

Title	トリプチセン誘導体及び類似化合物の絶体構造と旋光性に関する研究
Author(s)	清水, 保美
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31000
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

【36】

氏名・(本籍)	し 清	みず 水	やす 保	み 美
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	2959	号	
学位授与の日付	昭和48年12月15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及び類似化合物の絶対構造と旋光性に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授	中川 正澄		
	(副査) 教授	吉川 彰一	教授	村田 一郎
	教授	三角 荘一		

論 文 内 容 の 要 旨

種々の試みの結果2.5-ジヒドロキシ-8-メトキシカルボニルトリプチセンの光学分割に成功した。そしてバイフット法X線結晶解析の行なわれている(+)2.5-ジメトキシ-7-メトキシカルボニルトリプチセン臭化水素塩(I)と化学的に関係づける事により(+)2.5-ジメトキシ-8-メトキシカルボニルトリプチセン(II)の絶対構造は1R, 6Sと決定した。(II)より種々の2.5-ジメトキシ-8-置換トリプチセンを合成した。そしてこれらの誘導体について、ベンゼン発色団の電子論に基づく励起子理論を適用したUV及びCDの解析を行なった。その結果(+) IIの絶対構造は1S, 6Rである事が判った。

さらに(+)1.5-ジカルボキシ-9.10-ジヒドロ-9.10-エテノアントラセン(III)についても、IIIから導かれる種々の誘導体のCD解析によって9S, 10Sの絶対構造が与えられているが、この(+) IIIに関しても(+) Iと化学的に関係づける事に成功し、その結果9R, 10Rの絶対構造を持つ事が判った。

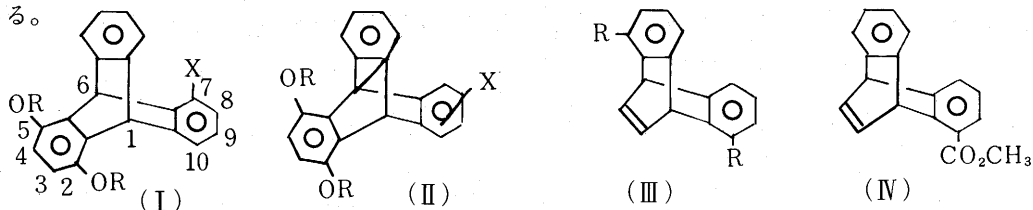
これらの結果に基づけば、2.5.8-三置換トリプチセンにおいても、また1.5-二置換エテノ又はエタノアントラセンの場合にもバイフット法X線結晶解析による絶対構造と、CDスペクトル解析によるそれとは一致しない事が明らかとなった。

最近2.5.7-及び2.7-置換トリプチセンの系統的な研究において、双方の解析法による結果は互いに一致しない事が明らかにされたが、この不一致性は本研究における新たな系においてもまた観測される事が明らかとなった。

この様に不一致性がより明確なものとなった事はきわめて重要であり、今後更に詳細な議論と研究が望まれる。

論文の審査結果の要旨

円二色性スペクトルは有機化合物の絶対構造決定のため広く用いられている。小倉、中川らは明確な分子形態をもち立体配座が固定している2.5.7-三置換トリプチセン(I)を用いて系統的な研究を行ってきた。Iにおいては3箇のベンゼン発色団の B_{2u} 遷移の方向は何れをトリプチセンの D_{3h} 軸に垂直である。



清水君はこの点に着目し、2.5.8-三置換トリプチセン(II)の合成、光学分割、円二色性スペクトルによる絶対構造の決定を行った。すなわちIIにおいてはX-基を8位にもつベンゼン環の B_{2u} 遷移の方向は D_{3h} 軸に対して垂直ではなくある傾きをもつこととなり、Iとの比較は有意義と考えたのである。IIの光学分割は極めて困難であったが、清水君はII(X=COOCH₃, R=H)のビス(-)-カンファン酸エステルを用いて分割に成功した。また絶対構造既知の(+)-I(X=COOH, R=COCH₃)より出発して化学的方法によりこれを(+)-II(X=CO₂CH₃, R=CH₃)に誘導し、2.5.7-系列と2.5.8-系列の絶対構造の相関を確立した。なおこの際Iの7位の置換基を化学的に10-位に移すことにより(+)-体が(-)体に変換することを見出した。

このようにして絶対構造が決定されたIIを用いてXを異にする種々の誘導体(X=CN, OCH₃, NO₂, Cl, F, CH₃, CHO, N(CH₃)₂, OCOCH₃)を合成し、その円二色性スペクトルを測定した。

1R, 6Sの絶対構造をもつII(X=CO₂CH₃, R=CH₃)より誘導した同一系列のIIの B_{2u} 帯に起因する最長波長部の円二色性スペクトルは何れも正を示すことを認めた。清水君はX-置換ベンゼンの遷移モーメントの D_{3h} 軸からの廻転角(θ)およびベンゼン中心からの移動距離($\vec{\gamma}$)の旋光強度、摂動エネルギーに及ぼす影響を考察した結果、2.5.8-系列では考えられる範囲の $\vec{\gamma}$, θ の変化は B_{2u} 帯による円二色性スペクトルの符号に影響を与えず、Xがジメトキシベンゼンと強い相互作用を持つときは1S, 6R構造の符号が正となることを示した。この結果は2.5.7-系列の場合と同様にX線構造解析の結果とは一致しない。

次に清水君は小倉、立光、中川らにより研究されている1.5-二置換-9.10-ジヒドロ-9.10-エテノアントラセン(III)の絶対構造の決定を行った。すなわち絶対構造既知のI(R=H, X=COOCH₃)を用いて、1.5-二置換ベンゼン環を化学的に開裂しIVを合成した。一方III(R=COOH)よりIVを誘導することによりIIIの絶対構造を決定したのである。

以上の清水保美君の論文は有機化合物の絶対構造の化学的相関に関して興味ある方法を駆使し、円二色性スペクトルによる絶対構造決定に関して重要な知見を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た。