

## 報 文

NMR スペクトルによるスチレン三量体立体異性体の構造  
解析森口 宏一<sup>®\*</sup>, 鎌田 健\*, 播本 孝史\*, 松本 米蔵\*, 中島 久子\*Conformational analysis of stereoisomers of styrene trimers by  
NMR spectroscopyKoichi MORIGUCHI, Takeshi KAMATA, Takashi HARIMOTO,  
Yonezo MATSUMOTO and Hisako NAKASHIMA\*

\*Sumika Chemical Analysis Service, Ltd., 3-1-135, Kasugade-naka, Konohana-ku, Osaka 554-0022

(Received 18 January 1999, Accepted 14 April 1999)

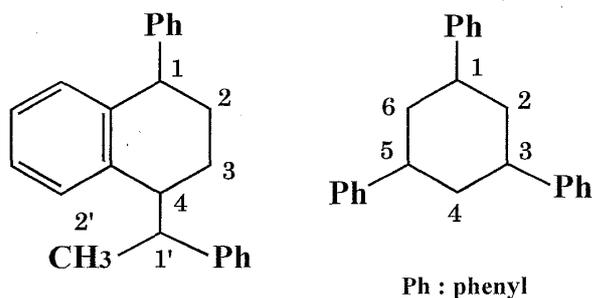
Conformational analysis of stereoisomers of 1-phenyl-4-(1'-phenylethyl)-tetralin (1,4-PPET) and 1,3,5-triphenylcyclohexane (1,3,5-TPCH) were investigated using  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, among several styrene trimers that remained in polystyrene products for food containers. Four stereoisomers of 1,4-PPET were isolated from a mixture of styrene oligomers formed during the thermal polymerization of styrene by employing a recycling method of preparative high-performance liquid chromatography (preparative HPLC). As for 1,3,5-TPCH, two kinds of stereoisomers were obtained by means of two kinds of synthetic methods with different stereoselectivities. We confirmed that the four stereoisomers of 1,4-PPET are (1-eq, 4-eq), (1-ax, 4-eq), (1-ax, 4-ax) and (1-eq, 4-ax) conformers (ax: axial, eq: equatorial), in order of their gas-chromatographic (GC) elutions, respectively, based on the relationships of the vicinal coupling constants of tetralin protons. This result was also supported by the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts ( $\delta_{\text{H}}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ ) of 1', 2'(CH<sub>3</sub>) protons and 2'(CH<sub>3</sub>) carbon. As for 1,3,5-TPCH, we obtained (*trans*, *cis*) and (*cis*, *cis*) isomers as two kinds of stereoisomers in order of their GC elutions using two kinds of synthetic methods with different stereoselectivities, and concluded that they were (1-ax, 3-eq, 5-eq) and (1-eq, 3-eq, 5-eq) conformers, respectively, based on the relationship among the typical coupling constants of cyclohexane protons and the corresponding  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts of the cyclohexane rings. The characterization of the conformation of styrene trimers seems to be significant for future investigations of endocrine-disrupting mechanisms.

**Keywords** : conformational analysis; stereoisomers; styrene trimers; endocrine disrupting chemicals;  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR.

## 1 緒 言

\* (株)住化分析センター: 554-0022 大阪市此花区春日  
出中 3-1-135

最近食品包装用として広く利用されているポリスチレン製品中に、内分泌攪乱化学物質としての記載がある<sup>1)</sup>



1-Phenyl-4-(1'-phenylethyl)tetralin  
(1,4-PPET)

1,3,5-Triphenylcyclohexane  
(1,3,5-TPCH)

Fig. 1 Chemical structures of styrene trimers

スチレン三量体が残存していることが報告され、それらの構造の同定がなされた<sup>2)</sup>。しかし、4種の立体異性体が存在する1-フェニル4-(1'-フェニルエチル)テトラリン(1,4-PPET)については、その中の1種についてのみ液体クロマトグラフィー(LC)分取品の核磁気共鳴(NMR)スペクトルによる立体構造が考察されたにすぎず、また1,3,5-トリフェニルシクロヘキサン(1,3,5-TPCH)については、ガスクロマトグラフィー/質量分析(GC/MS)スペクトルによる構造解析がなされたのみであるなど、必ずしも十分な構造解析がなされているとは言い難い<sup>2)~4)</sup>。

著者らは今回、1,4-PPETについては、熱重合時に生成するスチレンオリゴマー液より4種の立体異性体をHPLC分取にて単離し、また1,3,5-TPCHについては、立体選択的合成法により2種の立体異性体を調製し、それぞれの<sup>1</sup>H及び<sup>13</sup>C-NMRスペクトルより立体構造を特定することができたので報告する。

## 2 実験

### 2.1 試薬

1,4-PPET調製用スチレン単量体は東京化成製を使用直前に蒸留して用い、再沈殿用メタノールは和光純薬製特級品を用いた。1,3,5-TPCH調製用ベンザルアセトフェノン、ナトリウムメトキシド、五酸化リン及び10%パラジウム/炭素是和光純薬製一級又は特級品を、フェニルマグネシウムブロミドはAldrich製を、その他の試薬は関東化学製特級品を用いた。また、LC用移動相アセトニトリルは和光純薬製LCグレードを用いた。

### 2.2 装置

使用したHPLC装置、GC/MS装置、MS装置、NMR

装置は次のとおりである。HPLC装置：Waters製PrepLC2000自動分取システム(リサイクルシステム付き)、GC/MS装置：島津製作所製QP-1000型及びQP-5000型ガスクロマトグラフ質量分析計、MS装置：日本電子製SX-102型質量分析計、NMR装置：Bruker製DPX300型及び日本電子製GX-500型FT-NMR装置。

### 2.3 分取及び測定条件

**2.3.1 1,4-PPETの分取条件** 1,4-PPETの分取条件は次のとおりである。カラム：SUMIPAX ODS JP-06-50025(内径50 mm,長さ25 cm,粒径6 μm)、カラム温度：室温、移動相：アセトニトリル-水(90:10)、流量：40 ml,注入量：スチレンオリゴマー混合物100 mg/回。但しモニターはUV 254 nmで行い、また異性体ST-2, ST-3の分取はリサイクル法を用いて実施した。

**2.3.2 1,4-PPETのGC/MS測定条件** 1,4-PPETのGC/MS測定条件は次のとおりである。カラム：J & W製DB-WAX(内径0.53 mm,長さ30 mm,粒径1 μm)、カラム温度：100℃→20℃/min→250℃(10 min)、気化室温度：280℃、キャリアーガス：He、流量：20 ml/min,注入量：1 μl,測定モード：SCAN, EIイオン化電圧：70 eV。

**2.3.3 1,3,5-TPCHのGC/MS測定条件** 1,3,5-TPCHのGC/MS測定条件は次のとおりである。カラム：J & W製DB-1(内径0.25 mm,長さ30 m,粒径1 μm)、カラム温度：100℃→10℃/min→300℃(10 min)、気化室温度：280℃、キャリアーガス：He、流量：52 ml/min,注入量：1 μl,スプリット比：1:10,測定モード：SCAN, EIイオン化電圧：70 eV。

**2.3.4 FD-MS測定条件** 電界脱離(FD)-MS測定条件は次のとおりである。極性：ポジティブ、エミッター：カーボン、加速電圧：8 kV。

**2.3.5 NMR測定条件** NMR測定条件は次のとおりである。観測周波数：<sup>1</sup>H; 300及び500 MHz, <sup>13</sup>C; 75 MHz, 測定モード：<sup>1</sup>H及び<sup>13</sup>C一次元スペクトル, <sup>1</sup>Hホモスピンドカップリング(HOMSD), <sup>1</sup>H同種核シフト相関二次元スペクトル(H-H COSY), <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H異種核間シフト相関二次元NMRスペクトル(C-H COSY), 測定溶媒：重クロロホルム(CDCl<sub>3</sub>), 濃度：20 mg/ml, 化学シフト内標準物質：テトラメチルシラン(TMS), 測定温度：室温。

### 2.4 試料調製

**2.4.1 1,4-PPET立体異性体の調製** 精製スチレン単量体を120℃にて1時間熱重合を行い、メタノール

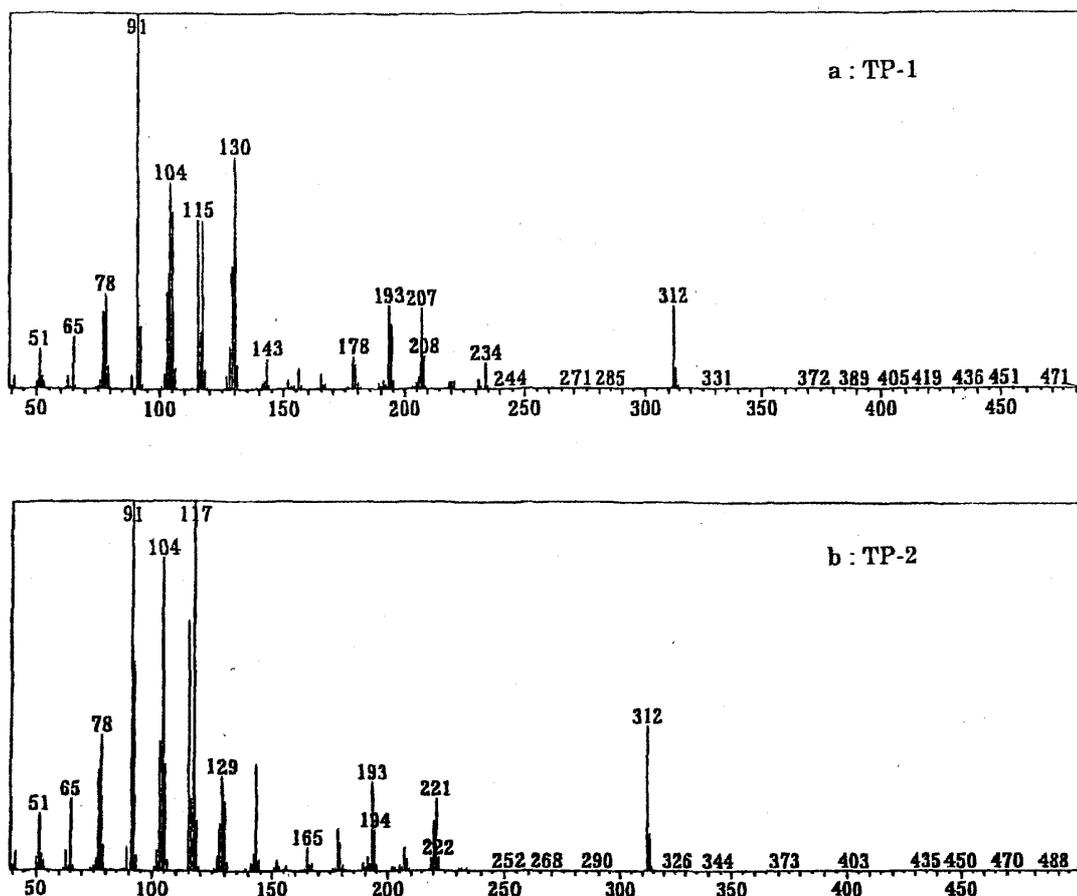


Fig. 2 Mass spectra of 1,3,5-triphenylcyclohexanes (a: TP-1, b: TP-2)

再沈殿法によりポリマー成分を除去した後, メタノール溶媒及び未反応単量体を留去しスチレンオリゴマー混合物を得た<sup>5)</sup>. このオリゴマー混合物から, HPLC法にて目的の4種の立体異性体(試料名を溶出順にST-1, ST-2, ST-3, ST-4とする)各20 mg分取し, 構造解析用試料とした. 純度はいずれもGC面積百分率にて95%以上であった.

**2.4.2 1,3,5-TPCH 立体異性体の調製** ベンザルアセトフェノンを出発原料とする二通りの合成法にて2種の1,3,5-TPCH 立体異性体 TP-1, TP-2を得た<sup>6)</sup>. すなわち中間体として1,3,5-トリフェニル-1-シクロヘキセンを経由して得られる1,3,5-TPCHの主成分(立体異性体比約80%)をTP-1, 一方中間体として1,3,5-トリフェニル-1,3-シクロヘキサジエンを経由して得られる1,3,5-TPCHの主成分(立体異性体比約85%)をTP-2とする. いずれの合成法においても得られる異性体は2種類のみであることをGC/MS測定にて確認した.

### 3 結果及び考察

#### 3.1 GC/MS, FD-MS による溶出位置, 分子量確認

1,4-PPETの4立体異性体のLC分取物(ST-1~4)についてGC溶出順位並びにMSスペクトルをGC/MS法にて調べたところ, それぞれ既報<sup>2)</sup>のpeak6, peak7a, peak7b, peak8に相当する成分であることを確認した. GC/MSスペクトルでは分子イオンピークを検出することができなかったが, 別途FD-MSスペクトルを測定した結果, 4異性体すべてにおいて $m/z$  312の分子イオンを確認した.

一方, TP-1, TP-2についてはGC/MSスペクトルにてFig. 2, a, bに示すようにいずれも明りょうな分子イオン $m/z$  312を確認することができ, 既報<sup>2)</sup>のMSスペクトルとはかなり異なっていると思われる結果を得た. なおGC溶出順位はTP-1, TP-2の順であった.

#### 3.2 NMR スペクトルによる立体異性体解析

##### 3.2.1 ST-1, 2, 3, 4の立体配座解析 <sup>1</sup>H及び

Table 1 Assignment of NMR spectra of 1,4-PPET ( $\delta_H$ ,  $\delta_C$ : ppm from TMS)  
 (a) For ST-1 isomer: (1-eq, 4-eq)

$^{13}\text{C}$		$^1\text{H}$					
C position	$\delta_C$	H position	$\delta_H$	multi.	$J_{vic}^a$	$J_{1,4}$	$J_{1,2}$
1	46.1	1ax	4.01	d d	9, 7		
2	29.5	2a	(1.8) <sup>b</sup>	m			
3	24.2	2b	(1.9)	m			
		3a	(1.6)	m			
4	44.6	3b	(1.7)	m	9, 4.5	8	
		4ax	3.02	m			
1'	44.3	1'	3.21	quint.		8	7
2'(CH <sub>3</sub> )	21.2	2'(CH <sub>3</sub> )	1.38	d			7

(b) For ST-2 isomer: (1-ax, 4-eq)

$^{13}\text{C}$		$^1\text{H}$					
C position	$\delta_C$	H position	$\delta_H$	multi.	$J_{vic}^a$	$J_{1,4}$	$J_{1,2}$
1	44.3	1eq	3.90	t	6		
2	28.8	2a	(1.6) <sup>b</sup>	m			
3	21.9	2b	(2.1)	m			
		3a	(1.5)	m			
4	44.4	3b	(1.8)	m	—	8	
		4ax	3.12	overlap			
1'	44.1	1'	3.15	quint.		8	7
2'(CH <sub>3</sub> )	20.7	2'(CH <sub>3</sub> )	1.33	d			7

(c) For ST-3 isomer: (1-ax, 4-ax)

$^{13}\text{C}$		$^1\text{H}$					
C position	$\delta_C$	H position	$\delta_H$	multi.	$J_{vic}^a$	$J_{1,4}$	$J_{1,2}$
1	45.5	1eq	4.15	t	6.5		
2	30.1	2a	(2.0) <sup>b</sup>	m			
3	21.0	2b	(2.0)	m			
		3a	(1.5)	m			
4	44.8	3b	(1.8)	m	6.5	7	
		4eq	3.06	quart.			
1'	43.2	1'	3.48	quint.		7	7
2'(CH <sub>3</sub> )	15.4	2'(CH <sub>3</sub> )	1.24	d			7

(d) For ST-4 isomer: (1-eq, 4-ax)

$^{13}\text{C}$		$^1\text{H}$					
C position	$\delta_C$	H position	$\delta_H$	multi.	$J_{vic}^a$	$J_{1,4}$	$J_{1,2}$
1	46.9	1ax	4.04	d d	9, 5		
2	32.2	2a	(1.6) <sup>b</sup>	m			
3	22.6	2b	(2.0)	m			
		3a	(1.5)	m			
4	45.0	3b	(1.6)	m	6.5	7	
		4eq	3.26	quart.			
1'	43.2	1'	3.58	quint.		7	7
2'(CH <sub>3</sub> )	14.1	2'(CH <sub>3</sub> )	1.16	d			7

a)  $J$  values (Hz) were determined by  $^1\text{H}$  HOMSD measurements using 500 MHz FT-NMR. b) Parenthesized values are approximate chemical shifts.

$^{13}\text{C}$  化学シフトの帰属は H-H COSY, C-H COSY より解析し, また H-1, H-4 プロトンのスピン結合定数  $J$  値の解析は 500 MHz NMR 装置による HOMSD 測定により行った. その結果を Table 1(a) (b) (c) (d) にまとめて示す. 化学シフト, スピン結合パターン及び積分強度より, テトラリン骨格, 1-フェニル基及び 4-(1'-フェニルエチル)基の存在を認め, 4 異性体の平面構造はすべて Fig. 1 の構造であることを確認した. 本報の主題である立体構造解析, すなわちテトラリン骨格シクロヘキセン部に対する 1-フェニル基及び 4-(1'-フェニルエチル)基のアキシャル (ax), エクアトリアル (eq) 配座の特定は, H-1 及び H-4 プロトンに着目し, これらとテトラリン骨格シクロヘキセン部プロトン間で観測されるヴィシナルスピン結合定数 ( $J_{\text{vic}}$ ) の大きさから行うことができる. シクロヘキセン部の安定配座は半チェア型であることが知られており, 二重結合を有しないシクロヘキサン環ほどの典型的な  $J_{\text{vic}}$  値は期待できないものの<sup>7)</sup>, 大きい  $J_{\text{vic}}$  値を有する水素を ax 配座, 小さい  $J_{\text{vic}}$  値を有する水素を eq 配座に帰属できると考えられ, この関係を利用して立体配座解析を行った. まず 1-フェニル基の配座を特定する H-1 プロトンに着目すると, Table 1 に示すように  $J_{\text{vic}}$  値が 9 Hz と大きい ST-1, ST-4 の H-1 を ax 配座に,  $J_{\text{vic}}$  値が 6 Hz と小さい ST-2, ST-3 の H-1 を eq 配座に帰属することができる. したがって 1 位に置換している 1-フェニル基の配座は, 前者の ST-1, ST-4 では eq 配座, 後者の ST-2, ST-3 では ax 配座とすることができる. 一方 4-(1'-フェニルエチル)基の配座を特定する H-4 プロトンのスペクトルは H-1' とのスピン結合により複雑となるが, H-1' プロトンを照射する HOMSD 測定を用いて H-1' とのスピン結合を消去することにより, シクロヘキセン部プロトンとの  $J_{\text{vic}}$  値を読み取ることができた. この HOMSD スペクトルで 6.5 及び 7 Hz の  $J_{\text{vic}}$  値を与える ST-3, ST-4 の H-4 水素は eq 配座と判断できることから, 両異性体の 4-(1'-フェニルエチル)基は ax 配座とすることができる. また, ST-1 の H-4 プロトンの  $J_{\text{vic}}$  値も同様にして読み取ることができ, 9 Hz と大きい値を示すことからこの H-4 水素は ax 配座と考えられる. 残る異性体 ST-2 の H-4 シグナルは H-1' ピークと重なるため  $J_{\text{vic}}$  値を読み取ることができず, その値から直接配座を特定することはできなかったものの消去法的に ax 配座とすることができる. したがって ST-1, ST-2 の 4 位置換基 4-(1'-フェニルエチル)基の配座は eq と特定することができる. 以上のようにスピン結合定数の関係から ST-1, ST-2, ST-3, ST-4 の立体構造は, それぞれ (1-eq, 4-eq) 体, (1-ax, 4-eq) 体,

(1-ax, 4-ax) 体及び (1-eq, 4-ax) 体とすることができる. 次にこの立体配座解析結果を  $^1\text{H}$  及び  $^{13}\text{C}$  化学シフトに適用すると一定の相関関係が認められた. H-1' 及び H-2'(CH<sub>3</sub>) の  $^1\text{H}$  化学シフトに着目すると, 4 位の 1'-フェニルエチル基が eq 配座を有する ST-1, ST-2 と ax 配座を有する ST-3, ST-4 では特徴的に異なっている. すなわち H-1' プロトンでは前者が高磁場, H-2'(CH<sub>3</sub>) では後者が高磁場シフトを示した. また, C-1', C-2'(CH<sub>3</sub>) の  $^{13}\text{C}$  化学シフトにおいては ST-3, ST-4 とも ST-1, ST-2 より高磁場シフトしており, 置換基の配座を特徴的に反映していると考えられる. 特に C-2'(CH<sub>3</sub>) で認められた 5~7 ppm もの大きな高磁場シフトは, 1'-フェニルエチル基の ax 配座による立体圧縮シフト効果で解釈できる. また, C-1 の  $^{13}\text{C}$  化学シフトにおいても ax 配座を有する ST-2, ST-3 のほうが eq 配座である ST-1, ST-4 よりも 1~2 ppm とわずかではあるが高磁場シフトを示し, 置換シクロヘキサンにおける規則性が適用できるようである<sup>8)</sup>. これらの相関関係は先のスピン結合定数に基づく解析結果を支持するものと考えられる.

**3.2.2 TP-1, 2 の立体配座解析** TP-1, TP-2 の立体異性体純度は GC 面積百分率値にて 80~85% 程度であったが, 幸いにも対称性が極めて高く,  $^1\text{H}$  及び  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルが単純であったことから, データ集を参考にして<sup>9)</sup>容易に主成分のみに着目したピークの帰属を行うことができ, その結果を Table 2(a) (b) に示した. 化学シフト及び対応するピーク強度より両異性体は Fig. 1 に示す 1,3,5-TPCH の平面構造を有することを確認した. この両異性体の立体構造の特定は, シクロヘキサン環の 1,3,5 位に置換するフェニル基の配座, すなわち H-1, H-3, H-5 プロトンの配座を特定することにほかならない. これらのプロトンの ax, eq 配座は, シクロヘキサン環プロトン  $J_{\text{vic}}$  値がそれぞれ典型的な値 12 及び 3 Hz を与えることから容易に帰属できる<sup>9)</sup>. TP-1 では H-1 プロトンがブロードな多重線 (bm) を示し, 3 Hz 程度の小さい  $J_{\text{vic}}$  値を有することから H-1 水素は eq 配座, H-3, H-5 プロトンでは 12.5 Hz の大きい  $J_{\text{vic}}$  値を有することから両水素は ax 配座と帰属される. したがって TP-1 のフェニル基の立体配座は (1-ax, 3-eq, 5-eq) 体とすることができる. 一方 TP-2 の H-1, H-3, H-5 プロトンの  $J_{\text{vic}}$  値はすべて 12.2 Hz と大きい値を示すことから, これらの水素はすべて ax 配座と帰属できる. したがって TP-2 のフェニル基の立体配座は (1-eq, 3-eq, 5-eq) 体と判断される. 立体配置で表現すると前者は (*trans*, *cis*) 体, 後者は (*cis*, *cis*) 体となる. ただ, 立体配座としては上記の二つの配座とそれぞれ平衡の関

Table 2 Assignment of NMR spectra of 1,3,5-TPCH ( $\delta_{\text{H}}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ : ppm from TMS)  
 (a) For TP-1 isomer: (1-ax, 3-eq, 5-eq) conformer

$^{13}\text{C}$			$^1\text{H}$				
C position	$\delta_{\text{C}}$	No. of C	H position and conformation	$\delta_{\text{H}}$	No. of H	$J_{\text{gem}}^{\text{b)}$ Hz	$J_{\text{vic}}^{\text{b)}$ Hz
1	37.7	1	1eq	3.47	1	—	bm(3.0) <sup>c)</sup>
2, 6	37.4	2	2ax, 6ax	(2.0) <sup>a)</sup>	2	14.8 d <sup>c)</sup>	overlap
2eq, 6eq	2.57	2	14.8 d <sup>c)</sup>	bt <sup>c)</sup>			
3, 5	39.5	2	3ax, 5ax	2.94	2	—	12.5 t <sup>c)</sup>
3.0 t <sup>c)</sup>							
4	42.6	1	4ax	1.73	1	12.4 d <sup>c)</sup>	12.3 t <sup>c)</sup>
4eq	(2.0) <sup>a)</sup>	1	12.4 d <sup>c)</sup>	overlap			

(b) For TP-2 isomer: (1-eq, 3-eq, 5-eq) conformer

$^{13}\text{C}$			$^1\text{H}$				
C position	$\delta_{\text{C}}$	No. of C	H position and conformation	$\delta_{\text{H}}$	No. of H	$J_{\text{gem}}^{\text{b)}$ Hz	$J_{\text{vic}}^{\text{b)}$ Hz
1, 3, 5	45.0	3	1ax, 3ax, 5ax	2.94	3	—	12.2 t <sup>c)</sup> 3.2 t <sup>c)</sup>
2, 4, 6	41.7	3	2ax, 4ax, 6ax	1.73	3	12.8 d <sup>c)</sup>	12.4 t <sup>c)</sup>
			2eq, 4eq, 6eq	2.19	3	12.8 d <sup>c)</sup>	bt <sup>c)</sup>

a) Parenthesized values are approximate chemical shifts. b)  $J_{\text{gem}}$  and  $J_{\text{vic}}$  are geminal and vicinal spin coupling constants, respectively. c) d: doublet, bm: broad multiplet, bt: broad triplet, t: triplet

係にある (1-ax, 3-ax, 5-eq) 及び (1-ax, 3-ax, 5-ax) も考えられるが, 1,3,5-トリメチルシクロヘキサンの場合と同様もしくはそれ以上に立体障害が大きくこれらの存在比率は極めて少ないと考えられる<sup>8)</sup>. 次に Table 2 の  $^{13}\text{C}$  化学シフトに着目すると, 既に報告されている 1,3,5-トリメチルシクロヘキサンの場合と同様の関係が認められ, TP-2 に比べて TP-1 の対応する炭素の高磁場シフトは ax-フェニル基の立体圧縮シフトによるものと考えられる<sup>10)</sup>. 一方  $^1\text{H}$  においては, ax-フェニル基が置換した TP-1 の 1-eq プロトンの化学シフトは 3.47 ppm であったが, eq-フェニル基の置換した両異性体の 3-ax, 5-ax のそれはいずれも高磁場シフトを示し 2.94 ppm に, また eq-フェニル基どうして挟まれた  $\text{CH}_2$  プロトンはいずれも 1.73 及び 2.0 ppm と極めて良く一致した関係が認められ, これはフェニル基の立体配座を反映していると考えられ興味深い. このような化学シフト間の特徴的な相関関係は, スピン結合定数による先の立体配座の帰属を支持するものと考えられる.

500 MHz FT-NMR 装置による  $^1\text{H}$  HOMSD 測定において大変お世話になりました住友化学工業(株)精密化学品研究所吉田 潔氏に感謝申し上げます.

(1998年12月, 日本内分泌攪乱化学物質学会第1回研究発表会にて一部発表)

## 文 献

- 1) 長尾 力訳: “奪われし未来”, p. 付録-1 (1997), (翔泳社); T. Colborn, D. Dumanoski, J. P. Myers: “Our Stolen Future”, (1996), (The Penguin Group, New York).
- 2) 河村葉子, 杉本直樹, 武田由比子, 山田 隆: 食品衛生学雑誌, **39**, 110 (1998).
- 3) D. J. Stein, H. Mosthaf: *Angew. Makromol. Chem.*, **2**, 39 (1968).
- 4) V. J. Kurze, D. J. Stein, P. Simark, R. Kaiser: *Angew. Makromol. Chem.*, **12**, 25 (1970).
- 5) W. G. Brown: *Makromol. Chem.*, **128**, 130 (1969).
- 6) 鎌田 健, 播本孝史, 森口宏一: 日本国特許出願中.
- 7) 島村 修, 右田俊彦, 徳丸克己, 吉田政幸訳: “炭素化合物の立体化学”, 第1版第9刷, p. 274 (1977), (東京化学同人); E. L. Eliel: “Stereochemistry of Carbon Compounds”, (1962), (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York).
- 8) 伊東 徹, 竹内敬人, 佐藤至朗, 友田修司訳: “C-13 NMR スペクトル—理論と応用—”, 初版,

- (1978), (廣川書店); J.B.Stothers: "Carbon-13 NMR Spectroscopy", (1972), (Academic Press, London).
- 9) 中西香爾, 梶原正宏, 堤 憲太郎訳: "有機化合物スペクトルデータ集", 第 6 刷, p. 68, 144, 146 (1990), (講談社); E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon: "Tabellen zur Strukturklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden", (1981), (Springer-Verlag, Berlin).
- 10) D. K. Dalling, D. M. Grant: *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6612 (1967).

### 要 旨

ウイングスプレッド宣言において, 内分泌攪乱化学物質として記載されているスチレン三量体のうち, 1-フェニル 4-(1'-フェニルエチル)テトラリン (1,4-PPET) 及び 1,3,5-トリフェニルシクロヘキサン (1,3,5-TPCH) 各立体異性体の配座解析を  $^1\text{H}$  及び  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルより行った. 1,4-PPET については熱重合時に生成するスチレンオリゴマーから HPLC 分取法により 4 種の異性体を単離し, 1-フェニル基及び 4-(1'-フェニルエチル)基のテトラリン環に対するアキシアル (ax) 及びエクアトリアル (eq) 配座を検討した結果, GC 溶出順に, (1-eq, 4-eq), (1-ax, 4-eq), (1-ax, 4-ax) 及び (1-eq, 4-ax) であることを確認した. また, 1,3,5-TPCH については立体選択性の異なる二通りの合成法により GC 溶出順に (*trans*, *cis*) 及び (*cis*, *cis*) 2 異性体を得ることができ, シクロヘキサン環に対するフェニル基の配座はそれぞれ (1-ax, 3-eq, 5-eq) 及び (1-eq, 3-eq, 5-eq) であると結論付けることができた. 以上のように立体構造を明らかにできたことは, 今後内分泌攪乱化学物質としての作用機構を研究する上で意義深いものと考えられる. なお, 今回得られた 1,3,5-TPCH の GC/MS スペクトルは既報の MS スペクトルとはかなり異なることも分かった.