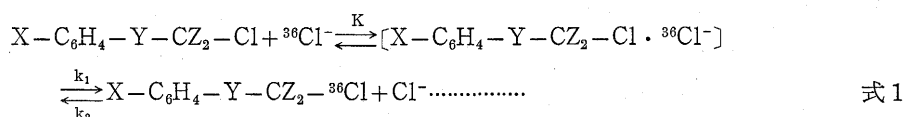


|         |                         |
|---------|-------------------------|
| 氏 名     | 檜 原 信 久<br>ひ はら のぶ ひさ   |
| 学位の種類   | 理 学 博 士                 |
| 学位記番号   | 理 博 第 580 号             |
| 学位授与の日付 | 昭 和 54 年 7 月 23 日       |
| 学位授与の要件 | 学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当 |
| 研究科・専攻  | 理 学 研 究 科 化 学 専 攻       |
| 学位論文題目  | 二分子的求核置換反応の反応性に関する研究    |

論文調査委員 (主 査) 教 授 加 治 有 恒 教 授 岡 信 三 郎 教 授 丸 山 和 博

### 論 文 内 容 の 要 旨

飽和炭素原子上の求核置換反応は1920時代に、Ingold, Hughes らにより、 $S_N1$  及び  $S_N2$  (2分子型求核置換反応) に分類され、後者は明確な中間体を持たない協奏的な反応とされた。三十余年間この説が信奉されたが、Sneen (1969) や Schleyer (1976) らが2級のハロアルカンの2次反応がイオン対中間体を経由することを指摘して以来この新説の一般性の成否について論議が盛んになった。申請者は、1級ハロアルカンである置換クロロメタン類を基質とする Finkelstein 反応 (ハロゲン交換反応) を極性非プロトン性溶媒 (アセトニトリル) 中で実施し、特に放射性塩化物イオン ( $^{36}\text{Cl}^-$ ) を求核試薬とすることによって、攻撃基と脱離基とが化学的に同一の理想的な置換反応系 (式1) を構成して、この反応の過程の詳細な検討を試みた。



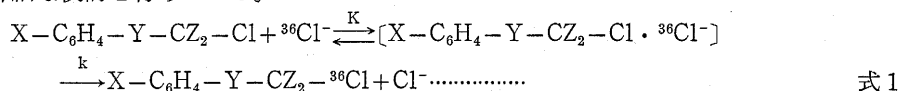
[Xは種々の置換基, YはO, S (スルフィド),  $\text{CH}=\text{CH}$  (シンナミル系), なし (ベンジル系),  $\text{CH}_2$  (フェネチル系), ZはH又はD]

この反応系は、速度論的解析により基質および試薬のそれぞれに1次で、塩類効果はほとんど無く、典型的な  $S_N2$  型の反応系であることが認められた。又小柳らとの共同研究により、この反応系は、試薬と基質との1:1会合錯体を含むことが、H-NMR の観測により確かめられた。次にZがHの場合とDの場合との見かけの反応速度比 ( $\alpha$ -重水素2次同位体効果) を求めた結果  $k^{\text{H}}_{\text{obs}}/k^{\text{D}}_{\text{obs}}$  はYがOのとき1.11, Sのとき1.12~1.14 で  $S_N2$  反応としては異常に大きい値を示した。これは協奏的  $S_N2$  機構では、反応の遷移状態が loose であり得ることを示唆するものであるが、シンナミル系(1.05), ベンジル系(1.03), フェネチル系 (1.04) が何れも tight で、しかも大差がないように見える点は、Hammett の  $\rho$  値及び反応速度の大きさや順序と矛盾した。そこで、前述の会合錯体が、式1中に提示した如く原系と平衡状態(K) にあって、且つ主反応の中間体であることを仮定し、平衡常数Kについて  $K^{\text{H}}/K^{\text{D}}$  を NMR における各

プロトンシフト量の統計的精密測定により求め、これにより中間体と生成系間の律速過程に関する  $k^H/k^D$  値を算出した結果、シンナミル系、ベンジル系ともに 1.13 で十分 loose な系であり、フェネチル系は 1.03 でやはり tight であって、他の諸観察と矛盾しないことが理解された。このことは  $S_N2$  反応が中間に会合錯体を経由すると考えることの妥当性を支持するものである。申請者は更に、上記のベンジル系について、求核試薬が  $Br^-$  や  $I^-$  であるような非対称型 Finkelstein 反応、及び逆に脱離基がこれらで、試薬が  $Cl^-$  であるような系の反応を行った結果、前者におけるハロゲン化物イオンの求核性は  $\pm 20\%$  以内でほとんど一定であることを発見した。これに対し、後者の系の反応速度は  $10^5$  倍も変化することを認めた。これらのことから、このような Finkelstein 反応系では脱離基の脱離過程が律速要因であると考えられる。

### 論文審査の結果の要旨

$sp^3$  炭素上の求核置換反応のうち  $S_N2$  (2 分子型求核置換) 反応は、Ingold, Hughes らによって協奏反応とされていたが、1969 年 Sreen らが isopropyl halide の  $S_N2$  反応が中間にイオン対中間体を経由することを指摘して以来、その一般性について論議が盛である。申請者は脱離等の副反応が少ないような 1 級のハロアルカンである置換クロロメタン類を基質とし、求核試薬として放射標識塩化物イオン [ $^{36}Cl^- N^+(C_2H_5)_4$ ] を用い、極性非プロトン性溶媒 (アセトニトリル) 中での求核置換反応 (式 1) を試み、この反応過程の詳細な検討を行っている。



[X は  $NO_2$ ,  $CH_3$ ,  $Cl$ ,  $OCH_3$  等の置換基, Y は O, S (スルフィド),  $CH=CH$  (シンナミル系), なし (ベンジル系),  $CH_2$  (フェネチル系), Z は H 又は D]

申請者は、速度論的解析により、この系が一つの理想的な  $S_N2$  反応系であることを確かめ、次いで  $\alpha$  位における見かけの重水素同位体効果を求め、この  $k^{Hobs}/k^{Dobs}$  が、Y=O, S の系で  $S_N2$  反応としては前例のない異常に大きい値 (1.11~1.14) を示すことを見出し、同時にシンナミル系やベンジル系とフェネチル系における値がほとんど等しくかなり小さい (1.03~1.05) 値で、それらの反応速度や Hammett の  $\rho$  値の相異と矛盾することを見出した。申請者は先に共同研究者とともにこの系の  $^1H$ -NMR を観測して、基質と試薬の 1:1 会合錯体が存在することを認めており、今回この錯体生成による各プロトンシフトを非常に多数回測定することにより原系一錯体間の平衡常数  $K$  を統計的に精度よく求めることに成功し、これによる  $K^H/K^D$  を求めている。この値を利用し、且つ式 1 に提示の如く原系一会合錯体の平衡が主反応に無関係な前置平衡ではなく、主反応の中間体と原系との平衡であることを仮定して、会合錯体→生成系の速度常数  $k$  における  $k^H/k^D$  を算出した結果、フェネチル系は tight な遷移状態を経るが、他はすべて loose であると考えてよい値を得て、他の諸観測結果も含めて矛盾なく説明できることを明らかにしている。申請者は更に、式 1 の反応における求核剤を  $Br^-$  や  $I^-$  に変えた場合それらの求核性にはほとんど差がないことを見出し、一方基質の  $Cl$  を他のハロゲン原子に換えると反応速度が  $10^5$  倍も変化することから、この反応の律速要因は主として脱離基の脱離能にあることを指摘している。

これを要するに、申請者の研究は1級アルキル炭素上における  $S_N2$  型反応には中間体として反応基質と求核試薬との会合錯体が介在すること、及びその脱離基の脱離能が主たる律速要因であることを明らかにしており、有機化学反応論の分野に新らたに重要な知見を加え、斯分野の発展に寄与するところが大きいものと評価し得る。

よって、本論文は理学博士の学位論文として十分な価値があるものと認める。