

Title	アセチレン結合を含むChichibabin炭化水素類似体 (キノクムレン構造とピラジカル構造に関連して)
Author(s)	片岡, 博久
Citation	大阪大学, 1960, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/28265">https://hdl.handle.net/11094/28265</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

【 5 】

氏名・(本籍)	片岡博久 かた おか ひろ ひさ
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 148 号
学位授与の日付	昭和 35 年 12 月 16 日
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	アセチレン結合を含む Chichibabin 炭化水素類似体 (キノクムレン構造とピラジカル構造に関連して)
論文審査委員	(主査) 教授 中川 正澄 (副査) 教 教 金子 武夫 教授 湯川 泰秀

論 文 内 容 の 要 旨

1907年に Chichibabin によって合成された黒紫色の炭化水素, *p,p'*-Biphenylene-bis-diphenylmethyl〔Ⅲ〕<sub>n=2</sub>は極めて酸素に鋭敏でラジカルの挙動を示し, キノメタン構造〔ⅢA〕<sub>n=2</sub>とピラジカル構造〔ⅢB〕<sub>n=2</sub>の間の "Valence-tautomerism" が推定され, 受磁率の測定, オルトーパラ水素変換の触媒作用の研究, E.S.R.スペクトルの測定など多くの研究がなされている。

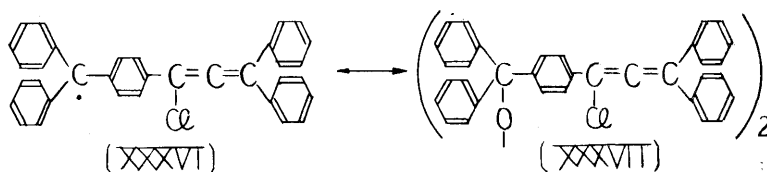
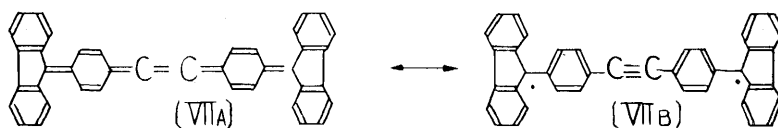
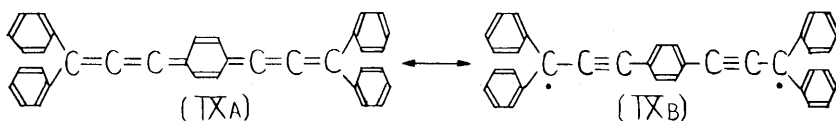
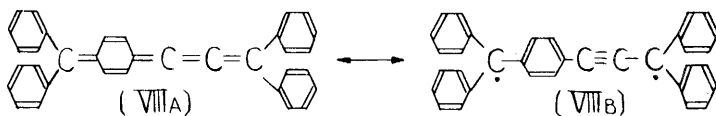
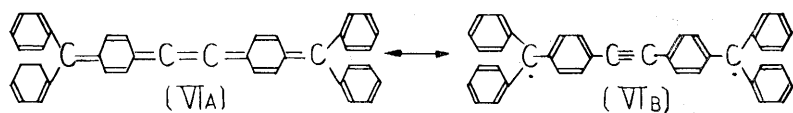


この炭化水素にクムレン或はアレレン構造への転移が容易であることの知られているアセチレン結合を導入した場合に, 上に述べた "Valence-tautomerism" に対して三重結合がどのような寄与をなすかを知る目的で本研究を行った。

研究の対象とした化合物は Chichibabin 炭化水素の真中にアセチレン結合を導入した対称型〔Ⅵ〕, ベンゼン核1ヶを減少した非対称型〔Ⅷ〕, 〔Ⅷ〕にアセチレン結合1ヶを増した対称型〔Ⅵ〕炭化水素であって, また Chichibabin 炭化水素に対応するビフェニレン誘導体も最近合成されたのでこの物質のアセチレン誘導体〔Ⅶ〕についても検討を加えた。〔Ⅸ〕については W.Ried らが極く最近〔ⅨA〕の生成について報告しているが疑問の点が多いので追試を兼ねて研究した。

合成は夫々に対応するグリコール又はその二塩化物からの脱水酸基反応或は脱ハロゲン反応を検討した。

〔Ⅵ〕のテトラヒドロフラン溶液は純窒素中-70°Cではかなり安定に存在するが室温では速かに重合, 分解が起り, 固相での単離は出来なかった。またE.S.R. スペクトルを $6.1 \times 10^{-3}$ モル/l,  $2.0 \times 10^{-2}$ モル



Ⅱの二種の濃度について測定し、D.P.P.H のそれと比較した結果、21°Cでは夫々5%、7%がピラジカル構造〔Ⅶ<sub>B</sub>〕として存在することが明らかとなった。

〔Ⅷ〕は暗所で二塩化物のベンゼン溶液を無水塩化第一錫で処理した際、緑色の表面光沢をもつ黒紫色針状晶としてえられ、酸素、水などには安定で、E.S.R に吸収を示さないことからキノクムレン構造〔Ⅷ<sub>A</sub>〕をとっていると推定した。

しかし同じ二塩化物のベンゼン溶液を純窒素中60°Cで2時間、分子状銀と加熱すると驚くべきことに〔Ⅷ<sub>A</sub>〕はえられずモノラジカル〔XXXⅥ〕の過酸化〔XXXⅦ〕がえられた。〔XXXⅥ〕はその構造から期待出来る以上に安定で例えばベンゼン溶液は空気中でも操作出来、特に変化をうけることもなくアルミナを通しうることは興味がある。

〔Ⅸ〕は最もラジカル的でグリコールを Stephen 試薬で処理した際、濃青紫色溶液としてえられるが—

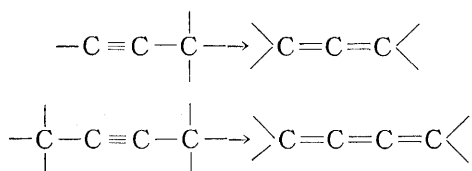
70°Cでも直ちに褪色し、最後には黄褐色溶液に変化する。この黄褐色溶液の紫外線吸収スペクトルは328 m $\mu$ , 540m $\mu$ に吸収極大をもち Ried らの示した値にほぼ一致するがキノクムレン構造〔IX<sub>A</sub>〕ではなく、ピラジカル構造〔IX<sub>B</sub>〕の過酸化物の吸収であると推定した。

以上の事実を総合すると合成を試みた化合物の全てが予期に反してラジカルの挙動を示し、〔VIII〕を除き Chichibabin 炭化水素にアセチレン結合を導入することによって安定なキノクムレンを合成する試みは実現出来なかった。しかしながらクムレンに移行する際にキノイド構造へ転換すべきベンゼン核の数がアセチレン結合の数に比較して少くなればキノクムレン構造への転移が容易になる傾向は、期待した程大きくはないが〔VI〕, 〔VIII〕の例から明らかになったものとする。〔IX〕は分子の対称性も高くこの傾向を確認する上で重要な化合物であるが予期に反して最もラジカル的な不安定性を示した。これはトリフェニルメチル構造をとりえないことと関係あるものと推定される。

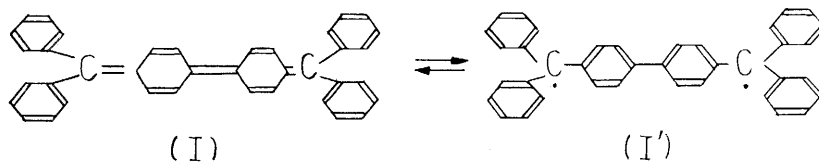
尚〔VII〕の生成のため種々検討したが、〔VII<sub>A</sub>〕或は〔VII<sub>B</sub>〕の生成した証拠は全くえられなかった。

### 論文の審査結果の要旨

片岡君の論文は「アセチレン結合を含む Chichibain 炭化水素類似体（キノクムレン構造とピラジカル構造に関連して）」と題するものである。アセチレン結合は適当な状況下に容易にアレンまたはクムレン系に転位することが知られている。一方古く Chichibabin によって合成された炭化水素（I）が酸素と反応



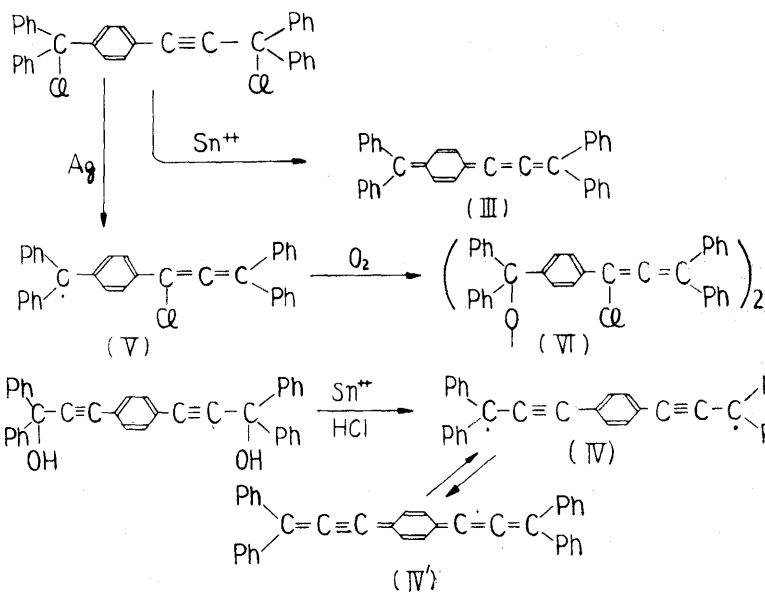
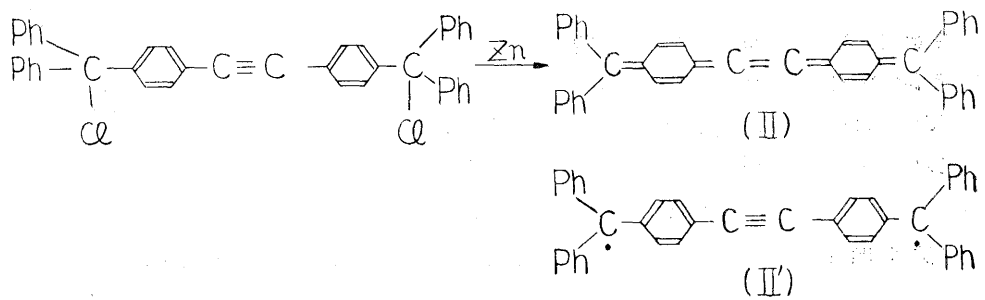
しやすいことからキノメタン構造（I）とピラジカル構造（I'）の間の Valence tautomerism が推定され受磁率測定、オルト-パラ水素転換、E.S.R スペクトルなどによる研究が行われてきた。片岡君は



Chichibabin 系炭化水素に対してクムレン系に移行しやすいアセチレン結合を導入した場合上述の Valence-tautomerism に対して如何なる寄与をするかを知ることを目的として研究を行った。

研究の対象とした Chichibabin 炭化水素類似体は（II）, （III）, （IV）であってそれぞれ対応するアセチレングリコールを合成しこれを二塩化物に変え脱塩素反応により、或は還元的に水酸基を除去することにより合成した。

(II) はテトラヒドロフラン中で深青色を呈し空気に触れると速やかに黄色に変る。青色溶液の E.S.R スペクトルから (II) は 5~7% が (II') として存在することが明らかとなった。(III) は緑色金属光沢



をもつ濃色の結晶であって E.S.R 測定によりピラジカルが存在しないことが判明した場合には (III) はえられず (IV) に相当する過酸化物がえられた。これは塩素のアニオン転位を伴うモノラジカル (V) の生成を考慮することにより説明できる。(VI) は対応するグリコールを Stephen の試薬により処理してえられるが驚くべきことに極めて不安定であって $-70^{\circ}\text{C}$ に於いても速やかに濃紫色溶液が黄色に変化する。この事実は (IV) がビスクムレン (IV') として存在するのではなくピラジカルとして存在することを示すものと考えられる。トリフェニルメチル構造の存在によりピラジカル或はキノクムレンが安定化するものとするれば (IV) の異常な不安定を説明することが可能である。

以上の研究に用いられたアセチレングリコールの合成法には多くの独創的な方法が採用されて居り、キノクムレン-ピラジカル構造に関してえられた知見も興味あるものである。ことに (V) の如き型のモノラジカルの生成を実証したことは過去に行われたピラジカルに関する研究結果に対し再検討の必要を示唆するのである。片岡君の研究はクムレノイド化合物の化学に対し多くの知見を加えたものである。よってこの論文は理学博士の学位論文として十分の価値あるものと認める。