

Title	速度同位体効果による求核置換反応の研究
Author(s)	山高, 博
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24465
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	山 ^{やま} 高 ^{たか} 博 ^{ひろし}
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 3 7 2 4 号
学位授与の日付	昭和 51 年 9 月 29 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	速度同位体効果による求核置換反応の研究
論文審査委員	(主査) 教授 湯川 泰秀 (副査) 教授 村田 一郎 教授 三角 荘一 教授 桑田 敬治 教授 笛野 高之

論 文 内 容 の 要 旨

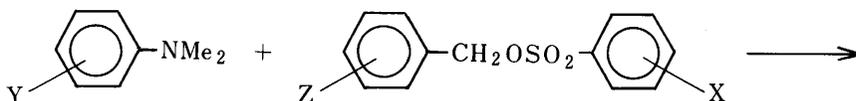
本論文で述べる研究の目的は、反応速度同位体効果、主として ^{14}C 同位体効果を用いていくつかの求核置換反応の機構論的な研究を行うと同時に、反応の遷移状態ならびに遷移状態構造の変化を調べる上での同位体効果の有効性を検討することである。特に、反応性と遷移状態構造との関係を明らかにすることは重要であると考えられ、この目的のために同位体効果に及ぼす置換基の影響を調べた。

まず、隣接基関与を伴ってすすむ加溶媒分解反応 (k_d 反応) の遷移状態に関して詳細な知見を得るために、ネオフィルエステルの加溶媒分解反応での隣接フェニル基、 α 、 β - ^{14}C および α -D同位体効果を測定した。その結果、酢酸、トリフルオロ酢酸中で正のPh-1位 ^{14}C 効果が観測され、この反応がこれまで速度論の結果から典型的な k_d 反応であると考えられてきたことの妥当性が裏づけられた。 $\text{S}_{\text{N}}2$ に匹敵する大きな α - ^{14}C 効果、小さな β - ^{14}C 効果および中程度の α -D効果の値から、 k_d 反応の遷移状態について議論した。この結果を基礎として次に、律速段階での隣接メチル基関与の有無が現在有機化学者の興味をひいているネオペンチルエステルの加溶媒分解反応について同位体効果による研究を行った。その結果酢酸中では γ -メチル基の効果が観測され、また α - ^{14}C 、 α -D効果もネオフィル系での値とよく似た値を示し、この反応が k_d 反応であることが疑問の余地なく結論された。一方、トリフルオロ酢酸中では γ -メチル基の効果が観測されず、機構の違いが暗示された。 α - ^{14}C 、 α -D効果の結果とともに考えられる機構につ議論した(第二章)。

第二章で明らかになったネオフィルエステルの加溶媒分解反応での遷移状態が反応性によって受ける影響を明らかにするために、いくつかの置換ネオフィルエステルについて α およびPh-1位 ^{14}C 同位体効果を測定した。 α - ^{14}C 、Ph-1位 ^{14}C 効果ともに置換基によって値が変化し、しかもその方向

は逆方向であった。即ち、電子求引基は α - ^{14}C 効果を小さくし、Ph-1位 ^{14}C 効果を大きくした。このことから、隣接フェニル基上の電子求引基は遷移状態を product-likeにする： $\text{Ph}\cdots\text{C}_\alpha$ 結合次数を増加させ、 $\text{C}_\alpha\cdots\text{O}$ 結合次数を減少させると結論された（第三章）。

ネオフィルエステルの加溶媒分解反応で一応の成果が得られたので、さらに三つの位置での置換基変化が可能で、遷移状態構造予測および同位体効果の理論計算との対応が容易な典型的な $\text{S}_\text{N}2$ 反応について同位体効果を測定した。同位体効果の値は、置換基変化に応じて興味ある変化を示した。特に注目すべきことは、今まで理論的には可能性が示唆されてはいたが実験的に見つけていなかった



炭素同位体効果のベル型の変化が、X (Y) を固定し Y (X) のみを変えることによって始めて観測されたことである。得られた同位体効果の値の変化を三つの位置での置換基の効果に分離、解析することによって、次のことが結論された。(1) 遷移状態の構造は置換基の影響をうけて確かに変化しており、(2) Yの変化のし方は、脱離基および求核種上の電子求引基は遷移状態を各々 reactant-like および product-likeにするという Thornton, Harrisらの $\text{S}_\text{N}2$ の遷移状態構造予測則と一致している。(3) 中心原子上の置換基変化による傾向は、Harrisらの予測と一致している。このほか、反応中心炭素同位体効果の値が遷移状態での二つの反応性結合の力定数の比に大きく依存していることがわかった。最後に、同位体効果から得られた結論と Hammett 則の結果とを比較考察した（第四章）。

このように本研究の結果、炭素の速度同位体効果が遷移状態の構造ならびに構造変化を調べる有効な方法であることが明らかとなり、同時に Thornton や、特に Harris らの遷移状態構造予測則の正当性が確認された。

論文の審査結果の要旨

反応速度の同位体効果を測定することは反応における遷移状態の構造に関する知見を得る実験的手段としてもっとも直接的なものである。山高君は求核置換反応について速度同位体効果を研究し、隣接基関与および置換基導入と遷移状態構造の関係を解明した。

まず隣接基関与の典型例であるネオフィルエステルの加溶媒転位について結合変化に関係するすべての C および H をそれぞれ同位体標識したものの反応について k_2 機構の遷移状態構造と同位体効果の関係を明らかにした。ついで現在論争中のネオペンチルエステルの加溶媒転位について転位メチル基に大きい ^{14}C 効果を見出し、これが k_2 機構によることを立証した。

次にネオフィルエステルの芳香環に置換基を導入して同位体効果の変化を見出し、電子求引性基により遷移状態が生成物構造に近づくと結論し、さらに反応中心、求核試薬、脱離基の三者に置換基を導入できる系の Menshutkin 型反応において、置換基による遷移状態構造の変化を詳しく研究し、従

来理論的予測にとどまっていたベル型変化をはじめて見出した。

これらの結果はThornton, Harrisらの予測の正当性を実証するとともに、反応中心炭素の同位体効果の大きさは遷移状態での二つの反応性結合の力定数の比に大きく依存することを明らかにした。

山高君の論文は有機化学反応論に重要な知見を加えた立派な業績であり、理学博士の学位論文として十分と認める。