

Title	OPTICAL ACTIVITY OF SPIRO [4.4] NONANE AND BICYCLO[3.3.0] OCTANE DERIVATIVES : PROPOSAL OF A SYMMETRY RULE FOR β , γ -UNSATURATED KETONES
Author(s)	Kuritani, Hiroko
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27745
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

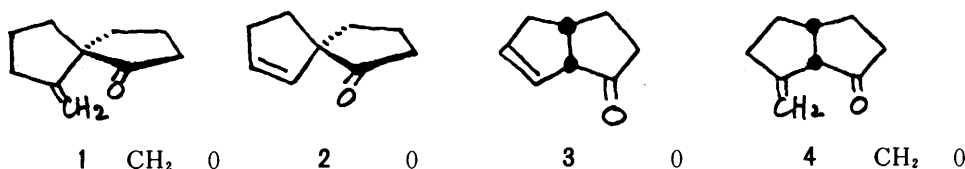
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	栗谷博子
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 4772 号
学位授与の日付	昭和 54 年 12 月 19 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	スピロ〔4.4〕ナン及びビシクロ〔3.3.0〕オクタン骨格を有する化合物の旋光性— β , γ -不飽和ケトンに対する対称則の提出
論文審査委員	(主査) 教授 中川 正澄 (副査) 教授 村田 一郎 教授 三角 荘一 助教授 新宮 啓司

論文内容の要旨

光学活性 β , γ -不飽和ケトンのカルボニルの $n \rightarrow \pi^*$ 遷移に伴う c.d. の符号に対しては、二重結合を強い摂動基とみなすと、飽和カルボニルのオクタント則と形式的に一致した符号を与えることから、Mislowらはいわゆる、generalized octant ruleを提出している。しかし、この ruleはごく限られたカルボニルと二重結合の配列についてのみから引き出された結果であるから、 β , γ -不飽和ケトンにまでオクタント則を一般化するためには、さらに多様な配列について研究する必要がある。そこで新しい配列を持つ 4 つの光学活性 β , γ -不飽和ケトン(1~4)を合成し、その旋光性を研究した。



光学分割は還元体であるアルコールで行ない、絶対配置は化学相関により決定した。

1~4は図示した配置では、二重結合がすべて負のオクタントに位置するが、測定された $n \rightarrow \pi^*$ の c.d. の符号は、1及び3では負であるのに対し、2及び4では正であった。このことから β , γ -不飽和ケトンの c.d. においてはカルボニルと二重結合の相対配列(特に二重結合の向き)が重要な因子であると考えられる。

カルボニルの磁気モーメント(\vec{m})を四重極子(Q)でおきかえて、二重結合の電気モーメント($\vec{\mu}$)との相互作用を求め、 $\vec{\mu} \cdot \vec{m}$ -couplingにより各化合物の $n \rightarrow \pi^*$ の c.d. をそれぞれ計算した結果、すべての化

合物において、実測と良い一致が見られた。このことから、 β, γ -不飽和ケトンの $n \rightarrow \pi^*$ のc.d.においては、 $\vec{\mu} \cdot \vec{m}$ -couplingが重要な因子であると結論された。

又、いくつかの可能な conformation についての計算結果からすべての conformer に対して共通な特徴が見られた。すなわち、二重結合が負のオクタントにある場合、 $C \rightarrow O$ の向きの遷移磁気モーメント(\vec{m})に対しては、常に $C_\beta \rightarrow C_\gamma$ の向きの遷移電気モーメント($\vec{\mu}$)が couple する。従って $C \rightarrow O$ と $C_\beta \rightarrow C_\gamma$ の二つのベクトルのなす角を θ とすると

$$\begin{aligned} (n \rightarrow \pi^* \text{のc.d.の符号}) &= (\text{二重結合のオクタントの符号}) \times \cos \theta \\ &= -x \cdot y \cdot z \cos \theta \end{aligned}$$

(x, y, z は二重結合のオクタントでの位置)

という対称則が得られた。この β, γ -不飽和ケトンに対する対称則は、これまで研究されたすべての β, γ -不飽和ケトンのc.d.の符号をうまく説明できる。

又、簡単な発色団を有する光学活性スピロ[4.4]ノナン及びビシクロ[3.3.0]オクタン誘導体を合成し、それらのc.d.を理論的に説明した。

さらに、camphanic acidを用いての、光学活性二級アルコールの絶対配置決定の方法も検討した。

又、ビシクロ[3.3.0]オクテノールが、 α -aryl-t-butylacetic acidの無水物に対するkinetic resolutionの能力が大きいことを見出し、ビシクロアルコールを用いる α -aryl-t-butylacetic acidの絶対配置決定法を確立した。

論文の審査結果の要旨

2個の5員環が1個の炭素を共有して結合したスピロ[4.4]ノナンおよび2個の5員環が2個の炭素を共有してシス縮環したシス-ビシクロ[3.3.0]オクタンに2個の発色団、カルボニル基、エチレン結合を導入するとこれら発色団は空間的にほぼ固定された種々の配置をとる。栗谷さんはこれらのスピロ[4.4]ノナンおよびシス-ビシクロ[3.3.0]オクタン誘導体を合成、光学分割しさらに確実な化学相関によってそれらの絶対配置を決定し円二色性スペクトル(c.d. スペクトル)を測定した。ケトンのカルボニル基の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移に由来するc.d.スペクトルの符号と絶対配置はいわゆるオクタント則により関係づけられていたが、多くの例外が見出され、c.d.スペクトルの符号はカルボニル基の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移に摂動を与える基のカルボニルオクタントにおける位置(xyz)ではなくカルボニル基と摂動基を連結する結合の配列様式により支配されると考えられるようになった。一方、 β, γ -不飽和ケトンにおいてはエチレン結合のカルボニル基に対する幾何学的位置がc.d.スペクトルの符号に重要な関係を持つことがMislowにより指摘され“Generalized Octant Rule”と呼ばれている。栗谷さんはエンドおよびエキソ位にエチレン結合を持つスピロノナン系2種、ビシクロオクタン系2種の β, γ -不飽和ケトンについてカルボニル基の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移とエチレン結合の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移のカップリングを考慮する理論的計算を行った。すなわちSchellmanおよびWeigangの方法に従ってカルボニル基の $n \rightarrow \pi^*$

の磁気モーメントとエチレン結合の $\pi \rightarrow \pi^*$ の電気モーメントのカップリングモードを求め、上記の種々の β, γ -不飽和ケトンにおいて常にC \rightarrow O方向の磁気モーメントがC $\beta \rightarrow$ C γ 方向の電気モーメントとカップルするという著しい結果を得た。したがって $n \rightarrow \pi^*$ 遷移によるコットン効果の符号は(Sign) = $-xyz \cos \theta$ で現わされることになる。xyzはカルボニルオクタントにおけるエチレン結合の位置、 θ はC \rightarrow OおよびC $\beta \rightarrow$ C γ のベクトルのなす角である。この提案は従来のgeneralized octant ruleで説明できない場合を含め広く β, γ -不飽和ケトンの $n \rightarrow \pi^*$ 領域におけるコットン効果の符号を予知するものである。以上の研究は適当な研究対象を確実に合成し絶対配置を決定した後、そのc.d.スペクトルを測定し、その結果より理論に基づき有用な β, γ -不飽和ケトンに対する対称則を導い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。