

Title	Studies on Cyclic Arylacetylenes having Belt-Shaped Conjugation
Author(s)	Darabi, Hossein Reza
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39952
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	ダラビ ホセイン レザ Darabi Hossein Reza
博士の専攻分野の名称	博士 (理学)
学位記番号	第 12942 号
学位授与年月日	平成 9 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科有機化学専攻
学位論文名	Studies on Cyclic Arylacetylenes having Belt-Shaped Conjugation (ベルト状に共役した環状アリアルアセチレンに関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 小田 雅司 (副査) 教授 高橋 成年 教授 中筋 一弘

論文内容の要旨

ベンゼンのように不飽和結合の p -軌道が炭素骨格に垂直に環状共役した分子 (模式図 1) はアヌレン類として広く知られているが、炭素骨格の面内に共役 (ベルト状共役: 模式図 2) した分子の性質は該当する既知の化合物が少ないこともあってほとんど知られていない。モデル化合物として環状 $[n]$ カarbon を始めとするいくつかの系の合成研究がなされているが、単離されて性質が十分に明らかにされるに至っていない。

本論文では、新しいベルト状共役化合物として、環状 p -フェニルアセチレン類 [Cyclic p -Phenylacetylenes (CPPA): 3a-c] を設計して合成を検討し、[6]-CPPA 3b と [8]-CPPA 3c の合成に成功しそれらの性質を明らかにするとともに、関連する幾つかの化合物についても研究した (第 1 章)。

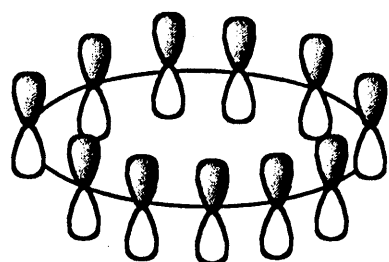
まず、前駆体として想定した環状ポリエンの 4,4'-ジホルミル- Z -スチルベン の McMurry カップリング反応による合成を検討し、環状の 2 量体、3 量体、4 量体を得た。2 量体としては 2 種類の立体異性体を得られたが、そのうちの一つ、(E, Z, E, Z) - [2,4] パラシクロファンテトラエン(4) は新規な化合物であり、X-線結晶構造解析によると分子側面の形はラグビーボール状である。また 4 は熱や光照射で既知の [Z, Z, Z, Z] - 異性体に異性化することが分かった (第 2 章)。

次いで、前章で得られた 3 量体、4 量体混合物の二重結合に臭素を付加させたのち、エーテル中、塩基 (t -BuOK) で脱臭化水素化することにより、3b と 3c の約 4 : 1 の混合物を 85% の収率で得た。両化合物は空気 (酸素) にやや敏感であるがゲル濾過クロマトグラフィーにより分離することができた。結合角にひずみの大きい 3b の方が酸素により敏感である。化合物 3b と 3c の ^{13}C NMR スペクトルにおいて三重結合の sp 炭素はそれぞれ 97.65 ppm と 94.95 ppm と通常のものよりかなり低磁場に観測され、これは三重結合の結合角が 180° より曲がっていることを示している。環のサイズの影響は、直線状から環が小さくなるにつれて Stokes シフトが明確に増大するなど、蛍光スペクトルにも顕著である。[4]-CPPA 3a についても 2 量体 4 からの合成を検討したが、高ひずみのため同じ方法は適用できないことが分かった (第 3 章)。

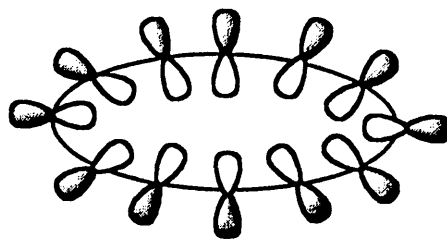
CPPA 3b,c の詳細な研究には非環状のオリゴ- p -フェニルアセチレン (APPA) との物性の比較が必要で、溶解度の向上のために末端のフェニル基に t -ブチル基を持つ新規な APPAs 5 の合成も行った (第 4 章)。

CPPA のベンゼン環をチオフェン環に置換した環状チエニルアセチレン 6 は理論計算 (AM1) によると CPPA と異なって平面アヌレン状の構造を持つことが予想される。この予想を実験的に明らかにする予備研究を行い、新規な

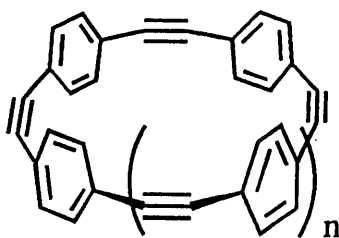
シクロファン7(第5章)や8(第6章)を合成しそれらの性質を明らかにした。



1



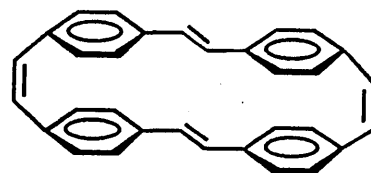
2



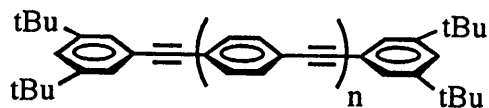
3a ($n = 1$)

3b ($n = 3$)

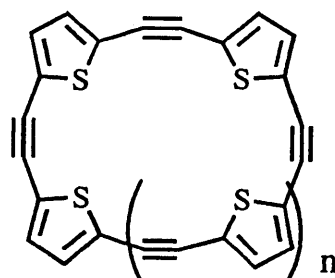
3c ($n = 5$)



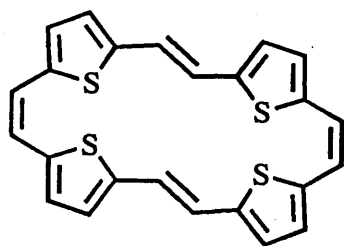
4



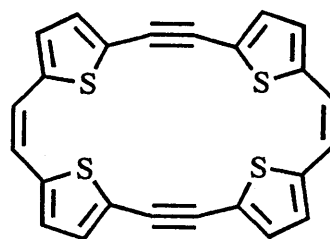
5 ($n = 0 - 5$)



6



7



8

論文審査の結果の要旨

本研究は、パラフェニルアセチレンの環状6量体と8量体の合成に成功し、従来ほとんど知られていないベルト状共役分子の初めての単離可能な化合物として、それらの物性を明らかにした。さらに、5種類の関連する新規な共役シクロファンを合成し、それらの構造や物性についても研究した。これらの結果は有機化学に重要な知見を加えるものであり、博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。