



Title	o-hydroxyphenylacetyleneより導かれる環状アセチレン化合物
Author(s)	戸田, 芙三夫
Citation	大阪大学, 1962, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28452
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【24】

氏名・(本籍)	戸 田 美 三 夫 と だ よ み お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 262 号
学位授与の日付	昭 和 37 年 2 月 7 日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	o-hydroxyphenylacetylene より導かれる 環状アセチレン化合物
	(主 査) (副 査)
論文審査委員	教授 中川 正澄 教授 金子 武夫 教授 谷 久也

論 文 内 容 の 要 旨

下の式で示される種々の環状アセチレン化合物を合成し、以下の問題を研究した。

1) 三重結合に立体歪を有する化合物について。

(I) において n を段々小さくしてゆく紫外吸収スペクトルの吸収極大値 ϵ_{\max} に減少してくる。

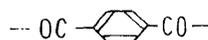
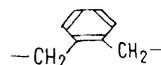
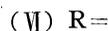
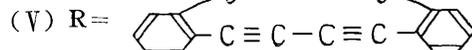
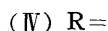
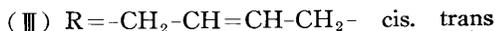
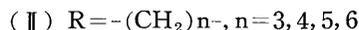
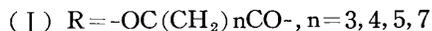
このことは環内の歪が増すと平面性を要求される励起の確率が減少するためであろう。

最も著しい変化は暗所で無色の結晶である (I) $n=3$ が散光によって直ちに有機溶媒不溶の深紅色固体になることである。

以上の事実から (I) $n=3$ では分子内に歪が存在すると考えられる。更に歪の大きい (I) $n=2$ の合成の試みは、エステル結合が切断された副生成物のみを与えた。非常に大きい歪をもつ化合物の合成はテーター結合を含む (II)

のシリーズで成功した。(II) $n=3, 4, 5, 6$ の各紫外吸収スペクトルを比較すると、三重結合が著るしく歪んでいると考えられる。(II) $n=3$ では、(II) $n=5, 6$ および open chain model に比べ ϵ_{\max} が減少するとともに λ_{\max} が約 $12m\mu$ 短波長側に shift している。三重結を含む共役系に大きい歪が存在するため、分子が励起状態へ励起されるエネルギーが増大するためであろう。少し歪の小さい (II) $n=4$ では、(I) $n=3$ の場合同様 ϵ_{\max} が低下するだけで λ_{\max} は変化しなかった。共役系が立体歪を受けるため λ_{\max} が短波長側へ shift する現象は (III) cis, trans, (IV) の各化合物にも見られ、その値は約 $8m\mu$ であった。

2) 三重結合と R グループとの transannular interaction について。



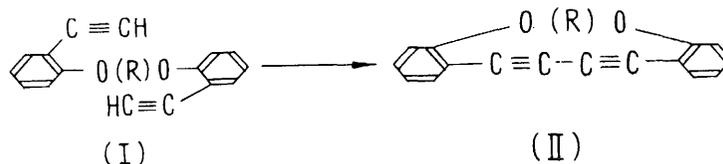
(VI) の紫外吸収スペクトルはその open chain analogue である *o, o'*-dibenzoyloxydiphenyldiacetylene のそれに比べ broad な吸収図を与える。また赤外吸収スペクトルにおいて (VI) の隣接 2H の面外振動は (VI) の三重結合をメチレングループに還元した生成物のそれより長波長側にある。

以上の事は三重結合と *p*-置換ベンゼン環との間に transannular interaction が存在することを示すものである。(V) の合成の試みはエステル結合の切断された副生成物を与えるのみで成功しなかった。この原因もおそらく三重結合と *p*-置換ベンゼン環との間の相互作用に基づくものであらうと思われる。

同様の現象は (III) にも見られ、その trans 体は cis 体と比べ broad な紫外吸収スペクトルを示す。trans 体では二重結合に非常に接近しているため両者の間に transannular interaction が存在しているのであらう。分子模型による考察はこの仮定をある程度支持している。

論文の審査結果の要旨

戸田君の論文は *o, o'*-ジオキシジフェニルジアセチレンの二個の水酸基を適当な架橋基で連結して生ずる環状アセチレン化合物 (II) の合成並びにそれらの化学的性質に関する研究である。



o-オキシフェニルアセチレンの α, ω -ポリメチレンジカルボン酸エステル [I, R=OC-(CH₂)_nCO-] およびポリメチレンエーテル [I, R=-(CH₂)_n-] 誘導体の酸化的分子内縮合により *n* の異った一連の環状ジアセチレン (II) を合成した。(II) において R が長い時には二個のフェニル基は同一平面から外れて振れており、R が短い場合には二個のフェニル基は同一平面にあるがジアセチレン結合が曲り、R が中位の時には二個のフェニル基は同一平面に固定されジアセチレン結合にも歪がない事が予想される。この予想はこれら環状ジアセチレンの紫外吸収スペクトルの長波長部吸収極大の強度変化の測定により証明された。また R=-(CH₂)_n- において *n*=3 の場合にはジアセチレン結合が相当に曲げられることが予想されるが、この場合には吸収極大が短波長に移動しアセチレンの屈曲による励起エネルギーの増加が示された。

また R=-CH₂--CH₂- および -CH₂-CH=CH-CH₂- の場合すなわち架橋基が π -電子を含みしかもジアセチレン結合と極めて接近した位置にある場合にはその紫外吸収スペクトルの微細構造が失われ、架橋基とジアセチレン結合の π -電子間に transannular interaction が存在することが示された。R=-CH₂-CH₂- または -CH₂-CH=CH-CH₂- のように架橋基が π -電子をもっているにもかかわらずジアセチレン結合から離れた位置に固定されるときには正常のスペクトルが観察される。

戸田君は以上の研究の途上 *o, o'*-ジオキシジフェニルジアセチレンの酸素原子の三重結合に対する求核的またはラジカル付加反応で 2,2'-ジベンゾフラニルが生成することを見出し、これを詳細に研究し副論文としている。

以上の研究は環状アセチレン化合物における歪と吸収スペクトルの関係をはじめて明らかにし、従来より予想されていたアセチレン結合と芳香核の間の非結合相互作用を実証した点において価値高いものである。よってこの論文は理学博士の論文として十分の価値あるものと認める。