



Title	アントラセン核を含む環状アセチレンの研究
Author(s)	秋山, 修三
Citation	大阪大学, 1962, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28555
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

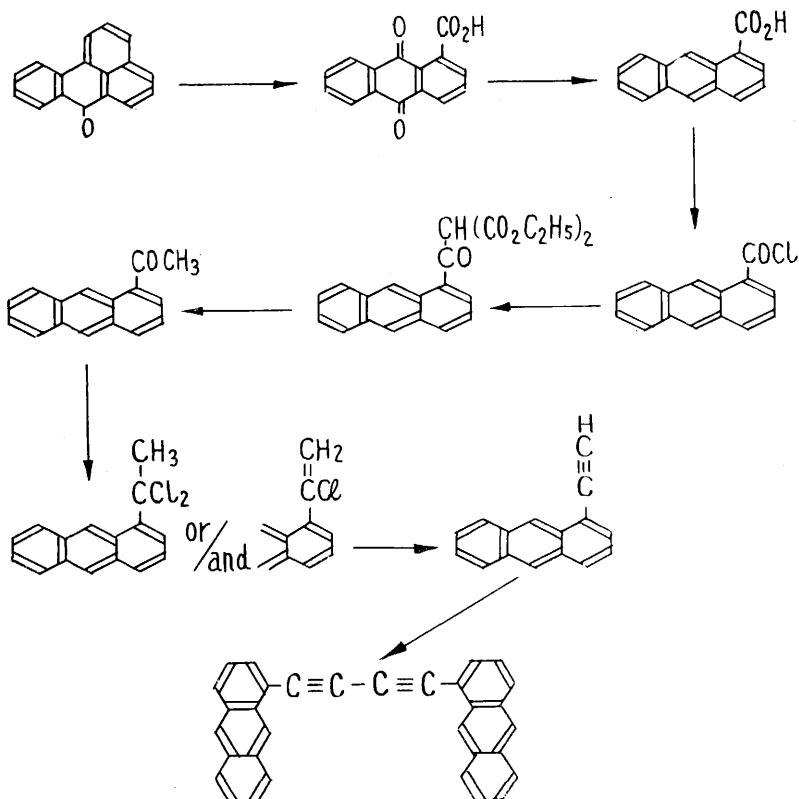
The University of Osaka

【31】

氏名・(本籍)	秋山修三
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 355 号
学位授与の日付	昭和 37 年 12 月 11 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	アントラセン核を含む環状アセチレンの研究
(主査)	(副査)
論文審査委員	教授 中川 正澄 教授 湯川 泰秀 教授 萩原 信衛

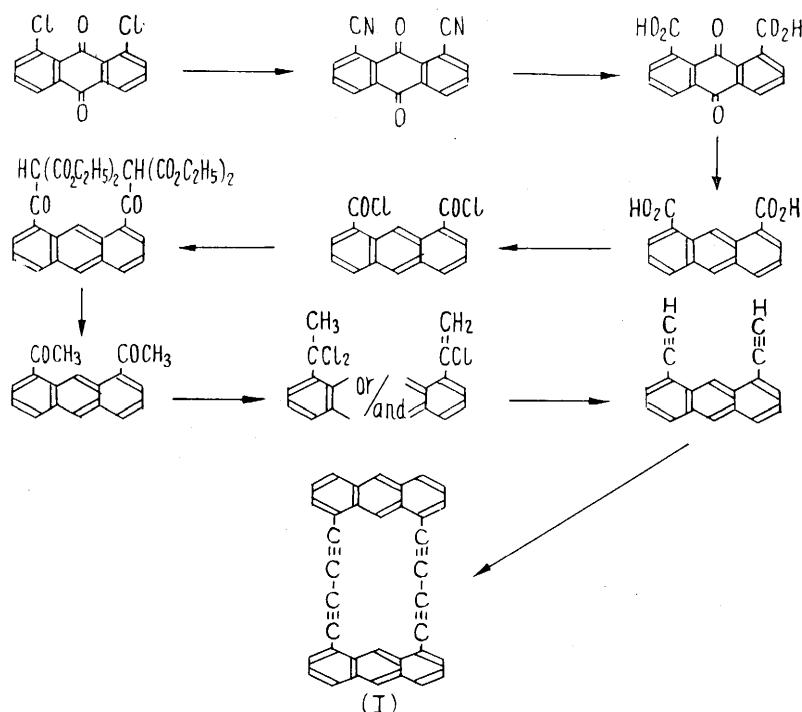
論文内容の要旨

共役平面環状 en-yne 系は不飽和連鎖の炭素原子の p-軌道をオーバーラップすることにより連続した分子 π 軌道を形成しうる。従って二重結合と完全共役をなす平面構造の環状アセチレンにおいては特別な安

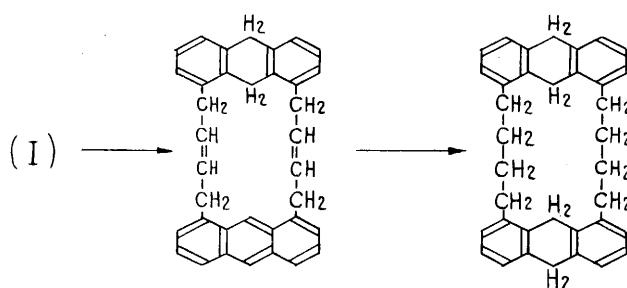


定化あるいは芳香族性が期待できる。これらのことに関して最近多くの議論がなされるようになった。理論的予想の妥当性を実験的に証明するために環状アセチレンを合成することは興味がある。主論文においてこれらの問題を取り扱った。環状アセチレンとして二ヶのアセチレン核を含む平面共役大環状テトラアセチレン(I)[2]及びオクタアセチレン(II)[4]を合成し、併せて関連化合物である1,1'-ジアントリルジアセチレン(III)[1]及びテトラアセチレン(IV)[3]の合成も行ないそれらの化合物の化学的ならびに物理的性質を比較して種々の興味ある結果を得た。環状テトラアセチレン(I)の合成にあたり合成上のモデル物質としてまず1,1'-ジアントリルジアセチレン(III)を次の経路に従って合成した[1]。

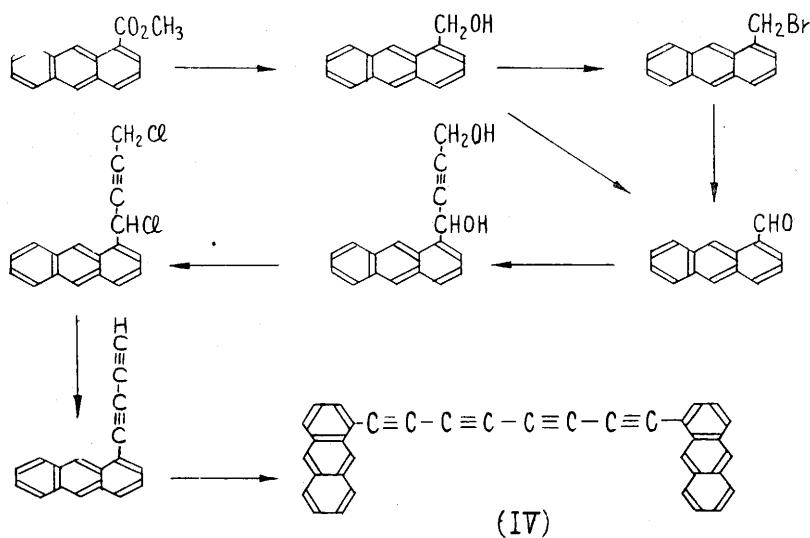
以上の実験を参考にして環状テトラアセチレン(I)を次の道筋で合成した[2]。



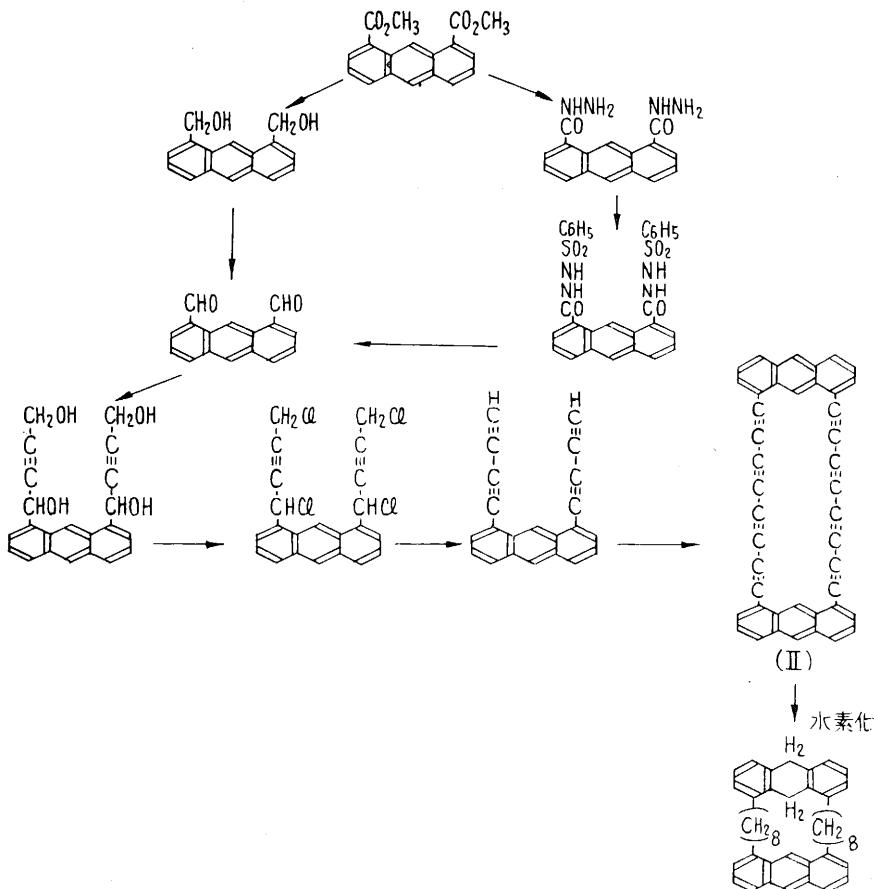
(I)についてさらに水素化を行ない全還元物について分子量を測定した。



ひきつづいて(I)の高次同族体である環状オクタアセチレン(II)を合成するにあたり、やはり合成上のモデル物質として1,1'-ジアントリルテトラアセチレン(IV)を次の経路に従って合成した[3]。



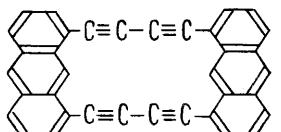
このテトナアセチレン(IV)は環状テトラアセチレン(I)と同じ構造単位からできておりさらにジアセチレン(III)の高次同族体である点で興味深い物質でもある。上でえられた経験をもとにして環状オクタアセチレン(II)を次の経路に従って合成した[4]。



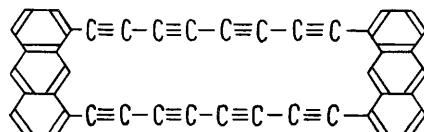
(II)について水素化を行い還元物の分子量を測定した。環状アセチレン(I), (II)は予想外に極めて安定な物質である。1-エチニル, 1-ブタジイニル, 1,8-ジエチニル及び1,8-ビス-ブタジイニルアントラセンの電子スペクトルならびに1,1'-ジアントリルジアセチレン(III), テトラアセチレン(IV), 環状テトラアセチレン(I)及びオクタアセチレン(II)の電子スペクトルについて種々考察を行なった([4]のFig. 2.3.4及びTable I)。

論文の審査結果の要旨

秋山君の論文は「アントラセン核を含む環状アセチレン化合物の合成」と題するものである。近年アセチレン化合物の酸化縮合反応の改良に伴い α,ω -ジエチニル化合物より環状アセチレン化合物の合成研究が活潑に行われるようになった。芳香核を環構成要素の一部に取り入れた環状アセチレン化合物においては環全体が平面構造であり原子価角に全くヒズミがなく環全体が完全な共役系を作る可能性がある。しかしながら従来このような化合物は全く未知であった。秋山君はこの種の完全共役環状アセチレンの合成を企図し芳香核としてアントラセンを用い(I)および(II)に示した環状テトラアセチレンおよび環状オクタアセチレンの合成に成功した。

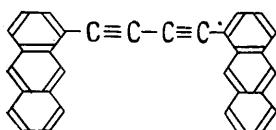


(I)

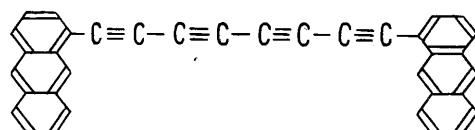


(II)

まず1-カルボキシアントラセンを出発物質としこれを1-アセチルアントラセンを経て1-エチニルアントラセンに導き、このものの酸化縮合により(I)のモデル物質である1,1'-ジアントリルジアセチレン(III)を合成した。この知見に基づき1,8-ジクロルアントラキノンより1,8-ジシアノアントラセン、1,8-ジアセチルアントラセンを経て1,8-ジエチニルアントラセンを合成した。



(III)



(IV)

このものの酸化縮合により定量的収率で極めて安定な橙黄色結晶として(I)を得た。

次に1-メトキカルボニルアントラセンより1-ホルミルアントラセンを合成し、さらにジオキシブチニルアントラセンを経て1-ブタジイニルアントラセンに誘導した。これを酸化縮合して1,1'-ジアントリルテトラアセチレン(IV)を橙黄色結晶としてえた。この予備研究に基づき1,8-ジクロルアントラキノンより数段階を経て1,8-ジホルミルアントラセンを合成し、これをプロパルギルアルコールと反応させ生成するテトラオールより1,8-ジブタジイニルアントラセンを合成した。この輝黄色テトラアセチレンの酸化縮合反応は(I)の合成の場合と異なり困難を極めたが、低温度、短時間で反応を停止せしめることにより濃赤色結晶として、空気、光に安定な(II)を得た。

さらに秋山君は(Ⅰ), (Ⅱ), (Ⅲ), (Ⅳ)およびこれらの合成中間体であるアントラセン系アセチレン化合物の電子スペクトルを詳細に検討し興味ある知見をえた。

以上の研究は初めて芳香核を含む完全共役平面構造の環状アセチレン化合物の合成に成功しその性質の一部を明らかにしたものであって極めて有意義な研究であり理学博士の学位論文として十分の価値があるものと認める。