

Title	SOLVENT EFFECT IN ASYMMETRIC SYNTHESIS(Abstract_要旨)
Author(s)	Inamasu, Shuji
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1969-07-23
URL	http://hdl.handle.net/2433/213189
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

氏名	稲 栴 修 司 いな ます しゅう じ
学位の種類	農 学 博 士
学位記番号	論 農 博 第 239 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 7 月 23 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	SOLVENT EFFECT IN ASYMMETRIC SYNTHESIS (不斉合成における溶媒効果)

論文調査委員 (主査)
教授 大野 稔 教授 三井哲夫 教授 中島 稔

論 文 内 容 の 要 旨

不斉合成は(1)光学活性化学物の合成(2)反応機構と立体経路の解明(3)絶対配置の決定および(4)生合成機作の解明などに有用な手段として、最近とくにその研究が盛んになった一分野である。本研究は不斉合成において光学活性生成物の旋光方向が溶媒の極性によって逆転する所謂溶媒効果を著者がはじめて発見したことに端を発し、Mc Coy との論争を経て、立体化学的に重要な溶媒効果を明確にし、更にその理論を速度論的に確立にしたものである。

著者の用いた不斉合成反応は(一)一メンチルハロエステルカルバニオンと $\alpha\cdot\beta$ -不飽和酸エステルとのマイケル型縮合反応で、相当する光学活性シクロプロパンジカルボン酸類を生成する系である。例えば(A) (一)一メンチルクロロプロピオネートとメチルメタアクリレートからシス、トランス-1.2-ジメチルシクロプロパン-1.2-ジカルボキシレートを生成する系、(B) (一)一メンチルクロロアセートとメチルアクリレートからの生成物をシスおよびトランス-1.2-ビス-(ヒドロキシメチル)-シクロプロパンに導く系、(C) (一)一メンチルクロロアセテートと(一)一メンチルアクリレートからの生成物を(B)系と同じくシクロプロパングリコールアセテートに導く系で、それぞれ透電率を連続的にかえた DMF-ベンゼンの二成分系溶媒中で反応を行なった。

(A)系では生成物の構造からアルカリ加水分解で生成物の熱力学的平衡が絶対におこらないものであり、(B, C)系では生成したシクロプロパンジカルボン酸の化学的変換操作で Mc Coy の云う不斉異性化がおこる心配を除いた系である。実験の結果は(A, B, C)の順に、所謂溶媒効果が一層顕著に実証され、Mc Coy の反論を完全に打破した。いずれの系でも透電率の高い溶媒中ではトランス>シス、またトランス体では(+)- (S:S) > (-)- (R:R)であった。透電率の低い溶媒ではこの逆になった。これらの立体経路の溶媒極性依存性は、律速段階であるマイケル付加カルバニオン中間体の閉還遷移状態で、p-軌道の重積と荷電非極在化とで安定化された sp^2 -モデル配座を想定し、それらについて立体因子と静電因子との熱力学的平衡を考慮することによって説明されている。

更にシス/トランス比および (−) — (R:R) / (+) — (S:S) 比の対数を反応溶媒のカークウッド・パラメーターにプロットするといずれも良い直線性がえられた。この事はこれらの反応の立体経路がカークウッド式に従うことを実証するもので、不斉合成の溶媒効果が速度論に基づいて定量的に関係づけられ、より一属明確にされたことを意味する。

論文審査の結果の要旨

本研究は著者がエチルアクリレートと (−) — メンチルクロロアセートとの不斉マイケル型縮合反応において、生成物シクロプロパン—1,2—ジカルボン酸の旋光方向が使用する溶媒の極性によって逆転することをはじめて発見し、これらの立体経路の溶媒極性依存性は、律速段階であるマイケル付加カルバニオン中間体の閉環遷移状態でおこることを明らかにしたものである。

これに対し Mc Coy は生成物中にあるシス体が加水分解の段階で不斉異性化することによるものであると反論したが著者は加水分解の段階で不斉異性化のおこらない系および加水分解を行わない系においても一属顕著な旋光性の逆転がおこることを明らかにし、Mc Coy の反論を完全に打破した。

著者は更にシス/トランス比および (−) — (R:R) — トランス / (+) — (S:S) — トランス比の対数を反応溶媒のカークウッド・パラメーターにプラットとすると直線にのることからこれらの反応の立体経路がカークウッド式に従うことを実証し、不斉合成の溶媒効果を速度論に基づいて定量的に関係づけている。

本研究の結果は、溶媒の極性を任意にかえることによって、反応経路を意のままにかえ、幾何異性体や光学異性体のいずれか一方を優先的に合成することを可能ならしめるという有機立体化学上初めての例を示したものである。著者の理論は SN_2 反応一般に広く応用できるもので、 SN_2 機構で進む反応、例えばダルゼンス反応、エポキシ化反応などの立体化学的研究にも引用されている。

このように本研究は有機化学や物理化学において大きな貢献をしたものである。

よって本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。