

Title	小員環縮環キノン類の合成とその利用に関する研究
Author(s)	渡部, 崇
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35192
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

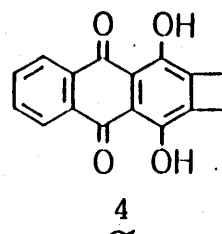
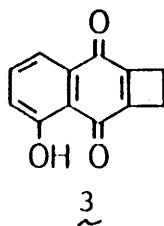
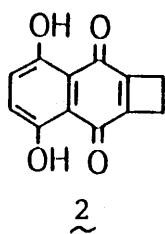
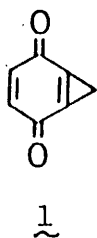
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	わた べ たかし 渡 部 崇
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 7 1 9 1 号
学位授与の日付	昭 和 61 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	小員環縮環キノンの合成とその利用に 関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 小田 雅司 (副査) 教授 芝 哲夫 教授 三角 荘一

論 文 内 容 の 要 旨

キノン類はその物理的・化学的性質のみならず染料・感光剤・生理活性物質などの有用性の観点からも興味ある有機化合物である。キノン構造に小員環を縮環させるとその炭素骨格のひずみの増大に応じて物性の変化が期待されるが、研究は不十分である。本研究では新規な小員環縮環キノンの合成、ひずみの物性への影響およびそれらの合成中間体としての有用性を検討した。新規な高いひずみキノンとして 1~4 などを合成した。

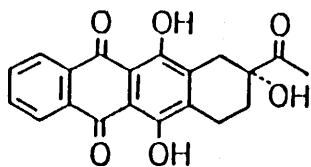


キノン 1 は高ひずみのため不安定で単離には至らなかったが、捕捉実験により活性な中間体として生成していることを確認した。キノン 2~4 はいずれも安定な化合物として単離され、酸化還元電位や互変異性平衡などに 4 員環縮環によるひずみの影響が観測された。

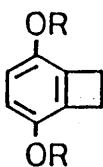
キノン 2~4 は 4 員環の熱的な開環により活性なオルトキノジメタン中間体を経てオレフィン類と付加体を生成し、多環性キノン類の合成原料として有用であることが分った。特にキノン 4 を原料として、強い抗ガン性を持つ抗生物質である 4-デメトキシダウノルビシンの重要な合成中間体 5 を短段階で合成できた。また関連化合物 6 の同様の反応性を利用して天然産キノン Cordiachrome B 7 を短段階で合

成した。

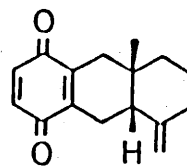
さらに、物性的・機能的に興味を持たれるキノン類の合成への応用研究として6を利用した新規キノン8, 9の合成を行なった。8, 9ではキノン部を電子受容体、ベンゼン部を電子供与体とする分子内電荷移動相互作用(CT)が期待され、分子内CTが環の反転による立体配座の変化、特に平衡定数や活性化エネルギーに及ぼす影響に興味を持たれる。実際に電子スペクトルや酸化還元電位の検討から、これらの分子に分子内CTが存在することが明らかになった。



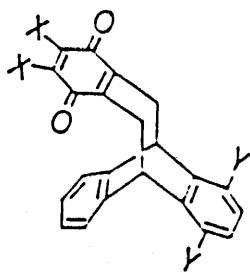
5



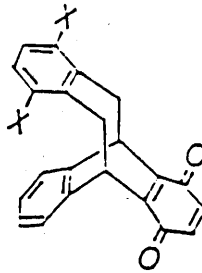
6



7



8 X=H, CN
Y=H, OCH₃



9 X=H, OCH₃

論文の審査結果の要旨

キノン類は興味ある物性を示すことから数多くの研究が行われているが小員環の縮環したキノン類の研究は少ない。小員環縮環による高いひずみエネルギーにより、これらのキノンには特異な物性と合成中間体としての有用性が期待される。

渡部君の本論文は、新規な小員環縮環キノン類を合成し、それらの物性と有機合成への応用を検討したものである。

先ず、全く未知の三員環縮環キノン類のうち最も代表的なベンゾシクロプロペン- p -キノンの合成を試み、その不安定性のため単離はできなかったが、高反応性の中間体として生成していることを初めて明らかにした。

次いで、数種の4員環縮環ヒドロキシキノン類を安定な化合物として合成し、各種スペクトルや互変異性平衡の検討結果から、4員環縮環の影響は通常のアシル基と異なりむしろ水素に近いことを一層明確にした。

さらに、4員環縮環キノン類の有機合成への応用として2種の天然産キノンの合成を達成した。また構造的に特異な性質が期待されるキノン化合物としてビスホモトリプチセンキノン類を分子設計し、4員環縮環キノン類がそれらの合成にも有用であることを示すとともに、ビスホモトリプチセンキノン類に分子内電荷移動相互作用が可能であることを見出し、この骨格を有する機能性分子の開発の可能性を示した。

以上のように渡部君の論文は、キノンの化学に新たな知見をもたらしたものであり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。