

Title	2個のベンゼン環を有する化合物の絶対構造と旋光性 の関係について
Author(s)	中尾, 明夫
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31610
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/>

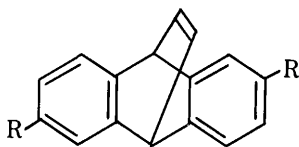
Osaka University

[15]

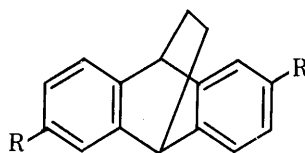
氏名・(本籍)	中尾明夫
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 3759 号
学位授与の日付	昭和 51 年 12 月 15 日
学位授与の要件	理学研究科 有機化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	2 個のベンゼン環を有する化合物の絶対構造と旋光性の関係について
論文審査委員	(主査) 教授 中川 正澄 (副査) 教授 三角 荘一 教授 村田 一郎

論文内容の要旨

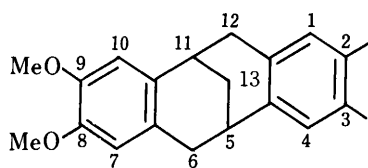
光学活性化合物の絶対構造と旋光性（特に CD スペクトル）との関係を，励起子理論の適用によって解析するために，次のような化合物をモデルとして合成・光学分割し，その UV スペクトル，CD スペクトルを測定した。



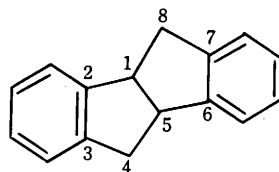
(I)



(II)



(III)



(IV)

これらの化合物はいずれも C_2 対称で 2 つのベンゼン環を発色団として持っているため，励起子理論の適用には好都合と思われた。

(I)，(II) の化合物は，最長波長部に同符号の CD を示し，絶対構造との関係を予感させる。(II)

の化合物は、ベンゼン置換体のp-吸収帯（分子内電荷移動吸収帯）付近にcouplingの様相を呈しているが、単純に励起子理論を適用すると、X-線結晶解析の結果と一致しない。また励起子理論からは、(I)、(II)のCDスペクトルにそれほど大きな差異が期待されないのに対し、実測のUV、CDスペクトルには劇的な違いが観測された。この原因は、2つのベンゼン環の内に電荷移動型の相互作用が存在するためと考えられる。

これらの事情を考慮して、2つのベンゼン環が互いに平行でなくその間の距離も大きいいためこの種の電荷移動型相互作用の影響が少ないと考えられる(III)、(IV)の系について研究を進めた。

(III)は、13-位に>N-Me基があるかないかの違いだけで、天然アルカロイドと同じ構造を有し、Mason等によってCDの解析もなされており、その結果と比較できることから興味深い。(III)には、 α -帯、p-帯（分子内電荷移動吸収帯）に、励起子分裂によるcoupletが観測された。このCD coupletは、アルゲモニンの場合に比べてさらに明確であり、対称性が高くなったことを反映していると考えられる。

また(IV)の系では、励起子相互作用によるcoupletが全くみられなかったが、これは、発色団の遷移モーメントが小さすぎるためと考えられる。

しかしながら、(IV)の母核の4.8位にカルボニル基を導入すると、大きな遷移モーメントが発生し、250nm付近の分子内電荷移動吸収帯にcoupletが出現する。これが励起子相互作用の結果であることは、4位だけにカルボニル基を導入し、対称性を低下させたモノケトンには、このcoupletが観測されないことから明らかである。(III)、(IV)の系では、励起子理論による旋光性の解析結果とX線解析結果とが一致し、(I)、(II)の系でみられるような、cross-ringの電荷移動相互作用による摂動効果は殆どないと考える。

論文の審査結果の要旨

小倉、田仲、中川らは置換トリプチセン誘導体および1,5-二置換エタノーおよびエテノアントラセン誘導体のCDスペクトルの励起子理論による解析で決定した絶対構造がBijoet法によるX線構造解析の結果と一致しないことを見出した。本研究は遷移モーメントの重心位置の影響が少ない2,6-二置換エタノーおよびエテノアントラセンおよび二個のベンゼン発色団間の距離が大きく電荷移動相互作用が無視できると考えられる5,11-メタノー5,6,11,12-テトラデヒドロ-2,3,9,8-テトラメトキシジベンゾ[a,e]シクロオクタテトラエンならびに2,3:6,7-ジベンゾピシクロ[3.3.0]オクター-2,6-ジエン誘導体を合成、光学分割し、そのCDスペクトルを解析することにより、上記のみ一致の原因を明らかにすることを目的として行れた。

1,5-ジアミノ-および1,5-ジメトキンカルボニルエタノーアントラセンは対応するエテノ体とは著しく異ったCDスペクトルを示し、さらにp-帯付近のCDスペクトルの分裂をcoupletと考えて励起子理論を適用するとX線構造解析と逆の配置が結論される。すなわちエタノーまたはエテノアン

トラセンにおいては二個のベンゼン発色団間の電荷移動相互作用は無視できないことが明らかとなった。

(+)-メタノーテトラヒドロ-ジベンゾシクロオクタテトラエン誘導体はアルゲモニンの類似体であるが、 α -帯、 p -帯に励起子分裂による正負、正負のcoupletが観測され、X線構造解析により絶対構造が決められている (-)-アルゲモニンと対掌的構造であると考えられ、励起子理論による推論に一致するものと考えられる。

(+)-2,3:6,7-ジベンゾピシクロ [3.3.0] オクタ-2,6-ジエン-4,8-ジオンのCDスペクトルは類似の (+)-2,3:6,7-ジベンゾ [3.3.1] ノナ-2,6-ジエン-4,8-ジオンとは対掌的なCDスペクトルを与え1S, 5Sの絶対構造が推定される。CDスペクトルは α -帯および分子内電荷移動吸収帯が共に負正、負正のcoupletを示し、1S, 5Sとして励起子理論による説明と合致する。

以上の中尾君の研究は堅固な分子構造を持ち遷移モーメント重心位置が絶対構造決定に重要な因子とならない2,6-二置換-エタノ-およびエタノアントラセンを用いて発色団間の電荷移動相互作用の存在を明らかにし、さらに発色団の距離を遠ざけることによってこの相互作用を減少せしめることにより励起子理論の適用が可能となることを示したものであって、CDスペクトルによる絶対構造の決定に関し貴重な知見を加えたものであり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。