OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	Benzo [a] pyreneの非交互異性体の研究
Author(s)	藤堂, 榮司郎
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32179
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

【13】

氏名・(本籍)	藤堂榮司郎
学位の種類	理学博士
学位記番号	第4535号
学位授与の日付	昭和54年3月24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	**Benzo[a]pyrene の非交互異性体の研究**
論文審査委員	(主査) 教授 村田 一郎 教授 中川 正澄 教授 三角 荘一

論文内容の要旨

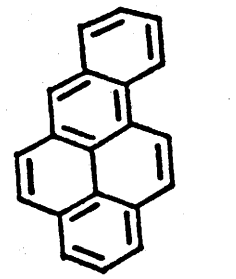
アズレン部とフェナレン部より成るazulenophenalene(1), (2)及び(3)は，benzo[a]pyreneの非交互異性体であって，それらの特異な電子構造のみならず発癌性の点からも注目される化合物である。(1)はJutzらにより1966年に，(2)も最近我々の研究室において合成された。

そこで我々は，この特異な共役化合物である(2)の物理的，化学的性質に関して以下の点について検討した。典型的な非交互炭化水素であるアズレンに見られるようなPlattner則が見られるかどうか。非交互炭化水素の一つの大きな特徴である電荷の偏りをプロトン付加の点から，更に(2)は強いπ電子供与体と考えられるので，その電荷移動錯体について検討を行った。その結果(2)は典型的な非交互炭化水素の性質を有している事が判明した。一方生物学的作用として(2)の発癌性について検討し(1)が極めて強い発癌性を有するにも拘らず(2)は極めて弱いという結果を得た。

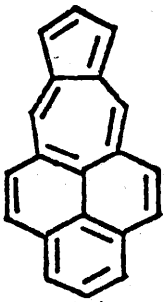
次に第3の異性体である(3)は，その電子状態は分子の位相から見て(1)に類似していることが考えられ，更に(3)の形はbenzo[a]pyreneに似ていることから，その電子構造のみならず生物学的作用についても興味が持たれる。そこで我々は(3)を合成し，(1), (2)と併せてその生物学的作用について突然変異性の点から検討した。その結果(2)は非常に活性が強いけれど(1)及び(3)は弱いということが明らかとなり，発癌性試験とは逆の結果を得た。しかしながら，この様に同じ異性体でありながら，その生物学的作用が異なるのは興味深い事である。

また非交互炭化水素は交互炭化水素とは異なり電荷の分布がすべての炭素上で均一とならずに大きな偏りを生じているため，交互系では得られない電子状態と生物学的作用との相関について重要な知見が得られるものと考え，他のbenzo[a]pyreneの非交互異性体である(4)及び(5)を合成し化学的，物

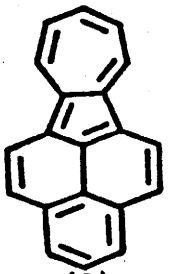
理的及び生物学的作用について若干検討を行った。



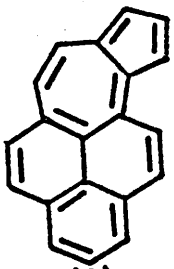
benzo[a]pyrene



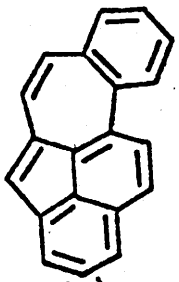
(1)



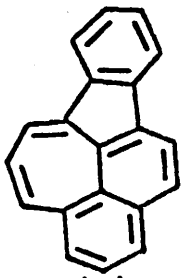
(2)



(3)



(4)



(5)

論文の審査結果の内容

非交互共役炭化水素は対応する交互系とは全く異った電子状態を持つ点で従来より多くの研究が行われた。藤堂君は典型的な交互炭化水素であるbenzo[a]pyreneの非交互異性体は全く新しい共役系をもち，その物理・化学性に興味があるばかりでなく，benzo[a]pyreneが強い発癌物質であって，その発癌機構が最近有機化学のレベルで活発に研究されていることに着目して四種類の異性体炭化水素azuleno[1, 2, 3-cd]phenalene, azuleno [4, 5, 6-cd]phenalene, benzo[4, 5]cyclohept[1, 2, 3-bc]-acenaphthylene及びbenzo[a]naphth [3, 4, 4a, 5-cde] azuleneの合成を行なって，それらの性質の検討を行った。

その結果，特異な共役系に由来する多くの興味ある性質——分子の非交互性，塩基性，CT錯体生成など——を明らかにした。

また，これらの炭化水素の突然変異性試験に試料を提供し，何れの化合物もbenzo[a]pyreneの異性体でありながらその活性は分子のπ電子の位相によって大きく変化することを見出した。特にazuleno[1, 2, 3-cd]phenaleneではその大きな突然変異原性の原因に対する有機化学的な仮説を提出し，数種類のモデル化合物の活性試験の結果からこの仮説の妥当性を立証した。

以上のように藤堂君は五環性非交互炭化水素を巧みに合成してその性質を明らかにしたのみでなく，非交互炭化水素の化学と生物学との接点を見出した点でユニークであり，今後多環性芳香族化合物の発癌性と電子構造との関連を知る上での新しいアプローチを提供したものであって，本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られる。