OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	トリプチセン誘導体による旋光能の研究
Author(s)	坂田, 祥光
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29995
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

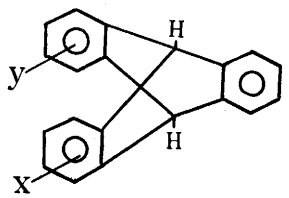
Osaka University

【11】

氏名・(本籍)	坂田祥光（さかたよしてる）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第1779号
学位授与の日付	昭和44年6月25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	**トリプチセン誘導体による旋光能の研究**
論文審査委員	(主査) 教授 中川 正澄 (副査) 教授 金子 武夫　教授 三角 荘一　教授 村田 一郎

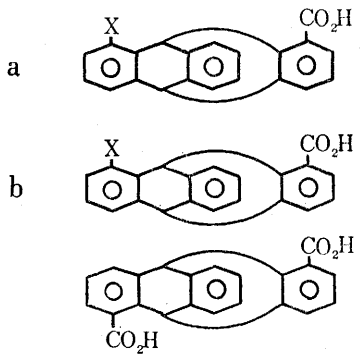
論文内容の要旨

旋光性の現象は古く19世紀初頭から知られていたが，測定機器の進歩が起った1960年代以後になってようやく分子構造との関係に関する基礎的研究が可能になった。



そこでこの線に沿った研究を行うため，本研究では2置換トリプチセン誘導体(1)をモデル物質として選んだ。その理由は次の様である。①3個のベンゼンながオルトの位置で固定されている笠形構造であるため，自由回転による複雑な影響を除外出来ること。②トリプチセンは橋頭位炭素での種々の置換反応に対して安定であることが知られているので，一たん光学分割を行えばワルデン反転によるラセミ化や立体配置の逆転が起らないこと③ベンゼン発色団についてはその電子状態が良く研究されているので理論的接近が可能であること等である。

今，直接結合していない2個以上の発色団が空間のある位置に固定されており，しかも相互作用がある場合，旋光性は2つ以上の電気遷移モーメントのカップリングとして表われる。又一般にベンゼン発色団の電気遷移モーメントの向きは置換基のつく位置によって異り，又その大きさは置換基の種類によって変る。従ってトリプチセン誘導体に於て置換基の種類と置換位置とを変えることによる分子構造の変化が旋光性にどの様に反映されるかは興味のある問題であるので下の様な化合物を合成しその光学分割を行って円二色性スペクトルを測定した。又 2a を絶対配置



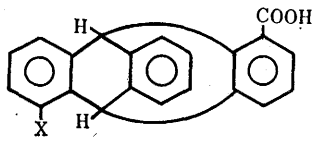
X= OMe (2)
X= CI (3)

(4)

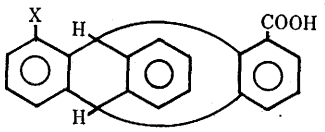
既知の化合物に導き，可視部の旋光度が正のものはS配置であると決定した。この絶対配置の知識を用いて，同一の絶対配置に属するものについて旋光性の生じる機構を考察した。又旋光性はわずかの構造変化をも反映するので，種々のトリプチセン誘導体の核磁気共鳴スペクトル，電子スペクトルを測定して詳細な検討を行って有益な知見を得た。

論 文 の 審 査 結 果 の 要 旨

坂田君の「トリプチセン誘導体による旋光能の研究」は堅固な篭型構造をもつトリプチセン誘導体を用いて分子構造の変化（置換基の種類，結合位置の変化）の旋光性に及ぼす影響を研究したものである。

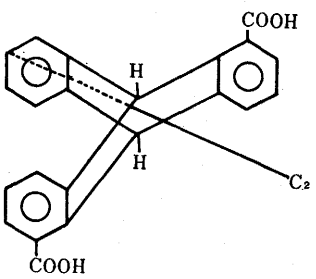


(I)



(II)

X= $-OCH_3$ $-CI$



(III)

本研究では（I，II，III）のごとき対称性の高い分子を選び，それらの絶対配置を決定し，旋光分散，円二色性を測定し，ベンゼン発色団の旋光性に及ぼす寄与を検討した。（I，II，III）の絶対配置は最近，尾関，田仲によって絶対構造の確定したトリプチセン誘導体に化学的に誘導することによって決定された。（IIIは栗谷の研究）。まづトリプチセン誘導体の α- band ($^1B_{2u}$, L_b) による旋光性をベンゼン発色団の短軸方向に向いた電気遷移モーメント間の非平面的カップリン

グによるものと考え，種々のカップリング様式につき考察した。しかし，円二色性の符号をこの考えに基づき統一的に説明することはできなかった。（Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ）およびそのエステルの電子スペクトルは 240mμ 附近にふくらみを示すが，これは安息香酸の電子スペクトルにも見られ分子内電荷移動遷移によるものと考えられている。坂田君は，この遷移がトリプチセン誘導体で起るとき隣接ベンゼン環から電子の供給が起るとして，この吸収帯による円偏光二色性の符号を説明しうることを示した。α-band の領域の円二色性を統一的に説明することに成功していないが，トリプチセン誘導体のようにベンゼン発色団が空間に固定され，電子スペクトルでは発色団間の相互作用がないと考えられる場合でも簡単な coupled oscillator model では説明できないことが明らかとなった。さらに坂田君は，上記化合物以外にも種々の塩素置換トリプチセンにつき，その電子スペクトル，NMR スペクトルを測定し貴重な知見をえている。以上の研究は，有機化合物の旋光性の研究に重要な寄与をなすものであり，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。