

【201】

氏名	杉本卓司 すぎもとたくじ
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第447号
学位授与の日付	昭和51年1月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科合成化学専攻
学位論文題目	Studies on Stereoselectivities in Diels-Alder Reactions (Diels-Alder 反応の立体選択性に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 古川淳二 教授 吉田善一 教授 庄野達哉

論文内容の要旨

ジエンとアクリル酸エステルなどとの反応で環状付加物を生ずるディールス・アルダー反応ではエンド付加体を生じ、この原因としてジエンの二重結合とアクリル酸エステルのカルボニル不飽和結合が最も重なった位置で反応するためとされている。しかし、このようなエンド則は α -アルキルアクリル化合物では逆にエキソ化合物が得られ、いわゆるエンド則は成立しない。このようなアルキル基は立体障害による反撥の他にジエンに対する吸引力を呈するように見え、その原因については未解決問題の一つとなっている。著者はこの原因を明らかにするためジエンとして種々の化合物を用い、付加物の構造を決定して多くの解析を行った。

第1章はシクロペンタジエンやノルボルナジエンの場合を取扱っている。これらのジエンは α -メチルアクリレートまたは α -エチルアクリレートとの付加ではエステル基はエキソの位置についた付加物を与えることを確認した。この結果、 α -メチルや α -エチル基の立体障害は余り重要ではなく、むしろジエンに対して吸引力を示し、しかもそれがエステル基などより大きいことを見出した。この吸引力はファン・デルワールス力やロンドン力のようなものが重要因子であるように思われた。

第2章はノルボルナジエン置換体の場合についての研究である。ノルボルナジエンの橋頭部にメチル基を導入すること、このメチル基はジエンの二重結合の平面より離れているので立体障害はなく、むしろ吸引力を呈すると予想されたが、実験結果は逆に強い立体障害を与えていることを見出した。

第3章はノルボルナジエンの橋頭部塩素置換体の場合の研究で第2章と同様の結果を得た。

第4章は以上の反応選択性の量子化学的な新しい計算法に関するものである。即ち従来の多くの方法はジエンとジエノフィルとの間に遷移状態では一種の分子化合物のようなものが生成すると考えて説明するものであるが、この場合は実験結果は計算とは全く逆であることが判った。著者はジエンとジエノフィルの直接の相互作用を計算する代わりに、相互作用が反応部位へ及ぼす影響のみを取り上げ、新しい化学結合の形成にどのような寄与をするかを計算した。その結果、アルキル基の二次相互作用は結合形成に著しい

促進効果を及ぼしていることを見出した。この方法は実験結果とよく一致する。このような結果より、この付加反応では遷移状態が生成物に近い幾何構造をとっているものと考えた。

第5章はイソジシクロペンタジエンへの付加反応の研究を取りあつかっている。この化合物はノルボルナン環とシクロペンタジエン環をもつ化合物であってジエンはノルボルナン環に対して幾何的にはシン、アンチ等価であるように見える。しかし、多くのアクリルエステルや関連化合物との付加反応では、エタン橋に対してシン形の付加したものが得られることを見出した。この結果、イソジシクロペンタジエンのメチレン橋よりもエタン橋の方がアクリル化合物の二重結合と強い相互作用をすることを見出した。

論文審査の結果の要旨

ブタジエンやシクロペンタジエンとアクリルエステルなどのジエノフィルの付加はディールス・アルダー反応といわれる有名な反応である。このときエステル基がジエンの二重結合と重なるような方向に配置して反応し、エンド化合物を与えるのでエンド則という法則も知られている。しかし、アクリルエステルの α 位にメチルやエチルのアルキル基のついたものではこれらのアルキル基の方がジエンの二重結合に近く、逆にエステル基がエキソに配置した化合物が得られることが著者らによって明らかにされた。このような反エンド則の原因は従来考えられている立体障害では説明できず、新たな有機反応性理論の問題として著者はとり上げ、多数の例について反応生成物の構造を核磁気共鳴吸収などで明らかにした。また、この機構を説明するためにはメチルやエチル基のジエンに対する高い吸引力を説明しなければならないが、従来のジエン-ジエノフィル錯体の中間体生成を仮定した量子化学的計算では実験には合わないことを明らかにした。代りにジエン-ジエノフィル間の相互作用が新たに生ずる化学結合へ及ぼす二次効果を計算し、その効果が生成物の幾何構造を定めているという説明を提案した。主な結果はつぎの通りである。

1. シクロペンタジエンは α -アルキルアクリル酸エステルや関連化合物と反応し、エステル基はエキソ位につく。
2. ノルボルナジエンでは橋頭部のメチレンはジエンの面より遠ざかっているため、メチレンの立体障害はないと考えられるが、このときも α -アルキルアクリルエステルの α -アルキル基は橋頭メチレンと遠ざかり、逆にジエンに近い位置に反応する。これより α -アルキル基とジエンの引力を考えるべきことを指摘した。
3. ノルボルナジエンの橋頭部にアルキルやハロゲンを導入すると立体障害は現われる。
4. ノルボルナン環とシクロペンタジエン環とが縮合したと考えられるイソジシクロペンタジエンの反応ではジエン平面の上下は立体障害も反応性も全く等しいと予想されるのに、反応はメチレン橋と反対、即ちエタン橋側で起ることを見出した。
5. 以上の結果を量子化学的に検討した。ジエンとジエノフィルとの間の錯化合物を中間体と考える従来の方法では結果は実験と逆になる。しかし、この錯化合物形成が、新しい化学結合の生成に及ぼす加速効果のみを考えると実験事実と合致することを見出した。ディールス・アルダー反応では遷移状態の幾何構造が生成物に近いにもかかわらず、結合形成の電子状態が反応系に近く、結合形成が遅れているという考えをのべている。この考え方は、従来の反応性の量子化学的考察に一つの新しい考え方を提供するもの

で興味あるものと思われる。

以上のように本論文はディールス・アルダーの反応を広く、深く研究し、新しい結果を得るとともに反応性の理論に対しても新しい試みを行ったものである。学術上も工業上も寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。