



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	大阪大学, 1958, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28156
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【1】

氏名・(本籍)	西田進也
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>γ位に並列する基によって生じる立体歪 (γ-Opposing strain)</i>
(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	トランス・トランス-1	トランス・シス-1
トシレート	(1-e)	(1-a)
相対反応性(75°C)	0.5	27.6
トランス・デカリール	トランス・トランス-2	トランス・シス-2
トシレート	(2-a)	(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、 γ 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。即ちトシリ基の酸素に対して、 γ 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 γ 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とともに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。シス化合物のトシリ基に対する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。トシリ基のOとr位並列水素との関係と同じ関係がr位並列C-H間にても存在し、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、即ちトシリ基に対して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關係する水素対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。

コレスタン	3β	\approx	6α	<	2α	<	3α	\ll	2β
トシレート	(e)		(e)		(e)		(a)		(a)
r位並列歪	TsO↔H	0	1	0	2	1			
	TsO↔C	0	0	0	0	1			
	C ↔ 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、トシリ基に対する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關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當な空間構造のとき 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。そしてこれに新らしく“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含ま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。