



Title	加溶媒分解における置換基の効果に関する研究
Author(s)	楠山, 吉明
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30519
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	楠 くす 山 やま 吉 よし 明 あき
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 2348 号
学位授与の日付	昭和46年6月15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	加溶媒分解における置換基の効果に関する研究
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

論 文 内 容 の 要 旨

有機化合物の構造と反応性を定量化した経験的法則の一つである Hammett 則 ($\log k/k_0 = \rho\sigma$) は成立精度が極めて高いことから有機化学反応機構の解明や物理的諸現象の解析に用いられ、重要な役割を果たしているが、ベンゼン系における最も一般的な親電子反応に対しては p -置換基と反応中心の直接共役の寄与があるために成立しない。湯川、都野が提出した式 ($\log k/k_0 = \rho(\sigma^0 + \gamma\Delta\sigma_R^+)$) は反応により変動する共鳴寄与をも評価したもので、親電子反応の一般式としての成立精度は高いが、この式の共鳴寄与部分 ($\Delta\sigma_R^+ = \sigma^+ - \sigma^0$) の評価の基準反応 (t -クミル塩化物の S_N1 加水分解) と同様なベンゼン側鎖 S_N1 加溶媒分解反応でしかも多くの置換基を含むデータに適用された例はまだないので、著者は典型的な S_N1 加溶媒分解反応である α -フェニルエチル塩化物の加水分解 (A) および酢酸分解 (B)、 m' -クロルジフェニルメチル塩化物の加エタメル分解 (C) の速度を多数の m 、 p -置換体について求め、置換基の共鳴寄与を正確に評価し、湯川、都野式の成立精度を検討した。

得られた置換基効果は反応 (A) については $\rho = -4.95$ 、 $\gamma = 1.16$ 、反応 (B) については $\rho = -4.70$ 、 $\gamma = 1.08$ 、反応 (C) については $\rho = -4.39$ 、 $\gamma = 1.24$ であって、いずれも相関係数が 0.998 以上の成立精度である。 ρ -メトキシ基のみが若干相関線から偏倚した。これは Brown の σ^+ の値が過小評価されていたことに原因があり、著者は $\sigma^+ = -0.85$ 程度と推定した。他の加溶媒分解反応との比較から、 ρ の値は溶媒の極性に強く左右されるが、 γ は反応中心の荷電発達にほぼ比例することがわかった。したがって γ の値から遷移状態の構造を推定することが可能である。

湯川-都野式の応用例として陽電荷発達に強く寄与するシクロプロピルの電子供給性を評価するためにシクロプロピルの置換基定数を求めた。フェニル酢酸の 50% エタノール中の解離 (25°C、 $\rho = 0.775$) より $\sigma^0 = -0.10$ の値が得られた。この値は他のアルキルより小さく (絶対値) 誘起的には相対的に電子求引的に働く。また σ_m 値についても同じ傾向であって、シクロプロピルの環外結合が S 軌道性に

富むことが実験的に確かめられた。一方 p -シクロプロピルフェニルエチル塩化物の加水分解速度を上記の置換基効果に適用して共役寄与 $\Delta\sigma_R^+ = -0.35$ 、 $\sigma^+ = -0.45$ の値を得た。他のアルキル基にみられない大きい値は炭素三員環の環内結合が p 軌道性に富むことを示す。

炭素三員環が共役を伝達するか否か興味深い問題である。trans-2-置換シクロプロパンカルボン酸の解離定数では置換基効果は σ_m と直線関係を取り γ がきわめて小さいことから ($\rho = 1.99$) 炭素三員環 (trans-シクロプロピレン) は共役系を他の共役系にほとんど伝達しないことがわかった。

論文の審査結果の要旨

有機化合物の構造と反応性の相関についてこれを定量的に評価するには種々の平衡や反応系間における自由エネルギー直線関係が用いられ、親電子反応に対しては湯川、都野によって提出された LArSR 式がある。楠山君はこの式の提出とともに、その成立精度を検討するために、種々の置換された α -フェニルエチル塩化物、ベンズヒドリル塩化物の加水分解、加酢酸分解、加エタノール分解の反応速度を測定し、相関係数がいずれも 0.998 以上で成立することを確かめ、構造、溶媒の変化に伴う反応定数 ρ 、共役関与指数 γ を解析し、 γ の値は反応中心の構造に特有で遷移状態における共役の評価に有力なものであることを立証した。楠山君は次にこの LArSR 式を用いてシクロプロピル環の置換効果を明らかにした。シクロプロピル基は通常のアルキルやシクロアルキルとことなった化学的性質を示し、定性的に不飽和基との類似および共役関与が主張されているが、定量的な立証はなされていない。同君はシクロプロピル基を置換したフェニル酢酸、安息香酸の解離および α -フェニルエチル塩化物の加溶媒分解について σ^0 、 σ 、 σ^+ 値を決定し、シクロプロピル基自身はメチル基より電子供与性は小さいが、共役系では電子供与性が大きく、その共役寄与度を示す $\Delta\sigma_R^+$ はメチル基はもちろん縮合芳香環よりも大きいことを明らかにした。

さらに楠山君は種々のトランス-2-置換-シクロプロパンカルボン酸を合成してその解離定数を測定し、この pK_a が σ_m とのみすぐれた直線関係を示すことを見出した。すなわちシクロプロパン環を介しての置換基の効果はベンゼン環のメタ位置と同様で側鎖間に直接共役のないことが明らかとなった。

以上楠山君の研究は加溶媒分解の速度論的研究によってその自由エネルギー直線関係の検討を行うとともに、シクロプロパン環の化学的性質を明らかにしたもので有機化学反応論に貴重な知見をもたらしたものである。よって理学博士の学位論文として十分の価値あるものと認められる