

Title	架橋アントラセン誘導体及び類似化合物の構造と旋光性に関する研究
Author(s)	立光, 斉
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/64">https://hdl.handle.net/11094/64</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名・(本籍)	たて 立	みつ 光	ひとし 齊
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	3043	号
学位授与の日付	昭和49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	架橋アントラセン誘導体及び類似化合物の構造と旋光性に関する研究		
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

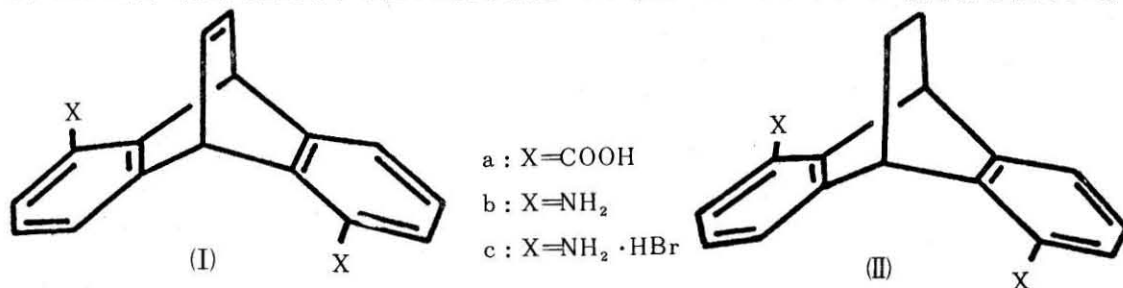
論 文 内 容 の 要 旨

光学活性な三置換及び二置換トリプチセン誘導体のBijvoet法によるX線解析により決定された絶対配置は、これらの化合物のCDスペクトルを励起子理論に基いて解析し導き出された絶対配置と一致しないことが明らかにされている。このような不一致が他の系でも観測されるかどうかを検討するため光学活性な9, 10-ジヒドロ-9, 10-エテノ及びエタノアントラセン誘導体について系統的な研究を行なった。

本研究はベンゼン発色団の分極方向を考慮して $C_2$ 対称軸をもつ1,5-二置換誘導体 (I, II) を選び合成、光学分割、絶対配置及び円二色性 (CD) について研究を行なった。これらの化合物は堅固な籠型構造を有する安定な化合物であり構造と旋光性について研究するために最も適した分子の一つである。

1,5-ジクロルアントラキノンから7段階で得られる1,5-ジカルボキシ-9, 10-ジヒドロ-9, 10-エテノアントラセン (Ia) の光学分割はストリキニンを用いて行ない光学的に純粋な(-)-Iaと87.3%の光学純度を有する(+)-対掌体を得た。

(-)-Iaから同一絶対配置を有する種々の光学活性エテノ及びエタノアントラセン誘導体を合成した。



一般に(-)体のCDスペクトルは ${}^1B_{2u}$ 帯の最長波長部で負のCD吸収を示す。メチル基やプロトン化したアミノ基のような弱い相互作用の置換基の場合、 ${}^1B_{2u}$ 帯で正のCD吸収を示すが ${}^1B_{2u}$ 帯は ${}^1B_u$ 帯とのエネルギー差が小さくなりその結果両者の相互作用により ${}^1B_{2u}$ 帯の符号の逆転が起ったものと考えられる。(+)Ibにおける $44000\text{--}50000\text{cm}^{-1}$ の最も強い吸収帯は短軸方向に分極した ${}^1E_{1u}$ 帯のカップリングにより現われ、同じ負のカップレットはこの系列の化合物のCDスペクトルにおいて例外なく観測される。従って ${}^1E_{1u}$ 帯の負のカップレットはこの系列の絶対配置の決定に最も有効である。

これらの化合物の旋光性は遷移モーメントの中心がベンゼン環の中心から置換基側へずれていると考えて遷移モーメントの非平面的なカップリングにより説明される。従って実測された ${}^1B_{2u}$ 帯及び ${}^1E_{1u}$ 帯の負のカップレットより(+)-9R, 10Rの絶対配置が推定される。

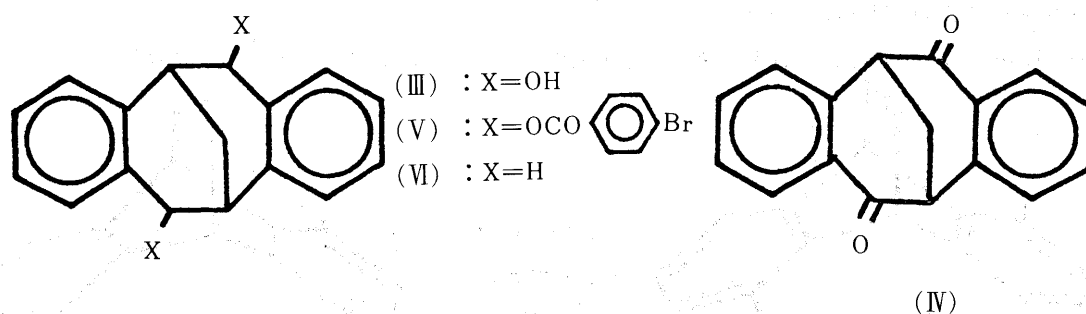
更に9R, 10Rの絶対配置を考えアミノ基、メチル基、メトキシ基のような典型的な置換基をもつ化合物について励起子理論に基いた旋光強度の計算を行なった。計算結果はすべての吸収領域で実測値と良い一致を示した。

一方(+)-Iaの絶対配置はX線解析及び化学的相関により絶対配置の決定している(+)-1-カルボメトキシ-9, 10-ジヒドロ-9, 10-エテノアントラセンとの化学的相関により9R, 10Rと決定された。従って(+)-Ia及び(-)エテノ系の絶対配置はS, 10Sとなる。また(-)エタノ系の絶対配置は(-)エテノ系より誘導され9S, 10Sとなる。

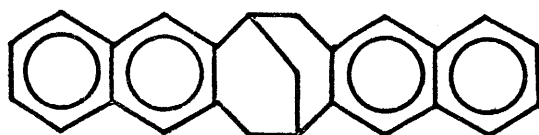
(-)-Icの単結晶についてBijvoet法によるX線解析が行なわれ絶対配置は9S, 10Sと決定され化学的相関による結果と一致する。

1,5-二置換-9, 10-ジヒドロ-9, 10-エテノ及びエタノアントラセン誘導体の場合にも励起子理論によるCDスペクトルの解析から導き出された絶対配置はX線によって決められた絶対配置と一致しないことが明らかになった。

これらの化合物のCDスペクトルの解析には二つのベンゼン環の間の電荷移動相互作用による旋光性への寄与は重要ではないと考えてきた。このことを更に明確にするため2,3:6,7-ジベンゾビスクロ[3 3 1]ノナ-2,6-ジエン系化合物について研究を行なった。これらの化合物は二つのベンゼン環の間の距離がエテノ及びエタノアントラセン誘導体より大きく、従って電荷移動相互作用は殆んど無視できるものと考えられる。



ジオール (III) はシアン化ベンジルから4段階で得られ、 $\alpha$ -メントキシ酢酸で光学分割を行なって (–)-IIIを得た。(–)-IIIから同一絶対配置を有する8種の光学活性体を合成し、それらのCDスペクトルを測定した。(–)-IVのCDスペクトルは ${}^1B_{2u}$ 帯 (37000-40000 $\text{cm}^{-1}$ )で典型的な正のカップレットを示し二つのベンゾイル基の遷移モーメントのカップリングにより現われたものと考えることができ、絶対配置は1R, 5Rと決定される。 $n \rightarrow \pi^*$ 帯では正のCD吸収が観測され、 $\beta$ ,  $\gamma$ -不飽和ケトンについてのオクタント則より1R, 5Rと決定され ${}^1B_{2u}$ 帯から導き出された結果と一致する。旋光性とは独立に絶対配置を決定するため(+)–ビス-*p*-ブロムベンゾエート (V) についてX線解析が進行中である。炭化水素 (VI) のCDスペクトルは複雑であるため電荷移動相互作用について明確な知見を得ることができなかった。このため類似化合物でありかつ遷移モーメントの方向が明確で吸収強度の大きい系について研究を行なった。対象化合物としてジナフト [2, 3-b:6, 7-b'] ビシクロ [3.3.1] ノナ-2,



(VII)

6-ジエン系を選んだ。母核化合物 (VII) は2-メチルナフタレンより10段階で合成されるが光学分割は現在進行中である。(VII)の電子スペクトルは明らかに分離された三つの吸収帯を示している。これらの系のCDスペクトルについて系統的な研究を行なえば電荷移動相互作用の効果について重要な知見が得ら

れるものと期待される。

正確な絶対配置を決定することは立体化学における基本的な問題である。この論文で述べたCD法とX線法との不一致は重要な問題であり絶対配置を決定するための旋光性理論を確立することが今後の課題である。

### 論文の審査結果の要旨

光学活性トリプチセン誘導体の円二色性スペクトルの励起子理論による解析から推定された絶対構造がX線構造解析の結果と一致しないことが田仲、中川、小倉らにより指摘されたが、その原因を明らかにするため立光君はまづ堅固な構造をもちベンゼン発色団2個よりなる9,10-ジヒドロ-9,10-エテノ-およびエタノアントラセン誘導体につき研究を行った。1,5-ジクロルアントラキノンから $C_2$ 対称をもつ1,5-ジカルボキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-エテノアントラセンを合成し、これを光学分割した。化学的変換により種々の1,5-二置換体を合成するとともに、還元により対応する光学活性エタノアントラセン誘導体をえた。また絶対構造転知のトリプチセン誘導体との巧な化学的相関によりこれらの絶対構造を決定した。しかしその絶対構造はノリプチセンの場合と同じく円二色性スペクトルの励起子理論による解析の結果とは一致しなかった。

立光君は従来の研究においてベンゼン環の間の電荷移動は無視できるものと考えている点を考え、ベンゼン環が炭素原子2個で距てられているジベンゾビシクロ [3·3·1] ノナジエン系につき研

究を進めた。すなわちジフェニルグルタル酸の分子内閉環でジベンゾピシクロノナジエンジオンを合成し、これを還元してえられるジオールを光学分割した。また光学活性ジケトンの還元で光学活性炭化水素をえた。ジケトン $\beta$ ,  $\gamma$ -不飽和ケトンとしてオクタント則を適用して絶対構造を推定したが、母体炭化水素の円二色性スペクトルの帰属が困難なため、電荷移動相互作用につき明確な知見をうるに到らなかった。そこで立花君はさらにジナフトピシクロ〔3・3・1〕ノナジエン系に着目し、ラセミ体について合成法を確立した。

以上の立花君の研究は立体化学の基礎的問題の解決に一步を進めたものであって、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。