



Title	トリプチセン誘導体による旋光能の研究
Author(s)	橋本, 通晰
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31126
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文について 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

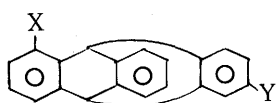
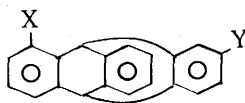
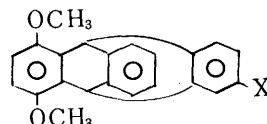
氏名・(本籍)	はし 橋	もと 本	みち 通	あき 晰
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	2953	号	
学位授与の日付	昭和48年12月15日			
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	トリプチセン誘導体による旋光能の研究			
論文審査委員	(主査) 教授	中川 正澄		
	(副査) 教授	村田 一郎	教授	三角 荘一

論文内容の要旨

光学活性トリプチセン誘導体は旋光能の研究に適した化合物であると考えられる。トリプチセン誘導体を用いて構造と旋光能の関係に関して研究が行われてきた。その中で明らかになってきたことは1, 4-ジメトキシ-5-置換トリプチセンのCDスペクトルの励起子理論解析から導きだされる絶対配置がBijvoet法によるX線解析から決められる絶対配置と一致しないということである。この三置換体の他にも同様の例が見いだされている。これらの多くの誘導体はトリプチセン母核の三回軸の方向に平行あるいは垂直な方向にベンゼン発色団の分極を有している。本研究では、これらの分極がこの方向から傾いている系として1, 6及び1, 7-二置換誘導体について研究を行なった。

1-置換-6-クロル及び7-クロルトリプチセン、1-置換-6-アミノ及び7-アミノトリプチセン、及びその他の二、三の誘導体を合成し、光学分割を行なって、ついでこれらの化合物の絶対配置を化学相関によって決定した。これらの誘導体の電子スペクトル、CDスペクトルを測定し、これらのスペクトルに関して絶対配置との関連で考察を行なった。

1-カルボキシ-6及び7-クロルトリプチセン(1a, b)を β -アントラキノンスルホン酸ナトリウムから9段階で合成した。1-カルボキシ-6-アセチルアミノトリプチセン(2)をベンズアントロンから9段階で合成した。1-カルボキシ-7-メチルトリプチセン(3)を7-メチルベンズアントロンから5段階の反応で得た。

1a. X=CO₂H. Y=Cl1b. X=CO₂H. Y=Cl

4. X=Cl

2. X=CO₂H. Y=NHCOCH₃3. X=CO₂H. Y=CH₃

1a, 1b, 3はキニジンメヒドロキシドによって光学分割を行ない、それぞれ(−)−1a, (−)−1b (+)−3を得た。2はストリキニンを用いて光学分割して(−)−2を得た。

これらの光学分割した化合物からそれぞれ一連の同一立体配置を有する誘導体を導いた。これらの化合物の絶対配置は、(−)−1a, (9S, 10S), (−)−1b (9R, 10S), (−)−2 (9S, 10S), (+)−3 (9R, 10S) を (−)−9S, 10R−1, 4−ジメトキシ−6−クロロトリプチセンと化学的に関連つけることによって決定した。

このようにして得られた一連の光学活性トリプチセン誘導体の電子スペクトル、円二色性スペクトルを測定した。

電子スペクトルは二つの異性体間で比較すれば相互に極めてよく類似しており、これらのトリプチセン系の電子スペクトルはベンゼン発色団間で相互に電荷移動を含むような相互作用は強くなく、三つの発色団の吸収の和であらわされると考えることができる。

円二色性スペクトルを異性体同志比較すればこれらの誘導体は三つのグループに分類することができる。第一に最長波長のCD符号が両異性体で共に負である誘導体。第二に、この領域で一方の異性体が正、他方が負と逆符号のCD吸収を示し、比較的对掌的なスペクトルを示す誘導体。第三に両方の異性体とも正の吸収を示す誘導体である。

第一のグループに属する誘導体は一例として(−)−1a, bがあるが、スペクトル的な特徴は最長波長の吸収を示す置換ベンゼンの吸収帯は他のベンゼン発色団の吸収に比較してより長波長にあって、エネルギー的に離れている。1a, bで最長波長のCD吸収がカルボキシル置換ベンゼンとクロル置換ベンゼンの ${}^1B_{2u}$ 遷移のモーメント間のカップリングで生ずると考えれば(−)−1aについては9R, 10R, (−)−1bについては、9S, 10Rの立体配置が導きだされる。しかし、これはBijvoet法でX線解析によって決定された絶対配置とは逆である。

第二、第三のグループに属する誘導体においては三つの置換ベンゼンの吸収位置がかなり接近していることが特徴である。このため定性的な最長波長のCD吸収の符号のみではその絶対配置を議論することはできない。

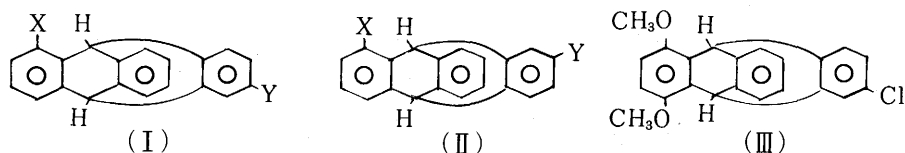
これらの光学活性二置換トリプチセン誘導体のCDスペクトルの定性的な検討から明らかになったことは、最長波長側で三つの置換ベンゼンの吸収エネルギーが比較的似ている誘導体においてはその絶対配置を導きだすことは困難であるが、無置換のベンゼン環の影響のにくい長波長側の領域に吸収を示す誘導体についてはそのCD吸収の符号から導きだされる絶対配置とBijvoet法によるX線構造解析によって決定された絶対配置が一致しないということである。

これらの二つの方法による絶対配置の不一致は重要な問題であるがさらに詳しい議論を行なうためには定量的な取扱いが必要でありこれは今後に残された問題である。

論文の審査結果の要旨

光学活性トリプチセン誘導体は分子が堅固であり配座も固定していて、発色団であるベンゼン誘導

体の電子遷移がよく理解されている点から旋光性と構造の関係を研究するのに好適の分子である。すでに系統的に研究された1,4,5-三置換トリプチセンにおいては電気遷移モーメントの方向はすべて D_{3h} 軸に垂直であるが、橋本君は1,6-二置換体(I)および1,7-二置換体(II)では電子遷移の方向が D_{3h} 軸に平行あるいは垂直の方向からずれることに着目して研究を行った。アントラキノーン- β -ス



ルホン酸ナトリウムを出発物質としクロロアントラセンカルボン酸を合成し、これにベンザインを付加して I (Y=Cl, X=COOH)、II (Y=Cl, X=COOH) を合成した。またベンザンスロンより9段階を経て I (X=COOH, Y=NHAc) を、メチルベンザンスロンより5段階の反応で I (X=COOH, Y=CH₃) を合成した。これらを光学分割することによりそれぞれの光学活性体をうることに成功した。これらの絶対構造は、絶対構造既知のIIIとの化学的相関により (–)–I (X=COOH, Y=Cl) が9S, 10S, (–)–II (X=COOH, Y=Cl) が9R, 10S, (–)–I (X=COOH, Y=NHAc) が4S, 10S, (+)–I (X=COOH, Y=CH₃) が9S, 10Sであることを明らかにした。これらを用いて絶対構造の明確な35種の誘導体を合成し、その円二色性スペクトルを測定した。IおよびIIは極めて類似の電子スペクトルを示す。橋本君は同一の絶対構造をもつ1,6-および1,7-誘導体の B_{2u} 帯に起因する円二色性スペクトルバンドの符号に着目し、各種の誘導体を次の3群に分類した。すなわち(1)1,6-, 1,7-両系列ともに負のバンドを示すもの(COOH–Cl, COOMe–Cl; CN–Cl; NO₂–Cl; COOMe–NO₂; COOMe–NH₂)、(2)両系列において正、負と逆転したバンドを示すもの(NH₂–Cl; $\overset{+}{\text{NH}}_3\text{Cl}–\text{Cl}$; CH₃–Cl; CH₃–CH₃; NH₂–NH₂; $\overset{+}{\text{NH}}_3\text{Cl}–\overset{+}{\text{NH}}_3\text{Cl}$)、(3)両系列ともに正のバンドを示すもの(OCH₃–Cl)である。第1群に属する化合物では最長波長の吸収を現わす置換ベンゼンの吸収帯が他のベンゼンの吸収帯よりかなり長波長に位置しており、第2群では置換ベンゼンの最長波長吸収帯の波長が近接している。第3群の化合物は例が少ないが、吸収帯のエネルギー差に関しては第2群に近い関係にある。橋本君は第2、第3群の化合物の円二色性スペクトルから絶対構造を求めるためには十分詳細な解析を必要とするが、第1群の化合物については置換基をもつベンゼンの B_{2u} 帯の遷移モーメントのカップリングを考えることにより、遷移モーメントのベンゼン中心からのずれに関係なく絶対構造を推定できると考えた。この推定の結果は他の位置に置換基をもつトリプチセン誘導体の場合と同様にX-線構造解析の結果とは一致しない。この結果はさらにすべての遷移につき詳細な検討を加えることを必要とするものではあるが、以上の橋本君の研究は合成が著しく困難な光学活性1,6-および1,7-二置換トリプチセン誘導体を系統的に多数合成し、その円二色性スペクトルを測定することにより円二色性スペクトルによる絶対構造の決定に対して極めて貴重な基礎的知見を与えたものである。よって橋本君の論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認めた。