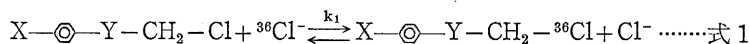


氏 名	小 柳 徹 こ やなぎ とおる
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 555 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	S _N 2 反 応 に お け る 求 核 試 薬—基 質 錯 体 の 役 割 に 関 す る 研 究

論文調査委員 (主 査)
 教 授 加 治 有 恒 教 授 丸 山 和 博 教 授 波 多 野 博 行

論 文 内 容 の 要 旨

飽和炭化水素上の求核置換反応は、有機化学における最も重要な反応の一つであり、イオン反応として、従来 S_N1, S_N2 の二つの独立した機構に分類され、このうち S_N2 (二分子型求核置換) 反応は協奏的に進行し、反応中間体は存在しないとされていた。しかし、近年 Sneen, Schleyer らによる二級炭素上の置換反応の研究から、彼等の反応系では、遷移状態の前段階にイオン対中間体の生成を仮定する機構が提唱され、従来の協奏機構に疑問が出された。しかしこの系は脱離等の副反応を伴ないやすく、速度論的解析が仲々困難である。申請者は、副反応を伴わない系として、一級炭素化合物 (クロロメタン誘導体) を基質とし、極性非プロトン性溶媒 (アセトニトリル) 中で塩素同位体 (³⁶Cl) 交換反応 (対称型 Finkelstein 反応) (式 1) を行って、この問題に綿密な検討を加えた。



[X: NO₂, Cl, H, CH₃, OCH₃; Y: SO₂, SO, CO; 陽イオンは N⁺Et₄]

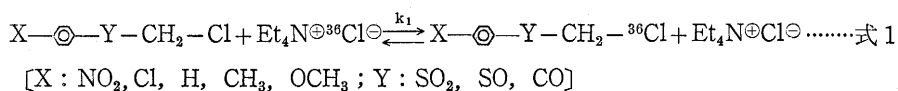
式 1 の反応の速度 (k₁, 20°C) については、ケトン (Y: CO) のそれに対し、スルホン (Y: SO₂) では約 10⁻¹⁰ でしかないことが初めて観測された。又、速度論的解析により、この反応がエンタルピー支配であり、スルホン、スルホキシドにおける活性化エントロピー値は正で、「試薬の攻撃に対する立体障害が両者の S_N2 反応性を低下させている要因である。」との従来の解釈は妥当でないことが明らかになった。次に、これらの反応系を ¹H-NMR の磁場中に置いて観測した結果、基質と試薬が 1:1 の錯体を形成すること、及びこれに伴ない、各プロトンはメチレン位 ≧ オルト位 ≧ メタ位の順に低磁場シフトを起こすことが判明した。又ハロゲン化物イオン (⁻Cl, ⁻Br, ⁻I) 中では塩化物イオンが最も大きな錯体生成平衡常数を与えた。更に縦緩和時間 (T₁) の測定によって、反応中心炭素の分子内回転が錯体形成により、強く阻害されることが示され、極限シフト値 (Δc) から求核試薬は、反応中心炭素に対し C-Cl 結合の背面 3.0~3.5 Å 付近に位置するものと推算された。又、ケトン体は ¹³C-NMR において、錯体形成時にカルボニル炭素シグナルの著しい低磁場シフトが認められ、さらに負の速度論的二次重水素同位体効果 (k_{2H}/k_{2D}) が得られて、錯体中の試薬と C=O の π 軌道との相互作用の存在が推察された。錯体形成を前

程として算出された錯体組替段階の活性化エントロピー値は、いずれの基質でも正又は零に近く、この段階が解離的に進行することが示唆された。以上の諸結果を総合すると、この反応系には基質と試薬との水素結合による 1 : 1 会合錯体が存在し、攻撃試薬は反応中心炭素の近傍に固定されて、従来説の「S_N2 反応の遷移状態」に極めて近い立体配座をとっており、この錯体内でのアニオンの組み替えを経て置換が進むものと考えるのが合理的である。

論文審査の結果の要旨

有機イオン反応のうち sp³ 炭素上での二分子型求核置換 (S_N2) 反応は最も重要な反応の一つである。従来 S_N2 反応は協奏的に進行し、特定の反応中間体は存在しないとされていたが、近年 Sneen, Schleyer らにより二級炭素上の S_N2 反応に関して、イオン対中間体の存在を仮定する機構が提唱され、この機構の一般性をめぐって現在論議が盛である。申請者は二級炭素化合物に比して、脱離等の副反応を伴わずに機構解明により適切と考えられる一級炭素化合物 (クロロメタン誘導体) を反応基質として選び、極性非プロトン性溶媒 (アセトニトリル) 中で塩素同位体交換反応 (対称型 Finkelstein 反応) を行っている。

(式 1)



スルホン (Y : SO₂) 及びスルホキシド (Y : SO) の系の反応速度は非常に小さく (それぞれ 3.77 × 10⁻¹⁰, 1.14 × 10⁻⁷ M⁻¹min⁻¹ at 20°C) ケトン (Y : CO) のそれ (1.22) に比し 10⁻¹⁰~10⁻⁷ 倍であるが、これが精密に求められたのは初めてである。申請者はこれらの系について速度論的な解析を行ない、熱力学的活性化パラメーター類を算出し、その ΔS[‡]_{obs} が正で且つ反応がエンタルピー支配であることから、「このスルホンやスルホキシドの反応速度が小さいのは試薬の攻撃に対する立体障害による。」とする従来説を否定している。次いで申請者は式 1 の反応系を ¹H-NMR の磁場中に置いて、各プロトンシフトを観測した結果、基質-試薬間に 1 : 1 錯体の生成を認め、プロトンの低磁場シフトのパターン及び極限シフト (Δc) の値、¹H-スピン-格子緩和時間 (T₁) の測定値等を総合して、この錯体において反応中心炭素の分子内回転は強く阻害されており、攻撃試薬は水素結合により反応中心の C-Cl 結合の背面 3~3.5 Å 付近に位置していて、従来説の「S_N2 反応の遷移状態」に極めて近い立体配座をとっていること、及び錯体内の塩素原子間の組み替え段階は解離的に進行することを明らかにしている。又ケトン体については、¹³C-NMR において C=O の炭素の著しい低磁場シフトや負の速度論的二次重水素同位効果 (k_{2H}/k_{2D}) が得られることから、錯体中の試薬と C=O の π 軌道の相互作用の存在を指摘している。

以上によりこの反応系には 1 : 1 の会合錯体が存在して、これを反応の中間体と考えることにより、観察された諸現象が矛盾なく説明できるようになった。よって申請者の研究は有機化学反応論の分野に重要な知見を新たに加えたもので、斯分野の発展に寄与するところが大きいと認められる。

参考論文その 1 は、カルバニオンの β 位の硫黄原子が遠隔作用を以てアニオンの安定化に寄与することを例証したものであり、その 2 は、C=S=C 型のヘテロクムレンの存在を明らかにしたものであり、その 3 は、無水マレイン酸の重合に対するイミダゾール類の効果についての検討であって、これらの成果は、