

氏名	石澤昭雄 いしざわあきお
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第501号
学位授与の日付	昭和50年11月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	Steric Requirements in Base-Promoted Elimination Reactions

(2分子脱離反応における立体効果の研究)

論文調査委員 (主査) 教授 丸山和博 教授 加治有恒 教授 香月裕彦

論文内容の要旨

1,2-脱離反応における生成物オレフィンの二重結合の位置及び幾何異性体分布は基質の構造、塩基の強さ、塩基の構造、反応溶媒の性質などによって変化することは定性的には知られているが、申請者はこの点の、特に攻撃塩基の構造が反応生成物であるオレフィンの幾何異性体分布にどう変化を与えるか、又溶媒の構造上の立体特異性が生成物分布に如何なる影響を与えるか、という二つの点の定量的知見を求めて、この研究を行っている。

すなわち、本研究においては、申請者は、互いにジアステレオ異性体対の関係をなす遷移状態を経由する反応では、一般にそれらの反応速度が異なり、生成物分布にも相違がある筈であるという立脚点に立って、反応基質として、 $R'CH_2CH \times CH_2R''$ ($X=Br$ および OT_s) なる構造をもつ化合物 ($R'=C_2H_5$, $R''=C_2H_5$) を合成し、これに攻撃塩基として数種のジアステレオ異性体アルコール対 (threo- および erythro-3-フェニル-2-ブチル (1), 2-フェニル-3-ペンチル (2), 2-フェニル-3-ヘプチル (3), 4-フェニル-3-ヘキシル (4), 4-フェニル-3-オクチル (5), 1,2-ジフェニルプロピル (6) の6種を選んで反応基質に作用させている。生成物としては、cis-体及び trans-体の生成が可能であるが、検討したすべてのジアステレオ異性体塩基対について、threo- および erythro-塩基による上記2種のオレフィンの生成比 (cis/trans)_T, (cis/trans)_E (ここで、サフィックスは、T: threo 塩基を用いたとき、E: erythro 塩基を用いたときを示す) は互いに異なった値が得られる事を見出して、初めの予想が正しい事を示している。なお、この値は常に後者の方が大きく、その比は 1.1~1.5 にも達し、フェニルオクトキンド (5) で erythro 塩基は threo 塩基の場合にくらべて、cis/trans 比の値が最も大きな値 1.5 を示すことを明らかにしている。

申請者はさらに塩基の立体効果の検討と同様の方法を用いて、溶媒分子の構造の変化が生成物分布に如何なる影響を及ぼすかを、種々の互いにジアステレオ異性体対をなすアルコール (threo- および erythro-3-フェニル-2-ブチルアルコール, 2-フェニル-3-ペンチルアルコール, 2-フェニル-3-ヘプチルアルコー

ル)を溶媒として、ナトリウムフェノキシド及び強塩基とされている 1.8 ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデセン-7 (DBU) を塩基として用いて脱離反応を行っている。この条件下における二種のオレフィン生成比 (cis/trans)_T と (cis/trans)_E との違いはかなり小さいが、はっきりした有意の差があることを明らかにしている。

なお、参考論文に取扱われた研究は一貫して長鎖状有機化合物の合成とその物性の研究であって、主論文内容と直接的な研究はないが、極めて多数の化合物(例えば、炭素数 15~24 の長鎖状 α,ω -ジシクロヘキシルアルカン、或いは α,ω -ジフェニルアルカン)の合成を行っている。さらにX-線回折結果を用いてその結晶構造と物性との関係を論じている。

論文審査の結果の要旨

アルコール、エステル、アミン、ハロゲン化物などの化合物は酸および塩基の作用によって、1,2-脱離反応を起すことはよく知られている。この際、脱離の方向によって cis-, ならびに trans-異性体生成の可能性があり、種々の内的、及び外的な条件、すなわち、基質の構造、攻撃塩基(又は酸)の強弱、構造、溶媒の種類に応じて両異性体の生成比が異ってくるという事は知られていたが、実験的に方法が複雑、かつ困難であることから、これを定量化して行こうとする試みは全く無かった。

申請者は、この様な困難な問題に取組み、互いにジアステレオ異性体対の関係をなす遷移状態を経由する反応では、一般にそれらの反応速度が異なり、生成物分布にも相違があるのではないかという想定の下に本研究に着手している。反応基質として、 $R'CH_2CH \times CH_2R''$ ($R'=R''=C_2H_5$) を選び、Xを Br, OT_s に限定し、これに攻撃塩基として数種のジアステレオ異性体アルコール対(アルコールのアルキル部分として、threo- および erythro-3-フェニル-2-ブチル (1), 2-フェニル-3-ペンチル (2), 2-フェニル-3-ヘプチル (3), 4-フェニル-3-ヘキシル (4), 4-フェニル-3-オクチル (5), 1,2-ジフェニルプロピル(6)) 6種を選んで反応基質に反応させて、反応を試みている。その結果、生成物として cis 体及び trans-体が得られるのであるが、検討したすべてのジアステレオ異性体塩基対について、threo- および erythro-塩基による上記2種のオレフィンの生成比 (cis/trans)_T, (cis/trans)_E (サフックスはそれぞれ、E=erythro-, T=threo-体塩基を用いた反応の場合を表わす) は互いに異なった値が得られることを見出して、初めの想定の正しさを立証すると共に、これを定量化した点は特筆に値する。すなわち、この値は常に (cis/trans)_T よりも (cis/trans)_E の方が大きく、塩基として 5 を用いた場合には、両者の比は 1.5 に達することを見出している。これは攻撃塩基の立体構造が、1,2-脱離反応に於いて生成物の構造に明確に影響を及ぼし、その定量的測定をしたものとしては有機化学的にも注目に値するものである。

申請者はさらに塩基の立体効果の検討と共に溶媒の構造上の変化が、生成物分布に如何なる影響をもつかを互いにジアステレオ異性体対をなすアルコール3種を溶媒として用い、塩基としてはナトリウムフェノキシド、ならびに強塩基である 1.8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデセン-7 (DBU) を塩基として用いて脱離反応を検討している。その条件下では二種のオレフィンの生成比 (cis/trans)_T と (cis/trans)_E との違いはかなり小さいものではあるが、はっきりした有意の差があることを明らかにしている。

以上申請者の研究は、互いにジアステレオ異性体対をなすような遷移状態をもつと考えられる反応系を

用いることによって、従来全く手が付けられていなかった攻撃塩基の立体効果の問題が 1,2-脱離反応にどの程度の影響があるかということを定量的に測定した点、溶媒の立体効果が明瞭に生成物分布に影響を及ぼすことを明らかにした点の二点に於いて注目すべき成果であって、有機化学反応の基礎的な分野に於いてその進歩に貢献するところが大きい。

なお申請者の参考論文は一貫して長鎖状アルカンの合成と、その物性とに関する研究であって、申請者が有機合成の分野に於いても優れた知識と手腕をもつものであることを立証している。

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。