

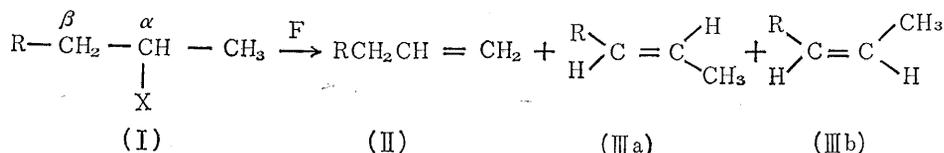
氏名	小野昇 おののぼる
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第214号
学位授与の日付	昭和46年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	The Elimination Orientation in the Fluoride-Promoted Olefin Formation A Comparison with the Alkoxide-Promoted Eliminations (フッ化物イオンによるオレフィン生成反応の配向性アルコキッドによる脱離反応との比較)
論文調査委員	(主査) 教授 加治有恒 教授 国近三吾 教授 藤永太一郎

論文内容の要旨

有機化学における最も重要な基礎反応の一つである二分子脱離反応 (E2 反応) の研究は 1940年代までに英国学派によって大筋が定められたあと一分子反応の研究にくらべ華やかな進展がみられたとは言い難い。その理由の一つに、試薬と反応基質との二つが関与するための複雑性があげられる。

E2 反応の内一般的な β -脱離反応において現在有力とされている機構には Bunnett の variable transition state theory と Parker —英国学派の loose-tight transition state theory とがある。前者においては脱離基の良否、攻撃塩基の強弱によって、プロトン- β -炭素結合と脱離基- α -炭素間との二つの結合の開裂の進行に相対的な差があり、1)塩基によるプロトンの引き抜きが先行する近カルバニオン型。2)両結合の開裂が併行する中央型又は理想型。3)脱離基の脱出が先行する近カルボニウム型の3つの型の間の連続スペクトルとして遷移状態が定められることになる。後者においては、両結合の開裂は併行するが、結合の開裂があまり進まない tight な型と結合が十分伸びた loose な型の遷移状態との二つが存在すると考える。更に塩基によって変化するオレフィン生成配向則の特徴をその塩基強度から説明する Bunnett の考えと、その大きさから説明する Brown の考え方があって、E2 反応の機構を正確に説明することはまだ困難である。

申請者は、従来研究例のない新しい反応系を用いて、E2 反応に及ぼす塩基系の意義を検討している。すなわち、アセトニトリル中のフッ化物イオンを用いて第二アルキル誘導体(1)からの E2 反応を行なわせ、生成物の分析を行なって生成物の異性体分布を決定している。



結果は従来未知のものであって、脱離基Xが I, Br, Cl, OTs (P-トルエンスルホニルオキシ基) と

次第に“悪い”脱離基になっても生成物は主として2-オレフィン(III a,b)であり、また β -アルキル基Rが CH_3 , C_2H_5 と大きくなってもオレフィン生成の配向則は変わらず、1-オレフィン(II)/2-オレフィン(III a,b)の比は0.1に近く殆んど変化しないことを証明し得た。

この結果は1-オレフィン/2-オレフィン比に大きな変化を与える通常塩基系、すなわち t-BuO^\ominus - t-BuOH , t-BuO^\ominus -DMSO, EtO^\ominus - EtOH (変化量の減少順)などを用いたE2反応と甚だ対照的である。申請者の反応系では常にSaytzeff則が成立するのに対して通常塩基系では良い脱離基と小さな β -アルキル基とに対してSaytzeff則が、また悪い脱離基と大きな β -アルキル基とに対してHofmann則が成立することになる。

申請者は、これらの結果から攻撃塩基のみかけの強さは脱離反応の配向性に大きな影響を及ぼさないこと、およびBunnettの考えはこの系に適用できないことを推論した。すなわち、

1) オレフィン配向則の変化は、塩基系を変えると F^\ominus - CH_3CN < EtO^\ominus - EtOH < t-BaO^\ominus -DMSO < t-BuO^\ominus - t-BaOH の順に大きくなるが、この順序は塩基系の反応性の順序 (t-BuO^\ominus - t-BaOH \approx EtO^\ominus - EtOH < F^\ominus - CH_3CN < t-BaO^\ominus -DMSO) とは一致しない。

2) t-BuO^\ominus -DMSOの方が t-BuO^\ominus - t-BuOH よりも強塩基であるから近カルバニオン型遷移状態をとり易いにも係らず、予想される1-オレフィンの収率は後者の方が高い。

結局、配向則の変化は塩基への溶媒和を含めた攻撃塩基の大きさによってうまく説明できる。攻撃塩基の立体的要請は、 F^\ominus - CH_3CN < (EtO^\ominus - EtOH) < (t-BuO^\ominus -DMSO) < t-BaO^\ominus - t-BaOH の順に大きくなると考えられ、その一方の極であるフッ化物イオンの立体的要請が極めて小さいため、 β -アルキル基脱離基の立体的効果は発揮されず、最も安定な2-オレフィンが優先的に生成するものであろうと結論している。

参考論文において、申請者は、アセトニトリル中のフッ化物イオンが強力なプロトン引き抜き試剤であること、また β -脱離の起る場合、この試剤は典型的なE2反応を行なうことを証明している。

論文審査の結果の要旨

均一液相における二分子反応の研究では、本質的な攻撃種を知ることが大きな問題である。

二分子脱離反応を例にとると、代表的な試薬であるアルコール-アルコキシド混合物の持つ複雑性が問題となる。すなわち、アルコキシドの種類を変えると、同時に溶媒も変化することになるため、溶媒の効果と試薬の効果とを切り離して論じることが極めて困難であり、試薬の見かけの反応性は溶媒和による大きさの増大、反応性の低下の結果招来される極めて複雑な内容を持っている。

申請者の用いた反応溶媒は非プロトン性極性溶媒の一つであるアセトニトリルであって、アニオンへの溶媒和が極めて少ないことが知られている。多くの元素の中でフッ素の電気陰性度が極めて大きいことから、溶媒和の少ない状態でアニオンとしてこれを利用すれば、興味あるE2反応が起ることが予想される。しかし無水の可溶性フッ化物を得ることが困難であるため、フッ化物イオンを用い、均一系でE2反応を起す方法は、申請者らの研究グループ以外には例が乏しい。

申請者が第二アルキル誘導体のE2反応について得た結果は極めて重要で、オレフィン生成の配向則が

脱離基の良否によらぬことを示した恐らく初めての例と云える。さらにこの例を得たことによって、塩基のみかけの反応性がオレフィン配向則に直接の関係を持たぬことを証明し得たことは極めて貴重な知見である。申請者は、さらに進んで β -アルキル基の配向則への効果を検討し、本研究における知見のみならず、通常塩基系について従来から知られた知見を含め、配向則は攻撃種の立体的な大きさの概念を利用して説明できることを示唆している。

参考論文は、一連のものでフッ化物イオン-アセトニトリルの系が強力なプロトン引き抜き試剤であること、さらに、 β -脱離反応においては典型的な E2 反応機構が適用されることを示したものであり、主論文の内容および論旨を保障するものである。

要するに申請者は、均一液相系における E2 反応の研究に新たな武器と新たな知見を導入し得たもので、有機化学基礎反応の研究に寄与するところが大きい。参考論文には、申請者が有機化学において十分な研究能力を持つことが示されている。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。