

Title	環状ビフェニル化合物2, 4'-及び4, 4'-ポリメチレンビフェニルの合成
Author(s)	山本, 浩司
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29353
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

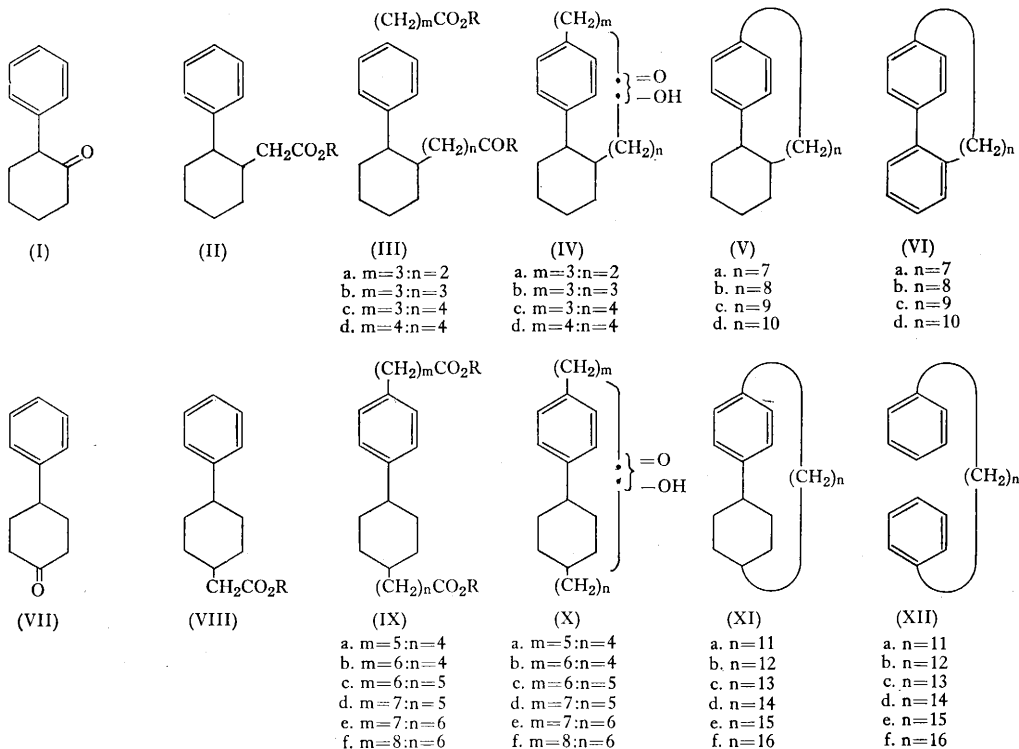
氏名・(本籍)	山 本 浩 司 やま もと こう じ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1061 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 12 月 17 日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	環状ビフェニル化合物2,4'-及び4,4'-ポリメチレンビフェニルの合成
論文審査委員	(主査) 教授 中川 正澄 (副査) 教授 金子 武夫 教授 松島 祥夫 教授 湯川 泰秀

論 文 内 容 の 要 旨

ビフェニルの2,4'-位及び4,4'-位にポリメチレン鎖のついた化合物 (VI), (XII)を合成して、二つのベンゼン環間の分子内相互作用の研究を行なった。特に架橋メチレン鎖の短い化合物 (VI)_a, (XII)_{a,b}では紫外吸収スペクトル, 核磁気共鳴スペクトルに興味ある結果が得られた。化合物 (VI), (XII)の合成は対応するフェニルシクロヘキサン (I), (VII)を Reformatsky 反応にてエステル (II), (VIII)にして側鎖をのばし, 次いでベンゼン環のパラ位に Friedel-Crafts 反応で側鎖をつけ両側鎖を適当に延長し目的のジエステル (III), (IX) R=CH₃にする。高稀釈法によるアシロイン縮合を行ない閉環, クレメンゼン還元して目的物のヘキサヒドロ体 (V), (XI)を得る。10% Pd/Cによる脱水素で (VI)_a, b.p. 106-108°/10⁻² mm. (VI)_b, m.p. 86-86.5°C, (VI)_c, m.p. 60.5-61°C. (VI)_d, b.p. 171~172°/0.1 mm. (XII)_a, m.p. 146.5~147°C. (XII)_b, m.p. 116-117°. (XII)_c, m.p. 134~135°. (XII)_d, m.p. 112.5~114.5°. (XII)_e, m.p. 127~128°. (XII)_d, m.p. 110~111°.

U.V. スペクトルの結果より化合物 (XII) は非環状化合物4-エチル-4'-n-ブチルビフェニル (λ_{\max} ; 252 m μ , log ϵ 4.34) に比べ吸収極大は長波長に移動し, 吸収強度は増大している。これは二つのベンゼン環の同一平面性が増す結果と考えられ (XII)_dで最大となり, メチレン鎖の減少した (XII)_a, (XII)_b, (XII)_cでは生じるひずみのため吸収強度は減少している。又テトラシアノエチレンコンプレックスのスペクトルもこの結果と一致する。一方化合物 (VI) は吸収極大の短波長への移動と吸収強度の減少を示す。特にメチレン鎖の短い (VI)_aでは二つのベンゼン環の平面からのずれが最も大きくなりこの効果が著しい。

N.M.R. スペクトルではベンゼン環上にくるメチレンは高磁場に移動する。(XII)_bでは 10.2 τ とこの様なタイプの化合物 (XIII), (XIV)ではみられない大きな値を示す。化合物 (VI)では常磁性, 反磁性効果が加わり化合物 (XIII)に比べ τ 値は減少している。更にヘキサヒドロ体 (VII), (XI)の



紫外及び核磁気共鳴スペクトルデータ

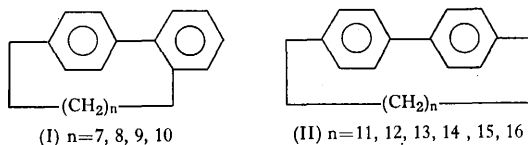
	(XII) _a	(XII) _b	(XII) _c	(XII) _d	(XII) _e	(XII) _f
U. V. λ_{\max} (ヘキサン) $\log \epsilon$	273 4.33	267 4.36	265.5 4.39	261 4.42	259 4.39	259 4.39
N.M.R. τ (四塩化炭素)	2.46(4H) 2.91(4H) 7.41(4H) 8.75(6H) 9.13(8H) 9.55(2H) 9.87(2H)	2.50(4H) 2.87(4H) 7.33(4H) 8.45(4H) 8.88(4H) 9.54(10H) 10.2(2H)	2.46(4H) 2.85(4H) 7.35(4H) 8.43(4H) 8.85(4H) 9.47(16H)	2.51(4H) 2.85(4H) 7.33(4H) 8.40(4H) 8.88(4H) 9.27(8H) 9.43(8H)	2.49(4H) 2.80(4H) 7.30(4H) 8.33(4H) 8.75(4H) 9.07(8H) 9.36(10H)	2.49(4H) 2.85(4H) 7.33(4H) 8.35(4H) 8.90(8H) 9.20(16H)
U. V. λ_{\max} $\log \epsilon$	(VI) _a 233* 3.97	(VI) _b 238 4.07	(VI) _c 233.5 4.07	(VI) _d 237.5 4.04		
N.M.R. τ (四塩化炭素)	2.91(8H) 7.36(2H) 7.77(2H) 8.52(2H) 9.23 9.50	2.85(8H) 7.27(2H) 7.54(2H) 8.40(2H) 8.96 9.14	2.86(8H) 7.43(2H) 7.50(2H) 8.34(2H) 8.70(2H) 9.01 9.20	2.86(8H) 7.42(2H) 7.53(2H) 8.40(2H) 8.84 9.28	<p>(XIII) <chem>C1CCCCC1C(=O)OCC(=O)OC2=CC=CC=C2</chem></p> <p>(XIV) <chem>C1CCCCC1C(=O)OCC(=O)OC2=CC=CC=C2</chem></p>	

* shoulder

脱水素速度及び (VI), (XII) の接触還元速度の結果は分子のひずみの度合を知る上に役立った。

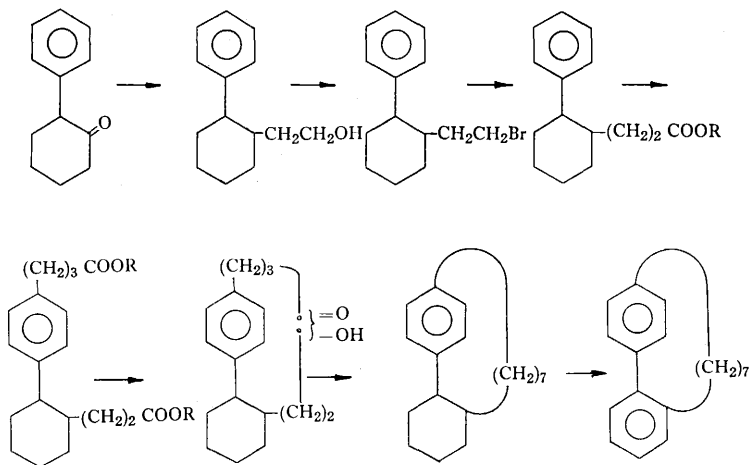
論文の審査結果の要旨

山本君の論文「環状ビフェニル化合物」は、ビフェニルの *o,p'*-位および *p,p'*-位をポリメチレン鎖で連結した2,4'-ポリメチレンビフェニル (I) および4,4'-ポリメチレンビフェニル (II) の合成なら



びに性質に関する研究であって巧みな方法を用いて上式に示したごとく、メチレンの数 (n) を異にする多数の環状ビフェニルの合成に成功し、これらの電子スペクトル、核磁気共鳴吸収スペクトルを測定しその興味ある変化を n の変化に伴う分子形態の変化により説明したものである。

合成はフェニルフェノールよりフェニルシクロヘキサノールを経て誘導したフェニルシクロヘキサノンを出発材料とした。2,4'-ヘプタメチレンビフェニルを例として合成経路の概略を示すと次式の如くである。



4,4'-ポリメチレンビフェニル (II) も同様の反応を利用して合成された。本合成法において先ずフェニルシクロヘキサン誘導體でポリメチレン鎖の架橋を完成後、これを脱水素してビフェニル誘導體に導く点は興味深い。

2,4'-ポリメチレンビフェニル (I) の電子スペクトルの K-band は n の減少に伴って青色移動を示し、吸収強度もまた減少する。著者はこれを架橋鎖の長さの減少に伴う2個のベンゼン環のねじれ角 (θ) の増大によるものとして合理的に説明した。また、4,4'-ポリメチレンビフェニル (II) において

は吸収極大にかなり著しい赤色移動が認められた。吸収強度は4,4'-ジアルキルビフェニルに比して、 $n=11$ では低下が、 $n=12\sim 16$ では増大が認められ、 $n=13$ において極大を示した。この興味ある現象を著者は架橋基の長さによる分子のひずみおよび2個のフェニル基の同一平面への固定により説明した。

核磁気共鳴吸収スペクトルにおいて2,4'-系はテトラメチルシランを基準として 2.9τ 附近に芳香核プロトン、 $7.4\sim 9.5\tau$ にポリメチレン鎖のシグナルを示す。4,4'-系ではこれらがそれぞれ $2.5\sim 2.9\tau$ および $7.3\sim 10.2\tau$ に見られる。最高磁場のシグナルはベンゼンの遠隔しやへい効果によるものであるが、2,4'-系では n の減少に伴ってより高磁場に移動しているのに反して、4,4'-系では $n=12$ で 10.2τ の最高値を示し $n=11$ では 9.87τ に下がっている。著者はこれを分子の屈曲によるベンゼン環-ポリメチレン鎖間の距離の増大に帰している。

著者はまた Waugh, Fessenden の方法を用いて4,4'-ドデカメチレンビフェニル (II, $n=12$) のメチレンプロトンの化学シフトを計算し実測値とよく一致することを示した。また鈴木 の理論を用いて電子スペクトルの吸収極大波長より2個のベンゼン環のねじれ角 (θ) を算出し、これを用いてベンゼン環の o,o' -位プロトンの化学シフトを求め同じく実測値とよく一致することを示した。

以上の研究は従来未知であったポリメチレンビフェニルの系列につき優れた合成法を確立するとともに、その性質につき多くの知見をえたものであって、構造有機化学に資する所大であり、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。