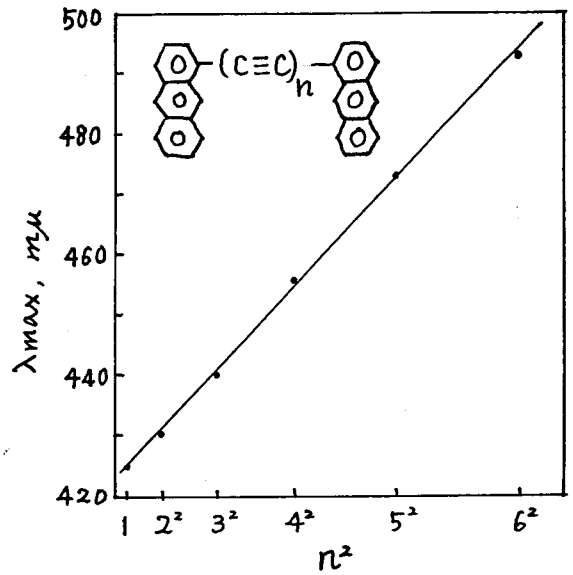


図 1. 9,9'-ジアントリルポリインの電子スペクトルにおける λ と n^2 の直線関係

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（λmax）や，吸収強度（εmax）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，λmax 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 λmax の n に対する挙動の仕方がいわゆる規則性とよばれていて実験事実よりこれまで主に二種類に分類されている.

---

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 λ_{max} (mμ) 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 λ_{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年代のは

---

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. Macon, Quart. Rev., 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) 第V章で少し議論する.

14) 第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 ($n = 1 \sim 6$), 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. Whiling, 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は先に述べた二系列のジアントリルポリインを含め次の12系列に及んでいる。

1,1′- ジアントリル ポリイン -------- Ⅰn
9,9′- ジアントリル ポリイン -------- Ⅱn
1,1′- ジピレニル ポリイン --------- Ⅲn [19]
2,2′- ジピレニル ポリイン --------- Ⅳn [26]
6,6′- ジクリセニル ポリイン -------- Ⅴn [20]
2,2′- ジフェナントリル ポリイン -------- Ⅷn [19]
3,3′- ジフェナントリルポリイン -------- Ⅶn [21]
9,9′- ジフェナントリルポリイン -------- Ⅵn [21]
1,1′- ジナフチル ポリイン -------- Ⅸn [22,23]
2,2′- ジナフチル ポリイン ----- Ⅹn [23]
2,2′- ジフルオレニル ポリイン ------ ⅪⅠn [24]
ビス-(4-ビフェニリル)ポリイン ------- ⅫⅠn [25]

次の第Ⅲ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。(Ⅳn, Ⅸn, Ⅹn, ⅪⅠn, ⅫⅠn)。
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Ⅳ, Ⅴ章に於て論ずることにした。

---

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.

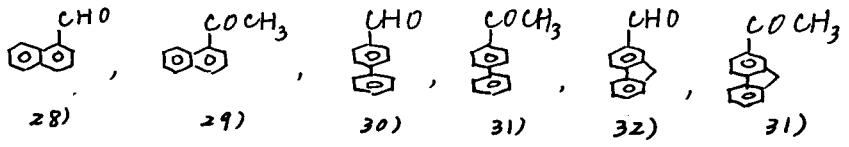
II α,ω-ジアリールポリインの合成

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チル(IXn, Xn)及びビフェニリル(XIIn), フルオレニル(XIIIn), ピレニル(IVn)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.



28) 29) 30) 31) 32) 31)

芳香核にホルミル基を直接導入して合成できない, 2-ホルミルナフタリン及び2-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).

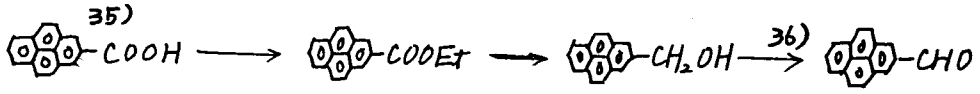
30) D.H. Hey, J. Chem. Soc., 1931, 2476.

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

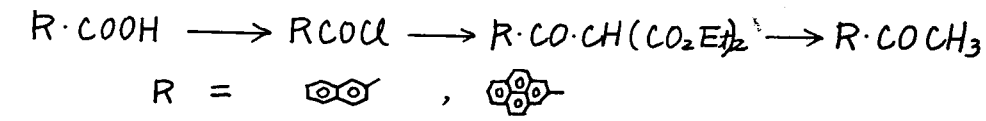
32) A. Rieche, H. Gross, E. Höft, Chem. Ber., 93, 88 (1960).

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

* 12ページから14ページ.



又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よった．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ア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を $n=1$ 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(1)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. Hershberg, 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よった．J.R. Holum, J. Org. Chem., 26, 4814 (1961).

37) 反応条件は次の文献によった．S. Akiyama, M. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1291 (1960).

38) 日本化学会編，"実験化学講座 第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のベタイン(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½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テ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テ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(XTn)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フルオレンのメチレン橋が安定でないため目的物の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)の合成[41]に対しては現在の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-ナフチル誘導体の場合, ビスヒドラゾンを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). またビフェニリル系の場合, 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，アルコキシド等による通常の条件ではクロル化物の回収に終った．

4 ジインの合成

経路Cまたは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ついで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，液安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，ビフェニリル系は液安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，脱塩酸してトリイン(19)を合成した．
17合成において1-ナフチル系のみ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-ビフェニリル，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. Shatteböl, 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イニル体(22)へみちびいた．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カラムを使って沪過して次の反応へ，即ちEglinton法により酸化的縮合してテトライン(23)を得た．
二つのナフチル系とビフェニリル系では22を無色の針状晶として単離して分析による確認を行なった．

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)をブタジイニル化してジイン・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．しかし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るしく困難である．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を行なうことができ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ル体(15)をグリニャール化後，N,N-ジメチルホルムアミドを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ル体(15d)の合成に問題があったためまだ試みていない．

---

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の室温もしくは，氷冷下ではばげしすぎ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．即ち臭剤，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)はきわ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-ペンタジイン-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沪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応させた．

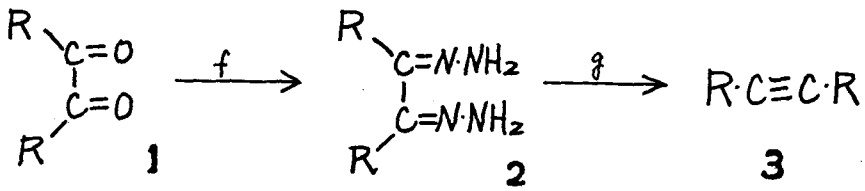
a, ; b, ; c, ; d, ; e,

---

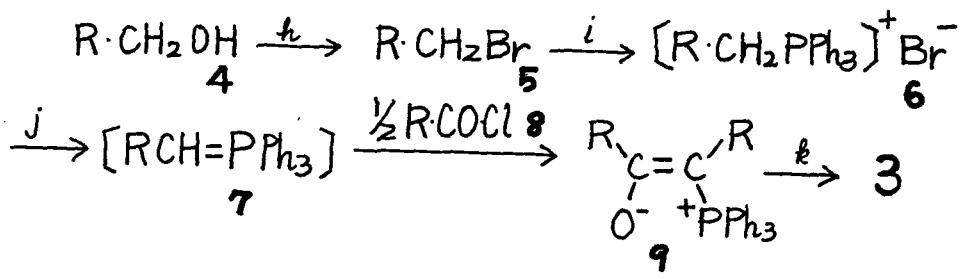
49) E.R.H. Jones, H.H. Lee, M.C. Whiting, J. Chem. Soc., 1960, 3483.

ジアリールポリインの合成経路

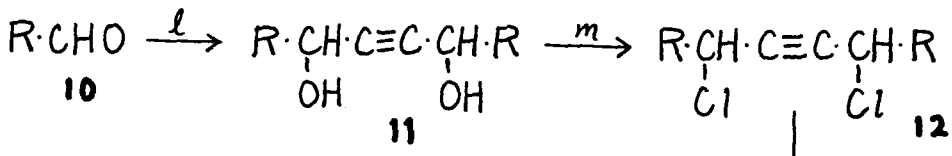
経路 A



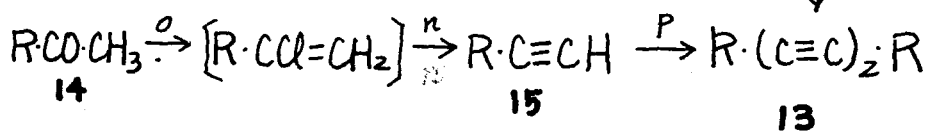
経路 B



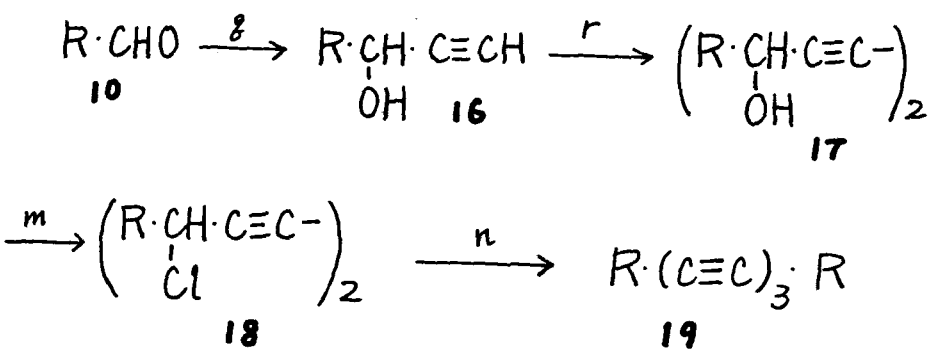
経路 C



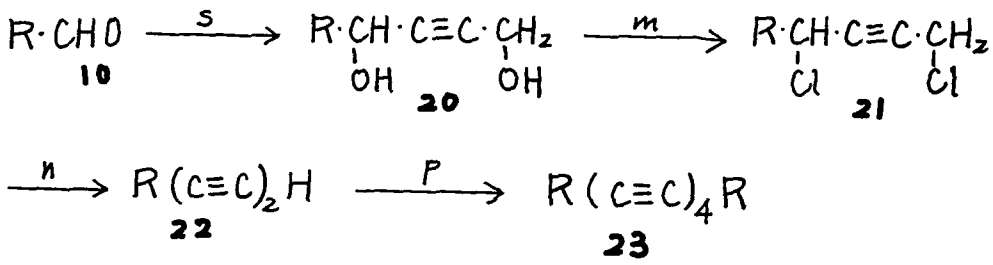
経路 D



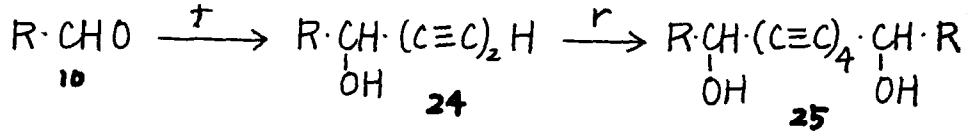
経路 E

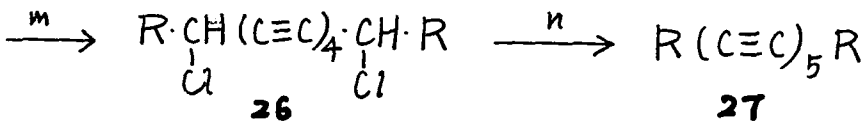


经路 F

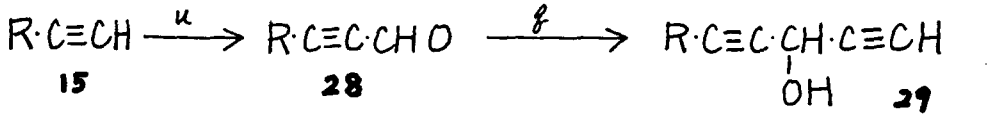

R·CHO
10
s
R·CH(OH)·C≡C·CH2(OH)
20
m
R·CH(Cl)·C≡C·CH2(Cl)
21
n
R(C≡C)2H
22
P
R(C≡C)4R
23

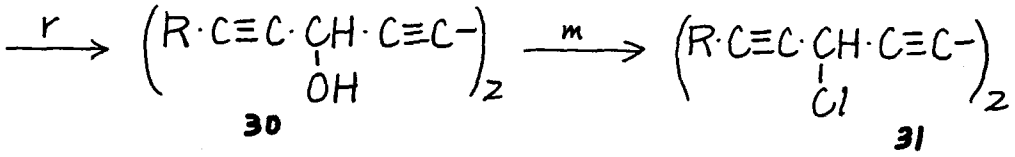
经路 G

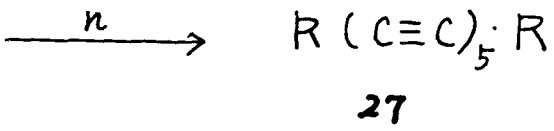

R·CHO
10
t
R·CH(OH)·(C≡C)2H
24
r
R·CH(OH)·(C≡C)4·CH(OH)·R
25


m
R·CH(Cl)(C≡C)4·CH(Cl)·R
26
n
R(C≡C)5R
27

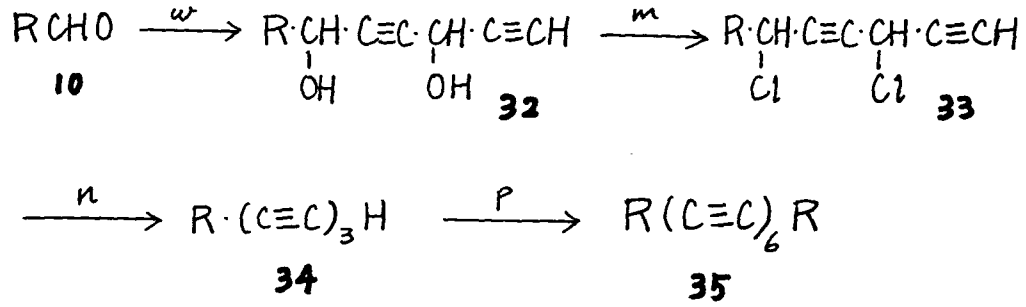
经路 H


R·C≡CH
15
u
R·C≡C·CHO
28
g
R·C≡C·CH(OH)·C≡CH
29

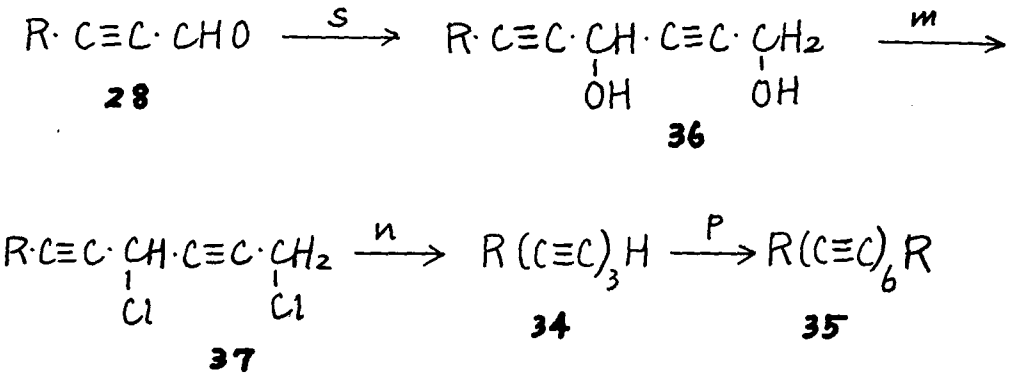

r
(R·C≡C·CH(OH)·C≡C-)2
30
m
(R·C≡C·CH(Cl)·C≡C-)2
31


n
R(C≡C)5·R
27

経路 I



経路 J



f: $NH_2NH_2 \cdot H_2O$, g : HgO , h : PBr_3 , i : Ph_3P , j : PhLi.
k: 加熱 , l : $BrMgC{\equiv}CMgBr$, m : $SOCl_2$ - pyridine ,
n : $NaNH_2/liq\,NH_3$, o : PCl_5 , P : $Cu(OAc)_2$ - piridine,
q : $HC{\equiv}CM$, M = Li or MgBr , r : $CuCl$-NH_4Cl-O_2 ,
s : $BrMgC{\equiv}CCH_2OMgBr$, T : $Li(C{\equiv}C)_2H$, u : DMF, H_2SO_4
w : $BrMgC{\equiv}C\cdot CH(OMgBr)C{\equiv}CH$.

III α,ω-ジアリールポリインの諸性質

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. この性質はポリインの著る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多かった.

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認められた.(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るしく劣ってくる. ピレニル系列及びクリセニル系列ではこのことが特に著るしい. 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.

	Ⅰn			
n	結晶の色	Mp (分解点)	λmax, mμ	log ε
1	黄色	272-273	425	4.36
2	輝黄色	289-291	430	4.46
3	深黄色	ca. 270	440	4.62
4	黄金色	ca. 245	456	4.61
5	橙色	ca. 220	473	4.61
6	赤色	ca. 210°C	494	4.50

	Ⅱn			
n	結晶の色	Mp (分解点)	λmax, mμ	log ε
1	橙	ca. 310		
2	橙	290-292	470	4.50
3	深橙	ca. 295	479	4.66
4	橙赤	ca. 265	491	4.65
5	赤	ca. 250	505	4.71
6	暗赤	ca. 200°C	523	4.65

	Ⅲn			
n	結晶の色	Mp (分解点)	λmax, mμ	log ε
1	黄	266	434	4.68
2	黄	297-298	442	4.76
3	黄	ca. 300	454	4.79
4	橙黄	ca. 260	470	4.83
5	橙	ca. 215	487	4.72
6	赤	ca. 200°C	507	4.73

	Ⅳn			
n	結晶の色	Mp (dec.)	λmax, mμ	log ε
1	微黄	>360		
2	淡黄	>300		
3	黄	ca. 260-270		
4	黄	ca. 180		
5				
6				

	Ⅴn			
n	結晶の色	Mp (dec.)	λmax, mμ	log ε
1	淡黄	>330°	400	4.45
2	黄	>330°	411	4.67
3	黄	ca. 295	428	4.76
4	黄	ca. 250	449	4.70
5	淡橙	ca. 230	471	4.60
6	橙赤	ca. 150°C	495	4.53

	Ⅵn			
n	結晶の色	Mp (dec.)	λmax, mμ	log ε
1	無	243-244	363	4.51
2	微黄	256-257	379	4.67
3	淡黄	285-286	402	4.81
4	黄	ca. 255	425	4.59
5	橙黄	ca. 200	453	4.53
6	橙	ca. 130°C	481	4.35

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

表 2　α,ω-ジアリールポリインの性質

	VIIn			
n	結晶の色	Mp, °C (dec.)	λmax, mμ	log ε
1	無	266-267	358	4.67
2	微黄	280-282	374	4.75
3	淡黄	ca. 260	397	4.74
4	黄	ca. 200	422	4.58
5	橙黄	ca. 190	451	4.55
6	淡橙	ca. 100	479	4.39

	VIIIn			
n	結晶の色	Mp, °C (dec.)	λmax, mμ	log ε
1	無	261-262	346.5	4.68
2	無	243-244	366	4.81
3	微黄	ca. 270	391	4.78
4	黄	ca. 220	417	4.65
5	輝黄	ca. 200	447	4.55
6	淡橙	ca. 185	476	4.35

	IXn			
n	結晶の色	Mp, °C (dec.)	λmax, mμ	log ε
1	無	129	359	4.36
2	輝黄	175-177	375	4.54
3	黄	192-193	397	4.60
4	深黄	205-207	422	4.49
5	橙黄	ca. 195	452	4.42
6	橙	ca. 175	479	4.27

	Xn			
n	結晶の色	Mp, °C (dec.)	λmax, mμ	log ε
1	無	288-289	336	4.59
2	無	202-203	357	4.66
3	微黄	173-174	384	4.57
4	淡黄	ca. 172	413	4.54
5	黄	ca. 180	445	4.43
6	橙黄	ca. 200	473	4.21

	XIn			
n	結晶の色	Mp, °C (dec)	λmax, mμ	log ε
1	無	ca. 295	358	4.83
2	微黄	280	374	4.84
3	黄褐	250	397	4.79
4	橙黄	210	422	4.68
5				
6	黄橙	150	481	4.42

	XIIn			
n	結晶の色	Mp, °C (dec.)	λmax, mμ	log ε
1	無	254~257		
2	無	232-233	355	4.63
3	微黄	ca. 250	385	4.57
4	黄	ca. 240	413	4.57
5	黄	ca. 200	445	4.44
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。ジメチルポリインおよ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のジアリ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] グラフからもよくわかる如く，$n=3$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る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。[12, 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一つ手前の吸収極大との間隔を cm^{-1} 単位で表わしたもの。$UV_{spacing}$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 νC≡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
Bn R=Ph *1)	2141	2193	2208	2193	2166	Bn R=Ph
Bn R=-CH_3 CH_3— 53)	2210	2220	2236	2220	2206	Bn 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
B$_n$, R=Ph	2120	2100	2130	1990	1840
[49,55] B$_n$, R=t-Bu			2110	2100	2040

次ページの図2でよく分る如くIR $\nu_{C\equiv C}$ 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こ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の各nにおける平均値をとってみた．IR $\nu_{C\equiv C}$ 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の議論を行った．

まずIR $\nu C\equiv C$ では $n=3$, または4で最大となる. (表5より $n=3$ で $2190\,cm^{-1}$, $n=4$ で $2190\,cm^{-1}$.) n が5, 6と増加するにつれそれぞれ約 $20\,cm^{-1}$ づつ減少している. UV spacing では $n=2$, 3, 4とほぼ同一の値をとり, n が4から5で $40\,cm^{-1}$, 5から6で $70\,cm^{-1}$ それぞれ減少している. この減少の度合はIR $\nu C\equiv C$ に比べかなり大きいといえる. IR $\nu C\equiv C$ 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

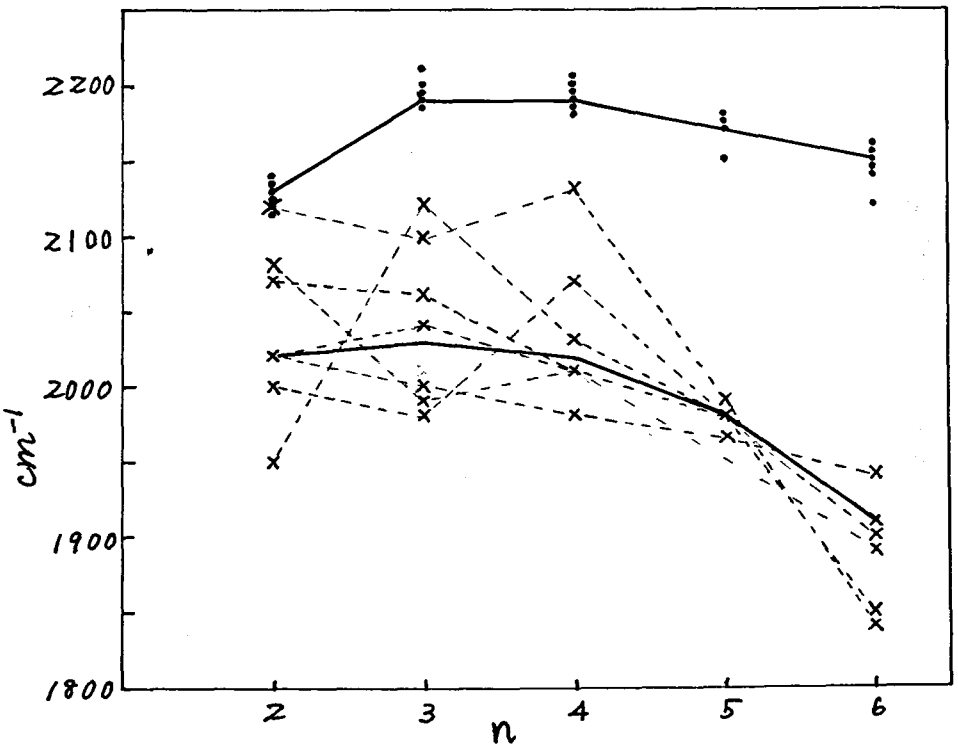


図2. IR $\nu C\equiv C$ (・印) と UV spacing (×印).

54) 末端基である芳香核の大きな系列, 即ち アントリル-, ピレニル-, クリセニル-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, UV spacing 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).

UVspacingにおいても n=3 又は 4, が最大となっていることを考えに入れると, 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 IR νC≡C と UVspacing の差 Δ をとってみた. 差 Δ は n=3, 4 でかなり近い値となるとはいえ n が増加するにつれ増大する傾向をはっきり示している. 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引き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てくるが, クムレン化合物が比較的不安定なため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-オ-ブテルポリインの研究で n=8, 10 のものも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隔の n に対する変化を図に示している.[49]

表5 IR νC≡C と UVspacing の平均値 (cm^{-1} 単位).
(ジフェニル系列, ジアルキル系列は考慮しなかった.)

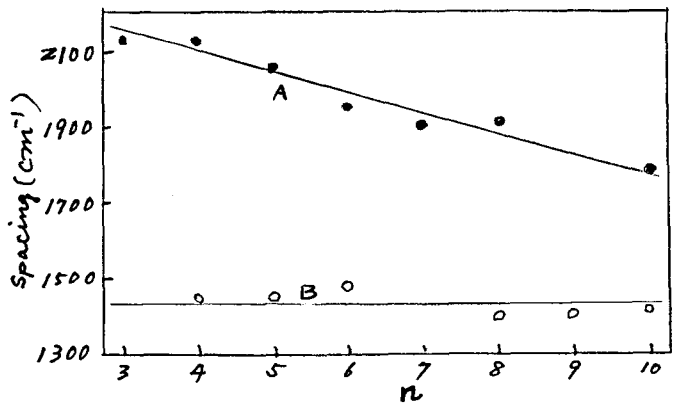
n	2	3	4	5	6
IR νC≡C の平均	2130	2190	2190	2170	2150
UVspacing の平均	2020	2030	2020	1980	1910
差 Δ	110	160	170	190	240

---

*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ル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UVspacingのデータもプロットしているが，ポリイン系列のUVspacingほど，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光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ないのかどう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UVspacing
(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ず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ため（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λ_{max}にかなりの差がある．

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λ_{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して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して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'-ジナフチルアセチレンでは^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200mμ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の相互作用が大きく, この方向に分極した遷移を2-置換の場合より大きな程度でレッドシフトさせる. 2-置換は逆に長軸方向に分極した遷移をより大きくレッドシフトさせる. 結局 ^1L_b, ^1B_b 吸収帯は2位に置換基を持つ場合に大きな影響をうけ, 一方 ^1L_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6 ナフタリンの吸収帯[56]

Platt の命名	Clar.	分極の方向	λ_{max} mμ	log ε
$^1A \rightarrow {}^1B_b$	β	長軸	221	4.98
$^1A \rightarrow {}^1L_a$	p	短軸	286	3.62
$^1A \rightarrow {}^1L_b$	α	長軸	312	2.48

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る.

表7 ジナフチルポリイン (^1X_n, ^3X_n) における最長波長部吸収帯とその差 (Δ) (単位はmμ).

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

まず長波長部吸収帯はナフタリン核の ^1L_a 帯とポリイン発色団が相互作用した吸収帯と帰属できる. 実際表7, にも示した如く各nについて1,1'-ナフチル系 (^1X_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).

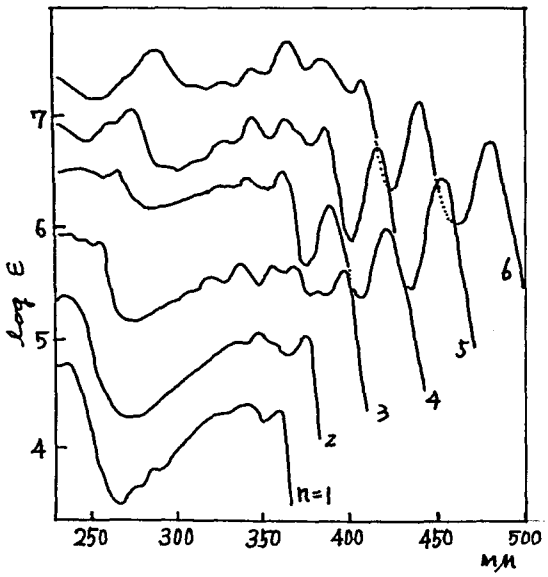


図3 1,1'-ジナフチルポリイン(TXn)の電子スペクトル.(溶媒:テトラヒドロフラン)

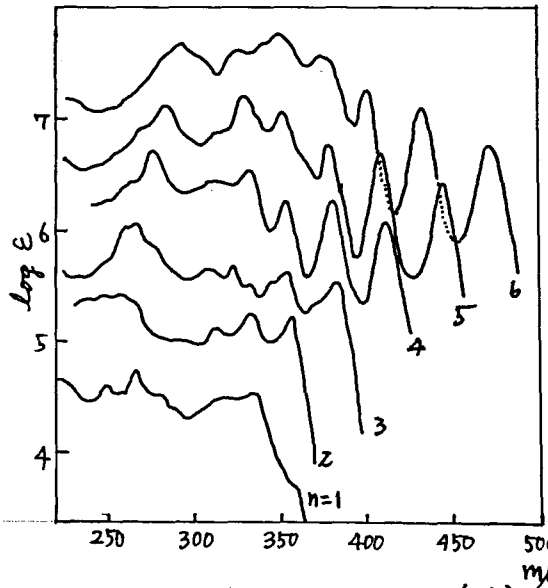


図4 2,2'-ジナフチルポリイン(Xn)の電子スペクトル.(溶媒: THF)

log ε は n=1 を基準として 0.5 づ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'-ジナフチルアセチレン(X1)では ^1L_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 ^1L_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. 二系列のジナフチルポリインで ^1L_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X1のみである.

次に約300mμ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 ^1B_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きる. 吸収帯の形は2,2'-(Xn)より1,1'-ナフチル系(TXn)の方がナフタリン核の吸収とよく似ている. 表8に ^1B_b 帯が主に関与している

表8 TXn と Xn の短波長部吸収帯の比較(mμ)

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

と考えられる短波長部吸収帯の λmax を示した．二つの系列を比較すると，2,2'-ナフチル系 (XIIn) の方が常に長波長側に存しており，このことは ^1B_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 n 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-ビフェニリル) ポリイン (XIIIn) 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 mμ に振動構造をもたない強い吸収を示す．(λmax, 247.4 mμ ; ε, 16700 ; 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．この淡色効果，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 mμ 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 ^1L_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 mμ) ^1L_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) 著者ら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 XIII1 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中広い，振動構造を持たない吸収帯が約70mμレッドシフトしたと考えられる吸収を319mμに有している。[58] そしてこの吸収の赤色側（約330mμ）にわずかふくらみが出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われ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るしくなっていき，n=6では260~480mμ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われている。*)

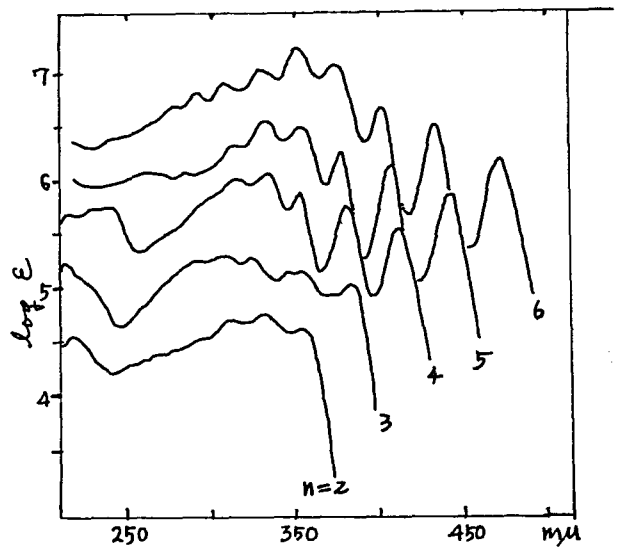


図5　ビス-(4-ビフェニリル)ポリイン（XIIn）の電子スペクトル．（溶媒，THF）
logεはn=2を基準としてlogε単位で0.5づつ上方にスライドしてある。

短波長部吸収帯はnが4までは大体210~240mμに極大をもっている。またn=5,6では長波長部の中広い吸収帯とかさなってはっき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ニル系（XIIn）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logε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列と同様，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。

---

*) 353mμのλmax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ごとくメチレン橋による効果で分子がほぼ平面にひず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 ^1L_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 ^1L_a 帯に相当する吸収は260 mμ (ε=19,000) に示し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] さてモノアセテレン (XT_1) では358 mμにアセテレンとフルオレンの ^1L_a に相当する遷移が相互作用したと考えられる吸収が示し、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 ^1L_b 帯に対応する吸収帯が、n=1ではっきりと383 mμに極大として示している。nが2以上ではほとんど ^1L_a 帯にかくされている。

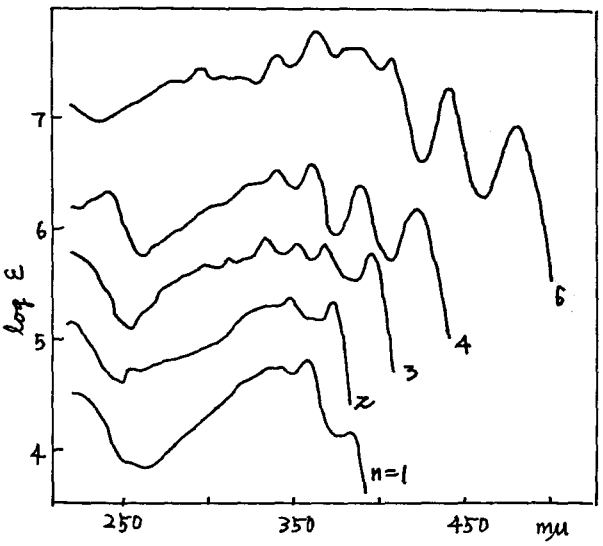


図6 2,2'-ジフルオレニルポリイン (XT_n) の電子スペクトル。(溶媒, THF.) log εはn=1を基準に0.5づつ上方にスライドしてある。

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 $\Delta\lambda_{max}$ 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リル系列は2,2'-ジナフチル系列と，またフルオレニル系列は1,1'-ジナフチル系列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．

59) JCP, 25, 13 (1956)

表9 電子スペクトルデーター.

n	1,1'-ジナフチルポリインの電子スペクトルデーター. (1Xn) λmax, mμ (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) 378 (3.37) 397 (4.60)
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'-ジナフチルポリインの電子スペクトルデーター. (Xn) λmax, mμ (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 (5.01) 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-ビフェニリル)ポリインの電子スペクトルデーター. λmax, mμ (log ε)
1	
2	217 (4.58) 296^{s} (4.56) 313 (4.71) 332 (4.76) 355 (4.63)
3	212 (4.75) 292 (4.74) 307 (4.83) 324 (4.81) 345 (4.67) 356 (4.69) 385 (4.57)
4	214 (4.71) 230 (4.75) 240 (4.77) 314.5 (5.05) 332.5 (5.07) 353 (4.88) 381 (4.79) 413 (4.57)
5	244 (4.59) 262 (4.68) 270 (4.67) 283 (4.66) 298 (4.72) 314.5 (4.92) 332 (5.16) 353 (5.12) 379 (4.83) 409 (4.72) 445 (4.44)
6	ca.210 278 (4.73) 291.5 (4.84) 306.5 (4.92) 330 (5.06) 353 (5.27) 375 (5.11) 401 (4.69) 434 (4.55) 474 (4.21)

Solv. 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. λmax, mμ (log ε)
1	229^{s} 239^{s} 255 (3.89) 235 (4.77) 341 (4.76) 358 (4.83) 383 (4.16)
2	220 255 331 (4.81) 347 (4.89) 374 (4.84)
3	220 240^{s} 298.5 (4.67) 312 (4.73) 322 (4.73) 333 (4.96) 352 (4.87) 368 (4.86) 397 (4.79)
4	241 (4.84) 304^{s} (4.71) 324 (4.90) 339 (5.03) 360 (5.08) 389 (4.88) 422 (4.68)
6	280 (4.83) 295 (4.93) 308 (4.87) 322 (4.84) 340 (5.05) 363 (5.27) 383 (5.11) 407 (5.01) 441 (4.76) 481 (4.42)

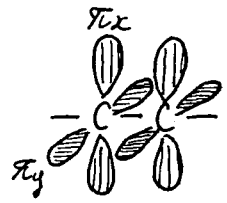
Solv. THF.

表13 ピレン

6 長波長部吸収帯について

電子スペクトルを,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.(π_x, π_y 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 LVMO への遷移により三つの状態が生ずる.[10,12,56,60~63]



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 $^1\Sigma_u^-$, $^1\Delta_u$, $^1\Sigma_u^+$ 状態への遷移とされている.[60,62] 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，と短波長側の 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} として表に示した．そしてこの二つの λ の比をとったものが C である．（$C = \lambda_I / \lambda_{II}$）

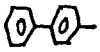
この比の値 C はポリインに不飽和結合が共役していない場合，約 1.4～1.5 である．また不飽和結合が共役している場合，値 C は減少しており約 1.0～1.4 である．ところで問題は他のジアリールポリインであるが，これらの場合末端基の寄与が大きく，VHI 帯に対応する吸収を見出すのは容易でない．しかし n が増加すると長波長部吸収帯が非常に大きな波長領域を占めるようになることから，この吸収帯の短波長側に VHI 帯に対応する吸収帯が出現しているのではないかと考えた．表15には数例のジアリールポリインについて最長波長の吸収帯 λ_I とこれから短波長側へかぞえて5つ目の λ_{max} を λ_{II} として，その比 C をとったデータを示した．この比 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} と同一の特徴をもっているといえる．次に強度に関しても考察した．表14からも分る如く 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帯の強度の増大の度合に比べるとVHI帯の強度の減少の度合はかなり小さい．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λIとλIIのnに対する変化をみてみるとnが増大するに従いλIとλIIの強度の差がだんだん大きくなっていく．(n=3でλIIが約2倍，n=4で6倍，n=8では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リル系，フルオレニル系等ではいずれもn=6ではλIから数えて5つ目のλmax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考えられる．
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吸収帯の関与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るしくなり且つ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，その強度を増しつつMI帯の短波長側に出現してくるためと考えた．

表14　ポリインにおける二つの吸収帯

$R(C\equiv C)_nR$ R	n	MI帯 λ_I, mμ	強度 $\varepsilon \times 10^{-3}$	VHI帯 λ_{II}, mμ	強度 $\varepsilon \times 10^{-3}$	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	0.188	243	276	1.44
$-CH_2Cl$ [8]	3	318	0.99	219	>140	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
	8	509	9	376	150	1.35

表15　ポリインにおける二つの吸収帯

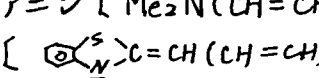
$R(C\equiv C)_nR$ R	n	MI帯 λ_I, mμ	強度 $\varepsilon \times 10^{-3}$	VHI帯 λ_{II}, mμ	強度 $\varepsilon \times 10^{-3}$	C λ_I/λ_{II}
	4	422	31.1	324	44.1	1.30
	5	452	26.4	343	90.5	1.32
	6	479	18.4	363	145	1.32
	4	413	35.0	311	80.6	1.33
	5	445	26.9	330	82.2	1.35
	6	473	16.1	350	131	1.35
	3	397	61.9	298.5	47.2	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第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，もう少しくわしく述べたい。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，共役が一単位づ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が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λ_{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（An, R=H, CH_3, Ph 等），共役ポリイン（Bn, R=CH_3, t-Bu, Ph 等），電荷共鳴系化合物（Cn, Dn, En, Fn 等）及び縮合多環芳香族炭化水素 等がある。[64]

まずHausser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] Karrer[66]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の増加につれ収束していくことを見出した。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Bnのポリイン系列がそうであるしまた，メロシアニン〔$Me_2N(CH=CH)_nCHO$,[74] その他〕，シアニンのアンヒドロベース〔  , 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.Hausser, R.Kuhn, A.Smakula, Z. Phys. Chem., B29, 363 (1935).

66) P.Karrer, 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.

$R(CH=CH)_nR$

An, R = H ; $n = 1 \sim 8, 10$ [69]
= CH_3 ; $n = 1 \sim 9$ [70]
= Ph ; $n = 1 \sim 7$ [65]

$R(C\equiv C)_nR$

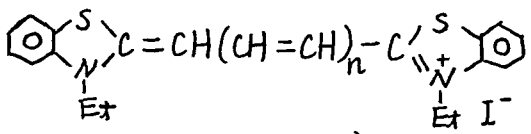
Bn, R = CH_3 ; $n = 1 \sim 6$ [53]
= t-Bu ; $n = 1 \sim 8, 10$ [49,55]
= Ph ; $n = 1 \sim 6, 10$ [15,16,17]

$[R(CH=CH)_n-CHR]^+X^-$

Cn, R = Ph, $X^- = BF_4^-$
; $n = 0 \sim 4$ [71]

$[R(CH=CH)_n-CHR]^-A^+$

Dn, R = Ph, $A^+ = Na^+$
; $n = 0 \sim 4$ [72]



En, $n = 0 \sim 3$ [73]

$Me_2N(CH=CH)_n\cdot CH=\overset{+}{N}Me_2\ ClO_4^-$

Fn ; $n = 0 \sim 6$ [74]

---

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

70) J.H.C. Nayler, 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.

$\lambda^2 \propto n$ 型ではないが著るしい収束性を示す．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しまた，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．

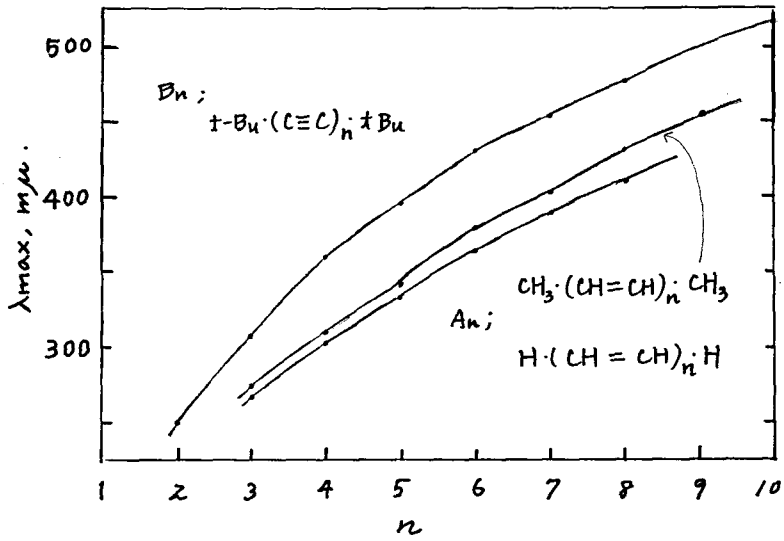


図7. 収束型の例
$\lambda^2 \propto n$ 型

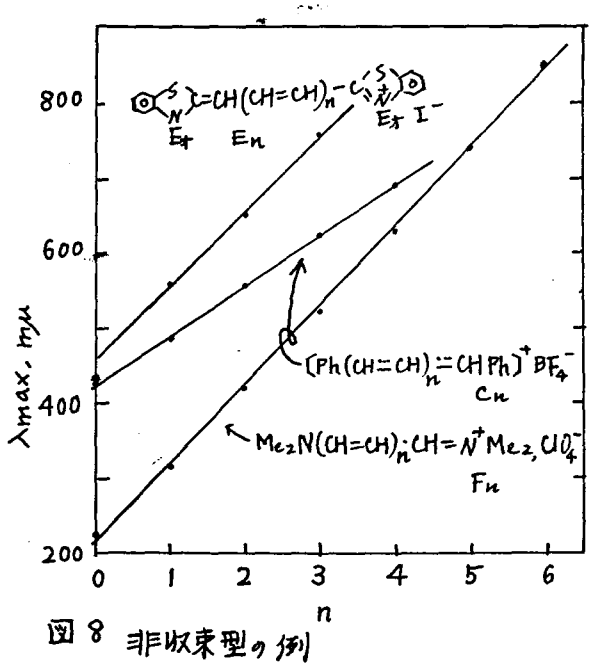


図8 非収束型の例

一方 Hamer ら，及び Brooker らによって研究されたシアニン染料，En 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 $\lambda \propto n$ なる直線関係を有している．この他，Cn, Dn Fn 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てみた．次にポリイン系列を中心にして規則性の議論をした．

2 新しい規則性について

2.1 ジアリールポリインにおける λ_{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代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はっきりと区別でき 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、$\lambda^2 \propto n$ なる直線関係を有し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 $\lambda^2 \propto n$ なる関係を有し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ー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

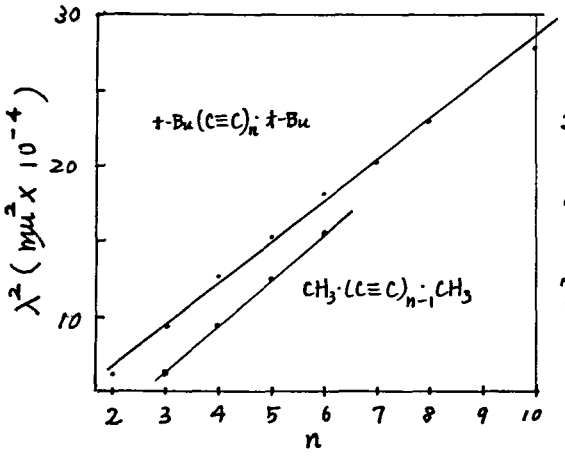


図 10 $\lambda^2 \propto n$ 型に属するポリエン系列の例

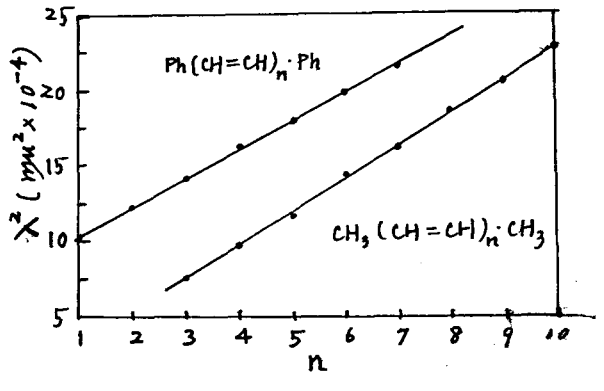
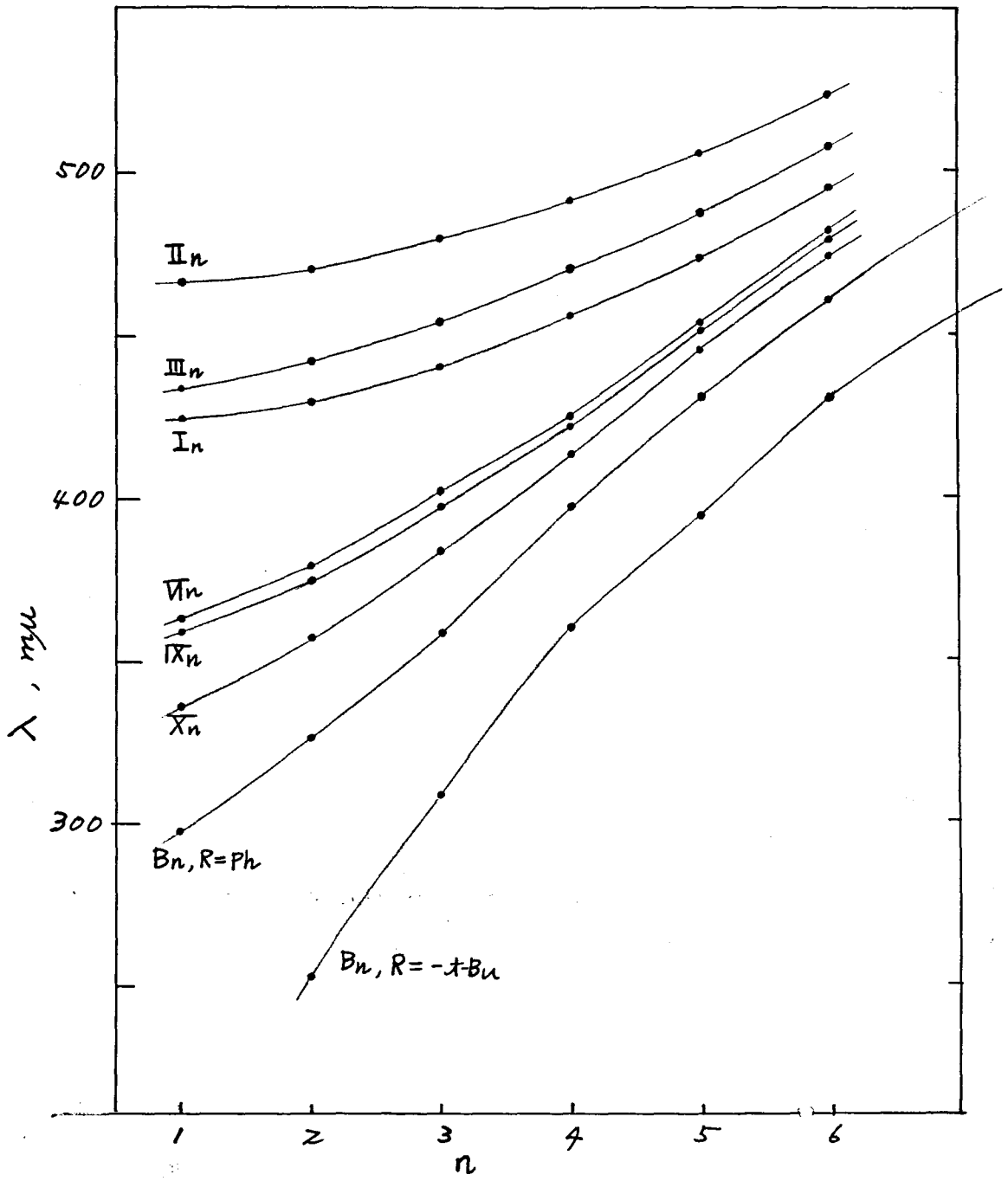


図11　ジアリールポリインの λmax と n との関係



そこでジアリールポリインにおける λ_{max} の挙動の特徴を調べるために，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（Bn, R = オ-Bu）を選び λ_{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 λ-n 座標ではほぼ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こと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．

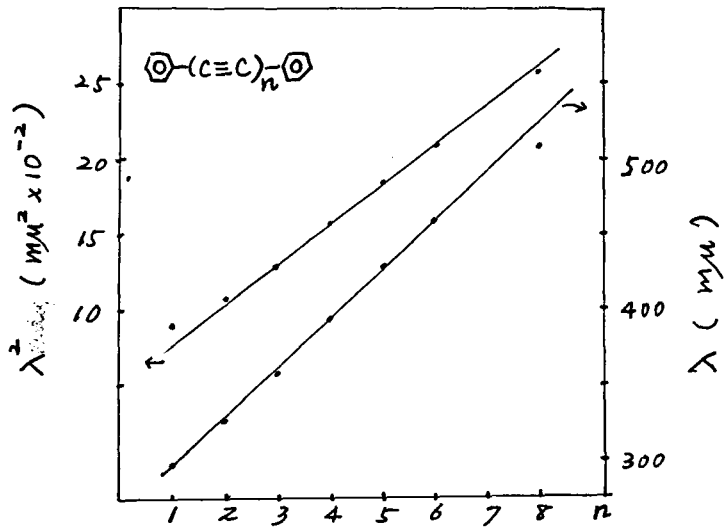


図12　ジフェニルポリインの λ^2-n 及び λ-n 座標のグラフ．

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 の大きなところでこの関係式とよく一致している．しかし n が4以下ではわ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 λ-n 座標では ∫ 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 = 1～6 では $\lambda \propto n$ 型としてよく近似すること

とができ 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みることができる．
このようにλ-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
λmaxの挙動の特徴がよくわかる．

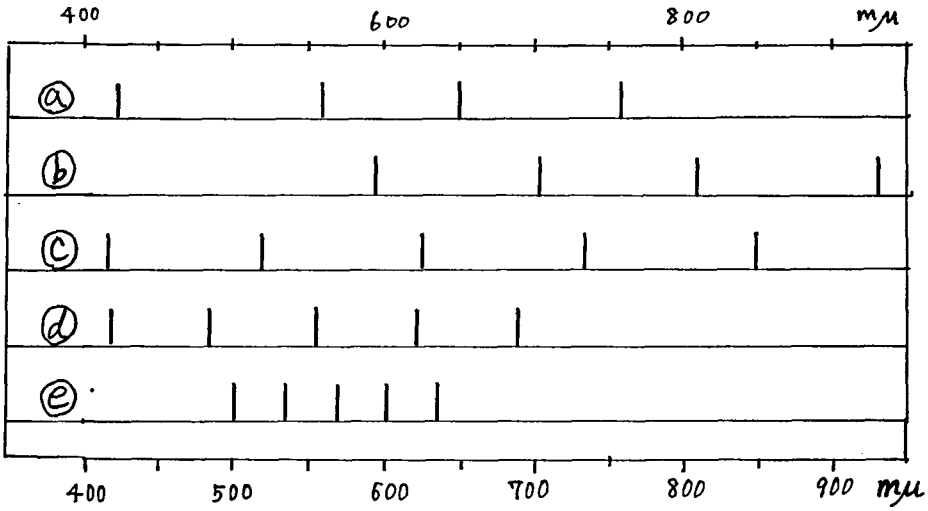
次に更にλmaxの挙動を別のグラフで示した．
nが増加するに従いλmaxがどれだけ長波長側に移動するかを
調べたのが図13, 14, 15と表16である．($\Delta\lambda_{n,n-1} = \lambda_{max,n} - \lambda_{max,n-1}$)．
この図では非収束型の場合λの差，Δλはnが増加しても減少しないが，収束型ではnが増加するにつれΔλが減少しており二つの
規則性の存在がよくわかる．
ジーオーブテルポリインではΔλ3,2 = 54からΔλ6,5 = 23と減少
しており確かに収束型の傾向を示している．ジフェニルポリインではΔλ4,3
が最大となっており先に述べたS字型の挙動がよくわかる．アントリル，
ピレニル系ではΔλは単調に増大している．ナフテル，フェナントリル
系ではΔλ5,4が最大となっている．

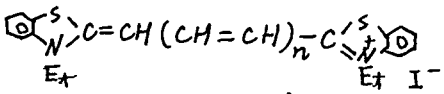
以上二種のグラフからジアリールポリインのλmaxの挙動の仕方の
特徴を調べた．そしてこのλmaxの挙動が次に述べる新しい規則
性を生ぜしめることになるのである．

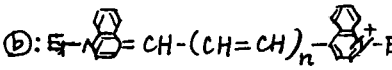
---

75) E.R. Blout, M. Fields, J. Am. Chem. Soc., 70, 189 (1948)

図13 代表的な電荷共鳴系化合物
非収束型の例.



ⓐ :  ; En

ⓑ:  [73]

ⓒ: $Me_2N(CH=CH)_n CH=\overset{+}{N}Me_2\,ClO_4^-$; Fn

ⓓ: $[Ph(CH=CH)_n{=}CH\text{-}Ph]^+ BF_4^-$; Cn

ⓔ: $[Ph(CH=CH)_n{=}CH\text{-}Ph]^- Na^+$; Dn

図14 収束型の代表例.

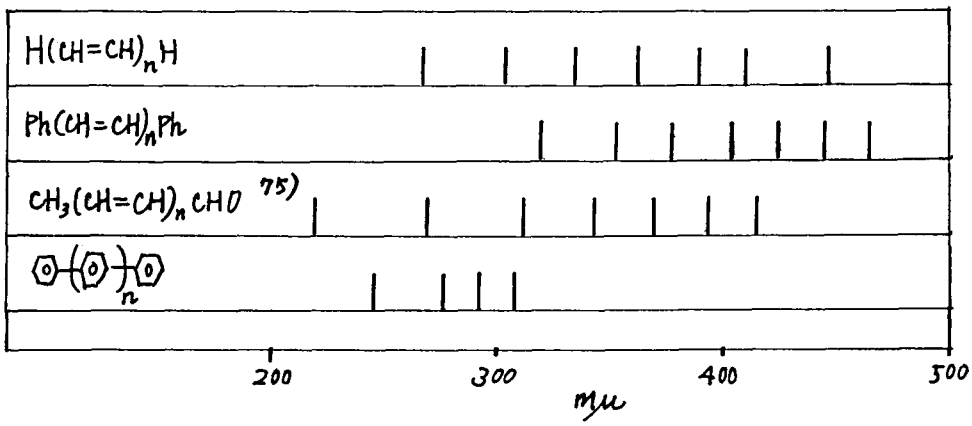


図 15　代表的なジアリールポリインの数例

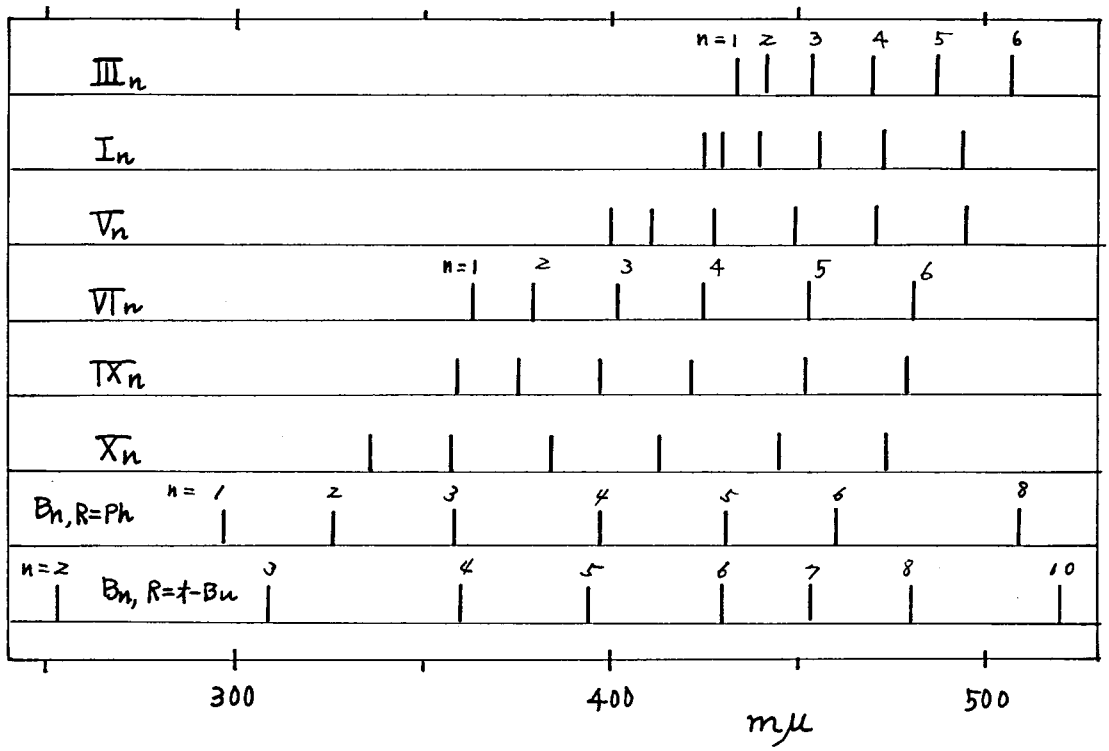


表 16

	$\Delta\lambda_{2,1}$	$\Delta\lambda_{3,2}$	$\Delta\lambda_{4,3}$	$\Delta\lambda_{5,4}$	$\Delta\lambda_{6,5}$	
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	
IX n	16	22	25	30	27	
X n	21	27	29	32	28	
Bn, R=Ph	29	32	39	34	29	
Bn, R=t-Bu		54	51	34	36	23

$\Delta\lambda_{7,6}$

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

これらジアリールポリイン系列の 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 とを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, 末端基である芳香核自身の遷移エネルギーと最も密接に関係している. このことは数式のEではnが0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ビア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. しかし実際にはビアリールに立体障害があるためニつの芳香核がねじれ, 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, λ_{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を考えると, 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上述のような変化をすること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のべき数を変化させてプロットして直線性を吟味した. xの値は殆々1.0/1である.

76) ジフェニルポリインのbは263. 第IV章で述べた如くビフェニルは247 mμ, フルオレンは260 mμに吸収をもつ. また平面構造のビフェニルには約250 mμ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. 例えば: ジフェニル系列, a=23, $\Delta\lambda_{2,1}$=29, : IX_n 系列, a=9.0, $\Delta\lambda_{2,1}$=16, : X_n 系列, a=15.5, $\Delta\lambda_{2,1}$=21 : I_n, a=2 $\Delta\lambda_{2,1}$=5. どちらもn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 x は 1 から 2 まで変化している。 x の値が大きいということは 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リー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 x 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。この事はジアリールポリイン系列の λ_{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がもたれる。というのは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。

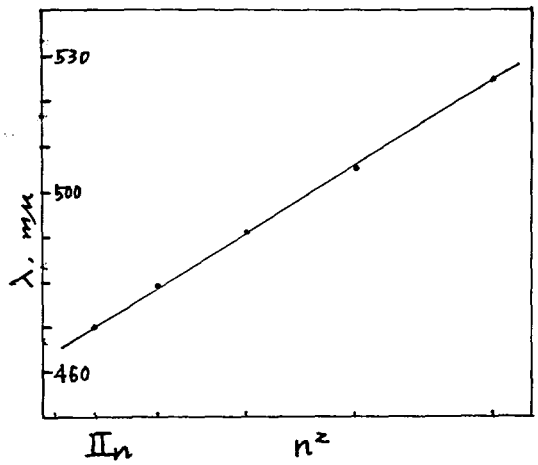
表 17　λ と n^x との直線関係

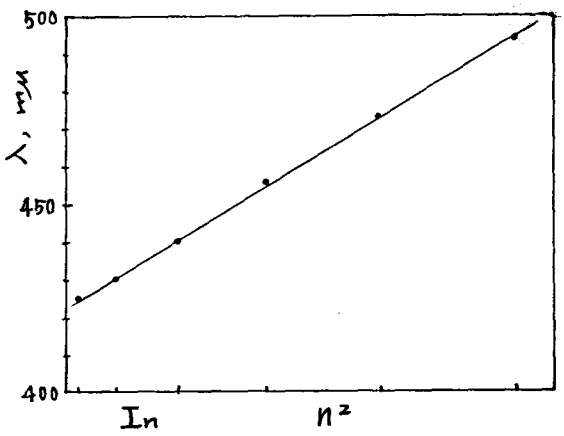
	$a \times n^x +$	b
I_n	$2.0 \times n^2 +$	422
II_n	$1.65 \times n^2 +$	465
III_n	$3.8 \times n^{1.7} +$	426
IV_n		
V_n	$5.8 \times n^{1.6} +$	394
VI_n	$10.45 \times n^{1.4} +$	352
VII_n	$10.8 \times n^{1.4} +$	347
$VIII_n$	$13.9 \times n^{1.3} +$	333
IX_n	$9.0 \times n^{1.5} +$	350
X_n	$15.5 \times n^{1.3} +$	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

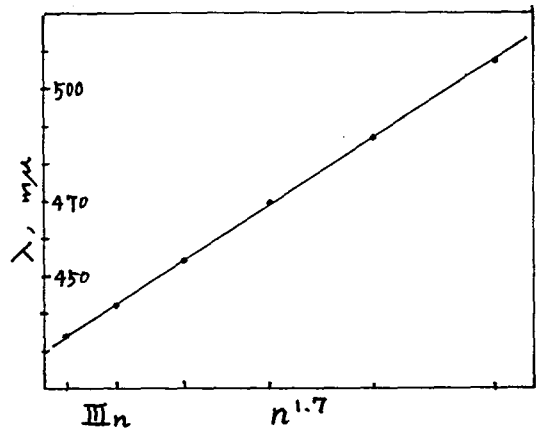
以上このような関係式が得られたということは結局，定性的には，nが小さいところでは末端基の影響が大きいがnの増加につれその寄与が小さくなりポリイン発色団が主に寄与をするようになるからである．このことはλ_{max}の挙動を見ればよくわかる．nの小さな値では各系列の吸収位置の間にかなりの差があり末端基の寄与の大きいことを示しているがnが増加していくに従い各系列のλ_{max}がだんだんと接近し末端基の寄与がうすれていくことを示している．この末端基の寄与が微妙にジアリールポリインのλ_{max}に影響を与え新しい規則性を生ぜしめたものと考えられる．

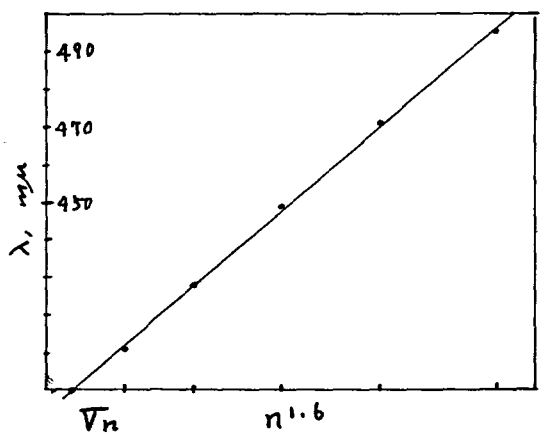
結局種々のジアリールポリインにおいてλとnとの関係としては$\lambda \propto n^x$ $(1 \leq x \leq 2)$なる関係式が得られたのであるが，ポリイン系列が収束型に属するということと矛盾しているかに思えるので次にこの収束性の問題について少し考察した．
nが大きくなると末端基の寄与はだんだんと少なくなりλ_{max}は元来末端基効果のほとんどないジアルキルポリインのλ_{max}に近づいていく．このことからもこのような新しい関係が得られたのは末端基が微妙に影響を与えるnの適当な値までで，nが充分大きくなると実測のλは収束してゆき$\lambda = an^x + b$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2に示し述べた如く，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リールポリインの場合もλ_{max}の挙動は，λをたて軸，nをよこ軸にとった場合nの適当な値までは下に凸のグラフが得られ$\lambda \propto n^x$ $(1 \leq x)$と非常によい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も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









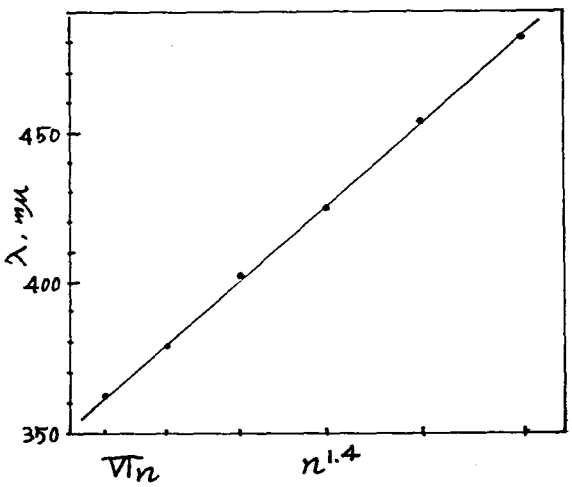
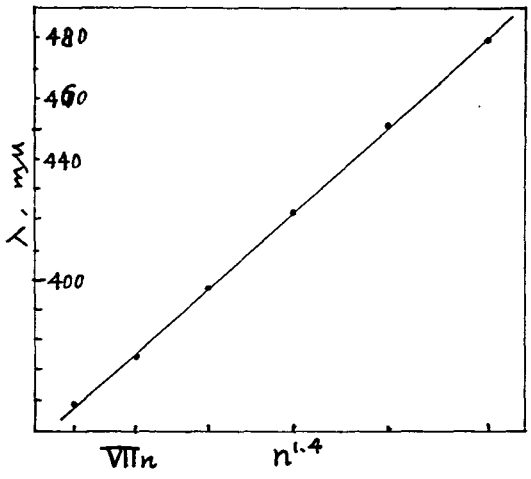
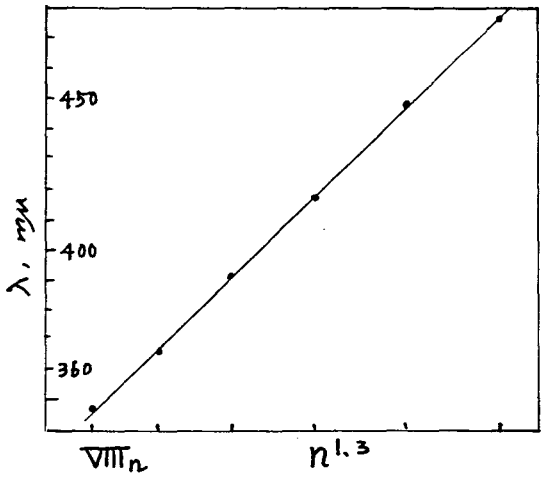
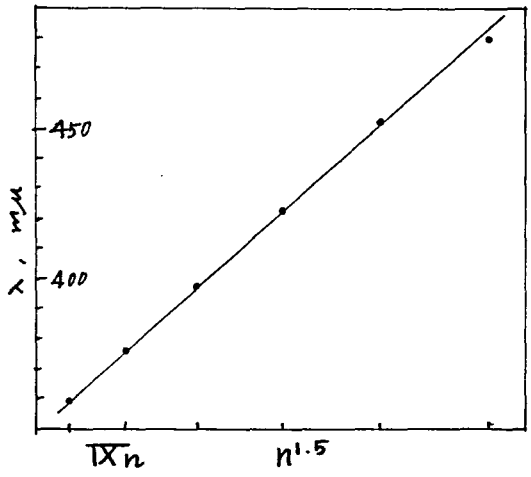
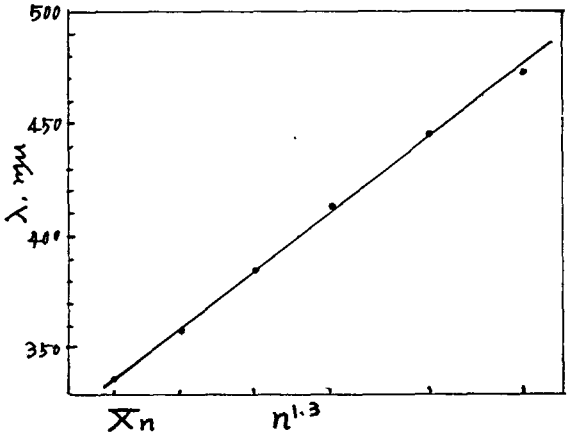


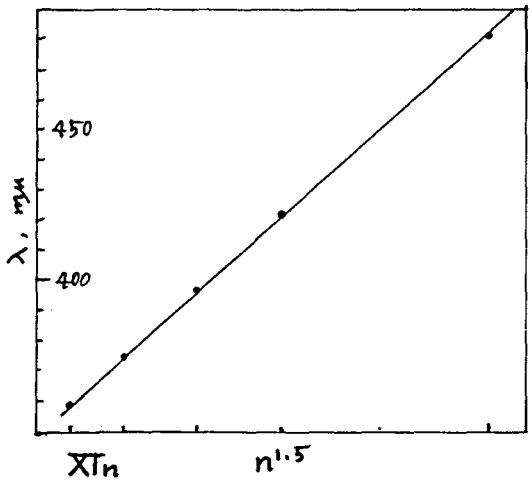
図17　ジアリールポリインにおける λ と n^x との直線関係

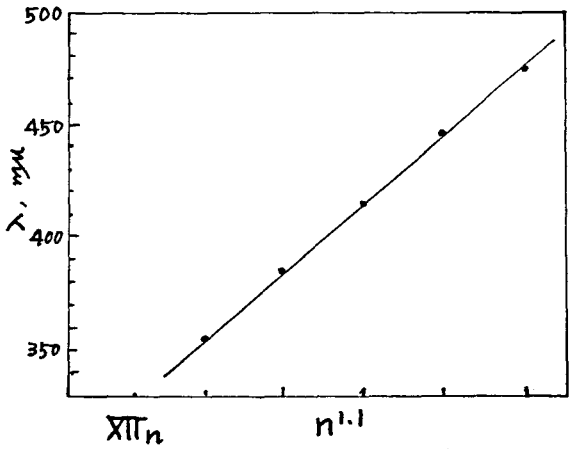












$\lambda = an^2 + b$ による計算値と実測値との比較

	n	計算値	実測値	差		計算値	実測値	差		計算値	実測値	差
	1	424	425	-1		363	363	0		359	358	1
	2	430	430	0		380	379	1		375	374	1
I_n	3	440	440	0	VI_n	401	402	-1	XI_n	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
	1	467	(467)	(0)		358	358	0		328		
	2	472	470	2		376	374	2		355	355	0
II_n	3	480	479	1	VII_n	397	397	0	XII_n	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
	1	430	431	-1		347	346.5	0.5		296	297	-1
	2	438	438	0		367	366	1	B_n	329	326	3
III_n	3	451	451	0	$VIII_n$	391	391	0	R II	362	358	4
	4	466	467	-1		417	417	0	Ph	395	397	-2
	5	485	485	0		446	447	-1		428	431	-3
	6	506	506	0		476	476	0		461	461	0
	1					359	359	0				
	2					375	375	0				
IV_n	3				IX_n	397	397	0				
	4					422	422	0				
	5					451	452	-1				
	6					482	479	3				
	1	400	400	0		335	336	-1				
	2	412	411	1		357	357	0				
V_n	3	428	428	0	X_n	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[11,76]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つの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みならずジフェニルポリインとジフェニルポリエンとを比較しても n 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 $5 \leq n$ で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を比較してみると, 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と考える. 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有する. 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リー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のずれはだんだんと小さくなる. このためジアリー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, 例えば, 中島威編, "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結び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，第Ⅲ章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オン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]らの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 Kuhn[9] 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鳴系化合物に対して満足な結果を与え，後者は非対称シアニン，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仮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] その他近似を高めた理論的研究もかなり行なわれている．[78]

ところで西本ら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'-ジアントリルポリインの電子スペクトルの計算を行なっている．

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

II. $\beta_{C\equiv C} = 1.1\beta$, $\beta_{C-C} = 0.9\beta$

III $\beta_{C\equiv C} = 1.2\beta$, $\beta_{C-C} = 0.8\beta$

IV $\beta_{C\equiv C} = (1+\frac{1}{n+4})\beta$, $\beta_{C-C} = (1-\frac{1}{n+4})\beta$

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よりも結合交替を大きく考慮した近似であるがいずれも実測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測のスペクトルと非常に良好な一致をみた．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の増大を意味すると考えられる．この計算は近似がかなり含まれており，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，実測のスペクトルと非常によく一致しており，またポリイ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もかなり興味深い結果である．もちろんはっきりと結論するには更に近似を高めた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イ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インの実験データがかなりそろっている今日，ポリイ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，そしてポリイ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インの新しい規則性（λとn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．

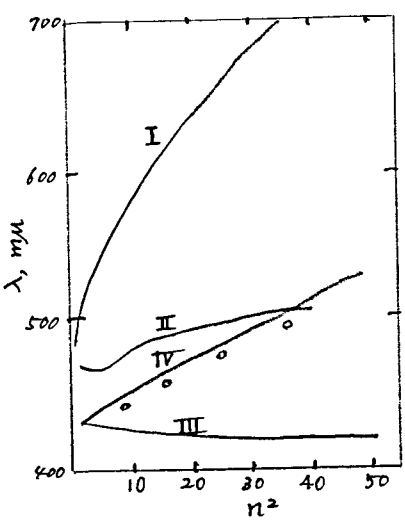


図18.〔文献77)より〕

補足II　ジアリールポリインの収束性について

Marconの総説[12]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]

$$\nu = \nu_\infty\left(1 - {}^1\!/_N\right) + h(N+1)/8mL^2 \quad \cdots\cdots(1)$$

L：共役系の長さ　，N：π電子の数

この式によると $N \to \infty$ のとき ν_∞ なる極限値に収束する。
この式はまた近似的に次のような式に変換されている。

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

r：平均の結合距離.(Å)　，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の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-フ゛チルポリインは ν と $1/n+1$ との間によい直線関係がある。(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みたのが図である。　$1/n+1$ 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，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寄与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-フ゛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。

$$\nu_n^0 = 1.15\cdot10^4 + 8.35\cdot10^4 \frac{1}{n+1} \quad \cdots\cdots\cdots (3)$$

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

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

$n=1$ はいずれも実測値を代入.

ν_n^0 : ジ-オ-ブチルポリインの遷移エネルギー (cm^{-1})

ν_n^R : ジアリールポリイ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.

	In		IXn		Bn, R=Ph		Bn, R=t-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

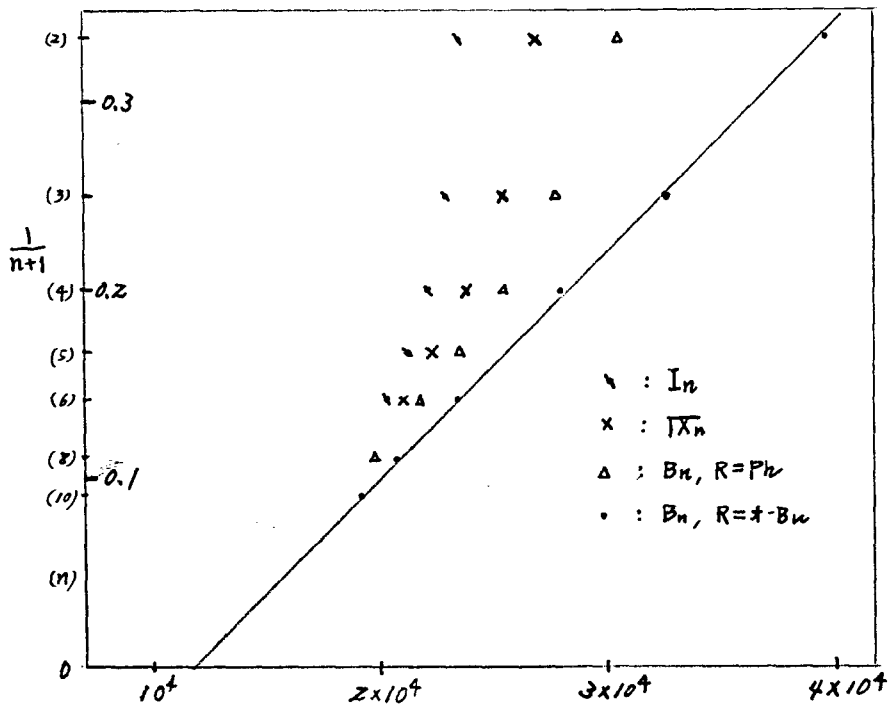


図 19
ポリインの遷移エネルギー (cm^{-1}) と $\frac{1}{n+1}$ との関係.

VI 実験の部

a. 1,1'-ジナフチル系列の合成 IXn

1. 1,1'-ジナフチルアセチレン(IX1)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[79](1a, 3.10g, 0.01mol), 80%ヒドラジンヒドラート(3.10g, 0.05mol)及びn-プロパノール(80ml)の混合物を43.5時間還流する。氷冷後吸引沪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), が得られ母液をさらに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

$C_{22}H_{18}N_4$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

ジヒドラゾンを沪過した沪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

$C_{22}H_{16}N_2O$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(IX1)

ジヒドラゾン(2a, 1.52g, 4.5mmol), 黄色酸化水銀(4.0g, 18mmol), 硫酸ナトリウム(0.9g), 水酸化カリウム末(0.8g)及びトルエン(200ml)の混合物を3.5時間還流する. 自然沪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ミナ(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2,2'-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

$C_{22}H_{14}$ としての計算値 : C, 94.93 ; H, 5.07 %.

2. 1,1'-ジナフチルジイン (TX2) の合成

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

アルデヒド (10a, 6.20g, 0.04mol) の THF*(30ml) 溶液を アセチレンジマグネシウムブロマイド〔Mg, 1.92g (0.08 gatom), エチルブロマイド, 8.72g (0.08 mol) より〕のベンゼン-THF (60ml) 溶液に氷冷下に滴下(15分)し室温で一夜かきまぜる. 塩剤で冷却し, 塩化アンモニウム飽和水溶液を加え分液し, 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よくほぐしてから吸引沪過し少量のベンゼンで洗うと 4.80g (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. 186.5~187.5°C.

分析値 : C, 85.61 ; H, 5.38

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

赤外吸収スペクトル (ヌジョール) : 3300~3400 (O-H), 1010 (C-O) cm^{-1}.

2.2 1,1'-ジナフチルジイン (TX2) ジクロライド (12a) の生成

グリコール (11a; 1.01g, 3mmol), ピリジン (0.95g, 0.012mol) の THF (10ml) 溶液を 0°C に冷却しておき, かきまぜつつ塩化チオニル (1.40g, 0.012mol) の THF (3ml) 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 1.00g (90%) がえられる. 精製せずに次の反応を行う.

12a の脱塩酸化.

上のクロル化物の THF (7ml) 溶液をナトリウムアミド〔ナトリウム, 0.7g (0.03 gatom)〕の液体アンモニア (50ml) 懸濁液に -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 (2.5g) 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250mlを数回に分けて用い溶出し，50mlに減圧濃縮してアルミナ(15g)の層を通す．減圧濃縮すると黄色結晶 0.28g 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°C[31]〕．

分析値．： C, 95.32 ; H, 4.89

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

1-エチニルナフタリン(15a)の酸化的縮合による IX₂ の合成

1-エチニルナフタリン(15a, 0.86g, 0.0057mol)のピリジン(8ml)及びメタノール(0.5ml)の溶液に酢酸第二銅・1水和物(3g)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

$C_{24}H_{14}$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(IX₃)の合成

3.1 1-(1-ナフチル)-2-プロピン-1-オール(16a)

リチウムアセチリド〔リチウム, 7.45g (1.08 g atom)より〕の液安(1.2l)溶液にアルデヒド(10a, 56g, 0.86mol)のTHF(300ml)溶液を-70°Cで加え(30分)，-60～-65°Cに2.8時間かきまぜる．塩化アンモニウム86g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．粘い赤色油状物がえられるがまもなく結晶化する．ベンゼン-シクロヘキサン(2:5)を用いてほぐし，吸引沪過し同じ溶媒で洗う．うす茶色粉末状結晶 45.4g (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

$C_{13}H_{10}O$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-ジヒドロキシ-2,4-ヘキサジイン(17a)

エチニルカルビノール(16a, 6.90g, 0.038mol)のアセトン(50ml)溶液に N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(0.22g, 0.002mol)及び塩化第一銅(0.19g, 0.002mol)加え酸素圧下に室温で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(100ml)にとか

---

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

し これにベンゼン(25ml)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(30ml)を加えて放置しておくと結晶化する. 吸引沪過し少量のベンゼンで洗うと褐色結晶 5.76g (80%)を得た. ベンゼンから5回さらにエタノール-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 ~ 176°C [82]

分析値 : C, 85.89 ; H, 4.97

$C_{26}H_{18}O_2$ としての計算値 : C, 86.16 ; H, 5.01 %

16a の赤外吸収スペクトル(ヌジョール): 3200~3300(O-H), 3300(≡C-H), 2100(C≡C), 1060(C-O) cm^{-1}.

17a の赤外吸収スペクトル(ヌジョール): 3200~3300(O-H), 1065(C-O) cm^{-1}.

3.3 1,1'-ジナフチルトリイン (IX$_3$)

ジクロリド(18a)の生成

グリコール(17a, 1.09g, 3mmol)及びピリジン(0.71g, 9mmol)のTHF(10ml)溶液に塩化チオニル(1.07g, 9mmol)のTHF(3ml)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, 0.41g (0.018 gatom) より〕の液安(50ml)けんだく液に-70°Cで上のクロル化物のTHF(10ml)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(2g)を加え, アンモニアを気化し去ってから石油ベンジンで抽出する. (計300ml). 減圧で濃縮すると黄色結晶 0.26g (17aから27%)得た. mp. 191~193°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, 此常卓男, 薬学雑誌, 78, 505 (1958): 岩井らはアルデヒド(10a)とジアセチレンの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. 著者らはメゾ体, ラセミ体の混合物のまま次の反応を行った.

から2回再結晶したものは黄色針状晶 mp 192~193°C.

分析値 : C, 95.56 ; H, 4.30

$C_{26}H_{14}$ 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)2-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〕のTHF(150ml)溶液へ, プロパルギルアルコール (11.20g, 0.2 mol) のTHF (30ml) 溶液を氷冰撹拌下に加え(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 (80ml) 溶液を加え, 20°Cで一夜かきまぜる. 1.5時間還流してから 4規定硫酸 (100ml) 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. 放置しておくと結晶化し, 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汎過し, 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 120~123°C. ベンゼンから4回再結晶して無色針状晶. mp. 125~126°C. 分析値 : C, 78.97 ; H, 5.70

$C_{14}H_{12}O_2$ 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) : 3200~3300 (O-H), 1020 (C-O) cm^{-1}.

4.2 1-ブタジイニルナフタリン (22a)

ジクロリド (21a) の生成

グリコール (20a, 4.24g, 0.02 mol), ピリジン (4.80g, 0.06 mol) のTHF(50ml)溶液を氷冷, これに塩化チオニル (7.20g, 0.06 mol) のTHF(10ml)溶液を滴下する(30分). 1時間かけて40°Cまで上げ, 30分かきまぜる. 氷冷し氷を加えエーテル抽出し水, 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, 3.5g (0.152 g atom) の液安(150ml)サンドバク液に-70°Cで上のクロル化物のTHF(10ml)溶液を加え(5分) 1.5時間かきまぜる. 塩化アンモニウム 9.0g 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 (400ml) を用いて

溶出する. 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 黄色リン片状晶 1.39 g (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

$C_{14}H_{18}$ としての計算値 : C, 95.42 ; H, 4.58 %

赤外吸収スペクトル (ヌジョール); 3200 (≡C-H), 2190, 2205 (C≡C) cm^{-1}

紫外吸収スペクトル: 330 mμ ($\log \varepsilon = 4.30$), 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)

ジアセテレン (22a, 0.50g, 2.8 mmol) のピリジン (20 ml) 溶液に酢酸第二銅1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. 冷却後吸引沪過し少量のメタノール, 水で洗い緑色をおびた黄色針状晶を 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晶がえられた. mp 205~206°C. (分解)

分析値 : C, 95.70 ; H, 4.04

$C_{28}H_{14}$ 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-エチニルナフタリン (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. はげしい反応がおさまって後, 徐々に加熱して 1.5 時間還流する. 反応混合物を氷にあけ 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-クロロビニル)-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

$C_{12}H_9Cl$ としての計算値 : C, 76.40; H, 4.81; Cl, 18.79 %.

得たクロリド（75.5g, 0.40mol）の無水エーテル（100ml）溶液をナトリウムアミド〔ナトリウム4.33g（1.44g atom）相当の液安けんだく液（1.2l）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（350ml）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. 76~77°C/0.1mm.〔文献値：b.p. 143°C/25mm.[83]；b.p. 45°C/0.25mm.[84]；b.p. 92°C/4mm.[85]〕．

分析値　：C, 94.78 ；H, 5.30

$C_{12}H_8$ 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)-プロプ-2-イナール（28a）

エチルマグネシウムブロミド〔マグネシウム，10.8g（0.44g atom），エチルブロミド，57.8g（0.53mol）より〕のTHF（300ml）溶液を氷冷下，かきまぜつつ1-エチニルナフタリン（15a，56g，0.37mol）のTHF（100ml）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（84ml）のTHF（100ml）溶液を一度に加える．そのまま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（2l）へ，はげしくかきまぜつつ加える．一夜かきまぜた後，ベンゼン抽出し，水，アルカリ水溶液で洗い乾燥し溶媒を留去し粘稠な油状物を得た．シクロヘキサン：エーテル（2:1）にとかし冷却し析出した結晶を冷所で吸引沪過し少量の溶媒で洗って，35g（52%）の結晶を得た．更に再結晶を2回行って無色針状晶を得た．mp. 20.5~21.5°C.〔文献値：b.p. 85~86°C/0.5mm.〕

分析値　：C, 86.22 ；H, 4.37

$C_{13}H_8O$ 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は少量の蒸留は問題ないが，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-ペンタジイン-3-オール (29a)

エチニルマグネシウムブロミド〔マグネシウム，1.37g (0.057 g atom)，エチルブロミド，6.6g (0.06 mol) より〕のTHF (100ml) 溶液を氷冷，かきまぜつつ，アルデヒド (28a，4.68g，0.026 mol) のTHF (30ml) 溶液を滴下する．そのまま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ミナ (10g) の層を通し，溶媒を除き，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 (≡C-H)，2100，2220 (C≡C)，1015 (C-O) cm^{-1}.

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

ジイン・オール (29a，1.03g，5 mmol) のメタノール (15ml) 溶液を，塩化第一銅 (0.1g，1mmol)，塩化アンモニウム (0.075g，1.4 mmol) 濃塩酸1滴と混合し，酸素圧下，32°Cで4時間かきまぜる．(酸素の吸収がとまる．) 無機物を吸引沪過し溶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 (≡C-H, O-H)，2220 (C≡C)，1005 (C-O) cm^{-1}.

5.5 1,1′-ジナフチルペンタイン（TX5）

ジクロリド（31a）の生成

グリコール（30a, 0.62g, 0.0015mol），ピリジン（0.36g, 4.5mmol）のTHF（10ml）溶液を寒剤で冷却，かきま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）．このまま冷却下に1時間かきまぜた後 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（0.0087gatom）より〕の液安（30ml）のけんだく液に−70°Cで上のクロル化物を滴下（5分）する．1時間かきまぜた後 塩化アンモニウム（1g）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 アルミナ（6g）の層を通し（2回行った）橙黄色の結晶 114mg（30aより20%）を得た．ベンゼンで2回再結晶したものは mp 約195°（分解）　分析値：C, 96.14；H, 3.81

$C_{30}H_{14}$ 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（TX6）の合成

6.1 1-(1-ナフチル)-1,4-ペキサジイン-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（0.40gatom），エチルブロミド，43.9g（0.40mol）より〕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，かきまぜつつ 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，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ノールで3回再結晶したものは mp 113 − 114°C．

分析値　：　C, 80.93 ; H, 5.14

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

赤外吸収スペクトル（KBr錠剤）：　3100～3400（O−H），2200(C≡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，2.04g，0.0086 mol），ピリジン（2.06g，0.026 mol）のTHF（25ml）溶液を寒剤で冷却し，かきまぜつつ 塩化チオニル（3.1g，0.026 mol）のTHF（10ml）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，氷をかえ 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10ml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，1.2g（0.052 g atom）より〕の液安（50ml）サんだく液に−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（3.6g）を加え石油ベンジン（120ml）を加える．アンモニアを気化し去ってから有機層を沪過し残渣を更に石油ベンジンで抽出する．有機層を約200mlに減圧濃縮しアルミナ（3.5g）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ま次の反応に用いた．

紫外吸収スペクトル（濃度未知）：λmax（mμ）：350，329，308 そして296．　溶媒，石油ベンジン．

6.3　1,1'-ジナフチルヘキサイン（IX$_6$）

酢酸第二銅・1水和物（3g）とピリジン（15ml）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30ml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，寒剤で冷却し吸引沪過 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ナの層を通し，溶媒を留去して橙色結晶 118mg 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, 3.54
$C_{32}H_{14}$ としての計算値 ： C, 96.46 ; H, 3.54 %

b. 2,2′-ジナフチル系列の合成：Xn

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（83 %）．（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）

IX1 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-エタノール，ベンゼンで再結晶して無色針状晶 mp 228～229°C
〔文献値：mp 225°C [86]〕．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-エタノールで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 m mol）より IX2 合成と同様に行って X_2 を 297 mg（33 %）得た．ベンゼン溶液をアルミナ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. 2,2'-ジナフチルトリイン（X_3）の合成

3.1 1-(2-ナフチル)-2-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(2-ナフチル)-1,6-ジヒドロキシ-2,4-ヘキサジイン（17b）

エチニルカルビノール（16b, 4.6g, 0.025mol），塩化オーソ銅（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。無機物を吸引沪過し，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2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

$C_{26}H_{18}O_2$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 2,2'-ジナフチルトリイン（X_3）

ジクロリド（18b）の生成

グリコール（17b, 1.09g, 0.003mol），ピリジン（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

$C_{26}H_{14}$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（X_4）の合成

4.1 1-(2-ナフテル)-2-ブテン-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-ブタジイニルナフタリン（22b）

22a合成と同様に行った．グリコール（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（≡C-H），2200（C≡C）

UV：λmax（$\log\varepsilon$）：310（4.42），297（4.26），265.5（4.63），252（4.50），228（4.91）mμ．溶媒：n-ヘキサン．

4.3 2,2′-ジナフテルテトライン（X_4）

22bの酸化的縮合．

ジアセチレン（22b，1.3g，7.4 mmol）よりX_4合成と同様に行って，粗結晶680mg（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（X_5）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）および無水ベンゼン（500ml）より調製し，過剰のエタノールはベンゼンと共沸で除く．］に2-ナフトイックアシッドクロリド（190g，1 mol）のベンゼン（500ml）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（50ml）を水（350ml）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(500ml)濃硫酸(5ml)を加え徐々に温度を上げて2時間還流する．更に4規定硫酸(500ml)を加え6時間還流する．水を加え二層とし，ベンゼン抽出，希カ性ソーダ水，水で洗い乾燥し溶媒を留去して減圧蒸留した．128g(75%) bp. 120~123°C/3mm. mp. 52~54°C．〔文献値： mp. 53°C [87]〕

5.2 2-エチニルナフタリン（15b）

15a合成と同様に，2-アセチルナフタリン（14b, 68g, 0.4mol）より15bを32g(52%)得た．無色粉末 mp 40.5~41.5°C．

分析値 ： C, 94.82 ; H, 5.41

$C_{12}H_8$ としての計算値 ： C, 94.70 ; H, 5.30 %．

UV. λmax ($\log\varepsilon$), mμ: 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-(2-ナフチル)-プロプ-2-イナール（28b）

2-エチニルナフタリン（15b, 30g, 0.198mol）より，28a合成と同様に行って28bを25g(70%)得た．シクロヘキサン-エーテル(2:1)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

$C_{13}H_8O$ としての計算値 ： C, 86.65 ; H, 4.48 %．

5.4 1-(2-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, 9.4g, 0.052mol）より29bを7.0g(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 (≡C-H), 2110, 2230 (C≡C), 1000~1040 (C-O) cm^{-1}．

5.5 1,10-ジ(2-ナフチル)-1,4,6,9-デカテトライン-3,8-ジオール（30b）．

ジインオール（29b, 3.1g, 0.015mol）より30a合成と同様に行って30bを1.4g(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≡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-ヘキサジイン-3,6-ジオール (36b)

36a 合成と同様に行った. アルデヒド (28b, 8.0g, 0.044mol) より 6.0g (58%) 得た. ベンゼン-エタノ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, 81.34 ; H, 5.12 %.

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

6.2 1-(2-ナフチル)-1,3,5-ヘキサトリイン (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 (0.0113 mol).

UV (濃度未知)： λmax, mμ (log ε): 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 トリイン (34b) を酸化的縮合して X6 を 120 mg (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-ビフェニリル)ポリイン系列(XIIIn)の合成

1. ビス-(4-ビフェニリル)アセチレン(XIII1)の合成.

2. ビス-(4-ビフェニリル)ジイン(XIII2)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, 840mg, 5.7mmol), 酢酸第二銅·1水和物(3g), ピリジン(15ml), メタノール(1ml)を室温で一夜かきまぜる. 寒剤で冷却し吸引沪過して, 水, エタノールで洗うと無色の針状結晶を750mg(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°(dec.)[41]] 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-ビフェニリル)トリイン(XIII3)の合成.

3.1 1-(4-ビフェニリル)-2-プロピン-1-オール(16c)

リチウムアセチリド〔リチウム, 0.83g(0.12g atom)より〕の液体アンモニア(200ml)溶液にアルデヒド(10c, 7.3g, 0.04mol)のTHF(50ml)溶液を-60°c以下で滴下し(15分), -60°cで1時間, -50~-55°cで2.5時間かきまぜる. 液安の沸点近くで3時間, 更に-50~-55°cで15時間かきまぜた. -70°cに冷し塩化アンモニウム(4g)加えアンモニアを気化し去って, 塩化アンモニウム飽和水溶液を加え二層とする. 水層をエーテル抽出し有機層をあわせ乾燥する. 溶媒を留去したのちベンゼン-シクロヘキサンで再結晶し褐色結晶 6.7g(80%)得た. ベンゼン-シクロヘキサンで再結晶を3回行う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(≡C-H), 2090(C≡C), 1015(C-O) cm^{-1}.

3.2 1,6-ビス(4-ビフェニリル)-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, 3.1g, 0.015mol), 塩化第一銅(0.3g, 3mmol), 塩化アンモニウム(0.23g, 4.2mmol), メタノール20ml及び濃塩酸1滴を酸素圧下, 室温で2時間かきまぜる. 濃塩酸5滴追加して2時間かきまぜる. 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

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

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

3.3 ビス-(4-ビフェニリル) トリイン (XIII3)

ジクロリド (18c) の生成

グリコール (17c, 0.83g, 2mmol), ピリジン (0.48g, 6mmol) のTHF (10ml) 溶液に塩化チオニル (0.72g, 6mmol) のTHF (5ml) 溶液を, 寒剤で冷却下, かきまぜつつ滴下する. そのまま1時間かきまぜた後, 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] の溶存 (50ml) けんだく液に -70°C で上の反応混合物を加える. 2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から水を加え吸引沪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 190mg (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

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

4. ビス-(4-ビフェニリル) テトライン (XIII4) の合成

4.1 1-(4-ビフェニリル)-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ビスグリニャール化物を調製する. [エチルブロミド, 25g (0.23mol), マグネシウム, 4.6g (0.192 gatom), プロパルギルアルコール, 5.4g (0.096mol) 及びTHF, 120ml より]. これを氷で冷却し, かきまぜつつアルデヒド (10c, 10g, 0.055mol) のTHF (30ml) 溶液を滴下し, 一夜, 室温にてかきまぜる. 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

して 9.4g (72%) の褐色結晶を得た. mp. 130～134°. 同様の再結晶を3回行うと無色微細針状晶 mp. 133～134°C.

分析値 : C, 80.85 ; H, 6.04

$C_{16}H_{14}O_2$ としての計算値 : C, 80.64 ; H, 5.92%.

IR (KBr錠剤) : 3200～3300 (O-H), 1015 (C-O) cm^{-1}.

4.2 4-ブタジイニルビフェニル (22c)

ジクロリド (21c) の生成

グリコール (20c, 8.8g, 0.037mol) とピリジン (9.0g, 0.114mol) の THF (80ml) 溶液を氷冷しておき, 塩化チオニル (14g, 0.114mol) の THF (20ml) 溶液を滴下 (30分) する. そのまま1時間, 40°C で 40分かきまぜた後氷冷し氷片を加える. 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する. 溶媒を減圧濃縮して直ちに脱塩酸する.

21c の脱塩酸化

ナトリウムアミド [ナトリウム, 6g (0.26 gatom) より] の液安けんだく液を -70°C に冷却し, かきまぜつつ上のクロル物の THF (15ml) 及びエーテル (5ml) の混合溶液を滴下し2時間かきまぜる. 塩化アンモニウム (20g) 加えアンモニアを気化し去ってから減圧で溶媒を除き, 石油ベンジンを用いて溶出する (計 600ml). 200ml に減圧濃縮しアルミナ (10g) の層を通し, 減圧濃縮すると無色針状晶 1.9g (26%) 得た. 石油ベンジンで再結晶して mp. 105°C (分解). かなり不安定ですぐに黒褐色化し有機溶媒に不溶となる.

分析値. : C, 94.57 ; H, 4.87

$C_{16}H_{10}$ としての計算値 : C, 95.02 ; H 4.98%.

UV. λ_{max} (log ε) : 302 (4.52), 292 (4.56), 285 (3.99) : 溶媒, n-ヘキサン.

4.3 ビス-(4-ビフェニリル) テトライン (XII4)

酢酸第二銅1水和物 (4g) のピリジン (20ml) 溶液にジアセチレン (22c, 0.8g, 4mmol) の石油ベンジン (20ml) 溶液を加え2時間かきまぜる. 石油ベンジンを減圧で留去した後 50°C で3時間かきまぜる. 氷剤で冷却し吸引沪過して少量のメタノール, 水で洗い黄褐色結晶 620mg (77%) 得た. 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黄色柱状晶. mp. 240°C (分解).

分析値　：　C, 95.90　；H, 4.48

$C_{32}H_{18}$ 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 (XIII5) の合成

5.1 3-(4-ビフェニリル)-プロプ-2-イナール (28c).

エチルマグネシウムブロミド〔マグネシウム, 2.92g (0.12 g atom), エチルブロミド, 15.8g (0.15 mol) より〕のTHF (70ml) 溶液を氷冷しかきまぜ3. これに 4-エチニルビフェニル (15c, 17.8g, 0.1 mol) を滴下3. (20分). 室温で1時間かきまぜ 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) 溶液を一度に加え徐々に室温にもどし, 6時間かきまぜた後 反応混合物を 冷5%硫酸 (700ml) へはげしくかきまぜつつ加える. 一夜かきまぜた後 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. 12.3g (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, 2.13g (0.088 mol), エチルブロミド, 11.43g (0.105 mol) より〕のTHF (100 ml) 溶液と アルデヒド (28c, 7.22g, 0.035 mol) のTHF (50ml) 溶液より 29a 合成と同様の方法で得た 29c の粗結晶 をエタノールにとかし活性炭処理しベンゼン-石油ベンジンで再結晶して 5.6g (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, $C_{17}H_{12}O$ 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-デカテトライン-3,8-ジオール 30c

ジインオール (29c, 4.64g, 0.02 mol), 塩化第一銅 (0.40g, 0.004 mol), 塩化アンモニウム (0.30g, 0.0056 mol), メタノール (30ml) および濃塩酸1滴を酸素圧下, 室温で一夜かきまぜる. 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とかし活性炭処理後, 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-ビフェニリル)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 ピリジン (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. そのまま30分かきまぜた後 この反応混合物をそのまま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) より〕の液安 (60ml) けんだく液に -70°C で上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) 加え アンモニアを気化し去って, 溶媒を減圧留去する. 水を加え吸引沪過し, 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しアルミナ (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

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

6. ビス-(4-ビフェニリル)ヘキサインの合成 (XII6)

6.1 1-(4-ビフェニリル)-1,4-ヘキサジイン-3,6-ジオール (36c)

プロパルギルアルコールのビスグリニャール化物〔マグネシウム, 2.88g (0.12g atom), エチルブロミド, 15.7g (0.144mol) 及び プロパルギルアルコール, 3.36g (0.06 mol), THF, 75ml より 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, 0.04 mol) の THF (20ml) 溶液を滴下し, 3時間で室温にもどし, 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し水層を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°C.

分析値 : C, 82.40 ; H, 5.51

$C_{18}H_{14}O_2$ としての計算値 : C, 82.42 ; H, 5.38 %.

IR(KBr錠剤): 3200～3300(O-H), 2220(C≡C), 1040(C-O) cm^{-1}.

6.2 1-(4-ビフェニリル)-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)溶液をかきまぜつつ滴下し(30分), そのまま30分, 更に室温で1時間かきまぜる. 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)]のエーテル(150ml)けんだく液に-70°Cでエククロル化物を加える. 1時間かきまぜた後塩化アンモニウム(7g)加え, アンモニアを気化し去っ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), λmax, mμ : 338, 317, 300 (石油ベンジン中).

6.3 ビス-(4-ビフェニリル)ヘキサイン($XIII_6$)

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第二銅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時間かきまぜた後ピリジンを減圧で留去する. ベンゼンを加え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かしアルミナ(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

$C_{36}H_{18}$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 (XT_1) の合成

2. 2,2'-ジフルオレニルジイン (XT_2) 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 (30ml) 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, 100ml) 溶液より 11a 合成のときと同様にして赤褐色の油状物のまざ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 %.

$C_{30}H_{22}O_2$ 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 (XT_2) の合成

ジクロリド (12d) の生成

グリコール (11d, 310mg, 0.75mmol) とピリジン (240mg, 3mmol) の THF (5ml) の溶液を寒剤で冷却しかきまぜる. これに塩化チオニル (360mg, 3mmol) の THF (5ml) 溶液を滴下する. そのまま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した.

12d の脱塩酸化

上のクロル化物の THF (60ml) 及び無水エタノール (20ml) 溶液をカリウムエトキシド〔カリウム, 0.15g (3.8mmol), 無水エタノール, 10ml 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した. 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, 得られた黄色留出液を減圧濃縮して黄褐色結晶 180mg を得た. これをベンゼンで再結晶した. (120mg, 42%).

アルミナ（5g）の層を通しベンゼンで再結晶することを2回くりかえしたのち更にベンゼンで再結晶したものは微黄色針状晶. mp 280~282°C（分解）.〔文献値.mp.278°dec.[4]〕 分析値 : C, 95.08 ; H, 4.80 %

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

脱塩酸化反応を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イン（XT3）の合成

3.1 1-(2-フルオレニル)-2-プロピン-1-オール（16d）

エチニルマグネシウムブロミド〔マグネシウム（1.80g, 0.075g atom）, エチルブロミド（8.20g, 0.075mol）より.〕のTHF（150ml）溶液を氷冷しかきまぜる. 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, エタノールにとかし活性炭処理をして褐色結晶 5.3g（80%）得た. 酢酸エチルにとかしアルミナ（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 147~149°C. 分析値 : C, 87.37 ; H, 5.50 %

$C_{16}H_{12}O$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-ヘキサジイン（17d）

エチニルカルビノール（16d, 2.1g, 10mmol）, 塩化第一銅（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.（但し反応は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イン（XT3）ジクロリド（18d）の生成

グリコール（17d, 220mg, 0.5mmol）, ピリジン（160mg, 2.0mmol）のTHF（10ml）溶液を寒剤で冷却しかきまぜつつ, 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

かきまぜた後 寒剤で冷却，氷片を加えエーテルで抽出する．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にとかし次の反応を行った．

18dの脱塩酸化

上のクロル化物のTHF(30ml)溶液をナトリウムエトキシド〔Na(70mg, 3mmol)，無水エタノール(10ml)より．〕に氷水で冷却，かきまぜつつ滴下する．室温で2時間かきまぜた後 溶媒を減圧留去し残渣をベンゼンで抽出する．抽出液を約80mlに減圧濃縮し，少し加熱した後 アルミナ(15g)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120mg(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とを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 %.

$C_{32}H_{18}$としての計算値 : 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-ブテン-1,4-ジオール(20d)

アルデヒド(10d, 6.4g, 0.033mol)とプロパルギルアルコールのビスグリニャール化物〔プロパルギルアルコール(3.2g, 0.058mol)，マグネシウム(2.8g, 0.115g atom)，エチルブロミド(15g, 0.138mol)及びTHF(75ml)より．〕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6.4g(82%)得た．ベンゼンと少量のエタノールからなる混合溶媒で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 %

$C_{17}H_{14}O_2$としての計算値 : C, 81.58 ; H, 5.64 %.

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

4.2 2-ブタジイニル 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, 2.2g, 0.01mol)とピリジン(2.4g, 0.03mol)のTHF(50ml)溶液にかきまぜつつ，塩化チオニル

(3.6g, 0.03mol)のTHF(20ml)溶液を滴下する. そのまま30分, 室温で1時間, 40°Cで1時間かきまぜた後 反応混合物を約30ml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 (0.09g atom), 無水エタノール(80ml)より.〕に寒剤で冷却下かきまぜつつ滴下しそのまま30分, 室温で1時間かきまぜた後 氷で冷却し, 塩化アンモニウム飽和水溶液を加えて層と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(30g)の層を通すと無色の留出液が得られた. 約200ml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; λmax, mμ : 324, 315, 303 (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)

酢酸第二銅・一水和物(4g)及びピリジン(15ml)にエリジアセチレン(22d)の石油ベンジン溶液を約30ml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時間かきまぜる. ピリジンを減圧留去し水を加え吸引沪過, 少量のベンゼンで洗うとやまぶき色結晶, 190mg (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 %.

$C_{34}H_{18}$ 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-ヘキサジイン-1,4-ジオール(32d)

エチルマグネシウムブロミド〔マグネシウム(2.05g, 0.086g atom), エチルブロミド(10.4g, 0.095mol)より.〕のTHF(55ml)溶液に窒素気流中, かきまぜつつ 1,4-ペンタジイン-3-オール(3.08g, 0.039mol)のTHF(65ml)溶液を25°cで滴下する.(20分). そのまま30分かきまぜた後 0°Cに冷却し, アルデヒド(10d, 5.82g, 0.03mol)のTHF(60ml)溶液を滴下する. 徐々に室温にもどし, 1夜かきまぜる. 更に40°Cで20分

かきま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120～140°C．ベンゼンで2回再結晶して淡褐色粒子状結晶．mp 153～173°C．　分析値：C, 83.16；H, 5.11 %

$C_{19}H_{14}O_2$ としての計算値：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（34 d）ジクロリド（33 d）の生成

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

33 d の脱塩酸化

上で得た反応混合物を寒剤で冷却，かきまぜつつカリウムエトキシド［カリウム（1.2 g, 30 mg atom），無水エタノール（40 ml）より．］のエタノール溶液を滴下する．そのまま30分，室温で30分かきまぜた後，氷水浴で冷却し，塩化アンモニウム飽和水溶液（5 ml）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100 mlに減圧濃縮し，アルミナ（20 g）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}, mμ：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（XT6）

酢酸第二銅一水和物（2 g）とピリジン（10 ml）に上のトリアセテレン（34 d）の石油ベンジン溶液を少しずつ加えては濃縮（減圧）して石油ベンジンを追出すことをくりかえし，溶媒を石油ベンジンからピリジンにかえる．この反応混合物を35°Cで30分かきまぜ室温で一夜かきま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10 mlを加え氷水で冷却し

吸引沪過，水洗して得られた茶褐色固体を あついベンゼンにとかし熱時にアルミナ（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した）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, 3.81 %

$C_{38}H_{18}$ としての計算値 ： C, 96.18 ; H, 3.82 %.

e. 2,2′-ジピレニルポリイン系列（IVn）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）に熱時とかした溶液と 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（100 ml）より調製し，過剰のエタノールはベンゼンと共沸で留去する.〕とから 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 吸引沪過し水で洗う。結晶を酢酸エチルにとかし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 %

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

2.2 2-エチニルピレン（15e）

2-アセチルピレン（14b, 15.9g, 0.065mol）, 五塩化リン（14.0g, 0.067mol）及び無水ベンゼン（200ml）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（100ml）にとかした溶液をナトリウムアミド〔ナトリウム（9.2g, 0.4g atom）より〕の液安（500ml）けんだく液に−70°Cで滴下する. 3時間かきまぜた後, 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ニ層とし 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グ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ナ（30g）の層を通す. 溶媒を留去して無色針状晶 11.0g（75%）得た. エタノールで2回再結晶したものは mp 125〜127°C.

分析値 : C, 95.53 ; H, 4.41 %.

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

2.3 2,2′-ジピレニルジイン（IV2）

2-エチニルピレン（15e, 510mg, 2.3mmol）, 酢酸第二銅一水和物（5.0g）及びピリジン（30ml）を55°Cで3時間かきまぜる. 析出した結晶を吸引沪過し, メタノール, 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ナ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%.

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

3. 2,2′-ジピレニルトリイン（IV3）の合成

3.1 1-(2-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, 0.038g atom), エチルブロミド（5.0g, 0.046mol）より〕のTHF（50ml）溶液を冷却下（氷浴）にかきまぜ, これにアルデヒド（10e, 3.45g, 0.015mol）のTHF（40ml）溶液を滴下する. 徐々に室温にもどし, 一夜かきまぜる. 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ノ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ノールで3回再結晶したものは無色の針状晶. mp 132〜135°C.

分析値　：　C, 89.06 ; H, 4.71

$C_{19}H_{12}O$ としての計算値　：　C, 89.04 ; H, 4.72 %

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

3.2 1,6-ジ(2-ピレニル)-1,6-ジヒドロキシ-2,4-ヘキサジイン(17e)

エチニルカルビノール(16e, 770 mg, 3 mmol)のメタノール(60 ml)溶液に塩化第一銅(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まぜる. この反応混合物に更に塩化第一銅(200 mg), 塩化アンモニウム(150 mg), エタノール(20 ml)及びメタノール(20 ml)を加え一夜かきまぜた. 生じた無色の沈澱を吸引沪過し, 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°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'-ジピレニルトリイン(IV3)

ジクロリド(18e)の生成

グリコール(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ニル(180 mg, 1.5 mmol)とピリジン(120 mg, 1.5 mmol)のTHF(10 ml)溶液を滴下する. そのまま30分, 室温で30分かきま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

上のクロル化物のTHF(10 ml)溶液をナトリウムアミド〔ナトリウム(140 mg, 6 mg atom)より.〕の液安(30 ml)けんだく液に, -70°Cで滴下する. 30分かきま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をくりかえし(合計約500 ml)その溶液を熱時にアルミナ(10 g)の層を通した後溶媒を減圧留去して50 mg (27%)の結晶を得た. トルエンに加熱してとかし熱時にアルミナ(10 g)の層を通し放置して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 %

$C_{38}H_{18}$ としての計算値　：　C, 96.18 ; H, 3.82 %.

4. 2,2'-ジピレニルテトライン(IV4)の合成

4.1 1-(2-ピレニル)-2-ブテン-1,4-ジオール(20e)

プロパルギルアルコールのビスグリニャール化物〔エチルブロミド(17.4 g, 0.16 mol), マグネシウム(3.18 g, 0.133 g atom) および プロパルギルアルコール(3.71 g, 0.066 mol) より〕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 %.

$C_{20}H_{14}O_2$としての計算値 : C, 83.90 ; H, 4.93 %.

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

4.2 2-ブタジイニルピレン(22e)

ジクロリド(21e)の生成

グリコール(20e, 2.15 g, 7.5 mmol)とピリジン(1.54 g, 19.5 mmol)のTHF(40 ml)溶液を寒剤で冷却下, かきまぜつつ塩化チオニル(2.33 g, 19.5 mmol)のTHF(10 ml)溶液を滴下し徐に室温にもどし, 30°Cで1時間かきまぜる. 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て約10 mlとする. これを次の反応に使用した.

21eの脱塩酸化

このクロリド(21e)を液安中のナトリウムアミド〔ナトリウム(1.3 g, 0.055 gatom), 液体アンモニア(50 ml) より〕に-70°Cで加え そのまま3時間かきまぜた. 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ジ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て無色の留出液を得た.(UV, λ_{max}, mμ: 336, 321, 306, 300, 288) この½量を使って次の反応を行った.

4.3 2,2′-ジピレニルテトライン (IV4)

酢酸第二銅一水和物(4g)とピリジン(20ml)にエノジアセテレン(22e)の石油ベンジン溶液を少しかえては減圧濃縮することをくりかえし 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), メタノール(5ml)を追加して一夜かきまぜる. 溶媒を留去して水を加え, 吸引沪過する. 水で充分洗い, エタノール, ベンゼンで洗うと黄色結晶 140mg (グリコールより15%). トルエンに加熱してとかし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 %.

$C_{40}H_{18}$ としての計算値 : C, 96.36 ; H, 3.64 %.

モノアセチレンの合成.

1. ビス-(4-ビフェニリル)アセチレン(XIII)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)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口過して無色の粉末 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ディスパージョン(210 mg, 50%含量として4.4 mmol), t-ブタノール(330 mg, 4.4 mmol), 無水ベンゼン(20ml)を60°Cで30分かきまぜる. 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)けんだ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(400 mg, 2 mmol), ピリジン(240 mg), 塩化チオニル(360 mg, 3 mmol), THF 15ml より〕の無水ベンゼン(25ml)溶液を加える. 3時間還流したのち熱時に吸引沪過, 沪過物を更に熱ベンゼンで抽出して吸引沪過し, 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-石油ベンジンで再結晶して 850 mg (70%) 得た.

1.3 モノアセチレン(XIII)の合成

ベタイン(9c)の熱分解.

ベタイン(9c, 244 mg, 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うすいアルミナの層を通して後, 溶媒を留去すると無色の結晶 100 mg (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 %

$C_{26}H_{18}$ 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(XII)の合成

2.1 ホスホニウム塩(6d)の合成

ブロマイド(5d, 3.5g, 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)加え, 10時間還流する. 冷却し吸引沪過, 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.

ソディウムハイドライドディスパージョン(110 mg, 50%含量として2.3 mmol), オーブタノール(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, 1.17g, 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リド(8d)〔2-カルボキシフルオレン(210 mg, 1 mmol), ピリジン(120 mg, 1.5 mmol), 塩化チオニル(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. 熱時に吸引沪過し沪過物を更にトルエンで加熱溶出し吸引沪過し口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 2,2'-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 m mol)を18 mm Hg 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の層を通し, 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 %

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

3. 2,2'-ジピレニルアセチレン(TV1)の合成.

フルオレニル系列(XT1)と全く同様にして合成した.

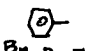
モノアセチレン(TV1) mp. ~360°C以上.

分析値: C, 95.93 ; H, 4.29 %

$C_{34}H_{18}$ 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すべて補正していない.

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.

In	425 23530	430 23260	440 22730	456 21930	473 21140	494 20240	$2.0n^2 + 422$
IIn	(467) 21410	470 21280	479 20880	491 20370	505 19800	523 19120	$1.65n^2 + 465$
IIIn	434 23040	442 22620	454 22030	470 21280	487 20530	507 19720	$3.8n^{1.7} + 426$
IVn							
Vn	400 25000	411 24330	428 23360	449 22270	471 21230	495 20200	$5.8n^{1.6} + 394$
VIn	363 27550	379 26390	402 24880	425 23530	453 22080	481 20790	$10.5n^{1.4} + 352$
VIIn	358 27930	374 26740	397 25190	422 23700	451 22170	479 20880	$10.8n^{1.4} + 347$
VIIIn	346.5 28860	366 27830	391 25580	417 23980	447 22370	476 21010	$13.9n^{1.3} + 333$
IXn	359 27860	375 26670	397 25190	422 23700	452 22120	479 20880	$9.0n^{1.5} + 350$
Xn	336 29760	357 28010	384 26040	413 24210	445 22470	473 21140	$15.5n^{1.3} + 319$
XIn	358 27930	374 26740	397 25190	422 23700		481 20790	$9.0n^{1.5} + 350$
XIIn		355 28170	385 25970	413 24210	445 22470	474 21100	$24.0n^{1.1} + 304$
 Bn, R=Ph	297 33670	326 30670	358 27930	397 25190	431 23200	460 21740	$33.0n^{1.0} + 263$
n	1	2	3	4	5	6	$\lambda = an^x + b$

IIIn の経験式は テトラヒドロフランで 測定したデーターに基づく. この表に示したデータの溶媒は, IIIn, Vn はトルエン, Bn(R=Ph) はエタノール, 他はテトラヒドロフラン.

終りに本研究を行うにあたり終始懇篤な御指導を賜わ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に感謝致します. 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に感謝致します.