



Title	置換フェニルーおよび置換ナフチルメチルカルビニル塩化物の加溶媒分解反応における置換基効果の研究
Author(s)	藤井, 孝宏
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30683
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、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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)	藤 井 孝 宏
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 2484 号
学位授与の日付	昭和47年3月25日
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	置換フェニルおよび置換ナフチルメチルカルビニル塩化物の 加溶媒分解反応における置換基効果の研究
論文審査委員	(主査) 教 授 湯川 泰秀 (副査) 教 授 中川 正澄 教 授 三角 荘一

論 文 内 容 の 要 旨

我々の研究グループで行っている“種々の芳香環メチルカルビニル塩化物の加溶媒分解における核置換基の効果の研究”の最も基礎となるのは、m,p-置換フェニルメチルカルビニル塩化物（置換 α -フェニルエチル塩化物）の加溶媒分解反応の置換基効果の解析である。

楠山は19種の m,p- 置換体の80%水性アセトン溶媒中における速度を求め、その置換基効果を湯川一都野式(1)を用いて(2)式の結果を得た。

$$\log(R/R_o) = \rho (\delta^+ + \gamma \Delta \delta_R^+) \cdots \cdots (1)$$

$$\log(R/R_o) = -4.95 (\delta^+ + 1.16 \Delta \delta_R^+) \cdots \cdots (2)$$

(相関係数1.000, 標準偏差 ± 0.044)

(2)式はp-OCH₃のズレを除き一連の置換基について成立する。

著者は種々の m,p- 置換 α -フェニルエチル塩化物を合成し、80%および90%アセトン中での加溶媒分解反応を検討して、p-OCH₃のズレが主としてBrownの δ^+ 値に含まれる誤差が原因であることを明らかにした。

α -フェニルエチル系は、しばしば指摘される通り、S_N1-S_N2 border line ケースであり、置換基の電子効果に応じて反応の機構が変化することが予想される。著者は強い電子求引性効果を持つm,p-NO₂ 体を含む α -フェニルエチル塩化物の50%アセトン中における加溶媒分解反応を検討し、この系では m,p- ハロゲン体を含め、それ以上の促進効果をもつ置換基については一定の機構で反応が進むことを明らかにした。

また90%、80%、および50%アセトン中における置換基効果に(1)式を適用すると、いずれも(2)式と類似のすぐれた直線自由エネルギー関係が成立し、溶媒のイオン化能を変えたことによる効果は ρ 値の変化として表われ、 γ 値はいずれの場合にもほぼ一定の値(1.15)に保たれることがわかった。

次に取り扱った置換ナフチルメチルカルビニル塩化物の加溶媒分解反応における置換基効果は α -フェニル系の拡張系の一つでもある。

著者は種々の置換ナフチルメチルカルビニル塩化物を合成し80%および95%アセトン中における加溶媒分解反応の速度を求めた。用いた置換基は α -フェニルエチル系で反応機構が一定に保たれることが明白な OCH_3 , SCH_3 , CH_3 , C_2H_5 , Br , および Cl と非置換体である。置換基と反応中心のつく位置関係は3-X- α , 5-X- α , 7-X- α , および6-X- β である。

3-X- α および4-X- α は、ベンゼン系のm, p-位に相当するもので、これに(1)式を適用すると(3)式の直線自由エネルギー関係が得られた。

$$\log(R/R_0) = -5.09 (\sigma^\circ + 1.08 \Delta\sigma_R^+) \dots\dots\dots(3)$$

(2)、(3)式を較べると、 ρ 値はナフタレン系で大きく、 γ 値は逆に小さくなっている。

ベンゼン系で得られた

$$\begin{aligned} \log(R/R_0) &= \rho_i \sigma_i + \rho_{\pi^+} \sigma_{\pi^+} \\ &= \rho_i (\text{Ci} \sigma_i + \text{C}\pi^+ \sigma_{\pi^+}) \end{aligned}$$

型の取り扱いを本研究の置換基効果に適用すると、いずれもすぐれた精度 ($R > 0.99$) で Ci 、 $\text{C}\pi^+$ が得られた。ここで ρ_{α} -ナフチル系= $\rho_i(4\text{-X-}\alpha)$ 、 ρ_{β} -ナフチル系= ρ ベンゼン系と仮定した。

Ci , $\text{C}\pi^+$ はこの加溶媒分解反応でナフタレン骨格が示す σ -誘導効果と π -電子効果の伝達の比である。

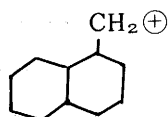
	Ci	$\text{C}\pi^+$
3-X- α	1.34	0.49
4-X- α	1.00	3.61
5-X- α	0.75	0.86
7-X- α	0.73	1.52
6-X- β	0.70	2.08

同様の取り扱いを置換ナフタレンの脱トリチウム化反応および置換ナフトエ酸の解離に適用した結果は、これらのデータの特異性を考慮に入れば、さきに求めたC値は反応の種類を大きく変えても反応には無関係で、位置のみに依存するパラメーターであることが判明した。従ってこれから逆に用いた σ_i , σ_{π} は置換基が固有にもっている σ -

誘導効果および π -電子効果の正当な置換基定数であると結論される。

C値は一次近似でDewarの $1/\gamma$ と対応がつく。一方 $\text{C}\pi$ は3-X- $\alpha < 5\text{-X-}\alpha < 7\text{-X-}\alpha < 6\text{-X-}\beta < 4\text{-X-}\alpha$ の順に明らかに大きくなっており、既存の単一のMO理論量ではこの結果を十分に説明できるものはないが、しいて言えば、Eabornの q_{ij}^w に近い。

電子求引基の取り扱いをベンゼンのそれと同様であると仮定するとナフタレン系の+R基の π -電子



子効果の伝達能はI図のモデルで計算される荷電分布に全く一致した。これは+R基の親電子反応における電子効果が σ° 型であることを意味し、ベンゼン系で広く得られている結果とよく合致する。

論文の審査結果の要旨

藤井君の研究は、置換フェニルおよび置換ナフチルメチルカルビニル塩化物の加溶媒分解反応の速度論的研究によって親電子共役反応における置換基効果の解明を行ったものである。

藤井君は、親電子共役の著しい反応としてアリールメチルカルビニル塩化物の加溶媒分解の反応速度を測定し、湯川、都野により提出された芳香族化合物の自由エネルギー直線関係式における親電子共鳴置換基定数 $\Delta\delta_R^{+}$ の決定に貢献したが、さらにナフチル系における置換基効果の解明への応用を試みた。フェニル系では立体効果の影響を受けない置換位置はメタ、パラの二つであるが、ナフチル系では反応中心位置に α , β の二つ、置換基の位置に五つあって、10種の組合せが考えられる。

藤井君は、まずナフチルメチルカルビニル塩化物として3- α , 4- α , 5- α , 7- α , および6- β の系について23種類の化合物の合成を行った。これらの化合物のほとんどは未知であり、またメトキシ置換体など不安定なものが多いがよく合成に成功し、その水性アセトン中における加水分解速度を測定した。置換基とナフチル基との共役は、フェニル基との共役と程度がことなるから、これらの反応速度はフェニル基の置換基定数によっては相関しないが、 σ -誘導効果と π -電子効果とに分離評価した $Ci\sigma i + C\pi\sigma\pi$ を用いると、ナフタリンの3- α , 4- α , 5- α , 7- α , 6- β のそれぞれについて直線関係が成立し、4- α を基準とした Ci , $C\pi$ が評価された。誘導効果の伝達は理論的に種々のモデルが提案されているが、求められた Ci の相対値は Dewar の $1/\gamma$ モデルともよく一致した。 π -電子効果については π -電子密度、原子原子分極率、結合分極率などが提案されているが、 $C\pi$ はいずれのモデルともすぐれた相関はないが、Eaborn による Wheland 中間体モデルの π -電子密度にもっとも近い結果である。このことは置換基を入れた π -電子効果計算の近似がまだ粗いことを物語っている。

以上、藤井君の研究は親電子共役反応の解明、特にナフタレン系における置換基効果の評価として貴重な結果であり、有機化学反応論に重要な寄与を加えたものであって、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。