

Title	分子の空間配置の反応性に及ぼす影響 γ 位に並列する基によって生じる立体歪
Author(s)	西田, 進也
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/28156
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【 1 】

氏名・(本籍)	西 田 進 也 にし た しん や
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1 号
学位授与の日付	昭 和 33 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	分子の空間配置の反応性に及ぼす影響 <i>r</i> 位に並列する基によって生じる立体歪 (<i>r</i> -Opposing strain)
	(主 査) (副 査)
論文審査委員	教授 村上 増雄 教授 中川 正澄 教授 金子 武夫

論 文 内 容 の 要 旨

固定した空間配置をもつ化合物の立体異性体間の相対反応性とその空間配置との関係は興味深い。何故ならば立体異性体間においては、極性因子は共通の因子となるため相対的反応性をとる場合には消去されて立体因子のみが重要な因子として考えられる。又空間配置の固定によって基底状態及び遷移状態の分子の空間配置が明確に推定出来る結果、反応性を支配する立体因子について詳細な研究が可能になるからである。

トランス・デカリール・トシレートはこの様な条件を満足する化合物の一つであって、立体因子の半定量化という目的から、その加酢酸分解の反応性を定量的に求めた。二級トシレートの加酢酸分解は一分子反応機構で進み、反応の律速段階はC—O結合の開裂のみにある。従って各トシレートの相対的反応性は、そのトシレート自身が内臓している因子によって支配される。さて、トランス・デカリール・トシレートの各異性体について求めた加酢酸分解相対反応性は次の通りであった。

トランス・デカリール トシレート	トランス・トランス-1 (1-e)	トランス・シス-1 (1-a)
相対反応性(75°C)	0.5	27.6
トランス・デカリール トシレート	トランス・トランス-2 (2-a)	トランス・シス-2 (2-e)
相対反応性(75°C)	3.1	1.0

分子構造論的に最も重要な支配因子と考えられるのは、*r*位並列空間配置をとっている水素によって生じる立体歪である。即ちトシル基の酸素に対して、*r*位並列水素が一番近い距離にあって最も大きな影響を与えるものと考えられる。そこで*r*位並列水素数とトランス・デカリール・トシレートの相対反応性を比較対照してみると

	$2-e < 2-a \ll 1-a$
r 位並列水素数	0 2 3
相 対 反 応 性	1.0 3.1 27.6

r 位並列水素数の増加にともなって反応性は急激に増大しており、反応が r 位並列水素によって生じる立体歪によって支配されていることが明らかになった。

シス・デカリール・トシレートはトランス誘導体に比らべると、すべての化合物について反応性が大きい結果が得られた。シス化合物のトシル基に対する r 位並列歪からはこの様な反応性の増大を期待することは出来ない。結論として得られた因子には、シス・デカリン環内に存在する C—H 間の r 位並列立体歪であった。トシル基の O と r 位並列水素との関係と同じ関係が r 位並列 C—H 間にも存在し、反応性を高める重要な因子として作用したものと考えられる。

この様な結論の普遍性を確かめる意味から、コレスタン誘導体についてトシレートの加酢酸分解反応性を研究した。その結果はトランス及びシス・デカリン誘導体について研究した結果得られた結論、即ちトシル基に対して r 位並列空間配置にある基によって生じる立体加速及び反応中心に関係する水素対 r 位並列炭素間の歪によって生じる立体加速の両者により、コレスタン誘導体の相対反応性はデカリン誘導体と統一した r 位並列立体歪によって完全に説明することが出来る。

コレスタニール	$3\beta \approx 6\alpha < 2\alpha < 3\alpha \ll 2\beta$
トシレート	(e) (e) (e) (a) (a)
r 位並列歪	TsO \leftrightarrow H 0 1 0 2 1
	TsO \leftrightarrow C 0 0 0 0 1
	C \leftrightarrow H (1) 1 1 1 0
相 対 反 応 性	1~0 0.9 3.1 6.1 31

上にみられる様に $3\beta < 3\alpha < 2\beta$ という系列は、トシル基に対する r 位並列立体歪として解釈される。これはトランス・デカリン誘導体から得られた結論と一致している。

又 $3\beta \approx 6\alpha$, $3\beta < 2\alpha$ 及び $3\alpha/3\beta = 6.1$ というトランス・デカリン誘導体と異なった反応性は、C₁₀のアクシアル角メチル基が反応中心に関係する水素に対して与える r 位並列立体歪に原因すると考えられる。これはシス・デカリン誘導体から得られた結論と同じ性格のものである。

この様に、サイクロヘキサン環を母核として構成され、固定した空間配置をとっている化合物において、最も支配的な立体因子として注目しなければならないのは、r 位並列空間配置をとる基によって生ずる立体歪 (r-Opposing Strain) であることを結論した。

論文の審査結果の要旨

西田君の研究によると r 位炭素原子上にある原子や原子群は適当な空間構造のとき α 位炭素原子上の反応に立体歪による強い影響を及ぼすことを実証している。そしてこれに新しく“r-Opposing effect”と名づけた。数年前 Brown が α 位並に β 位炭素原子上の原子や原子群の反応に対する影響を実証したこと

は有名なことであるが、いまだに γ 位炭素原子上の残基の立体効果は知られていなかった。

この γ -Opposing effect の現われる空間構造は縮合環化合物のように C—C 単結合が回転出来ぬ場合に起る。西田君はデカリン誘導体について初めてこれを実証し、更らにステリン誘導体についても明らかにこの効果が反応に現われることを実証した。

ステロイド中には男性並びに女性ホルモン、コルチゾン、ビタミンD近似体、発癌性物質のように、人体に重要な化合物が包含されているからステロイドの化学反応は特に有機化学者によって注目され研究されて来たが、それらの化学反応の難易を支配する重要な新因子を発見したことは、今後これ等の合成や相互変化の上に多大な利益をもたらすものと思われる。

西田君の研究内容は独創的であり且つ量的にも余程の努力を続けねばなしとげられぬ程のものであり、博士論文として十分価値あるものと認めます。