



Title	光学活性トリプチセン誘導体による構造と旋光能の関係に関する研究
Author(s)	小倉, 文夫
Citation	大阪大学, 1965, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/28694">https://hdl.handle.net/11094/28694</a>
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">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

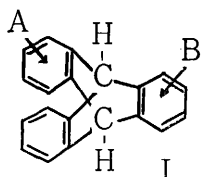
The University of Osaka

氏 名・(本籍)	小 倉 文 夫 お くら ふみ お
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 6 5 3 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 3 月 29 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	光学活性トリプチセン誘導体による構造と 旋光能の関係に関する研究 (主査) (副査)
論文審査委員	教 授 中 川 正 澄 教 授 湯 川 泰 秀 教 授 村 橋 俊 介 教 授 金 子 武 夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

有機化合物の示す旋光性と分子構造の関係については多くの研究が行なわれて来たが現在まだ広く一般性のある明確で一義的な結論は得られていない。旋光性を支配する諸因子を明らかにするには分子内自由廻転等分子の可撓性から生じる複雑な効果を除去することが必要である。

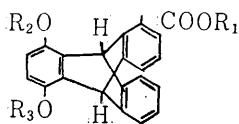
トリプチセンは3箇のベンゼン環をそのオルト位で2箇の  $sp^3$  炭素で結合した堅固な籠形構造を持ちその橋頭炭素上での置換に対して不活性であり Walden 反転を起さないことが知られている。今ト



リプチセンの2箇のベンゼン環に異なった置換基 A, B を導入し I の如くすれば分子は不整構造となり光学分割が可能となる筈である。光学活性トリプチセン誘導体は分子の立体構造が明確で籠形分子であるため自由廻転の影響が少なく又ラセミ化 Walden 反転は起らないから旋光性と構造の関係特に置換基の及

ぼす効果を研究するのに最も適した分子の一つである。

園田等によって分割が報告されている 2,5—ジアセトキシ—7—カルボキシトリプチセン II から出



II,  $R_1 = H, R_2 = R_3 = CH_3CO$

III,  $R_1 = R_2 = R_3 = H$

IV,  $R_1 = CH_3, R_2 = R_3 = H$

V,  $R_1 = R_3 = CH_3, R_2 = H$

VI,  $R_1 = R_2 = CH_3, R_3 = H$

VII,  $R_1 = R_3 = CH_3$

$R_2 = CH_3CO$  又は  $CF_3CO$

VIII,  $R_1 = R_2 = CH_3$

$R_3 = CH_3CO$  又は  $CF_3CO$

発しその光学活性体を加水分解してジオキシ誘導体 III 或いはそのメチルエステル IV とした後そのハイドロキノ核を種々の方法でアシル化, アルキル化して同じ立体配置を持つ一連のジアシル及びジアルキル誘導体の系列を得た。これらの構造は紫外, 赤外スペクトルによって確めた。6500Å から 3000Å までの旋光分散はいずれも Drude の単項式に従う単純曲線であって立体配置が同一である限り置換基が変化してもその符号は同一であった。分子旋光度の大きさはジアシル誘導体の場合  $CH_3CO \rightleftharpoons CH_3CH_2CO > CH_3CH_2CH_2CO > (CH_3)_2CHCO > (CH_3)_3CCO$

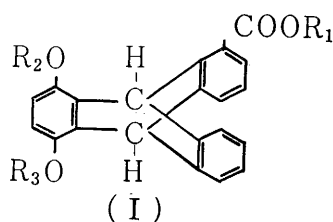
或いは  $\text{ClCH}_2\text{CO} > \text{FCH}_2\text{CO} > \text{BrCH}_2\text{CO} > \text{ICH}_2\text{CO}$  であってかなり規則的で置換基の分極率に関係すると考えられる。ジアシル誘導体についてはこのような置換基の影響は小さかった。またジアシル誘導体はジアシル誘導体より大きな分子旋光度を有する。Ⅳをジメチル硫酸でモノメチルエーテル化して異性体Ⅴ, Ⅵを得, 次に無水酢酸及び無水トリフルオル酢酸でアシル化してアシルオキシ基とメトキシ基の結合位置の逆転した2種の異性体Ⅶ, Ⅷを得た。Ⅴ, Ⅵ, Ⅶ, Ⅷの構造は紫外赤外スペクトル, 双極子モーメントの測定によって決定した。Ⅶ, Ⅷの旋光分散曲線は両者同じ立体配置を有するにもかかわらずⅦは正, Ⅷは負と互に逆の符号を持っている。これに反しアシル基のないⅤ, Ⅵは立体配置が同じである限り同じ符号の単純曲線を与える。この事実は旋光分散曲線の符号が分子内の電子分極の方向によって決定されることを示している。

トリプチセン誘導体の電子スペクトルを, 分子を構成する3箇のベンゼン誘導体の吸収の和と考える近似的仮定を採用して以上の実験事実, 定性的ではあるが一貫性のある説明を与えた。

## 論 文 の 審 査 結 果 の 要 旨

近年測定機器の進歩に伴って多数の有機化合物の旋光分散曲線が測定され, 集積された実験事実からいくつかの経験則が帰納され有機化合物の立体構造決定の有力な手段として活用されている。旋光性は分子の立体構造の極めて微細な変化たとえば立体配座の変化をも反映して多彩な変化を示す。このことは有機立体化学における旋光分散の有用性を示す反面, 旋光性の本質あるいはこれを支配する諸因子についての基礎的研究を困難なものにしている。

小倉君はこの点に着目し堅固な籠型構造をもち明確な分子形態を保持しているトリプチセン誘導体を用い, 分子内自由廻転, 分子の可撓性などに由来する複雑な因子を除外することにより, 旋光性に影響する諸因子を明らかにすることを試みた。トリプチセンが3箇のベンゼン誘導体から構成されていて, ベンゼン誘導体の電子スペクトルが理論的に最もよく研究されていることも旋光能に関する基礎的研究の対象として好都合である。アントラセン—1—カルボン酸エステルとベンゾキノンから合成した三置換トリプチセン(Ⅰ,  $\text{R}_1=\text{H}$ ,  $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{CH}_3\text{HO}$ )を光学分割して d—および l—の光学活

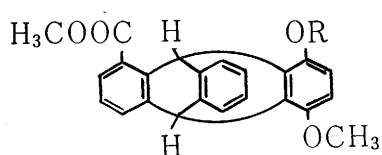


性体を得ることに成功した。これを加水分解してジオキシ誘導体に変え, さらに  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ , に種々のアシル基あるいはアルキル基を持つ多数の光学活性トリプチセンを合成した。その堅固な籠型構造のため, これらの誘導体合成に際して立体配置に変化の起る可能性は全くなく, 母体と同一立体配置をもち光学的に純粋な一連の誘導体を得ることに成功した。

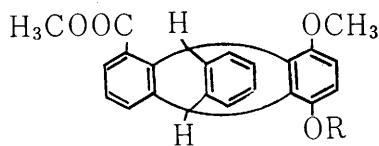
先ずこれら誘導体の電子スペクトルを別に合成した一置換および二置換トリプチセンと比較した結果, トリプチセン類の電子スペクトルが第一近似として3箇のベンゼン誘導体の吸収の和として説明できることを明らかにした。

次に 6500~3000Å の波長範囲で旋光分散を測定した。d—体から誘導したジアシル誘導体は総て

正の単純曲線を示し、Drude の単項式 ( $[\alpha] = A/\lambda^2 - \lambda_0^2$ ) に従う。 $\lambda_0$  は 230~240 $\mu$  で安息香酸およびそのエステル分子内電荷移動吸収率が光学活性吸収率として主たる寄与をしていることを示している。また分子旋光度の変化はアシル基の分極率に支配されることを見出した。ジエーテルカルボン酸誘導体においても単純曲線は単項式に従い  $\lambda_0$  は 260~270 $\mu$  であって、この場合はベンゼンの吸収が光学活性吸収であると考えられる。ジエーテルメチルエステル系では単純曲線は単項式に従うが、R を  $\text{CH}_3\text{CE}_2\text{CH}_2-$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 、 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$  と変化するに従って  $\lambda_0$  は 260 $\mu$  から 235 $\mu$  まで変化し、 $[\alpha]$  もまたこの順に減少する。この結果は極めて重要な意義を持つものである。さらに最も興味ある結果はメトキシアシル誘導体 (II, III) についてえられた。共に d-系から誘導し同一の立体配置をもつにかかわらず II が正の分散曲線を示すのに対し III は



(II)



(III)

R =  $\text{CH}_3\text{CO}$  または  $\text{CF}_3\text{CO}$

負の分散曲線を示した。これは電子分極の方向が分散曲線の方向を決定することを明瞭に示し得た例として興味深い。

小倉君はトリプチセン誘導体の電子スペクトルを近似的に 3 個のベンゼン誘導体の吸収の和と考え、Rosenfeld の理論に従って以上の実験結果に定性的ではあるが章一的な説明を与えた。

さらに立入った考察を進めるためには Catton 効果の現れるさらに短波長での旋光分散、あるいは円偏光二色性の測定を必要とするが、本研究によりえられた知見は重要であり、また調製された 50 種を超える光学活性トリプチセン誘導体はさらに進んだ研究への準備を完了した事を意味している。したがって本研究は理学博士の学位論文として十分に価値あるものと認められる。