

Title	1, 1'-Spirobiindanおよび1, 1'-Spirobi [benzindan] の絶対配置と旋光性 : 円二色性の配座依存性
Author(s)	今城, 精一
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32644
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

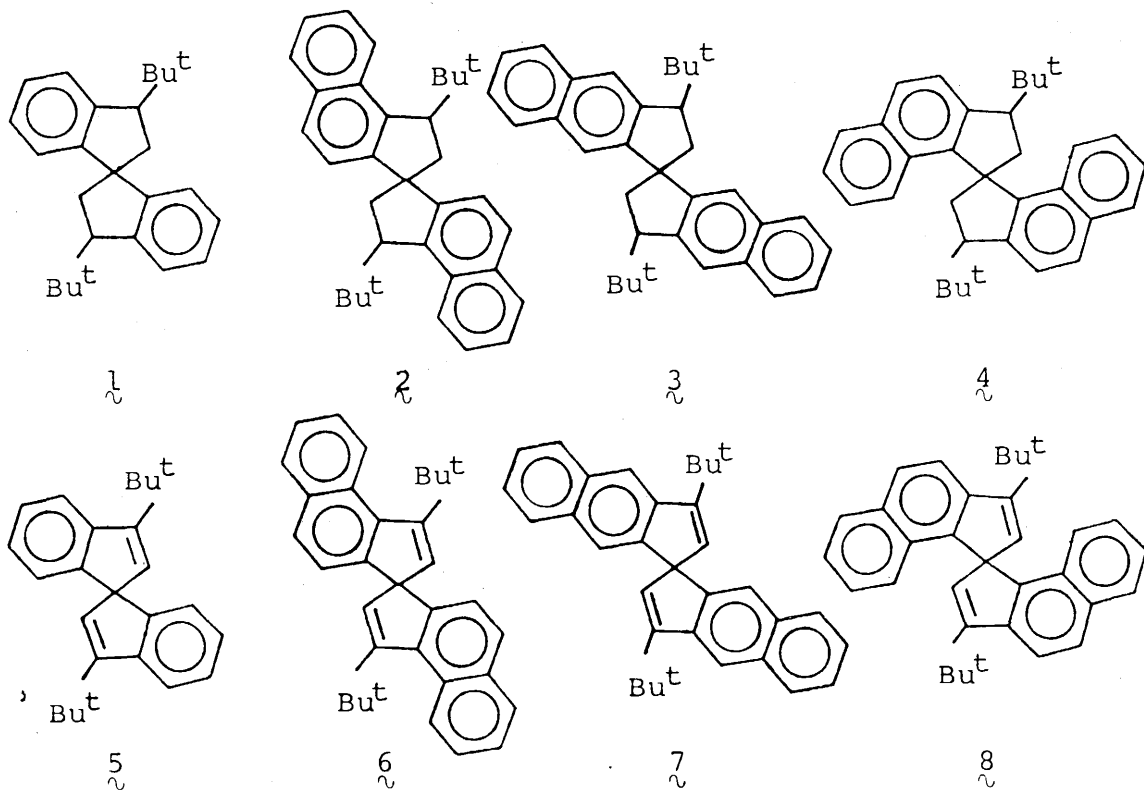
氏名・(本籍)	いま じょう せい いち 今 城 精 一
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 4 8 5 5 号
学位授与の日付	昭和 55 年 3 月 25 日
学位授与の要件	理学研究科 有機化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	1, 1'-Spirobiindan および 1, 1'-Spirobi [benzindan] の絶対配置と旋光性——円二色性の配座依存性——
論文審査委員	(主査) 教授 中川 正澄 (副査) 教授 村田 一郎 教授 三角 荘一 助教授 新宮 啓司

論 文 内 容 の 要 旨

不斉分子の旋光性を解釈するために多くの理論が提唱されているが、中でも励起子理論は、双極子強度の大きな許容遷移をもつ発色団の相互作用に由来する旋光性の解釈に簡潔なモデルとして評価されている。本研究では、比較的構造が堅固な 1, 1'-spirobiindan および 1, 1'-spirobi [benzindan] をモデル化合物として選び、発色団の相対配向を変化させるために、3, 3' 位に t-butyl 基を導入した化合物 1 ~ 4 の各ジアステレオマー (t-butyl 基の相対配置によって trans, trans; cis, trans; cis, cis の 3 種が存在) を合成した。さらにスピロ共役が期待される 1, 1'-spirobiindene 5, 1, 1'-spirobi [benzindene] 6 ~ 8 を合成し、旋光性の励起子理論による取扱いによって、どの程度までこれらスピロ化合物の絶対配置、及び配座に関する情報が得られるか、又その適用の限界について検討を行なった。

各系におけるジアステレオマーの相対配置は n. m. r. によって決定し、それより配座に関しても若干の知見を得た。1 はスピロ配置 (S 配置とする) が同じであっても、3 種のジアステレオマーで c. d. が大きく異なり、¹B 帯における trans, trans 体で負、cis, trans 体、cis, cis 体で正のカップレットが見出された。これは trans, trans; cis, trans; cis, cis 体の順にベンゼン環の 2 平面角が増加するとして理解され、Bosnich の方法 (¹B が 2 つの縮重した遷移から成り立つと考え、4 つの励起子を考慮する計算) によって支持された。又 ¹La 帯は配座 (3 種のジアステレオマー) に関係なく長波長部に正の c. d. が観測され、これは ¹La 遷移がホモ共役によって C(5) — C(8) 方向に分極しているとして、励起子理論で説明された。

ナフタレン発色団を有する 2 は ¹Bb 吸収帯で trans, trans; cis, trans; cis, cis の順に正のカップ



レットの強度が大きくなり、**3**のそれは配座変化にほとんど依存せず、又**4**では、カップレットの符号の反転が観測された。これらのc. d.の様相はナフタレン発色団の長軸方向に分極する¹Bb遷移の重心をナフタレン環の中心におく励起子理論を適用する事によって、少なくとも溶液中では各ジアステレオマーで芳香環の2平面角の相対的大きさがtrans, trans; cis, trans; cis, cisの順であるものと理解された。

5～**8**ではスピロ共役が存在するため、それらのc. d.は励起子理論では容易には説明出来なかった。**5**について2つの発色団間のC. T. 遷移を考慮した組み合わせ分子法によって計算した結果、C. T.状態はそのc. d.の旋光強度には大きな寄与をしていないが、分子全体の遷移エネルギーに大きな役割を演ずる事が明確となり、そのc. d.をうまく説明出来る事が分った。

6～**8**でもスピロ位に結合する2重結合と共役しうる遷移(**6**では¹La, **7**, **8**では¹Bb遷移)領域は大きく分裂し励起子理論では簡単には説明出来ずC. T. 遷移を考慮しなければならない事が分った。

この研究から、大きな双極子強度をもつ2つの発色団からなる不斉分子は、1個のみホモ共役が存在しても、励起子理論によってc. d.から絶対配置のみならず配座に関してもかなりの情報が得られる事が明らかになり、**1**～**4**の系は励起子理論によって説明出来るほぼ理想的なモデルである事が明らかになった。

論文の審査結果の要旨

本論文は1,1'-スピロピインダン類の円二色性スペクトルと絶対配置の関係を論じたものである。1,1'-スピロピインダン類は2個の芳香族発色団が空間にほぼ固定されていて旋光性と絶対配置の関係を研究するに好適なモデル物質と考えられてきた。今城君はスピロ環の3,3'-位にt-ブチル基を導入することにより、配座がより固定したt-ブチル基の相対的配置を異にする3種のジアステレオマーを合成した。すなわち光学活性のt-ブチルフェニル酢酸より出発して3,3'-ジ-t-ブチル-1,1'-スピロピインダンを、光学活性のt-ブチル- α -ナフチル酢酸、t-ブチル- β -ナフチル酢酸を用いて、3,3'-ジ-t-ブチル-1,1'-スピロピ [ベンツ [e]インダン]、-[ベンツ [f]インダン] および-[ベンツ [g]インダン] のそれぞれ3種のジアステレオマーを合成した。出発物の置換酢酸の絶対配置未知のものは確実な化学相関によって絶対配置を決定した。3種のジアステレオマーのt-ブチル基はquasi-equatorial位を取り、その相対配置をNMRスペクトルで推定することによりこれらジアステレオマーの絶対配置を決定した。3種のジアステレオマーで2個の芳香族発色団の成す二面角は異っている。たとえスピロ配置が同一であってもその円二色性スペクトルは対掌体的である場合が見出され、円二色性スペクトルの配座依存性が大きいことが明らかとなった。今城君は励起子理論による計算を行ないスピロピインダンおよびスピロピ [ベンツインダン] 類の円二色性スペクトルがほぼ満足に説明できることを示した。また1,1'-スピロピインデンおよびスピロピ [ベンツインデン] 類が光化学的に閉環反応を起すことを見出し、特にスピロピ [ベンツ [g]インデン] はヘキサヘリセンに類似構造のナフトシクロペンタアントラセンの不安定型を先ず生成し、これが安定型にエピメリ化することを円二色性スペクトルの経時変化により明らかにした。

以上の今城君の研究は円二色性スペクトルの配座依存性を適切な化合物を合成することにより明らかにし、またスピロピインダン、スピロピ [ベンツインダン] 系列においては励起子理論が適用可能であることを示したものであって、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。