

Title	スピロ [4.4] ノナン誘導体の旋光性－発色団の相対配向の僅少変化がCDに及ぼす効果
Author(s)	住吉, 宗宜
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32632
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

氏名・(本籍)	すみ 住	よし 吉	むね 宗	のり 宜
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	4863	号	
学位授与の日付	昭和55年3月25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			
学位論文題目	スピロ[4.4]ノナン誘導体の旋光性——発色団の相対配向 の僅少変化がCDに及ぼす効果			
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 助教授 新宮 君司

論 文 内 容 の 要 旨

不斉に配置された発色団間の相互作用に起因する旋光性を研究する上で、五員以下の環より構成されるスピロ化合物は、構造が比較的堅固であり且つ明確なねじれ性をもつために非常に有用である。特に発色団がスピロ炭素に直結した系は、大きい相互作用が期待される。

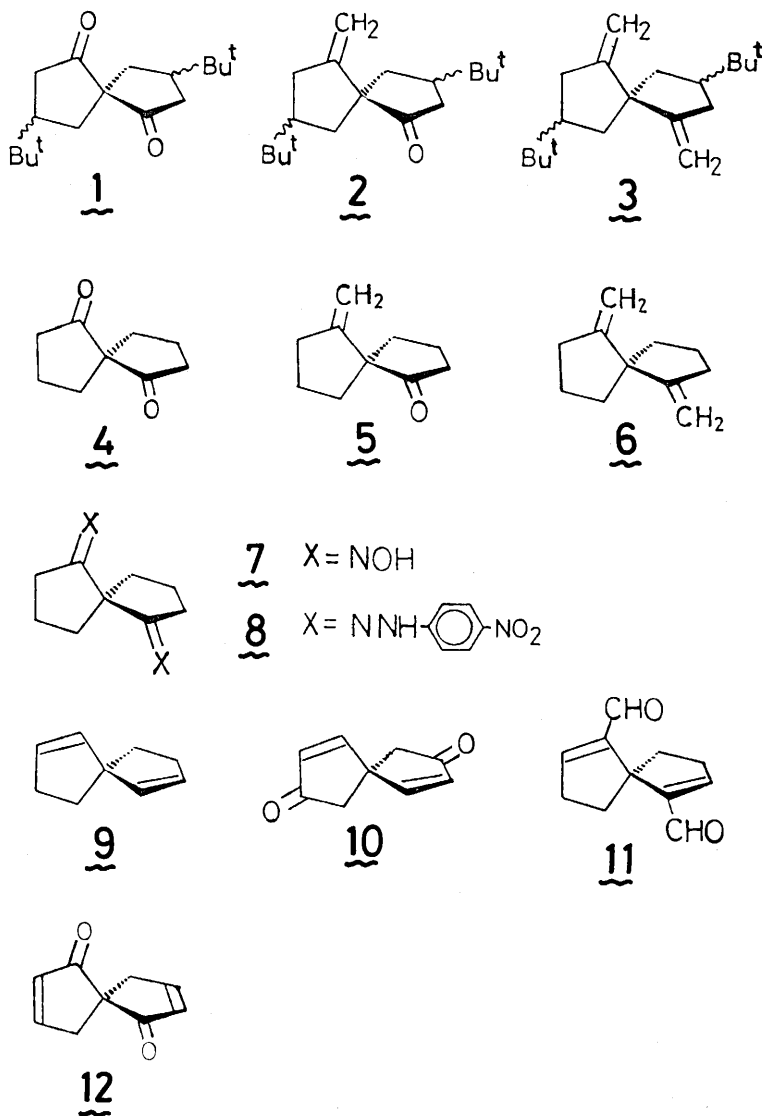
本研究は炭素炭素二重結合及びカルボニル基の様な比較的簡単な発色団間の相互作用を調べることが目的とし、これに適した化合物としてスピロ[4.4]ノナン骨格をもつ一連の誘導体を合成、並びに配置決定し、その円偏光二色性を旋光性理論に基づいて検討した。

§. 合成はGerlachによって配置決定された C_2 対称の光学活性ジケトン4より出発してジケチミン誘導体7, 8を誘導した。又、ケトン4よりジエン6を経てビスエナール11を合成し、更にジエン9を経てビスエノン10を合成した。

次いで、Simmelhackによってケトン4とは別経路で合成されたビスエノン12の分割に成功し、その絶対配置を4との相関によって決定した。更にグリニャー試薬の1,4付加で12にt-Bu基を導入し、ジケトン1の三種のジアステレオマーを得、それぞれのキラル中心の配置をn. m. r.によって決定した。これらのジアステレオマーの各々よりエノン2, 及びジエン3を誘導した。

§. ジエン6, ジケチミン誘導体7, 8, 及びビスエノン12は $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸収帯に典型的なCDカプレットを示し、その符号はexciton theoryからの予想と一致した。しかしながらビスエノン10, 及びビスエナール11の示すCDカプレットの符号は、exciton theoryと逆であり、これによりジエン9で明らかになったアリル位結合効果が10, 及び11に於いてもなお支配的であることが明らかになった。t-Bu基を導入することによって五員環の固定されたジケトン1, エノン2, ジエン3に於いて、

三種のジアステレオマーのCDはスピロ配置が同じであるにもかかわらず、大きな相違が見られ、CDの配座に対する鋭敏さが示された。特に1, 2の $n \rightarrow \pi^*$ 領域に於けるCDの溶媒効果及び温度依存性が調べられた。溶媒極性の増加により三種ジアステレオマーとも一定の方向(5Rに対し負)にCDは変化する。温度依存性は C_2 対称のシス, シス-, 及びトランス, トランス体では余りなく配座の堅固さを反映しているが、シス, トランス体では大きく、旋光強度の符号の逆転さえ認められ、この様相は母体ジケトン4, 及び母体エノン5のそれと酷似することが明らかになった。エノン2, 及び5のCD挙動は μ -m coupling modelに基づいてほぼ満足に解釈された。X線解析では4はトランス, トランス体と類似の配座をとるとされているが、この事実は4の溶液中の配座が結晶中のそれと大きく異なっており、又、相当の可動性のあることを明らかにしている。このことはCDの解釈の上で、絶対配置だけでなく、分子の配座及びそれに伴う発色団の相対配向の変化に十分な注意を払う必要性のあることを示している。



論文の審査結果の要旨

スピロ〔4.4〕ノナジオン骨格は比較的堅固であり、かつこれに簡単な発色団を導入すれば、これら発色団は明確なキラリティを持っている。住吉君はこれに着目し、骨格をさらに固定するため t -ブチル基を導入し、カルボニル基、炭素—炭素二重結合を発色団とする光学活性体を合成した。すなわち先ずスピロ〔4.4〕ノナジエンジオンへの t -ブチルマグネシウムクロリドの1,4-付加によりジ- t -ブチルスピロ〔4.4〕ノナジエンの3種のジアステレオマーを合成し、ビスオキサマゾンとして光学分割した。絶対配置が既知のスピロノナ〔4.4〕ノナ-1,6-ジエンとの化学相関によりそれらの絶対配置を決定した。これらのジアステレオマーの短波長部の円二色性スペクトルは類似の様相を示すのに反して、 $n \rightarrow \pi^*$ 領域においてはスピロ配置を等しくする3種のジアステレオマーの間に符号の逆転を含む著しい差違が認められた。また低温円二色性スペクトルの測定により C_2 対称を持たないジアステレオマー（*cis*, *trans*体）に若干のflexibilityがある他は配座が安定であることが確かめられた。すなわち発色団間の相対配向の僅かな変化が円二色性スペクトルに大きな変化を与えることが明らかとなった。住吉君はさらにWittig反応を利用して、これらのジアステレオマーを3,8-ジ- t -ブチル-6-メチレンスピロ〔4.4〕ノナ-1-オンおよび3,8-ジ- t -ブチル-1,6-ジメチレンスピロ〔4.4〕ノナンに誘導した。このエノンのジアステレオマー間に $n \rightarrow \pi^*$ 領域の円二色性スペクトルに大きな差違が認められたが、 μ - m カップリング理論の予想によく一致することが見出された。ジメチレン体は $n \rightarrow \pi^*$ 領域で強度は異なるがすべて正の旋光強度を示した。正の符号は励起子理論の予想に一致するが、その強度については理論の予想には一致しない。

住吉君はさらにスピロ〔4.4〕ノナ-1,6-ジエンの各種ケチミン誘導体を合成し、その円二色性スペクトルを測定し長波長部円二色性スペクトルが励起子理論の予想とよく一致することを示し、ジケトン類の絶対配置決定への応用の可能性を示した。

以上の研究は発色団の相対的配向の僅かな変化が円二色性スペクトルに及ぼす影響を系統的に研究したものであって、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。