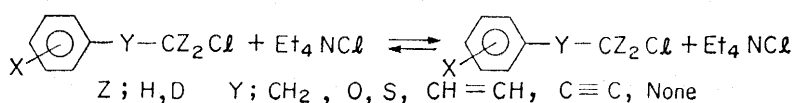


氏名	田 中 信 男 た なか のぶ お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 280 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	S_N2 反応に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 丸 山 和 博 教 授 重 松 恒 信 教 授 大 杉 治 郎

論 文 内 容 の 要 旨

求核置換反応は、有機反応の中でも最もよく研究された反応の一つである。

申請者は従来の方向とは逆に、純粋な S_N2 反応の側からこの反応における遷移状態の looseness, tightness と、ion-pair 中間体の存在の可能性を検討した。遷移状態の電子的性質を明確につかむため、できる限り立体効果が無視できしかも電子的性質がある程度定量的に理解できるよう、第一級アルキルクロリドの α 位にヘテロ原子あるいは炭素-炭素多重結合などの原子団をおき、さらにそれに隣る位置に置換フェニル基を導入した。反応を単純化するため、求核試薬として Cl⁻36 でラベルしたテトラエチルアンモニウムクロリドを用い、アセトニトリル中で同位体交換反応を行なった。また遷移状態における中心炭素の結合状態を知るため、二次重水素同位体効果を検討した。さらに原系においてアニオンと置換



No.	Y	$k \times 10^2 (\text{X}=\text{H})$ 1/mol. min(20°C)	Rel. Rate (20°C)	ρ	r	$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}(^{\circ}\text{C})$	$K(\text{X}=\text{H})$ 1/mol	ρ
I	CH ₂	0.0037	1	+0.57	0.991	1.03(60)	—	—
II	O	1500	400000	-1.56	0.997	1.11(-20)	—	—
III	S	3.8	1000	-0.92	0.997	1.12(20)	0.16	0.59
IV	CH=CH	2.54	680	(-0.19)	0.962	1.05(20)	—	—
V	C≡C	0.91	250	-0.19	0.919	—	—	—
VI	None	1.23	330	(+0.36)	0.905	1.01-1.05(20)	0.077	0.63

メチルクロリドの会合錯体が形成される事実を参考にした。これらの結果を表に示す。

I-VIの反応性は α 位の原子 (団) に支配され、ヘテロ原子は炭素-炭素多重結合より大きな加速効果を示した。 S_N2 反応の速度支配因子は主に (1) 求核試薬の反応中心への接近の容易さ、(2) 遷移状態の安定化の二つが考えられる。(1)の有利さは、 $O>S, C\equiv C>CH=CH>CH_2$ と考えられ一部結果と矛盾する。(2)については、 $O>S, CH=CH>C\equiv C>CH_2$ と考えられるので結果と一致する。 S_N2 反応の遷移状態は、反応中に生成する pseudo- p -orbital が隣接基上の P 電子と重なりを持つことで安定化され得る。したがってその効果は、隣接基上の電子密度が大きいほど、また重なりが有効であるほど大きいと考えられる。(2)の効果は電子供与性の置換基によって増大され、ベンゼン核置換基についてのハメット関係から得られる ρ 値は先の解釈を支持している。II, IIIで得られた負の ρ 値は、 S_N2 反応としてはきわめてまれな例であるが、IIIの加水分解反応で得られた -2, 6 と比較すると小さく、反応中心の正電荷がそれほど大きくないことを示している。Iの $\rho=+0.57$ は、(1)が反応性を支配していることを示す。II, IIIにおいても(1)の効果は含まれているが、(2)の効果に隠されていると見ることができる。IV, Vにおいては、(2)が(1)よりわずかに大きな効果を持つことを示している。VIにおいては、通常得られているU字型のハメット関係が得られた。メタ置換化合物について、 $\rho=+0.36$ が得られたが、わずかにU字型の傾向が見られ(1)(2)の効果の占める割合が徐々に変化していることを示している。IV, VIにおいて、パラ置換化合物は大きく上方にズレたが、これは through conjugation に帰せられ、その大きさにおいてIV, VIの間によい直線関係がある。

二次重水素同位体効果は隣接基により 1.01 から 1.12 まで大きく変化した。 S_N2 反応において得られているのは通常 9.97 から 1.04 であり、II, IIIの同位体効果はきわめて大きい。しかし limiting solvolysis で得られる 1.15~1.16 よりは小さく、脱離基が求核試薬の攻撃以前に完全に離れてはいないことを示した。

参考論文1,2で述べたように、アセトニトリル中でII, VIの水素の nmr シグナルは塩化物イオンの共存で低磁場へシフトした。ベンゼン核上の水素も同様のシフトを示したが、シフトの大きさは $\alpha>o>m$ であった。これはアニオン-分子錯体生成の結果と見ることができ、解析により得た平衡定数は良好なハメット関係を与えた。また錯体の極限シフトが大きいことは、錯体の構造が、アニオンが脱離基の背面に位置する S_N2 反応の遷移状態に類似し、 S_N2 反応がこの錯体を經由する可能性を示唆した。

以上、二次反応速度の確立された求核置換反応においてハメットの ρ 値、同位体効果の変化に連続性が認められること、II, IIIにおいても正電荷の発現は完全でなく、脱離基が完全には失なわれていないことが明らかにされた。さらに、原系においてすでに求核試薬が反応中心の近傍にあり、これらの間の相互作用によって遷移状態が形成されると思われること等から、これらの求核置換反応は S_N2 反応であって、ion pair 中間体を含まないことが推察できる。すなわち、申請者が得た結果は S_N2 反応遷移状態の looseness, tightness の spectrum で矛盾なく説明されることを示した。

論文審査の結果の要旨

申請論文は主論文3編からなっているが、他に参考論文が4編あり、みな主論文と同じ主題を取扱ったものである。

申請論文の研究主題である S_N2 反応、すなわち求核的置換二分子反応は有機化学反応の中でも合成的、

理論的観点から1930年頃から深く研究されてきた分野であるが、未だにその反応の遷移状態について活潑な研究と議論とが展開されている分野である。すなわち、1930年代、Ingold, Hughes らは、系統的な研究の後、速度論の立場から求核置換反応を S_N1 と S_N2 とに分類し、同時にこれら二つの反応様式の間にはっきりした境界線を設定することはできないと考えた。その後、 S_N1 反応と S_N2 反応の境界領域に関して研究が続けられたが、1969年 Sneen は第2級アルキル化合物の加溶媒分解を伴う S_N2 反応において、tight ion pair が中間体であることを示し、続いて第一級アルキル化合物の純粋な S_N2 反応も tight ion pair 中間体を經由することを示唆した。これに対する反論も出されているが、脱離基が求核試薬と反応中心炭素との相互作用に先立って離れるのか、相互作用の後に離れていくのか、二つの可能性を区別する証明はなされていない。

本研究も飽和炭素上の求核置換反応の反応機構、とくに反応の遷移状態における求核試薬と被攻撃試薬との電子状態について考察したものである。

申請者は反応試剤として、反応中心炭素に相隣接する原子団として $C_6H_5CH_2$ (ベンジル基), C_6H_5O (フェノキシ基), C_6H_5S (チオフェノキシ基), $C_6H_5CH=CH-$ (β -フェニルエチニル基), $C_6H_5C\equiv C-$ (β -フェニルエチニル基), およびフェニル基をもつ塩素化合物を選びその Cl-36 同位元素イオンとの反応に注目して、その反応速度の測定、反応中心炭素上の重水素二次同位体効果の測定、塩素イオン存在時の被攻撃試薬の核磁気共鳴による α -水素の化学シフトの測定の三つの角度から S_N2 反応の遷移状態について検討している。

反応中心に相接する原子団の種類により、反応の相対速度は1から40万にわたって変化するが、フェニル基上の各種置換基の置換基効果の伝達状況に注目しながら、溶媒としては反応の遷移状態に対して最も影響の少ないと考えられる非プロトン性溶媒であるアセトニトリルを選び、反応を考察した結果、申請者が検討した化合物の範囲においては反応は二分子的な求核置換反応であって、置換基効果の伝達様式、及び同位体効果の変化に連続性が認められること、反応の遷移状態において反応中心炭素上の正電荷の発現が完全ではなく、脱離基が完全には離れ去っていないと考えられること、反応の原系においてすでに求核試薬が反応中心炭素の近傍にあり、遷移状態に入るには、求核試薬、反応中心、脱離基の三者の間の相互作用によること、を明らかにし、申請者が検討した化合物の範囲において反応はいわゆる典型的 S_N2 反応の範疇に入るものであって、イオン対中間体を含まないことを明らかにした。

以上を要約すると、隣接原子団の種類によって反応の遷移状態における反応中心原子を取り巻く各原子の間の結合状態の間に looseness, および tightness の変化はあるとしても、隣接原子の相違にもとづく急激な反応機構の変化が存在するとは認め難いことを示したものであって、求核置換反応機構研究の分野に大きな貢献をなすものと考えられる。

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。