OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	共役系の基礎的性質に関する研究
Author(s)	安原, 昭夫
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/768
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【24】

氏名・（本籍）	安原昭夫（やすはらあきお）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第2746号
学位授与の日付	昭和48年3月24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	**共役系の基礎的性質に関する研究**
論文審査委員	（主査）教授 中川 正澄 （副査）教授 村田 一郎　教授 湯川 泰秀

論文内容の要旨

(1) α,ω-diarylpolyenes の合成とその性質ならびに電子スペクトルにみられる規則性について。

ジ（1－ナフチル）ポリエン（n＝1～4，6）とジ（2－ナフチル）ポリエン（n＝1～6）、R-$(CH=CH)_n$-R, をWittig 反応により合成した。アルデヒドとしては、ナフトアルデヒド、3－ナフチル－2－プロペナール、5－ナフチル－2、4－ペンタジェナール及びムコンアルデヒドを使った。ナフチルメチルトリフェニルホスホニウム塩、3－ナフチル－2－プロペニルトリフェニルホスホニウム塩、5－ナフチル－2、4－ペンタジェニルトリフェニルホスホニウム塩を合成し、フェニルリチウムと反応させて相当するホスホランにかえた。アルデヒドとホスホランを適当に組み合わせてポリエンを合成した。ポリエンは高い融点を示す結晶で、空気中でも安定であり、n の増加と共に赤色をおびてくる。nの増加と共に、有機溶媒に対する溶解度はいちじるしく減少する。IR スペクトルにおいてトランス二重結合の面外変角振動（δ）はnの増加と共に高波数側へずれている。

電子スペクトルとその規則性については筆者によって合成されたポリエンと竹内泰平博士によって合成されたポリエンのすべてについて研究した。ポリエン鎖が縮合芳香核のペリ位に置換した場合、立体障害のため電子スペクトルは長波長部吸収帯に振動微細構造を示さない。ジ（2－ナフチル）－、ジ（2－フェナントリル）－、ジ（3－フェナントリル）－、ジ（2－フルオレニル）－、ジ（2－ピレニル）－ポリエンは振動微細構造を示したのでジフェニルポリエン及び単純なポリエンH-$(CH=CH)_n$-H と共に、nと最長波長λmaxの関係を調べた。その結果、次のような関係式が成立することを見い出した。

H-	$\lambda = 132.3n^{0.5} + 39$ nm
フェニル	$\lambda = 65.2n^{0.6} + 253$
2－フェナントリル	$\lambda = 57.9n^{0.6} + 303$

2－ナフチル　　$\lambda = 45.4n^{0.7} + 302$

2－ピレニル　　$\lambda = 44.6^{n0.7} + 314$

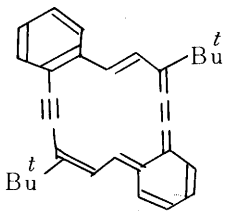
3－フェナントリル　$\lambda \quad 30.3n^{0.8} + 348$

2－フルオレニル　　$\lambda = 29.5n^{0.8} + 353$

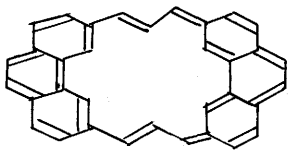
又、HMO 計算の結果を使ってλmaxの値を算出した。その結果、共鳴積分値$\beta_{c=c} = 1.1\beta$、$\beta_{c-c} = 0.9\beta$、$\beta_{c\cdots c} = \beta$（c … c は芳香核の結合）を使うと実測値とよく一致した。このことからポリエンの電子状態においては分極構造の寄与がないことがわかった。

(2)annelated annulenes の合成的研究

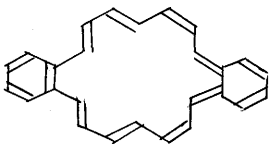
ベンゼン系芳香族化合物がannelationした annuleneでキノイド構造をもつ化合物は現在までにまだ知られていないので次に示す化合物(I), (II)、(III)の合成を試みた。



（I）



（II）



（III）

(I)の場合、エチニル基をもつカルボニル化合物の Favorskii 反応により、(I)の前駆体の環状化合物までは確実な段階を経て合成できた。しかしその前駆体を$SnCl_2$と塩化水素を飽和させたエーテルで処理するとすぐに濃青色があらわれるが、すみやかに脱色してしまった。濃青色溶液に関して何らかの知見を得ようと試みたが、あまりの不安定さのために失敗に帰した。

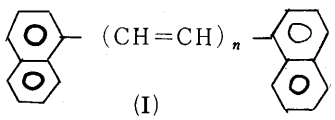
(II)の場合、長い経路で合成した3,6－ジホルミルフェナントレンと3,6－ジアセチルフェナントレンのアルドール縮合により、(II)の前駆体を得ようとした。実際に得られた黄色結晶性粉末は、有機溶媒にひじょうに難溶性であった。スペクトルデータ（UV、IR、MS）と分析値は明確な結果を与えなかったけれども、黄色結晶性粉末は種々の鎖状縮合物の混合物であろう。この実験では難溶性が障害となったので、もっと溶解度があると思われる(III)の合成に取りかかった。o－ジアセチルベンゼンとo－ジ（4ホルミル－1,3－ブタジエル）ベンゼンのアルドール縮合をおこなったが、実験のたびに異なる結果が得られた。結局、得られた結晶は前と同様、種々の鎖状縮合物の混合物であると思われる。

アルドール縮合によりannelated annulene の前駆体である環状化合物を得ようとする試みは失敗に終った。

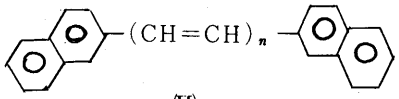
論文の審査結果の要旨

本論文は二部より成り第1部はα，ω－ジァリールポリエンの合成と電子スペクトルの規則性を研究したものである。中川、秋山、中筋らはすでに種々のα，ω－ジァリールポリアセチレンの電子ス

ペクトルの最長波長吸収（λ）がアセチレン結合の数（n）とともに$\lambda = An^x + B$に従って深色移動することを見出し、A、x、Bが末端芳香環により変化することを示した。この結果はポリアセチレン発色団の電子励起に対し末端芳香環が重大な影響を持つことを示すものである。したがってポリエン発色団に対する末端基の影響を調べることは興味深い。



(I)



(II)

安原君は1－ナフチルおよび2－ナフチルポリエナールならびに臭化1－および2－ナフチルポリエニルトリフェニルホスホニウムを合成し、両者ならびにムコンアルデヒドとの間のWiltig反応によりジ（1－ナフチル）ポリエン（I、n＝1～6）およびジ（2－ナフチル）ポリエン（II、n＝1～6）を合成した。(I)の長波長部吸収帯は振動微細構造を欠くため吸収極大を正確に求めることはできなかった。との原因をエチレン結合の水素とナフタレンの*peri*-および*o*－位の水素との立体障害による分子の平面性の喪失のためと考えた。(II)は最長波長吸収帯に明確な微細構造を示し、最長波長およびこれに隣るsub-peakの吸収波長（λ_I、λ_{II}）を$n^{0.7}$に対してプロットすると極めて良好な直線を与え、次の式でよく表現できる。

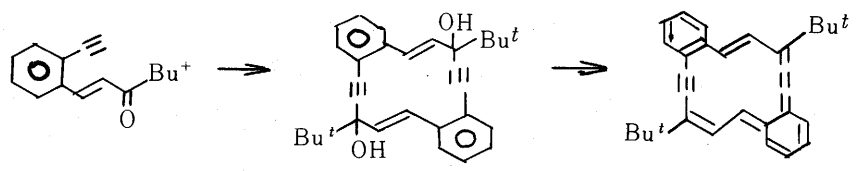
$$\lambda_I = 45.4n^{0.7} + 302、\lambda_{II} = 40.0n^{0.7} + 292 \quad (nm)$$

安原君はすでに合成された4系列のジアリールポリエンならびにポリエン、ジフェニルポリエンの文献値につきλとn^xの直線関係につき詳細に検討した結果、何れも$\lambda = An^x + B$の式でよく表わされることを見出した。x－値はポリアセチレン系列では$1.0 \leq x \leq 2.0$であるのに対してポリエン系列では$0.5 \leq x \leq 0.8$の値を示す。ポリアセチレン系列の$\lambda \infty n^x$の関係は共鳴積分（β）がnとともに変化することを考慮した近似を用いよく説明できるが（中川、秋山、中筋、西本）、ポリエン系列では同様の近似では実験結果を説明できず、通常の結合交替近似〔$\beta_{C=C} = 1.1\beta$; $\beta_{C-C} = 0.9\beta$; $\beta_{C=C} = \beta$、C⋯Cは芳香族二重結合〕によりよく説明できることが示された。この結果は、ポリアセチレン系列では(III)の分極構造の寄与がnの増加とともに増大するがポリエン系列では(IV)の寄与が小さいことを示すも

$$Ar-(C{=}C)_n-Ar \leftrightarrow {}^{\pm}Ar=(C=C)_n={}^{\pm}Ar$$

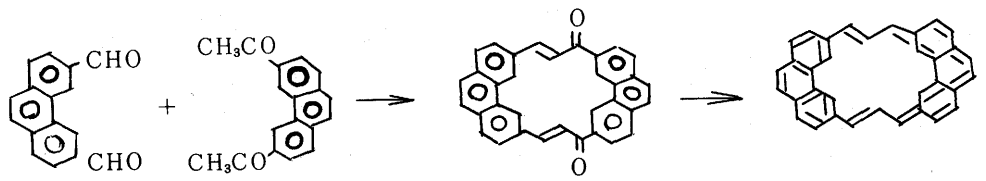
$$Ar-(CH=CH)_n-Ar \quad (III) \leftrightarrow {}^{\pm}Ar=CH-(CH=CH)_{n-1}-CH={}^{\pm}Ar \qquad (VI)$$

のであって不飽和共役系の基本的性質に関する興味ある知見である。本論文の第2部はannelated annuleneの合成に関する研究である。安原君はエチニルケトン(V)より14員環グリコール(VI)を経て(VII)をを合成することを試みたが、生成物が不安定なため(VII)を同定するには到らなかった。次に安原君はジ

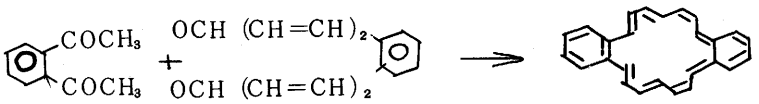


(V)　　(VI)　　(VII)

ホルミルフェナントレン（Ⅷ）、ジアセチルフェナントレン（IX）のアルドール縮合で(X)を経て(XI)の合成を試みたが環状二量化を達成するに到らなかった。（Ⅻ）、（XIII）より（ⅩⅣ）を合成する



（ⅤⅧ）　　（IX）　　（X）　　（XI）



（Ⅻ）　　（ⅩⅢ）　　（ⅩⅣ）

試みも鎖状縮合体を生成したため実現しえなかった。これらの研究は中間体の合成法に多くの知見をえて居り合成有機化学に寄与するものである。以上の安原君の研究は共役系の基礎的性質に関し重要な知見を加えたものであって、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。