The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	隣接基関与を伴なうソルボリシスの機構
Author(s)	森崎, 久雄
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32174
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

【24】

氏名・(本籍)	森　崎　久　雄（もり　さき　ひさ　お）
学位の種類	理　学　博　士
学位記番号	第　4546　号
学位授与の日付	昭和54年3月24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	**隣接基関与を伴なうソルボリシスの機構**
論文審査委員	(副査) 教授 三角　荘一 教授 村田　一郎　助教授 安藤　喬志　助教授 井畑　敏一

論文内容の要旨

ソルボリシス反応において溶媒は，反応中心に対する求核的関与および静電的安定化ならびに脱離基に対する親電子的溶媒和によって反応を促進する。一方基質が持つ反応の駆動力因子としては，単純アルキル系の場合，結合を通じて作用する誘起効果，隣接単結合の形式的なイオン化に由来する超共役および溶媒に代わって隣接基が反応中心に求核的攻撃を行なうと考えられている隣接基関与の3つが考えられる。

基質および溶媒が持つ反応駆動力因子を総合して，それらの因子間の関係を明らかにし，その各々の重要性を評価することは，ソルボリシス機構全体を統一的に整理し理解するための重要な課題だと思われる。

隣接基関与存在の有無をめぐって，長年の間論争が続けられてきたネオペンチル系およびピナコリル系のソルボリシス機構の解明は，単にこれら両系の問題にとどまらず，反応のの駆動力という観点からして，ソルボリシス全体に重要な意義を持っていると思われる。

本研究では速度同位体効果によって両系のソルボリシス機構の解明を試み，その機構が誘起効果による安定化に重なって隣接メチル基の関与を伴なう σ 関与機構であるとの確証を得た。更に σ 関与機構の遷移状態に対して，隣接メチル基の架橋による関与および C_β—C_γ 単結合の超共役的な関与という両形態の関与の性質を合わせ持つ構造が考えられた。そして反応中心が2級のピナコリル系では，1級のネオペンチル系に比べて，超共役的な関与が相対的に大きくなった遷移状態構造を考えることができた。（第3章，第4章）

本研究ではこの複合的性格を持つ隣接基関与の内容を更に明確にするために，n 電子が関与する2-

メチル-2-メトキシ-1-プロピル系および π 電子が 5，6員環の関与を行なう4-フェニルブチル系のソルボリシスにおける速度同位体効果の測定を行なった。（第5章）その結果 σ 電子，π 電子，n 電子と関与電子の求核性が大きくなるにつれて，架橋による関与が超共役的な関与に対して相対的にその重みを増すような遷移状態構造が考えられた。

反応の駆動力からみれば，溶媒の求核的関与が困難な条件のもとでは，これに代わって基質の持つ反応駆動力因子がその重要性を増すこと，更にこれらの因子のうち隣接基関与は，互いにその相対的重みを変え得る架橋による関与および超共役的な関与の両方の性質を合わせ持つ複合的な性格を有することを，本研究によって得られた結果より結論することができると思われる。

論文の審査結果の要旨

加溶媒分解反応には，溶媒の反応中心に対する安定化効果に加えて，基質のもつ誘起効果，超共役，隣接基関与など数多くの効果が反応駆動力因子として知られ，それら因子間の相関性または依存度の評価は重要かつきわめて困難な課題である。

本研究は，酢酸，トリフルオロ酢酸，トリフルオロエタノール等の特徴ある溶媒の効果を利用して上記の因子を評価する目的で行なった。基質としてネオペンチル，ピナコリルスルホナートを用いてソルボリシスを検討し，重水素及びC-14反応速度同位体効果によりその機構を解明したものである。その結果，これらの系では上記いずれの溶媒中でも溶媒効果は殆んど関与せず，両系ともに転位メチル基の σ 関与機構によって良く説明され，従来の同位体効果の解釈における混乱をさけ明確な結論に到達したものである。

さらに，メトキシ，フェニル置換の類似系における速度同位体効果及びアリールエチルとブチル系の同位体効果を検討することにより，反応座標に沿った隣接基の関与形態の問題点を論じ，関与電子（n，π，σ）の求核性の大きさが超共役関与と架橋関与の重要性を支配することを明らかにした。

以上，同位体効果を用いた隣接基関与に関する森崎君の研究は，ソルボリシスの機構解明にきわめて重要な寄与をなしたものであり，理学博士の学位論文として十分価値あると認める。